

Uvažujme **vratné** 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 (**nevratný** proces práce \rightarrow teplo) vede ke změně nadplochy \uparrow

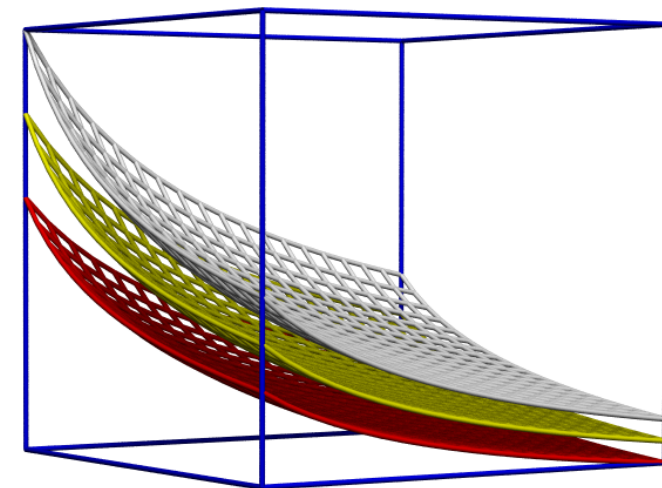
Plochy jsou plochami konstantní entropie

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 $1/f \propto T$



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

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

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

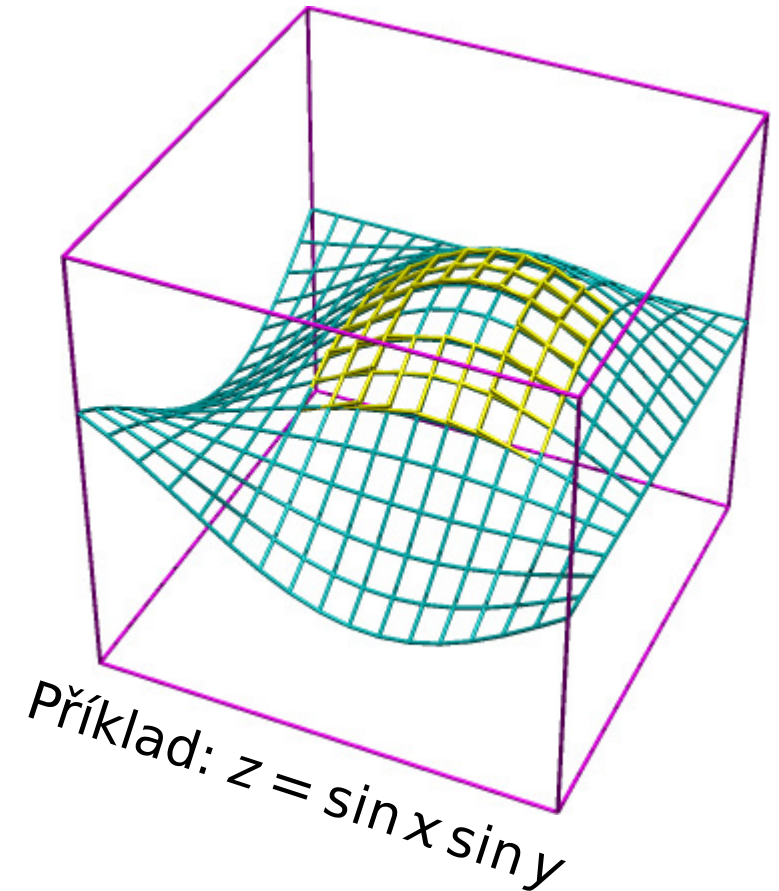
$$\oint dz = 0$$

Opačný postup:

