

- univerzálnosť **4 termodynamických viet** (axióm)
- prakticky nezmenené už 150 rokov
- pojednávajú o makroskopických systémoch, „nedotknutá“ kvantovou teóriou
- predikčná schopnosť (z 3 zákonov je možné dedukovať stav sústavy a kvantitatívne vzťahy medzi termodynamickými premennými)

Nultá veta termodynamická

- formulovaná až zopár rokov po etablovaní I. a II. vety termodynamickej

„Ak sú sústavy (telesá) A a B separátne v tepelnej rovnováhe so sústavou (telesom) C, tak potom A aj B sú navzájom v tepelnej rovnováhe“

$$T_A = T_C, T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$$

- využívaný k meraniu teploty termodynamických sústav

Prvá veta termodynamická

- ekvivalencia tepla a práce ako formy energie

„ Energia nemôže byť z ničoho vytvorená ale ani nemôže byť zničená“

„ Celková energia izolovanej sústavy ostáva konštantná, môže sa meniť len z jednej formy na inú“

„Súčet všetkých druhov energie v určitej izolovanej sústave zostáva rovnaký počas všetkých procesov, ktoré vnútri sústavy prebiehajú“

$$E = E_p + E_k + U$$

makroskop. poloha

pohyb

druh a stav

Vnútorná energia sústavy U – súhrn všetkej kinetickej energie pohybu častíc (napr. vibračný pohyb v pevných látkach, translačný pohyb v kvapalinách a plynch) + vzájomnej potenciálnej energie (vnútorné sily molekúl a atómov, väzby) + magnetická a elektrická

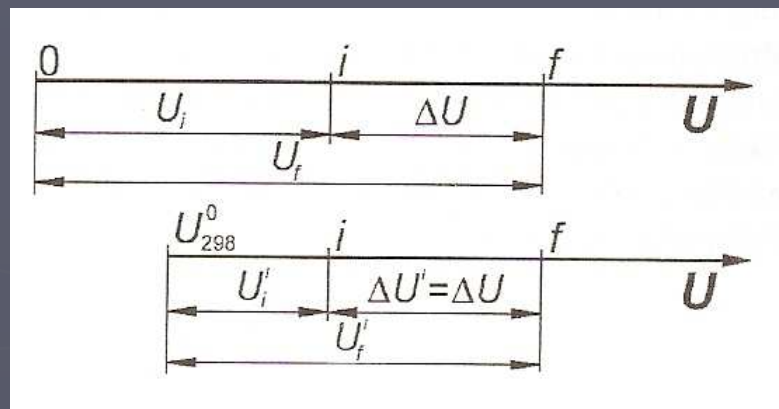
závisí – od charakteru zložiek a stavu (T, p, V)

Quíz: Medzi ktoré veličiny zaradujeme U ?

Nápomoc: závisí od látkového množstva

Vn?

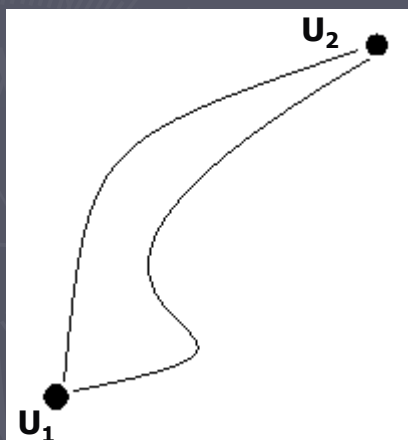
$$U = f(p, V, T)$$



$T = 298,15 \text{ K}$
 $p = 101\,325 \text{ Pa}$

U^0_{298}

Obr.1 Vnútrotná energia a jej hodnota (obr.5.10, str.96)



