Fyzikální chemie – termodynamika

Adam Jaroš

Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy

LS 2025/2026



PEDAGOGICKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

1. Energie a systémy
2. Enthalpie a termochemie
3. Entropie a Gibbsova energie

1 Energie a systémy

2 Enthalpie a termochemie

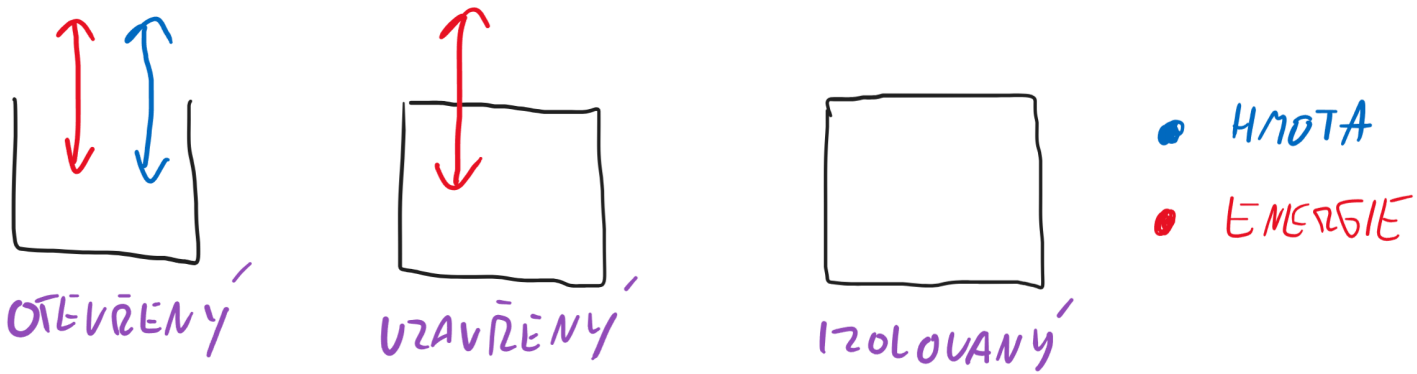
3 Entropie a Gibbsova energie

Energie

- Schopnost vykonávat práci
- Nemůže být vytvořena ani zničena, pouze přeměněna
- Různé formy
  - Mechanická – potenciální a kinetická
  - Elektrická a magnetická
  - Gravitační
  - Nukleární
  - Záření
  - Termální
  - Chemická
- SI jednotka – Joule (J)
- Kalorie (cal), elektronvolty (eV)