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

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

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



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

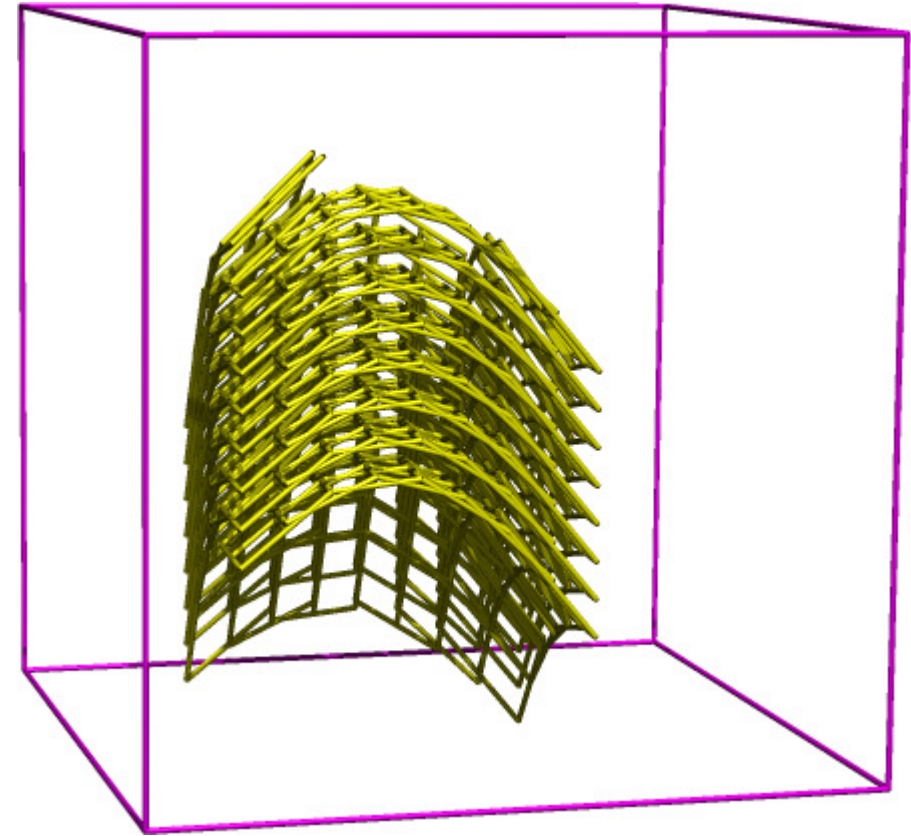
$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz$$

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

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

Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

↓Gibbsova rovnice ↓

$$dU = TdS - p dV$$

koná se jen
objemová
práce

Entalpie

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

Helmholtzova energie (Helmholtzova funkce, volná energie)

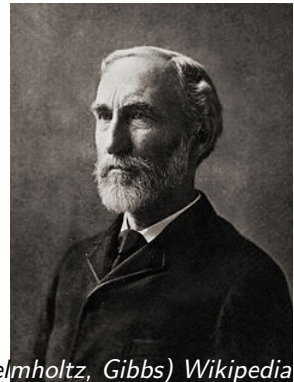
$$F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S \Rightarrow dF = -SdT - p dV$$

pozn: často se značí A

Gibbsova energie (Gibbsova funkce, volná energie/entalpie)

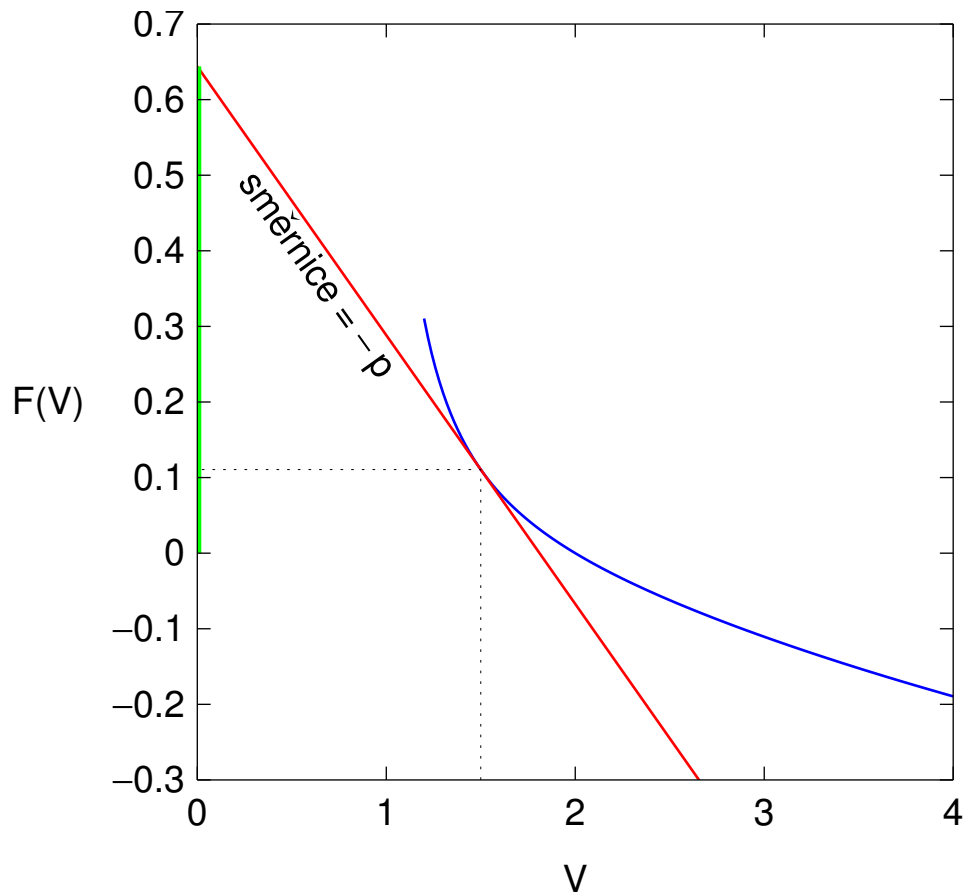
$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

