Termodynamické soustavy

Termodynamika

- pojednává o přeměnách tepla v práci a naopak; o vzájemných vztazích mezi teplem a jinými druhy energie
- nevyžaduje znalosti o struktuře molekul stačí nám znalost počátečního a konečného stavu a vnějších podmínek, za kterých proces probíhá
- základem je I. a II. věta termodynamická (axiomy)

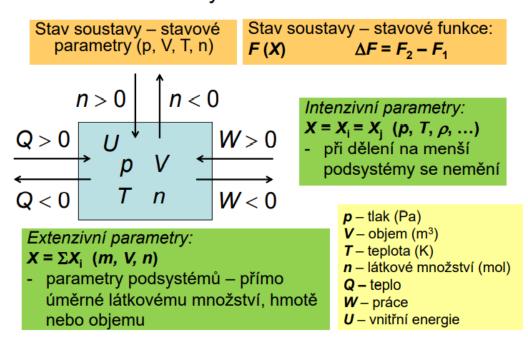
Soustava

- látkou vyplněná část prostoru, ve které probíhají termodynamické změny nebo je ve stavu termodynamické rovnováhy
- od okolí je vymezena skutečným nebo myšleným rozhraním

Termodynamická soustava

- Homogenní stejnorodá, všude stejné vlastnosti mění se plynule, obsahuje jednu fázi
- Heterogenní obsahuje více fází, které tvoří fázové rozhraní, na němž se vlastnosti soustavy mění skokem
- **Fáze** homogenní část heterogenní soustavy, která je ohraničena rozhraním, na kterém se vlastnosti mění skokem
- Složka chemické individuum
- Počet složek počet chemických individuí snížený o počet chemických reakcí, které mohou za daných podmínek v soustavě probíhat
- Počet stupňů volnosti počet nezávislých parametrů

Termodynamická soustava



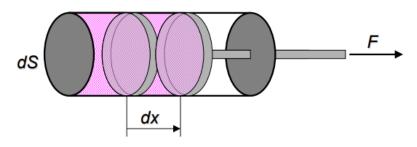
Teplo

- způsob přenosu energie mezi dvěma stýkajícími se soustavami s různou teplotou
- přitom samovolně přechází ze soustavy s vyšší teplotou do soustavy s nižší teplotou

Práce

- (objemová, elektrická, povrchová)
- energie je míra schopnosti konat práci
- mech. práce může přecházet v tepelnou energii (třením)
- výsledek akce proti účinkující síle
- součin síly a dráhy ($W = F \cdot x$)

Objemová práce soustavy



Př.: přeměna tepla v práci v pístu naplněném plynem

$$dW = F \cdot dx = p \cdot dS \cdot dx = p \cdot dV$$

$$dW \equiv -p \cdot dV$$
 systémem konaná práce

Vnitřní energie

- (tepelná, chemická, jaderná...)
- souhrn všech energií uvnitř soustavy
- celkový obsah vnitřní energie neumíme změřit nelze převést soustavu do stavu bez energie

Zákony

Nultý zákon termodynamiky

- Dvě tělesa jsou v tepelné rovnováze, když každé z nich je v tepelné rovnováze s tělesem třetím.
- Srovnání teploty provádíme měřením teploměrné vlastnosti třetího tělesa.

Zákon zachování energie

- Množství energie v izolované soustavě je konstantní.
- Soustava může s okolím vyměňovat energii prostřednictvím práce a tepla.

1. věta termodynamiky

• Změna vnitřní energie se rovná algebraickému součtu vyměněného tepla a vyměněné práce.

$$dU = dQ + dW$$

Ideální plyn

Ideální (dokonalý) plyn je plyn, který má na rozdíl od skutečného plynu tyto ideální vlastnosti: je dokonale stlačitelný a bez vnitřního tření.