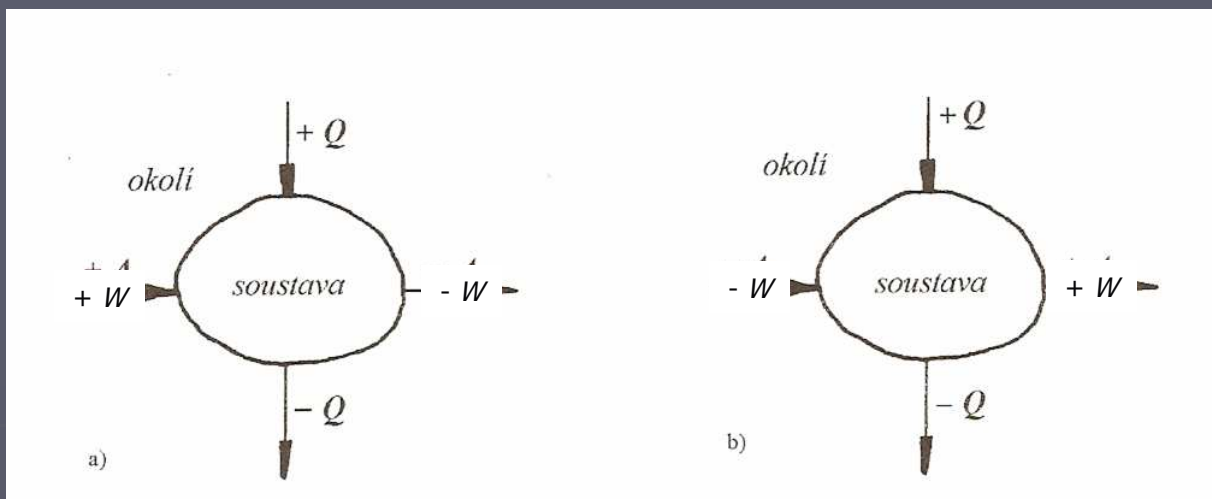
U závisí len od stavu sústavy, nie na spôsobe akým sa látka dostala do stavu

I. veta termodynamická

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = dQ - dW$$

matematická formulácia I.vety termodynamickej



Obr.2 Algebraické znamienka zdieľaného tepla a práce
 a) chemická termodynamika b) technická termodynamika

$$W_{obj} = -pdV$$

$$W_{neobj} = Vdp \text{ (technická) alebo el. alebo magnetická}$$

Entalpia - H

- stavová funkcia, ktorá zjednodušuje izobaricky ($dp = 0$) prebiehajúce deje
- u väčšiny dejov $p = p_{atm}$
- extenzívna veličina

$$H = U + pV$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$p = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$H^0_{298} = 0$$

Tepelná kapacita - C

- miera schopnosti látok prijať teplo (T , teplo nestačia)
- príklad: zahriatie jednodložkovej sústavy, ktorá nemení skupenstvo ani chem. zloženie
- zásadný význam pre termodynamické výpočty

$$c = \frac{dQ}{dT} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

merné teplo (špecifická tep. kapacita pri konšt. V alebo p [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{kg}^{-1}$])
molárna tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]

a) $V = \text{konšt.}$

$$C_V = \left(\frac{dQ_V}{dT} \right)_V$$

→

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

b) $p = \text{konšt.}$

$$C_p = \left(\frac{dQ_p}{dT} \right)_p$$

→

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- všeobecne platné pre tuhé, kvapalné aj plynné látky
- dôležité pre výpočet stavových funkcií (U, H, F a $G; S$)

Mayer:

$$C_p - C_v = R$$

- platí len pre plynné látky (resp. ideálny plyn)

Pri aplikovaní kinetickej teórie plynov: $C_p = 5/2 R$ (jednoatómový plyn)

$$C_v = 3/2 R$$

Dulong a Petit:

- Analógia pre prvky v tuhom stave (malá objemová rozťažnosť - Pd, Na od 25°C po T_{top})

$$C_p = 3 R$$

Quíz: Dá sa určiť mólová tep. kapacita zlúčeniny?

pre zlúčeninu platí tzv. **Koppovo pravidlo**

$$C_p = n 3 R$$

n – počet atómov

- presnejšie pre iónové zlúčeniny ako pre zlúčeniny s kovalentnou väzbou

- na základe len termodynamiky nemožno vypočítať teoreticky hodnoty mólových tepelných kapacít tuhých prvkov
- **Einstein** a nástup kvantovej mechaniky (C_V od T)
- neskôr **Debey**:

$$C_V = 1943,5 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

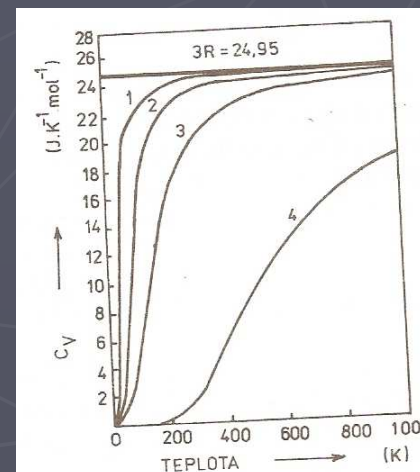
- platná aj pre zlúčeniny

Debyho teplota

Quíz: Prečo je Debyho rovnica platná predovšetkým pri nízkych teplotách?