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



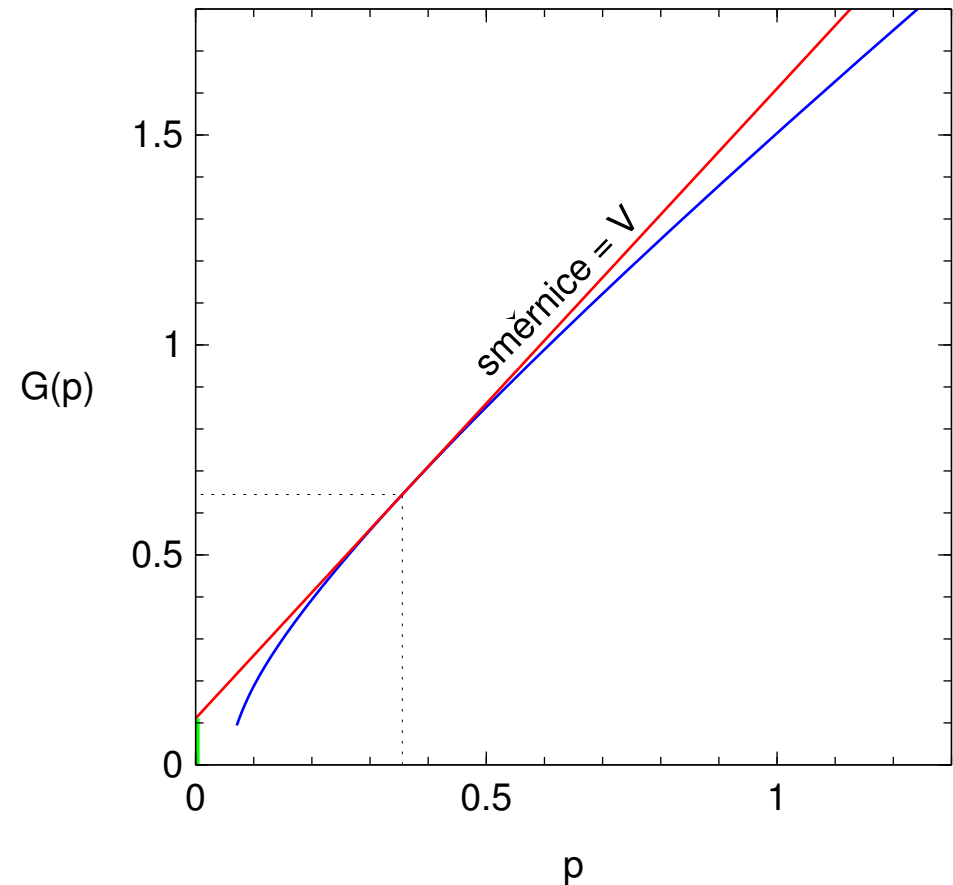
tam

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



zpět

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



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

vypočteno z van der
Waalsovy rovnice

Příklad – jeden fázový přechod.