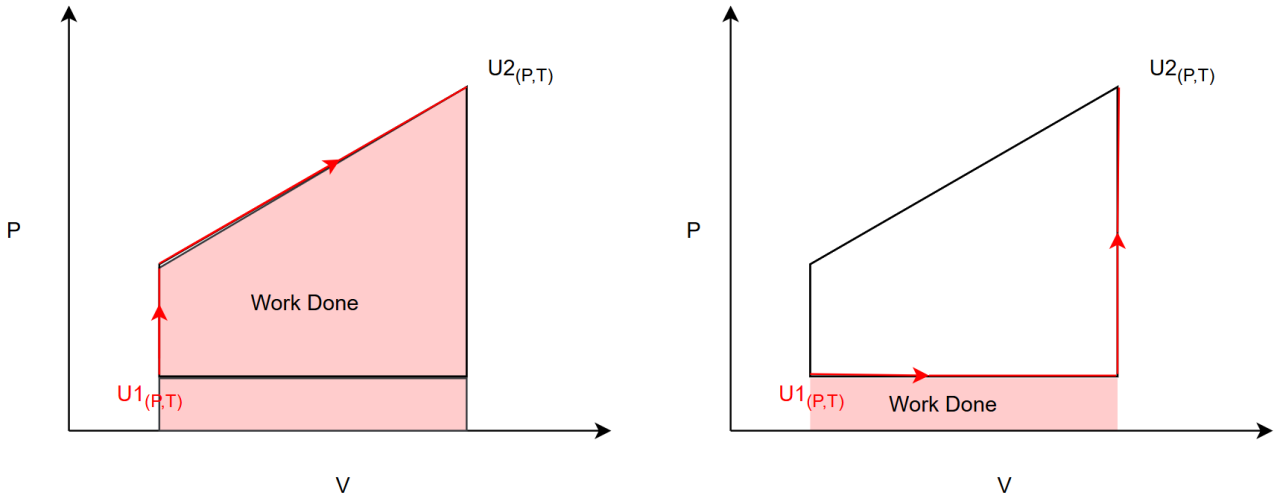
Systémy

- Systém a okolí (molekuly v roztoku, voda v kádince,...)
- Otevřený – vyměňují se částice a energie
- Uzavřený – vyměňuje se energie
- Izolovaný – nevyměňuje se nic



Stavové a procesní funkce

- Stavové funkce – záleží pouze na stavu systému
  - U – vnitřní energie systému – součet všech energií částic
  - p – tlak částic v systému
  - V – objem systému
- Procesní funkce – popisují procesy
  - Q – vyměněné teplo
  - W – vykonaná práce ($W = p\Delta V$)



První zákon termodynamiky

- Změna vnitřní energie systému je spojená se změnou vnitřní energie okolí

$$\Delta U_{sys} = -\Delta U_{surr}$$

- Konvence pro znaménko je z perspektivy systému
  - $+U$: systém přijímá energii
  - $-U$: systém odevzdává energii
- Transfer energie probíhá skrz práci nebo teplo

$$\Delta U_{sys} = Q + W$$

1 Energie a systémy

2 Enthalpie a termochemie

3 Entropie a Gibbsova energie

Enthalpie

- Většina chemických procesů se děje za konstantního tlaku

$$\Delta U = Q + W$$
$$W = -p\Delta V$$
$$\Delta U = Q - p\Delta V$$
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$
$$\Delta H = Q_p$$

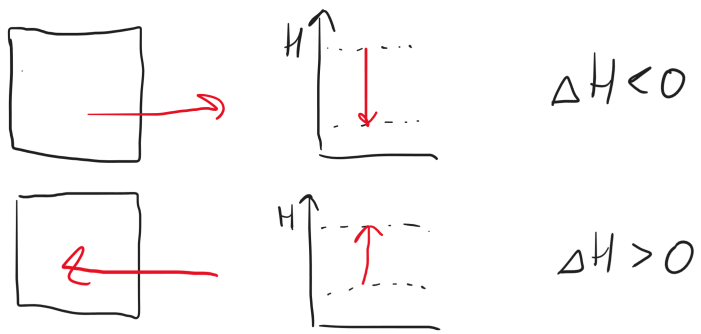
- Teplo vyměněné za konstantního tlaku
- Jde o stavovou funkci, nezáleží na procesu

Enthalpie

- Teplo vyměněné během procesu (initial, i; final, f)