Částice ideálního plynu musejí splňovat:

- rozměry částic jsou zanedbatelné vzhledem ke vzdálenostem mezi nimi (částice ideálního plynu lze tedy považovat za hmotné body)
- kromě srážek na sebe částice jinak nepůsobí
- celková kinetická energie Částic se při vzájemných srážkách nemění, tzn. srážky Částic jsou dokonale pružné

Pro ideální plyny platí: pV = NkT (k ... Boltzmannova konst., T [K], ...)

Průměrná kinetická energie jedné částice ideálního plynu je podle ekvipartičního principu přímo úměrná teplotě:

$$_{\it E}=\frac{3}{2}kT$$

(Ekvipartiční teorém: Na každý stupeň volnosti připadá při dané teplotě energie $E = \frac{1}{2}kT$)

Entalpie

Ideální plyn – entalpie

Izobara

$$p = konst.$$
 $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$
 $dU = dO \cdot ndV$

$$dU = dQ - pdV$$

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + p V_2) - (U_1 + pV_1) = Q$$

$$H_2 - H_1 = Q$$

$$dH = dU + pdV$$

$$H = U + pV$$
 Entalpie
 $dH = dU + nRdT$

tlaku soustavy je rovno změně entalpie.

 $dQ = dU + p \cdot dV$

n – počet molů

p - tlak

T - teplota

R – univerzální plynová konstanta

U – vnitřní energie

H - entalpie

Q - teplo

Entalpie [H] = J (vyjadřuje energii uloženou v termodynamickém systému)

Rovnice tedy říká, že **entalpie** se rovná vnitřní energii systému zvětšené o součin tlaku systému a jeho objemu.

Tepelné kapacity

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Molární tepelná kapacita při konstantním objemu

$$C_v^M = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dU}{dT}\right)$$

$$dU = dQ = nC_v^M dT$$

Molární tepelná kapacita při konstantním tlaku

$$C_p^M = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)$$

$$dH = nC_p^M dT$$

n – počet molů

p - tlak

T - teplota

R – univerzální plynová konstanta

U – vnitřní energie

C_v - tep. kapacita při V=konst.

C_p – tep. kapacita při p=konst

H – entalpie

Q - teplo

$$C_p^M = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dT}{dT}\right)$$

Mayerův vztah

$$C_p^M = C_v^M + R \qquad C_p^M > C_v^M$$

$$C_p^M > C_v^M$$

Ideální plyn – izotermický děj



$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$dU = 0 = dQ + dW$$

$$dT = 0$$

$$dQ = - pdV$$

$$W = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Dodáním tepla soustava vykoná ekvivalentní množství práce.



U – vnitřní energie

n – počet molů

p - tlak

V – objem

T – teplota

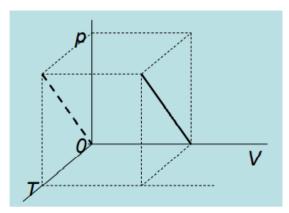
R – univerzální plynová konstanta

Ideální plyn – izochorický děj

Izochora

$$dV = 0$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$



Každá změna vnitřní energie je rovna teplu dodanému nebo odevzdanému soustavou. Systém nekoná ani nepřijímá objemovou práci.

$$dU = dQ + pdV$$

$$dU = dQ$$

$$dU = dQ = nC_v^M dT$$

n – počet molů

p – tlak

T - teplota

R – univerzální plynová konstanta

C_v − tepelná kapacita při V=konst.

U – vnitřní energie

Q - teplo

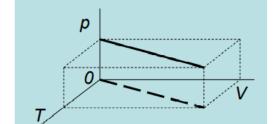
Ideální plyn – izobarický děj

Izobara

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

$$dU = dQ + dW$$

$$dp = 0$$



 $W = -pdV = -p(V_2 - V_1)$

$$dH = nC_p^M dT$$

Izobarická práce je menší než izotermická, protože dodané teplo se spotřebovává také na ohřátí soustavy. n – počet molů

p – tlak

T - teplota

R - univerzální plynová konstanta

C_v – tepelná kapacita při V=konst.