- pri vyšších T je príspevok neharmonických kmitov mriežky, príp. vodivostných elektrónov voľne sa pohybujúcich v mriežke kovu
- vplyv magnetických momentov atómov (naj v oblasti T_C)

- pre kovy $C_V = 29$ až $33 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$



- Θ_D
1. 87,2 (Pb)
 2. 215 (Ag)
 3. 396 (Al)
 4. 1860 (diamant)

Obr. 3 Závislosť izochorickej mólovej tepelnej kapacity od teploty pre niektoré tuhé látky (str.45, obr. 14)

Pre teplotnú závislosť mólovej tepelnej kapacity:

$$C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$



- všetko je platné len pre homogénnu jednozložkovú sústavu
- pre C_p tuhej fázy tvorenej viacerými prvkami platí tzv. **Neumannovo-Koppovo pravidlo**:
- napr. pre intermediálnu fázu A_mB_n

$$(C_p)_{AmBn} = m(C_p)_A + n(C_p)_B$$

Fázová premena prvého poriadku – ak sa vytvorí nová fáza v jednozložkovej sústave (univariantná)

- sublimácia, topenie, kryštalografické transformácie v tuhom stave)

Fázová premena druhého poriadku – kryštalografická štruktúra sústavy sa nemení, ale menia sa len fyzikálne vlastnosti (napr. magnetické, vodivosť a pod.)

Mólová entalpia fázovej premeny – ΔH_{index} [J.mol⁻¹]

ΔH_{top} – mólová entalpia topenia

ΔH_{vyp}

ΔH_{sub}

$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ – mólová entalpia kryštalografickej transformácie $\alpha \rightarrow \beta$

2. pokračovanie prílohy 2

Prvok, zlúčenina	Teplota transformácie (K)	ΔH transformácie (J . mol ⁻¹)	Teplota topenia (K)	ΔH topenia (J . mol ⁻¹)	Teplota varu (K)	ΔH vyparovania (J . mol ⁻¹)
Cu	—	—	1 356,0	13 018	2 868,0	304 782
Cu ₂ O	—	—	1 509,0	56 845	—	—
CuO	—	—	1 720,0	11 846	—	—
Cu ₂ S	$\alpha \rightarrow \beta$ 376,0 $\beta \rightarrow \gamma$ 623,0	3 851 837	1 403,0	23 023	—	—
CuCl	$\alpha \rightarrow \beta$ 680,0	6 069	696,0	7 325	1 763,0	49 897
CuFeO ₂	$\alpha \rightarrow \beta$ 1 091,0	377	1 470,0	64 380	—	—
CuFe ₂ O ₄	$\alpha \rightarrow \beta$ 675,0 $\beta \rightarrow \gamma$ 795,0	753 753	1 358,0	—	—	—
F ₂	—	—	50,0	—	84,8	6 865
Fe	$\alpha \rightarrow \beta$ 1 033,0 $\beta \rightarrow \gamma$ 1 179,0 $\gamma \rightarrow \delta$ 1 674,0	1 720 880 460	1 809,0	15 490	3 008,0	354 135
FeO	—	—	1 653,0	(32 232)	—	—
Fe ₃ O ₄	—	—	1 870,0	138 138	—	—
Fe ₂ O ₃	$\alpha \rightarrow \beta$ 953,0 $\beta \rightarrow \gamma$ 1 053,0	669	1 867,0	—	—	—
FeS	$\alpha \rightarrow \beta$ 411,0 $\beta \rightarrow \gamma$ 598,0	2 388	1 468,0	32 357	—	—
FeCl ₂	—	—	950,0	43 115	1 299,0	126 459
FeCl ₃	—	—	577,0	43 115	592,0	50 399
Fe ₃ C	$\alpha \rightarrow \beta$ 463,0	753	1 500,0	51 487	—	—
Fe ₂ SiO ₄	—	—	1 493,0	92 092	—	—
Ga	—	—	302,0	5 597	2 344,0	—
Ge	—	—	1 213,0	36 836	—	—
GeO ₂	—	—	1 389,0	43 950	—	—
H ₂	—	—	13,8	117	20,3	904
H ₂ O	—	—	273,0	6 011	373,0	40 725
H ₂ S	—	—	187,5	2 453	212,7	18 682
HCl	—	—	158,8	1 992	188,0	16 157
HF	—	—	190,0	4 579	306,3	31 227