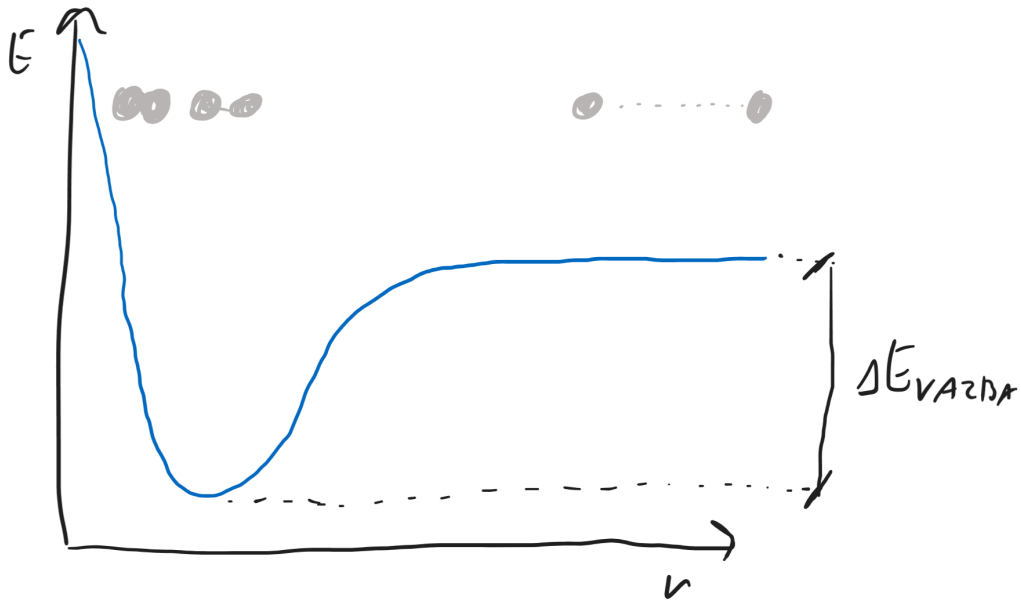
$$\Delta H = H_f - H_i = Q_p$$

- Exotermický proces (systém odevzdává)
  $\Delta H < 0$
- Endotermický proces (systém přijímá)
  $\Delta H > 0$



Odbočka – chemická vazba

- Vznik chemické vazby – exotermický proces
- Zánik chemické vazby – endotermický proces
- Kovalentní, iontová, disperzní, magnetická,...



- Enthalpii tak lze definovat pro libovolný proces, kde se mění vazebné poměry
  - Reakce – slučování, spalování, hydrogenace, atomizace, neutralizace, rozpouštění,...

Odbočka – standardní termodynamické veličiny

- Standardní stav látek (za daných podmínek)
  $p = 100\,000\,\mathrm{Pa}$
  $T = 298{,}15\,\mathrm{K}$ (obvykle)
- Standardní enthalpie, $H^{\ominus}$
- Standardní entropie, $S^{\ominus}$
- Standardní Gibbsova energie, $G^{\ominus}$
- Absolutní hodnoty umožňují výpočet změn

Odbočka – stechiometrie a rozsah reakce

- Stechiometrický koeficient, σ, určuje poměry
- Stechiometické číslo, ν, má stejnou hodnotu, ale je záporné pro reaktanty

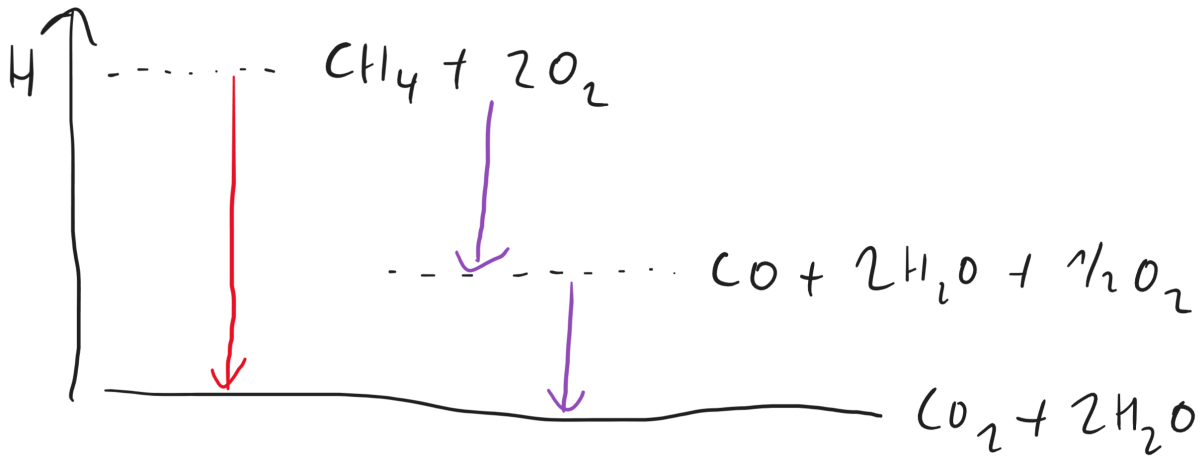
$$\sigma = |\nu|$$

- $aA + bB \longrightarrow cC + dD$
  σ : a, b, c, d
  ν : -a, -b, c, d
- Rozsah reakce, ξ, popisuje jak daleko reakce proběhla