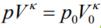
W - objemová práce

U – vnitřní energie

Ideální plyn – adiabatický děj



dQ = 0



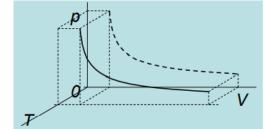
 $\kappa = \frac{C_p^M}{C_n^M}$



dU = dW = - pdV

$$dU = dW = nC_v^M dT$$

$$W = \frac{(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{(\kappa - 1)}$$



Změna vnitřní energie je dána adiabatickou prací.

Soustava nevyměňuje žádné teplo s okolím.

n – počet molů

p - tlak

V-objem

T - teplota

U – vnitřní energie

Q - teplo

W – objemová práce

κ - Poissonova konstanta

 C_v – tep. kapacita při V=konst.

 C_p – tep. kapacita při p=konst.

Děje vratné a nevratné

Termodynamický děj

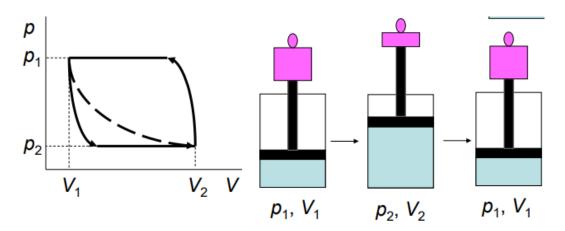
• Změna stavu soustavy v čase

Děj vratný

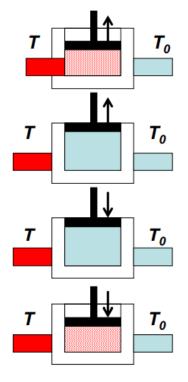
• termodynamický děj, který může probíhat opačným směrem po stejné trajektorii, lze jej obrátit nekonečně malou změnou podmínek (děj rovnovážný)

Děj nevratný

 neprobíhá opačným směrem nebo po stejné trajektorii, k jeho obrácení je třeba silného vnějšího zásahu (děj nerovnovážný)



Carnotův cyklus



Carnotův cyklus

Izotermická expanze (T, $W_1 = -Q_2$)

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 \qquad W_1 = -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

Adiabatická expanze $(T \rightarrow T_0, Q = 0)$

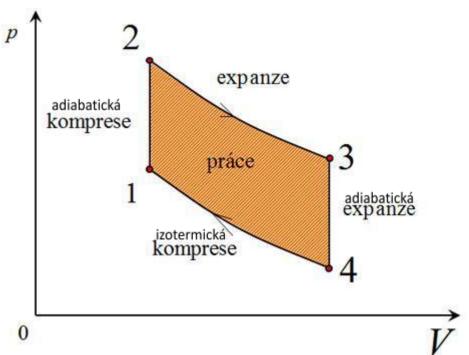
$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa}$$
 $W_2 = nC_v^M (T - T_0)$

Izotermická komprese $(T_0, W_3 = -Q_1)$

$$p_2 V_2 = p_3 V_3 \qquad W_3 = -nRT_0 ln \left(\frac{V_3}{V_2}\right)$$

Adiabatická komprese ($T_0 \rightarrow T$, Q = 0)

$$p_3 V_3^{\kappa} = p_0 V_0^{\kappa}$$
 $W_4 = n C_v^M (T_0 - T)$



$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{nR(T - T_0)\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}{nRT\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}$$

Účinnost stroje - vratný děj

Zákony

2. věta termodynamiky

Clausius, 1850: Teplo nemůže samovolně přejít z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

Planck, 1891: Nelze sestrojit periodicky pracující stroj, který by ochlazoval teplej**š**í t**ě**leso a konal rovnocennou práci.