Obr. 4 Mól

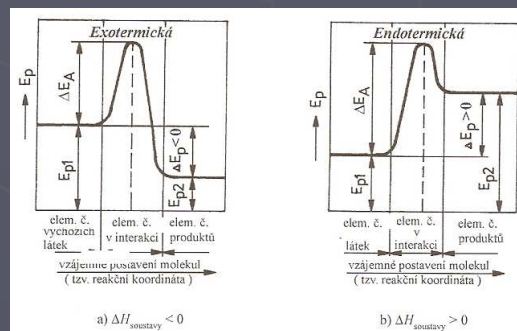
účenín (str.243)

Termochémia a jej zákony

- zaoberá sa tepelnou bilanciou termodynamických dejov: tvorby chemických zlúčenín, tavením, vyparovaním, sublimáciou, kondenzáciou, tuhnutím, alotropickými premenami alebo zmenami koncentrácií

reakcie $\begin{cases} \rightarrow \text{exotermické } (\Delta H < 0) \\ \rightarrow \text{endotermické } (\Delta H > 0) \end{cases}$ $p = \text{konšt.}$

- tepelný efekt = **reakčné teplo** (def. maximálne uvoľnené alebo prijaté teplo, resp. množstvo tepla, ktoré systém pri reakcii vymení s okolím)



$$\Delta Q \approx \Delta U \quad V = \text{konšt.}$$

$$\Delta Q \approx \Delta H \quad p = \text{konšt.}$$

Obr. 5 Zmeny potenciálnej energie elementárnych častíc v priebehu reakcie (str.109)

1. Zákon termochémie (Lavoisier- Laplace 1780)

„Reakčné teplá priamej a protismernej reakcie sú pri rovnakej teplote okrem znamienka rovnaké“

$$\Delta H_{298}^0$$

- štandardná mólová entalpia

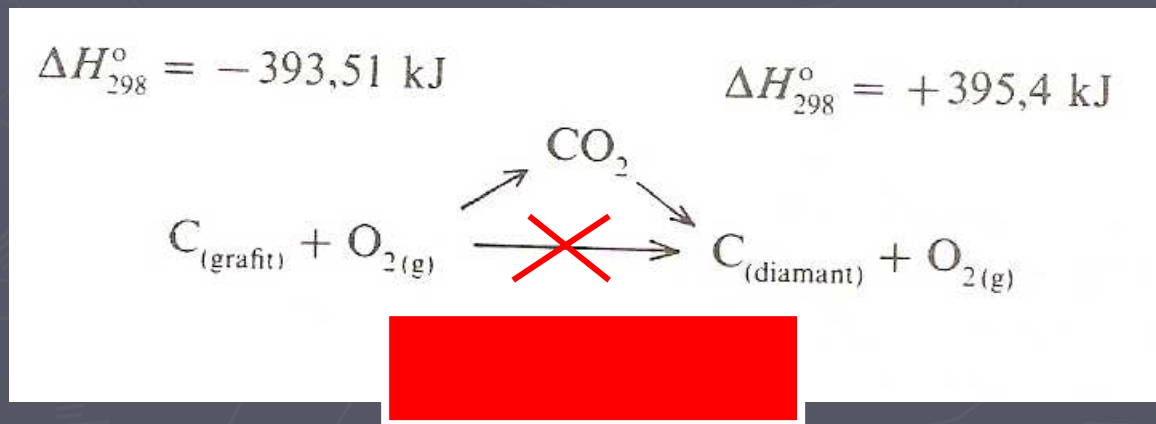
štandardný stav prvkov alebo zlúčenín – najstabilnejšie podoby pri atmosférickom tlaku 101 325 Pa

2. Zákon termochémie (Hess 1840)

„Tepelný efekt reakcie pri konštantnom tlaku nezávisí od spôsobu jej priebehu, ale iba od začiatočného a konečného stavu“

