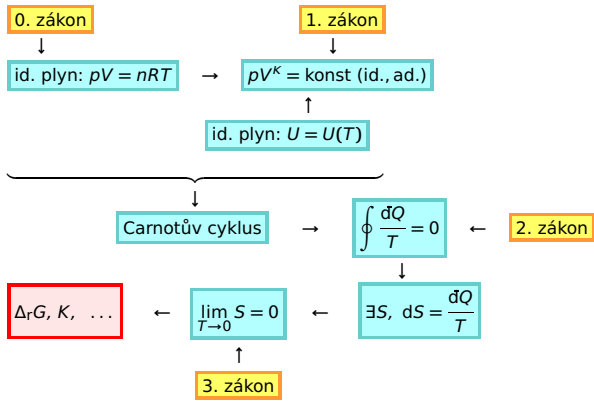


## Klasická termodynamika (aneb přehled FCH I)

1/20  
k03



## Ještě o entropii

[pic/entropcy.sh] 2/20  
+ k03

Uvažujme **vrátne** adiabatické děje ( $dQ = 0$ )

Ve vhodných proměnných (třeba  $T, V, p$ ) se systém pohybuje po (nad)ploše

Přidání tepla vede ke změně nadplochy  $\uparrow$ , ubrání  $\downarrow$

Disipace energie (**nevrátne** proces práce  $\rightarrow$  teplo) vede ke změně nadplochy  $\uparrow$

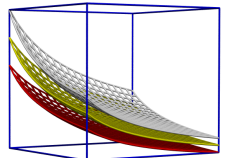
Plochy jsou plochami konstantní entropie

Entropie vzrůstá  $\uparrow$  ve směru přidání tepla či disipace

Další formulace 2. věty (Carathéodory):

V každém okolí stavu systému existují stavy adiabaticky nedosažitelné.

$\Rightarrow$  existuje funkce empirické teploty taková, že  $f dQ$  je úplný diferenciál; pak  $1/f \propto T$



credit: Wikipedia

## Funkce dvou proměnných I

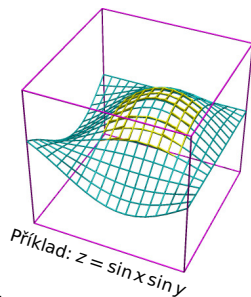
[zxy/cyc.sh] 3/20  
+ k03

$$z = z(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\Delta z = z_2 - z_1 = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz \text{ (nezávisí na cestě)}$$

$$\oint dz = 0$$



Příklad:  $z = \sin x \sin y$

**Opačný postup:**

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

$z(x, y)$  existuje (tj.  $dz$  je úplným diferenciálem) právě když

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

## Funkce dvou proměnných II

[zxy/nocyc.sh] 4/20  
+ k03

Pokud

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

pak píšeme

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

a

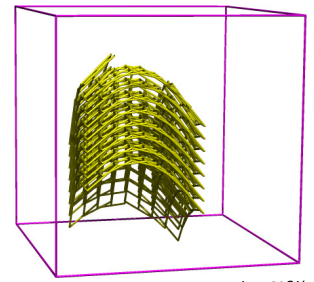
$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint dz \neq 0$$

neboli

$$\int_{x_1}^{x_2} M(x, y_1) dx + \int_{y_1}^{y_2} N(x_2, y) dy \neq \int_{y_1}^{y_2} M(x_1, y) dy + \int_{x_1}^{x_2} N(x, y_2) dx$$