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$

Termochemie

- 1. zákon – Lavoisier–Laplace
  - Teplo zpětné a přímé reakce je stejné až na znaménko
- 2. zákon – Hess
  - Enthalpie je stavová funkce
  - Nezáleží na sledu chemických reakcí
- 3. zákon – Kirchhoff
  - Enthalpie je závislá na teplotě



Slučovací enthalpie

- Standardní reakční enthalpii (reaction, r) lze spočítat různými způsoby
- Standardní slučovací enthalpie (formation, f)

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta_f H^{\circ}) (\text{produkty} - \text{reaktanty})$$

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum (\nu_i \sum \Delta_{bond} H^{\circ}) (\text{produkty} - \text{reaktanty})$$

- Vznik 1 molu látky z prvků za standardních podmínek
- Dá se nahradit odhadem z vazebných enthalpií

Spalná enthalpie

- Standardní spalná enthalpie (combustion, c)

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum (-\nu_i \Delta_c H^{\ominus}) (\text{reaktanty} - \text{produkty})$$

- Spálení 1 molu látky za standardních podmínek na konečné spalné produkty
- Spalné enthalpie lze využít na ohodnocení "kalorické" hodnoty potravin nebo energetičnosti paliv

Příklad – slučovací a spalná enthalpie

- Vypočítejte standardní reakční enthalpii reakce s použitím slučovacích, vazebných a spalných enthalpií

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Látka	$\Delta_f H^{\ominus}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_c H^{\ominus}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_{bond} H^{\ominus}$ [kJ mol^{-1}]
CH_4	$-74{,}6$	$-890{,}7$	414
O_2	0	-	498
CO_2	$-393{,}5$	-	804
H_2O	$-241{,}8$	-	463

1 Energie a systémy

2 Enthalpie a termochemie

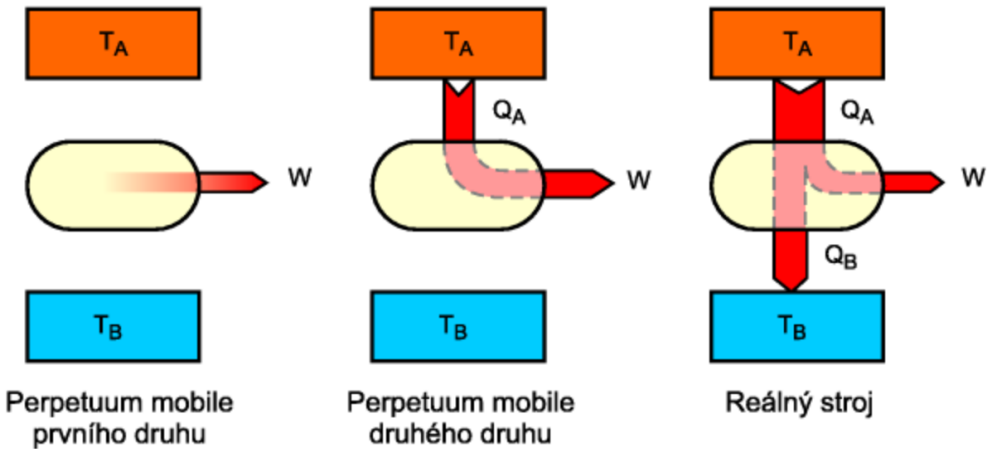
3 Entropie a Gibbsova energie

Druhý zákon termodynamiky

- Definice
  - Clausius – Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.
  - Thomson – Nelze sestrojit periodicky pracující tepelný stroj, který by trvale konal práci pouze tím, že by ochlazoval jedno těleso, a k žádné další změně v okolí by nedocházelo.
  - Carnot – Žádný tepelný stroj pracující mezi dvěma teplotami nemůže mít vyšší účinnost než Carnotův stroj pracující mezi stejnými teplotami.
  - UF, co jsme se dozvěděli?