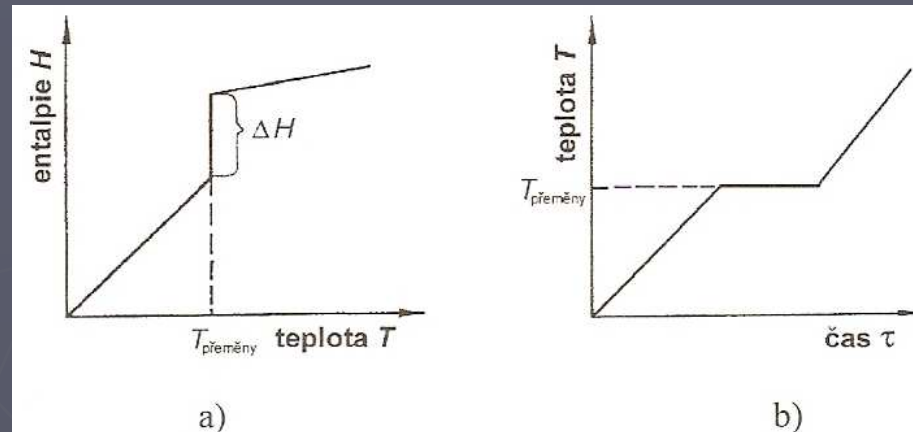
„Izobarické reakčné teplo akejkoľvek reakcie je rovné súčtu izobarických reakčných tepiel postupne uskutočňovaných reakcií, ktorých sled vychádza z tých istých začiatočných látok a končí tvorbou tých istých produktov ako reakcia uvažovaná“

- umožňuje vypočítať reakčné teplo zo zlučovacích alebo spaľovacích tepiel chemických reakcií (kalorimeter)



- s termodynamickými rovnicami možno vykonávať tie isté algebraické operácie ako s obyčajnými algebraickými rovnicami

Reakčné teplo fázovej premeny



Obr. 6 Závislosť entalpie na teplote a teploty na čase pri fázovej premene čistej látky (str.111)

Reakčné teplo alotropickej premeny

Tab. 1 Zmena entalpie a entropie pri alotropických premenách, tavení a vyparovaní čistého Fe (str.113)

Premena	Teoretická teplota T_i		ΔH	ΔS
	[°C]	[K]	[J·mol ⁻¹]	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
Fe _{mag} α → Fe _{nemag} α	768	1 041	9 127	8,77
Fe α → Fe γ	910	1 183	900	0,76
Fe γ → Fe δ	1 400	1 673	691	0,41
Fe δ → tav. Fe	1 539	1 812	15 491	8,55
Fe(l) → Fe(g)	3 070	3 342	340 305	102

- experimentálne merania reakčného tepla v kalorimetri (reakcie rýchle, úplné a jednoduché)

$$\Delta U = \sum \Delta U_{\text{produktov}} - \sum \Delta U_{\text{reaktantov}}$$

$V = \text{konšt.}$

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{produktov}} - \sum \Delta H_{\text{reaktantov}}$$

$p = \text{konšt.}$

$\Delta H_{\text{zluč.}}$ – mólová zlučovacia entalpia (pre prvky = 0)

$\Delta H_{\text{spal'}}$ – mólová spaľovacia entalpia

Quíz 1:

Čomu odpovedá štandardná mólová zlučovacia entalpia reakcie $2\text{Al}_{2(\text{s})} + 3/2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$?

Quíz 2:

Čo si myslíte o vplyve expanznej práce na reakčné teplo? (je pri teplotnej rozťažnosti zanedbateľný alebo výrazný?)

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

$V = 10^{-4} \text{ m}^3$ (pevná látka, kvapalina)

Teplotné závislosti nabadúce!

$$\Delta H = \Delta U + R.T \Delta n$$

(plyn sa zúčastňuje reakcie)

$p \Delta V$

$$\Delta n = n_{\text{prod}} - n_{\text{reakt}}$$

Druhá veta termodynamická

- I. veta termodynamická nehovorí nič o možnosti realizácie procesov
- je potrebné určiť uskutočniteľnosť a smer chemických reakcií a fázových premien
- hovorí o nemožnosti samovoľného prechodu tepla z chladnejšieho telesa na teplejšie teleso (Carnotov cyklus, plyn vo valci s piestom, 4 reverzibilné procesy)

Kelvinova a Planckova formulácia

„Nemožno zostrojiť periodicky pracujúci stroj, ktorý by nevykonával nič iné, len by odoberal z tepelného zásobníka teplo a menil by ho na rovnocennú prácu“

Entropia

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

matematická formulácia II.vety termodynamickkej

Dôkaz Clausiusa:

$$\oint \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

system sa vracia do pôvodného stavu!

$$\oint \frac{Q_{irev}}{T} < 0$$

T – teplota zásobníka (nie sústavy)

Štatistická interpretácia entropie

(„otec“ Boltzmann)

Celková entropia = miera neusporiadanosti systému (závisí od všetkých foriem pohybu častíc)

- interpretuje termodynamické kvantitatívne veličiny (teplo, prácu, voľnú energiu, entropiu) z molekulárneho hľadiska.

$$S = S_{tep} + S_{konf} = k (\ln W_{tep} + \ln W_{konf})$$

termodynamická pravdepodobnosť

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots N_r!}$$

- neuskutočniteľný proces z hľadiska termodynamiky, je z mikroskopického hľadiska proces nepravdepodobný !!!