Příklad:  $dz = \frac{\cos x \sin y}{y} dx + \frac{\sin x \cos y}{y} dy$

## Funkce dvou proměnných III

5/20  
+ k03

Jestliže

$$\oint dz \neq 0$$

pak existuje funkce  $t(x, y)$  (integrační faktor) taková, že

$$\oint t(x, y) dz = 0$$

V termodynamice  $x$  = empirická teplota,  $y$  =  $V$  nebo  $p$

Příklad: vratný izotermický děj:

$$dQ = 0 = dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\left(\frac{\partial 0}{\partial V}\right) \neq \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)$$

po dělení  $T$  bude na obou stranách 0

## Helmholtzova a Gibbsova energie

6/20  
k03

Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

Gibbsova rovnice  $\downarrow$

$$dU = TdS - pdV$$

koná se jen objemová práce

Entalpie

$$H(S, p) = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

**Helmholtzova energie** (Helmholtzova funkce, volná energie)

$$F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S \Rightarrow dF = -SdT - pdV$$

pozn: často se značí  $A$

**Gibbsova energie** (Gibbsova funkce, volná energie/entalpie)

$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

Nebo také:  $G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V$



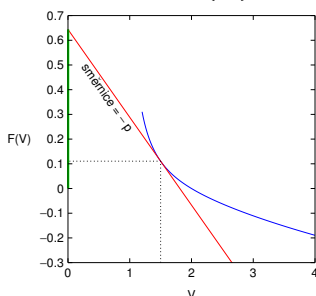
credit: (Helmholtz, Gibbs) Wikipedia

## Tušení souvislosti (Legendreova transformace)

7/20  
+ k03

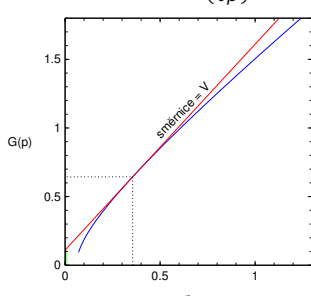
tam

$$G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V$$



zpět

$$F = G - pV = G - \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T p$$



transformace je jednoznačná, je-li  $F(V)$  konvexní  $G(p)$  je pak konkávní a existuje zpětná transformace

vypočteno z van der Waalsovy rovnice

## Výpočet G

8/20  
k03

Příklad – jeden fázový přechod.

$$H(T_2, p) = H(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{fp}} C_p dT + \Delta_{fp} H + \int_{T_{fp}}^{T_2} C_p dT$$

$$S(T_2, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{fp}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{fp} H}{T_{fp}} + \int_{T_{fp}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\text{nízké } T: S(T_1, p) = \int_0^{\approx 15 \text{ K}} \frac{\text{const } T^3}{T} dT + \dots$$

$$G(T, p_1) = G(T, p_2) + \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$H(T, p_2) = H(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$S(T, p_1) = S(T, p_2) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$G = H - TS$

## F, G a práce - vratné děje

9/20  
k03

### Helmholtzova energie

$$dU = TdS + dW$$

$$dF = -SdT + dW \Rightarrow dF = dW [T]$$

Vratné děje: Změna Helmholtzovy energie za konst.  $T$  je rovna práci

"Za konstantní teploty" = "ve styku s termostatem tak, že teplo se převádí vratně"

### Gibbsova energie

$$\begin{aligned} dW &= -p dV + dW_{\text{jiná než objemová}} \\ dG &= -SdT + Vdp + dW_{\text{jiná než objemová}} \\ &= dW_{\text{jiná než objemová}} [T, p] \end{aligned}$$

Vratné děje: Změna Gibbsovy energie za konst.  $T, p$  je rovna práci jiné než objemové

"Za konstantního tlaku" = "ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně"

## Energie vs. entropie

10/20  
k03

Interpretace členů  $F = U - TS$  nebo  $G = H - TS$ :

- **nízká teplota**  $\Rightarrow$  vliv **energie** (entalpie) je větší než entropie
- **vysoká teplota**  $\Rightarrow$  vliv **entropie** je větší energie (entalpie)



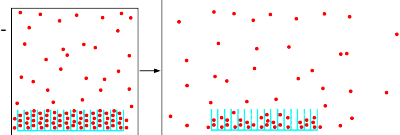
### Příklad 1:

- Za nízké teploty látka krystalizuje - nízká (záporná) energie, nízká entropie
- Kapalina má vyšší energii i entropii
- V bodě tání se obě změny přesně kompenzují:

$$\Delta_{\text{tání}}G = \Delta_{\text{tání}}H - T_{\text{tání}}\Delta_{\text{tání}}S = 0$$