Perpetuum mobile

- První a druhý termodynamický zákon vylučují existenci dokonalých strojů
  - Které by pracovaly bez vstupu energie
  - Které by pracovaly se stoprocentní účinností



Druhý zákon termodynamiky

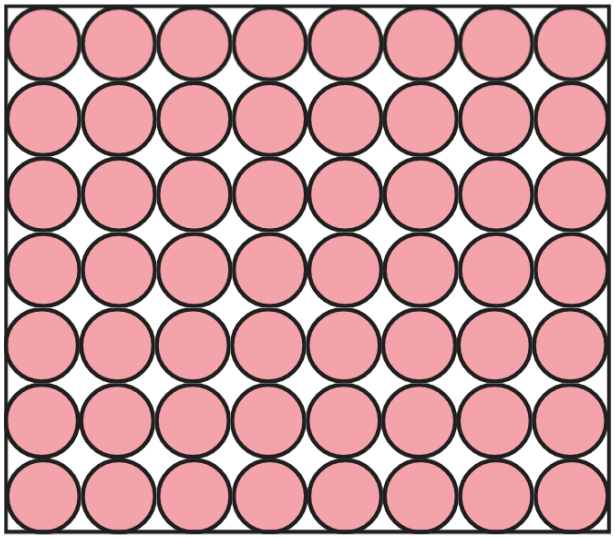
- Samovolnost dějů
  - Začne dřevo v krbu hořet?
  - Roztaje kostka ledu v mrazáku?
  - Rozpustí se sůl ve vodě?
- Enthalpie není určující parametr samovolnosti
- Samovolnost závisí na dalších vlastnostech a podmínkách
- Reverzibilní a ireverzibilní děje
- Entropie (S) – míra chaosu

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \rightarrow Q = T\Delta S$$

- $\Delta S > 0$ – chaos roste
- $\Delta S < 0$ – řád roste

Třetí zákon termodnamiky

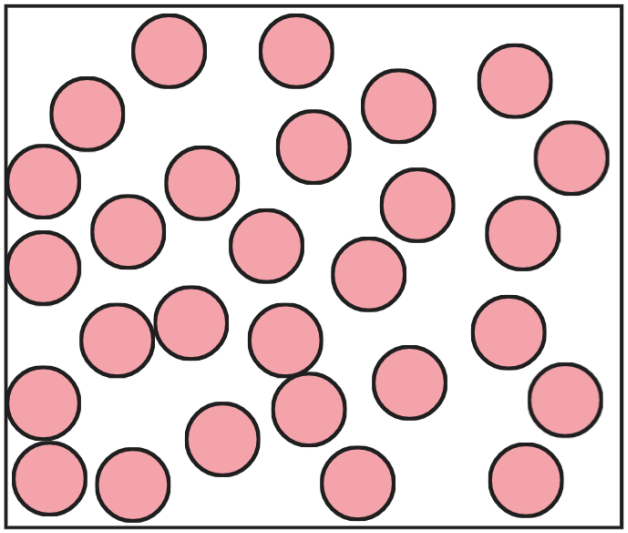
- $S = \mathrm{k_B} \cdot \ln(\omega)$
- $S = 0$ – absolutní řád (Boltzmann – jeden stav)