Gibbsova voľná energia – ak stav sústavy je určený T, p, zložením

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \stackrel{!}{=} 0$$

viazaná energia

- výsledkom súťaže medzi H a TS je rovnovážna koncentrácia bodových porúch
- **G** je vhodnejším a širšie použiteľným kritériom na posúdenie hnacej sily reakcie ako **S**

$$\Delta G_{(R \rightarrow P)} = G_P - G_R \geq 0$$

- platí pre termodynamiku čistých látok, roztokov, intermediálnych fáz aj chemické zlúčeniny
- rozdielny spôsob výpočtu:
 - u čistých látok závisí G na T a p
 - u roztokov je G funkciou T , p a zloženia roztoku
 - u chem. zlúčenín je G dané T , p a látkovou náplňou

ak $\Delta G < 0$ nastáva samovoľný proces

ak $\Delta G = 0$ v rovnovážnom stave

ak $\Delta G > 0$ jediným možným samovoľným procesom je proces v opačnom smere

Helmoltzova voľná energia – ak stav sústavy je určený T , zložením

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Spojená formulácia I. a II. vety termodynamickej

ak do I. vety termodynamickej dosadíme vzťahy pre entropiu a objemovú prácu:

$$dU = TdS - pdV$$

- platná len pre reverzibilné infinitezimálne zmeny stavu akejkoľvek sústavy s konštantným zložením

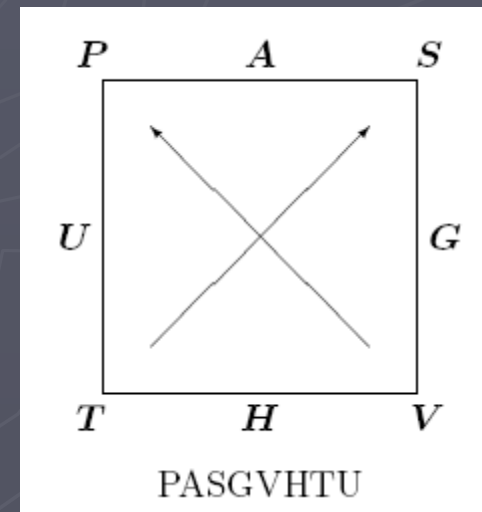
$$\Rightarrow U = f(S, V)$$

úplný diferenciál

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Maxwellove vzťahy:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\dA &= -pdV - SdT \\dG &= -SdT + Vdp \\dH &= Vdp + TdS\end{aligned}$$



Tabuľka 1

Mólové termodynamické funkcie

Názov funkcie	Symbol a premenné	Definícia	Derivácie funkcie	Diferenciál funkcie	Maxwellove rovnice
Vnútrošná energia	$U(S, V)$		$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$	$dU = T dS - P dV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
Entalpia	$H(S, P)$	$H = U + PV$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$	$dH = T dS + V dP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
Helmholtzova voľná energia	$A(T, V)$	$A = U - TS$	$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$	$dA = -S dT - P dV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
Gibbsova voľná energia	$G(T, P)$	$G = H - TS$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$	$dG = -S dT + V dP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Obr. 7 Mólové termodynamické funkcie (str. 86)