### Příklad 2:

- Adsorbent v malé nádobě je nasycen adsorbátem, plyn má vysoký tlak a malou entropii
- Po expanzi se plyn uvolní (musím ohřát) a entropie vzroste



## Ne vratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

11/20  
k03

### ohřívání:

$$dQ > 0$$

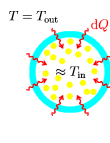
$$T > T_{\text{in}}$$

$$\Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{\text{in}}} > \frac{dQ}{T}$$

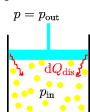
### ochlazování:

$$dQ < 0, T < T_{\text{in}} \Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{\text{in}}} > \frac{dQ}{T}$$

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



### disipace energie na teplo třením:



uvážujeme jen objemovou práci

$$dW = p_{\text{in}}(-dV) + dQ_{\text{dis}}$$

vždy  $dQ_{\text{dis}} > 0$  (ztráta)

$$dS \approx \frac{dQ_{\text{dis}}}{T} > 0$$

$$dU = dQ + dW < TdS - p dV \text{ (nevr.)}$$

$$dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr.)}$$

$$dU < 0 \text{ ([S, V], nevr.)}$$

$$dG < 0 \text{ ([T, p], nevr.)}$$

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

## Chemický potenciál

12/20  
k03

id. plyn/směs: složky se neovlivňují

$$G = H - TS$$

$$\Delta_{\text{sm}}S_{\text{m}} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \Delta_{\text{sm}}H_{\text{m}} = 0$$

$$\mu_i^{\text{id}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

Chemický potenciál  $\mu_i$  složky  $i$  (vzhledem ke standardnímu stavu) = vratná práce k přenesení 1 mol látky (ze standardního stavu) do daného stavu = „schopnost vykonat tuto práci“

**Příklad.** Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m<sup>3</sup> sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)?

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^* + RT \ln(0.035) = \mu_{\text{NaCl}}^* - 2.1 \text{ kJ/mol}$$

## Aktivita a chemický potenciál

13/20  
k03

Obecná definice:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

$\ominus$  = plimsoll

- pro látku  $i$  ve standardním stavu platí  $a_i = 1$

Přehled standardních stavů:

$$a_i^{\circ} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \gamma_i^{\circ} = \frac{x_i p_i^{\circ}}{p^{\text{st}}} \gamma_i^{\circ} \quad p_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{\text{g}} = x_i \gamma_i^{\text{g}} \quad x_i \rightarrow 1$$

$$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]} \quad x_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]} \quad c_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]} \quad m_i \rightarrow 0$$

V dané limitě  $\gamma_i^{\circ} = 1$

$\gamma^{\circ}$  se nazývá fugacitní koeficient a značí se obv.  $\phi$  (příp.  $\nu$ )

## Chemická rovnováha - látková bilance

14/20  
k03

Pro obecný zápis reakce:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$$

### Bilance v látkovém množství:

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

$\xi$  = rozsah reakce; rozměr  $[\xi] = \text{mol}$

(extent of reaction, extenze reakce, nepřesně reakční obrát)

Obdobně bilance v koncentracích (pokud  $V = \text{konst.}$ )...

Nechť 1 je klíčová složka = první vymizí ( $n_1 = 0$ ) při průběhu reakce zleva doprava ( $\Rightarrow \xi = \xi_{\text{max}}$ ).

**Stupeň přeměny** (konverze/disociace; degree of conversion/dissociation):

$$\alpha = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} = \frac{\nu_1 \xi}{n_{1,0}} = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$

## Rovnováha a G

15/20  
k03

Pro  $[T, p]$  hledáme minimum funkce

$$G(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

kde

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi, \dots, n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi$$

na intervalu  $\xi \in [\xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}}]$  (zjednodušení: ne v krajních bodech)

**Pozor:**  $\mu_i = \mu_i(n_1, \dots, n_k)$

Minimum nastane pro:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \equiv \Delta_r G_m = 0$$