$T = 0\,K$

$\omega = 1$

$S = 0$



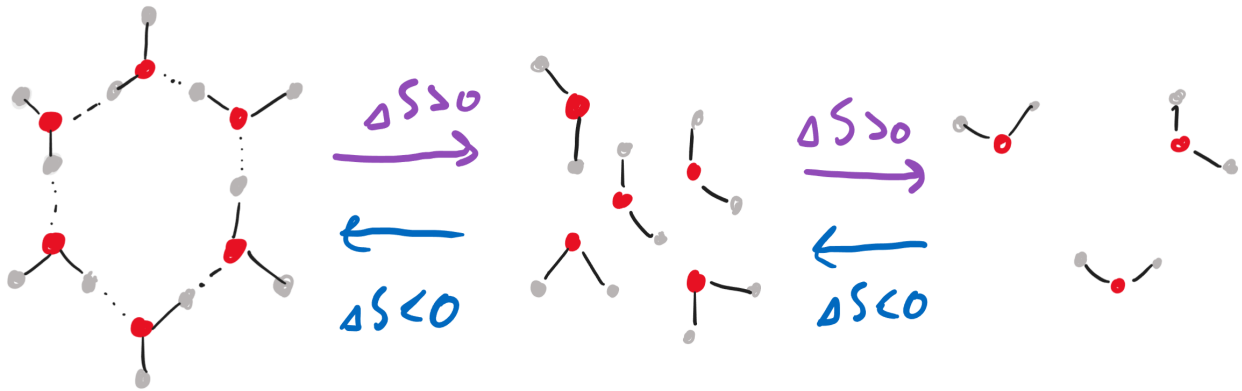
$T > 0\,K$

$\omega > 1$

$S > 0$

Entropie

- Procesy vedoucí ke zvýšení entropie
  - Zvětšení nádoby pro plyn
  - Rozpuštění pevné látky
  - Přeměna skupenství $S \rightarrow L \rightarrow G$
- Procesy vedoucí ke snížení entropie
  - Rozpuštění plynu
  - Přeměna skupenství $G \rightarrow L \rightarrow S$
  - Chemická přeměna na méně molekul