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{nR(T - T_0)\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}{nR\mathrm{Tl}n\left(\frac{V_1}{V_0}\right)}$$

$$T > T_0$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = \frac{T - T_0}{T}$$

Entropie

- <u>Míra neurčitosti systému</u>
 (populární, ale hůře definovatelné: "míra neuspořádanosti" systému (co je neuspořádanost?)
- míra snahy soustavy směřovat k rovnováze
- velikost tepelné energie, která se může měnit v práci při určité teplotě (vratný izotermický děj)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad [J \cdot K^{-1}] \qquad \Delta S = \frac{Q}{T} = S_2 - S_1$$

- v tepelně izolované soustavě (Q = 0, $\Delta S \ge 0$) jsou možné jen takové procesy, při kterých entropie roste nebo zůstává konstantní (adiabatický děj)
- Každý děj probíhá samovolně ve směru růstu entropie a když má entropie maximální hodnotu, soustava je v rovnováze
- $(dS = 0, d^2S < 0) \leftarrow$ diferenciální podmínky vyjadřující, že entropie má ve stavu rovnováhy extrém a zároveň maximum
- Clausiova rovnice pro vratné děje: $\oint rac{\delta Q}{T} = 0$ Clausiova nerovnost - pro nevratné děje: $\oint rac{\delta Q}{T} < 0$

Spojená formulace 1. a 2. věty

Spojená formulace první a druhé věty

$$dS = \frac{dQ}{T}$$
 $dU = dQ + dW$ $dU = TdS + dW$ Celková práce $dW = dA - pdV$ Neužitečná

$$\frac{dU = TdS + dA - pdV}{dA = dU - TdS + pdV}$$
 Maximalii milozsi
mezi soustavou a
izochorickém ději

dU = TdS + dA - pdV Maximální množství užitečné práce vyměněné mezi soustavou a okolím při izotormicko mezi soustavou a okolím při izotermicko

$$A = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) = F_2 - F_1$$

$$F = U - TS$$

$$dT = dV = 0$$

Volná energie

Helmholtzova energie

$$A = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$A = (U_2 + pV_2 - TS_2) - (U_1 + pV_1 - TS_1)$$

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV$$

Volná entalpie Gibbsova energie

Termodynamické funkce

Konst.	Vratný děj	Nevratný děj	rovnováha
T, V	dF = 0	dF < 0	Min F
Т, р	dG = 0	dG < 0	Min G
Q	dS = 0	dS > 0	Max S

Kinetika chemických reakcí

Chemické reakce

- jednoduché
- složené
 - vratné
 - bočné
 - následné
 - řetězové

Vratné reakce

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} B \qquad c_A = c_{0A} - x$$
$$c_B = c_{0B} + x$$

x – úbytek (přírůstek) koncentrace výchozí látky (produktu)

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B = k_1 (c_{0A} - x) - k_2 (c_{0B} + x) = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = 0$$
 v rovnováze $\frac{dx}{dt} \neq 0$ mimo rovnováhu

$$x_{\infty} = \frac{(k_1 c_{0A} - k_2 c_{0B})}{k_1 + k_2} \qquad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{\infty} - x)$$

$$x_{\infty} - \text{rovnovážná hodnota x}$$

Boční reakce

z výchozí soustavy vzniká paralelně dva nebo více produktů

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{A} \xrightarrow{k_1} \mathsf{B} & & & -\frac{dc_A}{dt} = \left(k_1 + k_2\right)c_A \\ \mathsf{A} \xrightarrow{\longrightarrow} \mathsf{C} & & & \frac{dc_B}{dt} = k_1c_A & & \frac{dc_C}{dt} = k_2c_A \end{array}$$

výsledná rychlost závisí na výchozí koncentraci A

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

koncentrace produktů B a C závisí na rychl. konstantách a nezávisí na čase

Následné reakce

z původní látky vzniká meziprodukt, který je výchozí látkou pro další reakci

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \qquad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \qquad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

výsledná rychlost je dána nejpomalejším pochodem, který také udává reakční řád

Řetězové reakce

- zvláštní případ následných reakcí
- opakovaná tvorba produktu a aktivních meziproduktů, které jsou příčinou samovolného pokračování pochodu

Př.
$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$
 iniciace $Cl \cdot + H_2 \rightarrow HCl + H \cdot H \cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \cdot Cl \cdot + Cl \cdot \rightarrow Cl_2$ terminace $H \cdot + H \cdot \rightarrow H_2$