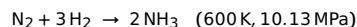
$\Delta_r G_m$  = reakční Gibbsova energie

| $\Delta_r G_m$ | směr reakce | název reakce           |
|----------------|-------------|------------------------|
| < 0            | →           | exergonická            |
| = 0            |             | rovnováha isoergonická |
| > 0            | ←           | endergonická           |

Obecně exergie (exergy, availability, available energy) = maximální práce, kterou může systém vykonat přechodem do rovnováhy

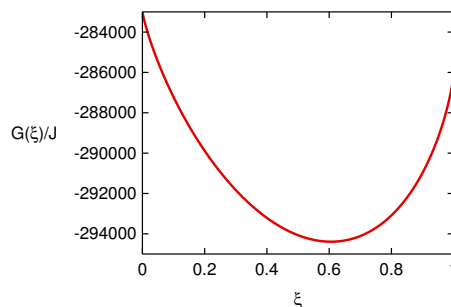
## Příklad G(ξ)

16/20  
k03



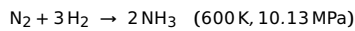
Počáteční složení:  $n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$

$$G(\xi) = n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2}$$



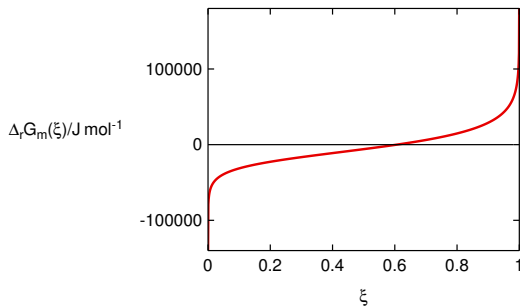
### Příklad $\Delta_r G_m(\xi)$

17/20  
k03



Počáteční složení:  $n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$

$$\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2 \mu_{\text{NH}_3} - 3 \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}$$



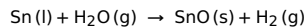
### Směr reakce

19/20  
k03

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

| $\Delta_r G_m$ | směr reakce     |
|----------------|-----------------|
| záporné        | →               |
| nula           | rovnovážný stav |
| kladné         | ←               |

**Příklad.** Rovnovážná konstanta reakce



je při  $T = 928 \text{ K}$  rovna 0.435. Určete, zda bude probíhat oxidace či redukce cínu, jestliže nad oběma samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  obsahující 65 mol. % vodní páry.

$$\text{redukce} \leftarrow \xi \cdot 0 = \frac{1 \text{ mol}}{5^{0.7}}$$

### Rovnovážná konstanta a podmínka rovnováhy

18/20  
k03

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \stackrel{\text{rovnováže}}{=} 0$$

**Definice** rovnovážné konstanty\*:  $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$

⇒ rovnovážná podmínka†:  $K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$  (produkty / reaktanty)

- větší  $K$ : více produktů (→)
- menší  $K$ : více reaktantů (výchozích látek) (←)

\*Podle starších zvyklostí (např. IUPAC gold book) je tato bezrozměrná  $K$  tzv. standardní (nebo termodynamická) rovnovážná konstanta; "rovnovážná konstanta" bez přívlásku pak obsahuje koncentrace, fugacity, molality aj. a má příslušný rozměr.

†Starší český termín „Gibbsova reakční izoterma“ je v cizině neznámý.

### Závislost $K$ na teplotě

20/20  
k03

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

⇒ (van 't Hoff)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

| $\Delta_r H_m^\ominus$ | pro vyšší $T$ se $K$ | rovnováha se posune |
|------------------------|----------------------|---------------------|
| záporné                | zmenší               | ←                   |
| kladné                 | zvětší               | →                   |

### Le Chatelierův(-Braunův) princip:

Soustava ve (stabilní termodynamické) rovnováze se snaží kompenzovat účinky vychýlení z rovnováhy.

(Stav se změní tak, že kdyby se změnil stejným způsobem bez předchozího vychýlení, způsobil by odchylku od rovnováhy opačného směru.)



credit: (Le Chatelier, Braun) wikipedia