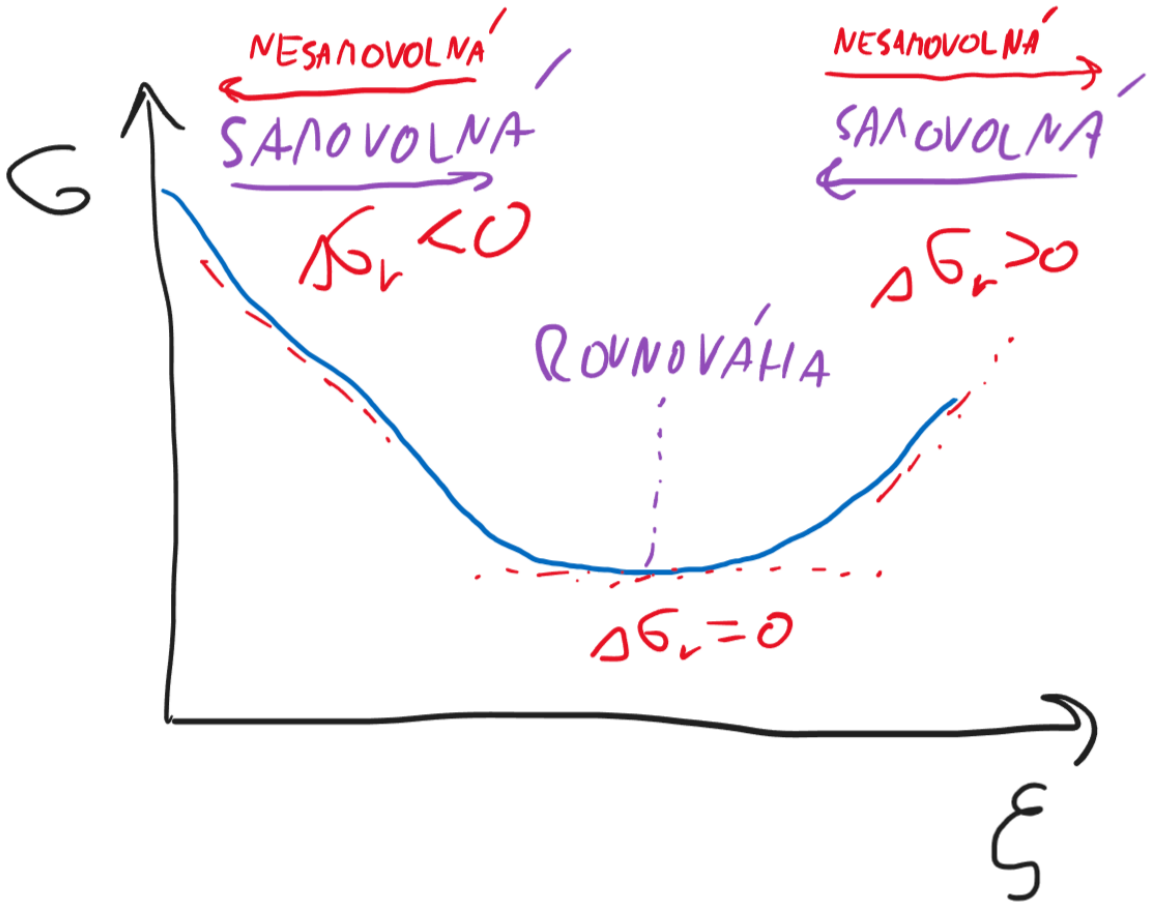
Gibbsova volná energie

- Energie "dostupná na práci"

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

- Exergonický děj (samovolný/sebeudržující)
  $\Delta G < 0$
- Endergonický děj (nesamovolný/sebeneudržující)
  $\Delta G > 0$
- Děj je v rovnováze (probíhá stejně rychle oběma směry)
  $\Delta G = 0$

Gibbsova volná energie



Chemický potenciál

- Potenciál látky provést chemickou změnu

$$\mu = (\frac{\partial G}{\partial n})_{p,T}$$

- Čisté látky (molární Gibbsova energie)

$$\mu = G_m$$

- Potenciál látky ve směsi/reakci napovídá o směru reakce a spontánnosti
  - Led při teplotě nad $0\,°C$ má vyšší potenciál než voda $\rightarrow$ tání ledu na vodu

Chemická aktivita

- Aktivita, a, popisuje míru interakce částic s okolím

$$a = e^{\frac{\mu - \mu^{\ominus}}{\mathrm{R}T}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + \mathrm{R}T\ln a_i$$

- Za předpokladu, že aktivita se výrazně nemění napříč různými experimentálními podmínkami ($\gamma = 1$), ji nahrazujeme molárními zlomky, koncentracemi, molalitami,...

$$a_{x,i} = \gamma_{x,i} x_i$$
$$a_{c,i} = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c^{\ominus}}$$

- V praxi se počítá převážně s molárními koncentracemi, roztoky považujeme za ideální

Reakční energie

- Enthalpie, entropie, Gibbsova energie dané reakce

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\circ} &= \sum(\nu_i \Delta_f H^{\circ})(\text{produkty} - \text{reaktanty}) \\ \Delta_r S^{\circ} &= \sum(\nu_i \Delta S^{\circ})(\text{produkty} - \text{reaktanty}) \\ \Delta_r G^{\circ} &= \sum(\nu_i \Delta G^{\circ})(\text{produkty} - \text{reaktanty}) \\ &= \Delta_r H^{\circ} - T\Delta_r S^{\circ}\end{aligned}$$

- Reakční entropie vypovídá o změně uspořádanosti
- Reakční enthalpie vypovídá o výměně tepla
- Reakční Gibbsova energie vypovídá o spontánnosti reakce

Kombinace ΔH a ΔS

ΔH	ΔS	ΔG	Příklad
+	+	+ (nízká T)	$2\,HgO\,(s) \longrightarrow 2\,Hg\,(l) + O_2\,(g)$
+	+	− (vysoká T)	
+	−	+	$3\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,O_3\,(g)$
−	+	−	$2\,H_2O_2\,(l) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + O_2\,(g)$
−	−	− (nízká T)	$NH_3\,(g) + HCl\,(g) \longrightarrow NH_4Cl\,(g)$
−	−	+ (vysoká T)	

- Hodnota $T\Delta S$ rozhodne $\rightarrow$ entropicky řízený děj
- Hodnota ΔH rozhodne $\rightarrow$ enthalpicky řízený děj

Příklad – Gibbsova volná energie

- Vypočítejte Gibbsovu energii reakce dusíku s vodíkem na amoniak (standardní podmínky)

$$\mathrm{N_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{NH_3(g)}$$



Látka	$\Delta_f H^{\ominus}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta S^{\ominus}$ [J mol^{-1} K^{-1}]
$\mathrm{N_2}$	0	191,6
$\mathrm{H_2}$	0	130,7
$\mathrm{NH_3}$	−45,9	192,8