

<h3>Energie vs. entropie</h3> <p>Interpretace členů $F = U - TS$ nebo $G = H - TS$:</p> <ul style="list-style-type: none"> nízká teplota ⇒ vliv energie (entalpie) je větší než entropie vysoká teplota ⇒ vliv entropie je větší než energie (entalpie) <p>Příklad:</p> <ul style="list-style-type: none"> Za nízké teploty látka krytalizuje – nízká (záporná) energie, nízká entropie Kapalina má vyšší energii i entropii V bodě tání [T, p]: $\Delta_{\text{tání}}S = S^{(l)} - S^{(s)} \xrightarrow{T} \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T}$ <p>neboli</p> $\Delta_{\text{tání}}G = \Delta_{\text{tání}}H - T_{\text{tání}}\Delta_{\text{tání}}S = 0$ <p>tj. zvýšení entropie je přesně kompenzováno zvýšením entalpie</p>	<p style="text-align: right;">simolant -i9] 11/30 AB07</p> <p style="text-align: right;">Klasická cesta k entropii</p> <pre> graph TD A[0. zákon] --> B[id. plyn: pV = nRT] C[1. zákon] --> D[pV^k = konst (id., ad.)] B --> E[id. plyn: U = U(T)] E --> F[Carnotův cyklus] F --> G[int. dQ/T = 0] G --> H[lim_{T→0} S = 0] H --> I[ΔrG, K, ...] I --> J[3. zákon] J --> K[∃S, dS = dQ/T] K --> L[2. zákon] L --> M[lim_{T→0} S = 0] M --> N[3. zákon] </pre>
<h3>Třetí zákon termodynamiky</h3> <p>$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ pro čisté látky ve stavu dokonalého krystalu</p> <p>Historie:</p> <ul style="list-style-type: none"> Nernst "heat theorem" $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ (ze studia $\Delta G - \Delta H$) Boltzmann 1872–1875 kinetická teorie a $S = k_B \ln W$ Planck 1900 re-interpretace $S = k_B \ln W$ a postulát $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ moderní formulace: Gilbert N. Lewis and Merle Randall, 1923 <p>Podobně jako objem, entropie má „přirozenou nulu“ (absolutní entropie). Získáme ji integrací teplné kapacity (a fázových přechodů) od absolutní nuly:</p> $S(T, p) = \int_0^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p(T, p)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^T \frac{C_p^{(l)}(T, p)}{T} dT$ <p>Stanovení entalpií nevyžaduje měření mimo požadovaný rozsah teplot</p> <p>Problém: měření za velmi nízkých teplot (T < 15 K)</p> <p>Řešení: použití Debyeova modelu krystalu (kvantování zvukových vln = fonony):</p> $C_V(T) = \text{const } T^3 \quad \text{pro } T \rightarrow 0$ <p>K výpočtu ΔG potřebujeme znát absolutní entropie, ΔS nestačí:</p> $\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = \Delta H - \Delta(TS) = H(T_2) - H(T_1) - [T_2S(T_2) - T_1S(T_1)]$	<p style="text-align: right;">12/30 AB07</p> <p style="text-align: right;">Statistická termodynamika (mechanika)</p> <p>Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic</p>
<h3>Výpočet G(T, p) z tabelových dat</h3> <p>Příklad – jeden fázový přechod</p> $G = H - TS$ $H(T_2, p) = H(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \Delta_{\text{tr}}H + \int_{T_{\text{tr}}}^{T_2} C_p dT$ $S(T_2, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{\text{tr}}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tr}}H}{T_{\text{tr}}} + \int_{T_{\text{tr}}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$ <p>nízké T: $S(T_1, p) = \int_0^{T_1} \frac{\text{const } T^3}{T} dT$</p> $H(T, p_2) = H(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$ $S(T, p_1) = S(T, p_2) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$	<p style="text-align: right;">13/30 AB07</p> <p style="text-align: right;">Mikrostav, makrostav, soubor, trajektorie</p> <p>mikrostav (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku kvantově = vlastní stav (vlnová funkce ψ) klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku[†], $\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$</p> <p>makrostav = zprůměrovaný makroskopický projev všech mikrostavů</p> <p>soubor = množina mikrostavů s pravděpodobnostmi $\pi(\psi)$ (nebo $\rho(\psi)$), se kterými se vyskytuje</p> <p>trajektorie = záznam vývoje mikrostavu v čase ($\psi(t)$)</p>
<h3>Výpočet G(T): užitečný trik</h3> <p>Nebudeme počítat přímo $G(T)$, ale $G(T)/T^*$:</p> $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$ $\frac{G(T_2)}{T_2} - \frac{G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{T^2} dT$ <p>v mnoha případech totiž nepotřebujeme ΔG, ale právě $\Delta(G/T)$</p> <p>Příslušný úplný diferenciál:</p> $d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{dG - GdT}{T^2} = \frac{(-SdT + Vdp)T - GdT}{T^2} = \frac{-(TS + G)dT + TVdp}{T^2} = -\frac{H}{T^2}dT + \frac{V}{T}dp$ <p>$-G/T$ se nazývá Planckův potenciál</p>	<p style="text-align: right;">14/30 AB07</p> <p style="text-align: right;">Mikrokanonický soubor a ergodická hypotéza</p> <p>Mikrokanonický soubor = soubor mikrostavů v izolovaném systému (který se dlouho vyvíjí v čase); ozn. NVE ($N = \text{const}$, $V = \text{const}$, $E = \text{const}$)</p> <p>Ergodická hypotéza je základním postulátem statistické termodynamiky:</p> <ul style="list-style-type: none"> „Kvantová“ formulace: $\pi(\psi) = \text{const} = \frac{1}{W}$ ($W = \text{počet všech stavů}$) „Klasická“ formulace: trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“ <p>Jiní slovy: Časová střední hodnota</p> $\langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$ $= \text{souborová střední hodnota}$ $= \langle X \rangle = \frac{1}{W} \sum_{\psi} X(\psi)$ <p>pro veličinu $X = X(\psi)$, kde $\psi = \psi(t)$</p> <p>[†]přesněji tzv. fázovým prostorem $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$</p>
<h3>Příklad – výpočet G</h3> <p>Vypočtete, jak se změní molární Gibbsova energie vodíku při přechodu ze stavu o teplotě 298 K a tlaku 100 kPa na stav o teplotě 400 K a tlaku 300 kPa.</p> <p>Data: izobarická molární teplná kapacita vodíku je $29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, absolutní entropie při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.</p> $\Delta S_m = C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{298}{400} - 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{100}{300}$ $= -0.5976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta S_{2,m} = 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.5976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 130.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta H_m = C_{pm}(T_2 - T_1) = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 102 \text{ K} = 2958 \text{ J mol}^{-1}$ $\Delta G_m = \Delta H_m - (\Delta S_{2,m} T_2 - S_{1,m} T_1)$ $= 2958 \text{ J mol}^{-1} - (130.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K} - 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})$ $= -10134 \text{ J mol}^{-1}$	<p style="text-align: right;">15/30 AB07</p> <p style="text-align: right;">Střední hodnota v mikrokanonickém souboru</p> $\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W}$ <p>Příklad. Vyhráváte \$5, hodíte-li \$1, prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Jaká je střední (očekávaná) výhra?</p> $(\text{výhra}) = \frac{1}{6} \times \$5 + 5 \times \frac{1}{6} \times (-\$1) = 0$ <p>V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku. Ale s $T = \text{const}$ to jde jednodušeji.</p>