Rychlost chemických reakcí

Závisí na:

koncentraci výchozích látek

tlaku

teplotě

odvodu x přívodu energie

katalyzátoru

Vliv koncentrace na rychlost reakce

ubývá výchozích látek a přibývá produktů – reakce se zpomaluje až zcela ustane. Ustaví se dynamická rovnováha, kdy se vyrovnají rychlosti přímé a zpětné reakce.

rychlost reakce je funkcí okamžitých koncentrací reaktantů (Guldberg-Waageův zákon)

Pravděpodobnost srážky je úměrná koncentraci ⇒ rychlost reakce je závislá na koncentraci

Vliv teploty na rychlost reakce - Arrheniova teorie (1889)

Aktivační energie – množství energie, kterou musí molekula nabýt, aby její příští srážka byla účinná.

Se zvyšuj $\frac{1}{dT} = \frac{\Lambda}{RT^2}$ se zvětšuje počet účinných srážek

 $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{k - \text{rychlostní konstanta}}$ Reakční rychlost exponenciálně stoupá s teplotou. $k = Ae^{-E_A/RT}$ R- univerzální plynová konstanta T - teplota

U většiny reakcí zvýšením teploty o 10°C vzroste rychlost reakce 2x až 4x.

Rozsah reakce = do jaké míry látky navzájem zreagovaly $\zeta = \frac{\Delta n_i}{c}$

Rychlost reakce = časová změna látkového množství sledovane slozky přepočtena na jednotkový stechiometrický faktor (je daná změnou rozsahu reakce za Časovou jednotku)

$$v_{A}A + v_{B}B \dots \rightarrow v_{L}L + v_{M}M \dots$$
 $\dot{\zeta} = \frac{d\zeta}{dt} \equiv \upsilon = \frac{1}{v_{i}} \cdot \frac{dn_{i}}{dt}$

Rychlost reakce je závislá na počtu srážek molekul výchozích látek v reakční směsi. Počet srážek je tím větší, čím větší je koncentrace výchozích látek.

Molekularita = počet molekul, jejichž srážkou dochází k reakci

Řád reakce = součet exponentů v rychlostní rovnici $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

Guldbergův – Waageův zákon (působení aktivní hmoty)

ReakČní rychlost je za dané teploty přímo úměrná aktivní hmotě reagujících látek, tj. součinu jejích koncentrací.

$$\begin{split} aA + bB &\longleftrightarrow pP + qQ \\ \upsilon_1 &= k_1 \cdot \left[A\right]^a \cdot \left[B\right]^b \\ \upsilon_2 &= k_2 \cdot \left[P\right]^p \cdot \left[Q\right]^q \\ \upsilon_1 &= \upsilon_2 = k_1 \cdot \left[A\right]^a \cdot \left[B\right]^b = k_2 \cdot \left[P\right]^p \cdot \left[Q\right]^q \\ \frac{k_1}{k_2} &= K = \frac{\left[P\right]^p \cdot \left[Q\right]^q}{\left[A\right]^a \cdot \left[B\right]^b} \\ \end{split} \qquad \qquad \begin{aligned} &\text{Rovnovážná konstanta} \\ &K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \end{aligned}$$

Řády reakací

Řád reakce = součet exponentů v rychlostní rovnici $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$

Reakce prvního řádu

rozklad $A \rightarrow B + C$ přeměna $A \rightarrow Q$

$$\upsilon_{A} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Rychlost reakce

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

- rychlost reakce exponenciálně

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = -k \cdot dt$$

Poločas rozpadu

doba, za kterou poklesne koncentrace výchozích látek na polovinu

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

 $n \neq 1$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{1}{2} = e^{-k\tau}$$

τ - je konstantní a nezávisí na počáteční koncentraci

Reakce druhého řádu

syntézy

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2$$

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\tau = \frac{1}{k[A]_0}$$

Reakce n-tého řádu

$$\nu_A A + \nu_B B \dots \rightarrow \nu_I L + \nu_M M \dots$$

 $Pokud [A]_0 = [B]_0$ Pokud počáteční konc. výchozích látek jsou stejné:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$$
 $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n$

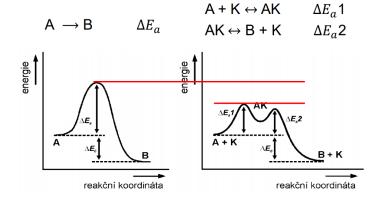
Poločas rozpadu

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

Reakční rychlost je přímo úměrná součinu konc. výchozích látek.