Tretia veta termodynamická

$$\Delta G - \Delta H = -T\Delta S$$

teda

$$\lim_{T \rightarrow 0} (-T\Delta S) = 0$$

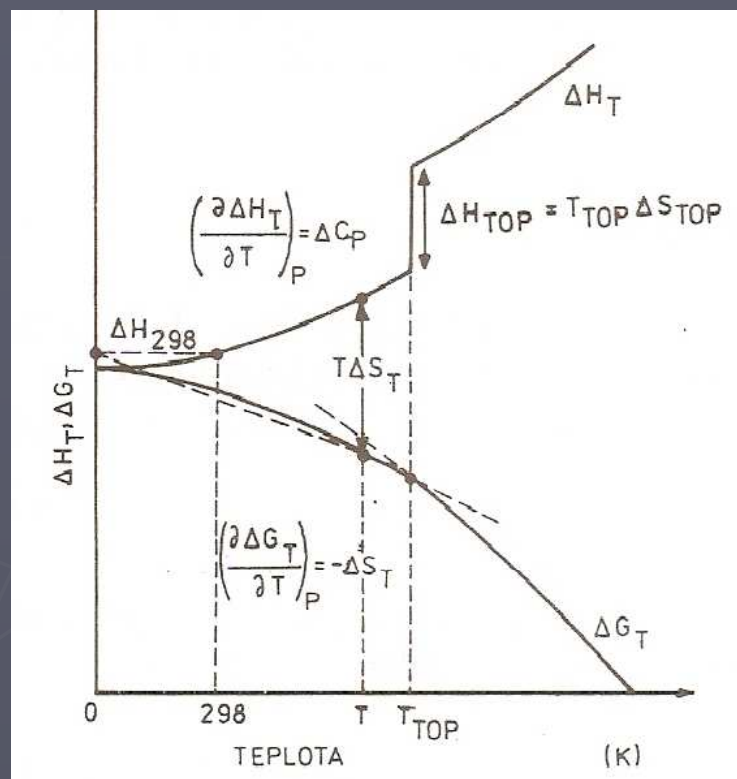
Nerstov teorém (1906):

„Ak sa blížíme v absolútnej nule, tak sa zmeny entropie medzi 2 stavmi znižujú“

„V kondenzovaných sústavách krivky závislosti ΔG a ΔH od teploty v okolí absolútnej nuly splývajú a majú dotyčnicu rovnobežnú s osou teploty“

Lewis-Randall (1923)

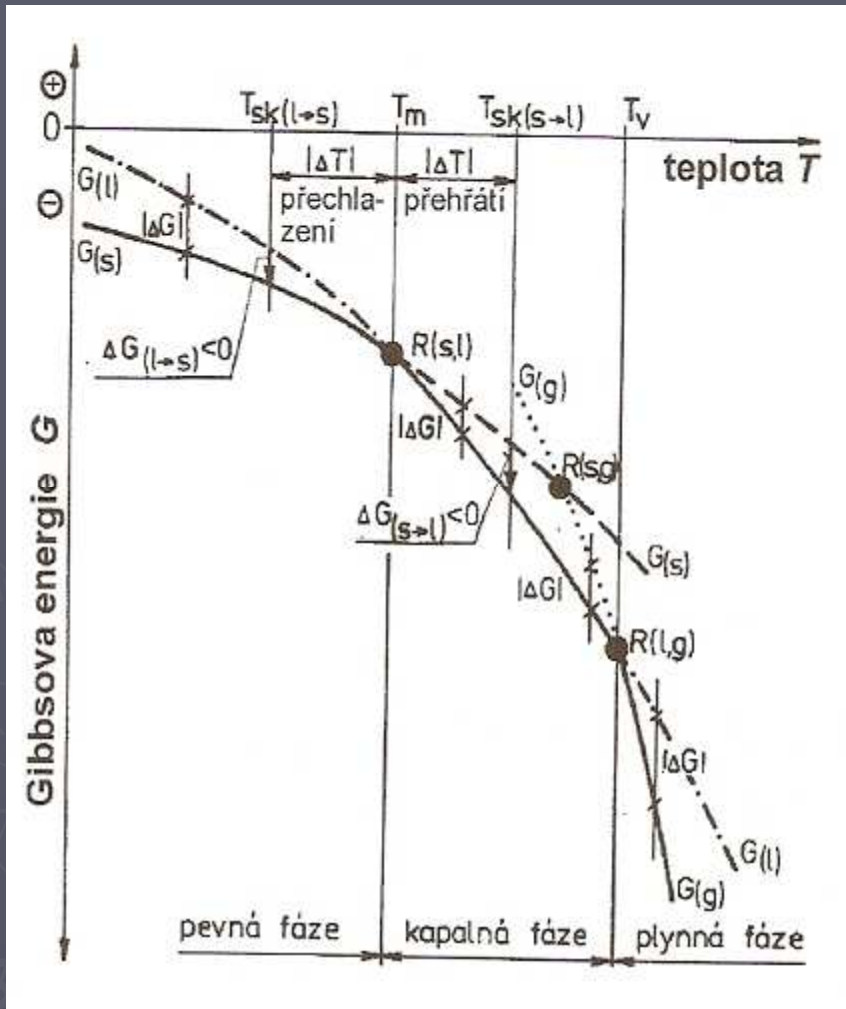
„Ak entropiu každého prvku v niektorom jeho kryštalickom stave pokladáme pri teplote absolútnej nuly za rovnajúcu sa 0, potom entropia každej látky bude mať konečne veľkú kladnú hodnotu; pri teplote absolútnej nuly môže však mať entropia látky nulovú hodnotu) (dokonale kryštalické látky)



Obr. 8 Závislosť ΔG a ΔH reakcií od teploty

Ukážka samovoľného termodynamického deja a rola ΔG

Izobarické fázové premeny čistých látok



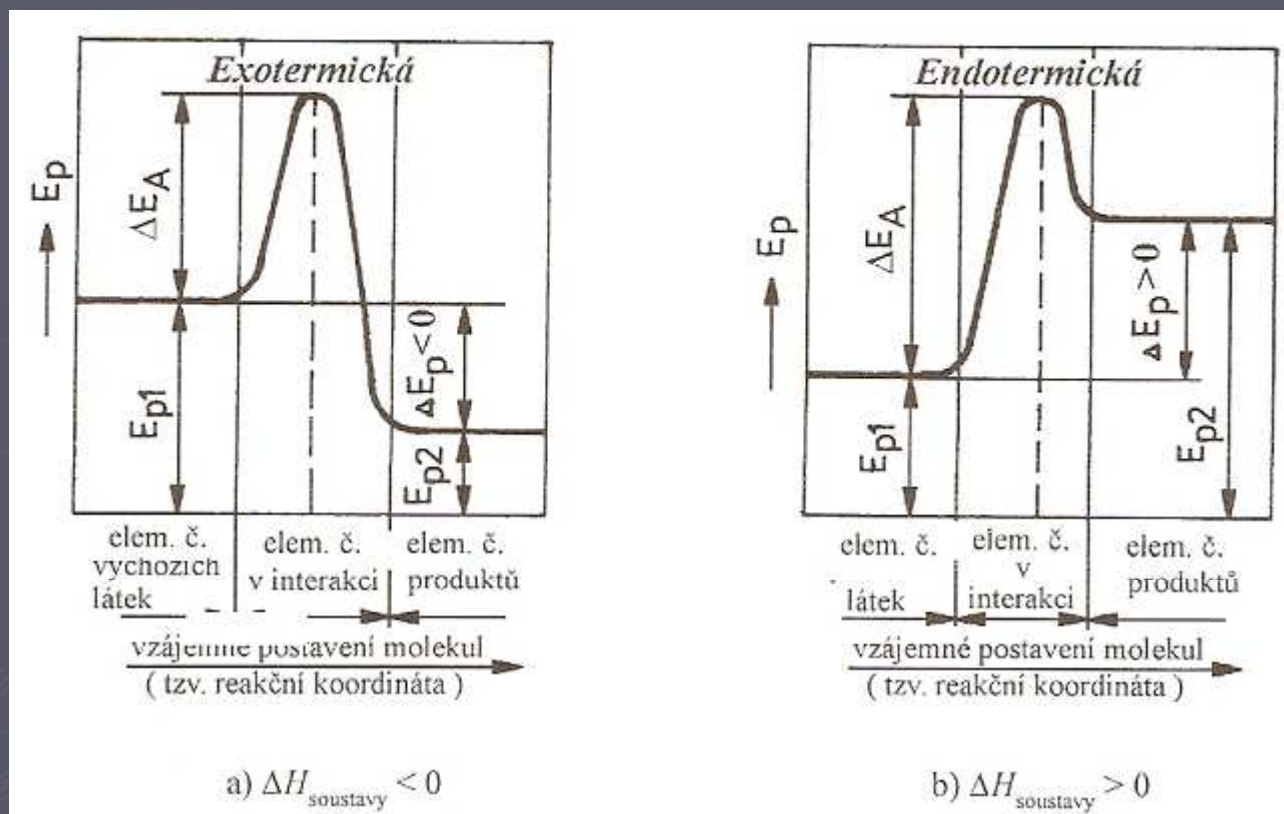
$G_{(s)} = G_{(l)}$ pri T_m → teoretická teplota tavenia (kryštalizácie)

Quíz: Čo bude hybnou silou pri kryštalizácii, resp. tavení?

$|\Delta T|$ odpovedá $|\Delta G|$

Obr. 9 Závislosť Gibbsovej energie pevnej, kvapalnej a plynnej fázy čistej látky na teplote pri konštantnom tlaku

spät'



Obr. 5 Zmeny potenciálnej energie elementárnych častíc v priebehu reakcie (str.109)

* Limitné použitie:

- podmienky pri istej teplote a tlaku
- chemická reakcia (def. skupenstiev)

* Obmedzenie:

- jednoduché, úplné reakcie
- rýchly priebeh