Katalýza

- Některé reakce probíhají samovolně velice pomalu, protože jejich aktivační energie je příliš veliká
- Mechanismus katalyzované reakce je spojen s překonáváním nižší energetické bariéry



Katalyzátor

- o látka, která snadno tvoří meziprodukt (aktivovaný komplex), k jehož vytvoření a zpětnému rozložení na produkty je třeba menší aktivační energie
- neovlivňuje rovnováhu chemické reakce, mění pouze rychlost jejího dosažení
- do reakce vstupuje, účastní se reakčních přeměn, a po jejich ukončení zase z reakce vystupuje nezměněn
- Druhy katalýzy:
 - Homogenní
 - všechny látky účastnící se reakce jsou v jedné fázi (plynné nebo kapalné)
 - např. organické pyrolýzy (štěpení aldehydů a esterů jodovými parami), acidobazická katalýza (katalyzátor H + nebo OH–)

o Heterogenní

- výchozí látky i produkty v plynném nebo kapalném stavu, katalyzátor v pevném stavu
- Kontaktní katalyzátor
 - látka s velkým povrchem (Pt, Fe, Co ...v houbovité, pórovité, práškovité formě)
 - váže na povrch (aktivní centra) molekuly reakční směsi, které zreagují, odpoutají se a na jejich místo nastupují jiné
 - Promotory zvyšují účinek kontaktní katalýzy (Al2O3)
 - Katalytické jedy zpomalují katalýzu obsazováním aktivních center (CO)

o Negativní

- zpomaluje chemickou reakci
- Retardéry brzdí reakci
- Stabilizátory zastavují reakci
- Inhibitory znemožňují reakci

o Biokatalýza (enzymatická)

 V Živých organismech probíhá obrovské množství reakcí, z nichž téměř všechny probíhají za účasti biokatalyzátorů, jinak by tyto reakce probíhaly pomalu.

Biokatalyzátory

- Liší se od běžných chemických katalyzátorů:
 - 1) vyšší reakční rychlostí,
 - 2) mírnějšími podmínkami reakce T, pH, tlak,
 - 3) vyšší specifitou,
 - 4) schopností regulace.
- citlivé na řadu vlivů (pH, teplota, jedy), rychle se opotřebovávají.
- Např.:
 - o Globulární proteiny enzymy
 - o RNA ribozymy

Požadavky na biokatalyzátory:

- 1. Reakce, které katalyzují, probíhají cíleně podle přesného genetického plánu.
- 2. Průběh reakcí musí být specifický.
- 3. Jejich aktivita musí být přesně regulována podle potřeb organismu.

Specificita enzymů:

- substrátová typ substrátu, které katalyticky přeměňují
- účinku typ katalytické reakce
- polohová afinita k izomerům

Substrátová specificita

- výběrový princip enzymového katalyzátoru
- do aktivního centra enzymu se dostane několik různých látek
- jen některé jsou schopné se dostatečně pevně na enzym navázat a vytvořit potřebné vazby

Specificita účinku

- enzym zvolí z různých reakcí jedinou, kterou katalyzuje
- u této reakce sníží aktivační energii proběhne přeměna
- jiný enzym pak uvádí do pohybu jinou reakci směřující k jinému reakčnímu produktu

Polohová specificita

- substrát se váže na enzym alespoň ve 3 bodech
- toto spojení vyvolá asymetrii na symetrické molekule
- substrát se váže na enzym jen z jedné strany (aktivní centrum je přístupné jednostranně),
 na vazebná místa se vážou jen komplementární skupiny