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

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

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

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

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

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

Helmholtzova energie

$$dU = TdS + \delta W$$

$$dF = -SdT + \delta W \quad \Rightarrow \quad dF = \delta W \quad [T]$$

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

$$\delta W = -p dV + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

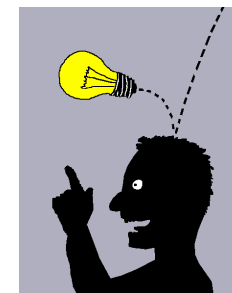
$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \delta W_{\text{jiná než objemová}} \\ &= \delta W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p] \end{aligned}$$

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”

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)



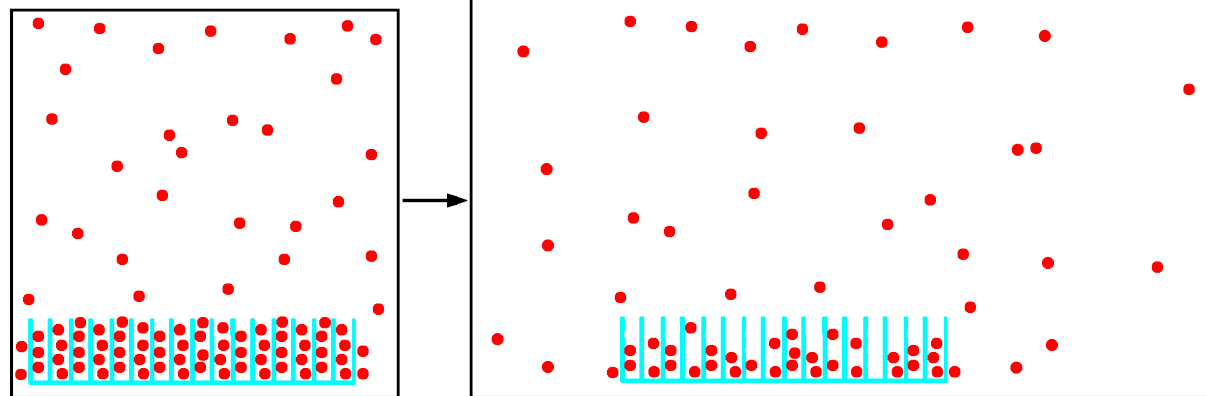
Příklad 1:

- 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

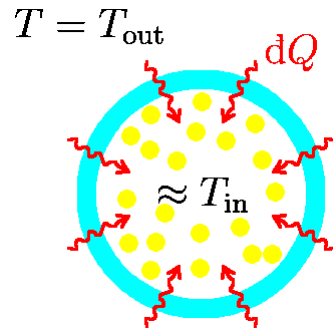


ohřívání:

$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

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

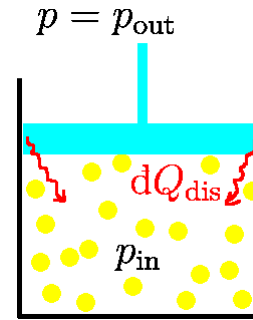


ochlazování:

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

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

disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen
objemovou práci

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

vždy $dQ_{dis} > 0$ (ztráta)

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

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

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

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

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

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

$$G = H - TS$$

→

id. plyn/směs: složky se neovlivňují

↓

$$\Delta_{sm}S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i, \Delta_{sm}H_m = 0$$

↓

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

Chemický potenciál μ_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 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)?

$$\mu_{H_2O} = 0.9781 \text{ (NaCl} \leftarrow 2 \text{ ionty)}, 3.1 \text{ MJ} = 0.85 \text{ kWh}$$

Obecná definice:

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

\ominus = plimsoll

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

Přehled standardních stavů:

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

$$a_i^\bullet = x_i \gamma_i^\bullet \quad x_i \rightarrow 1$$

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

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

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

V dané limitě $\gamma^\ominus = 1$

γ° se nazývá fugacitní koeficient a značí se obv. φ (příp. ν)

Pro obecný zápis reakce:

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

Bilance v látkovém množství:

na začátku

↙

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

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

(*extent of reaction*, extenze reakce, nepřesně reakční obrat)

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*):

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

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 $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$ (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**

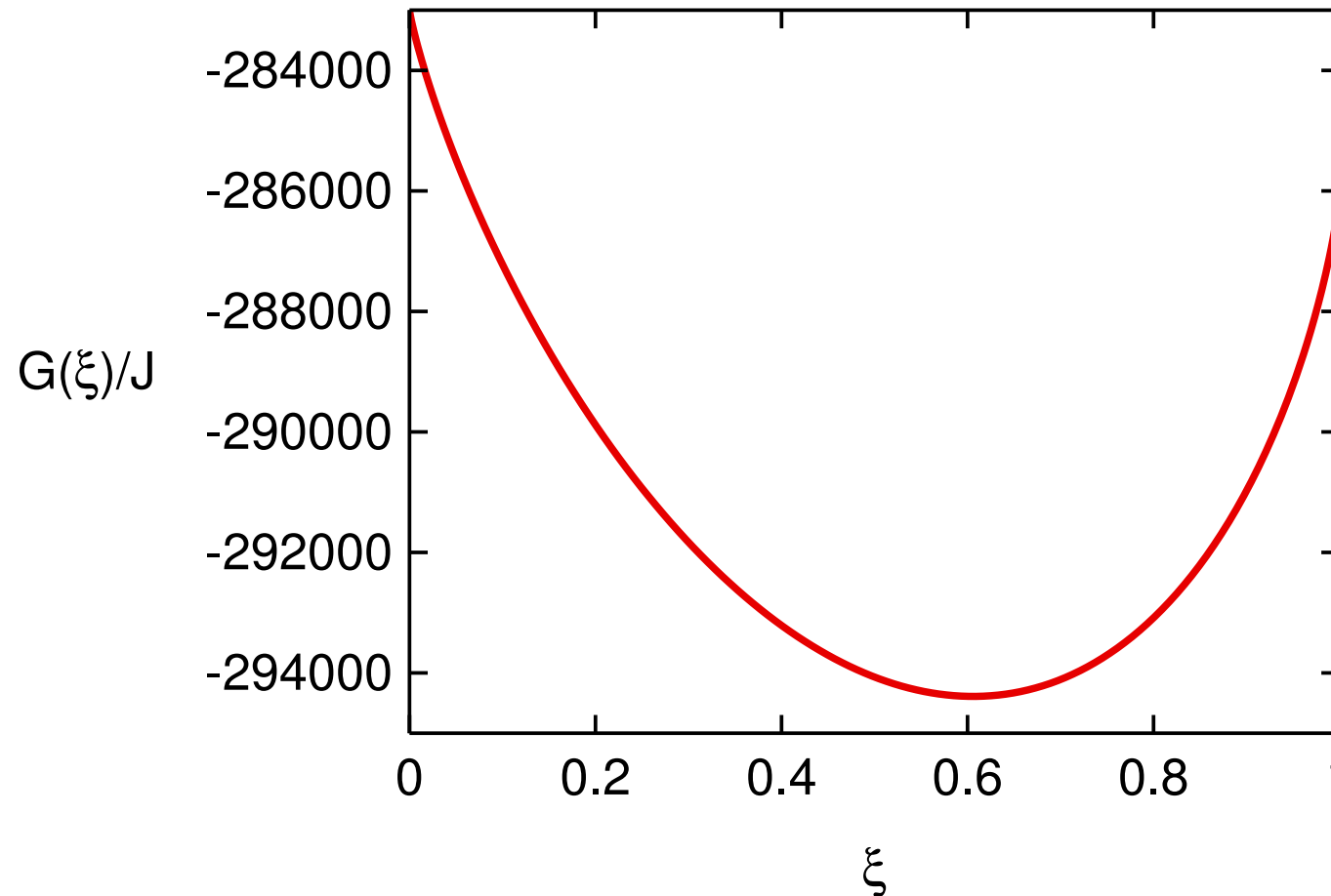
$\Delta_r G_m$	směr reakce	název reakce
< 0	\longrightarrow	exergonická
$= 0$	rovnováha	isoergonická
> 0	\longleftarrow	endergonická

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



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

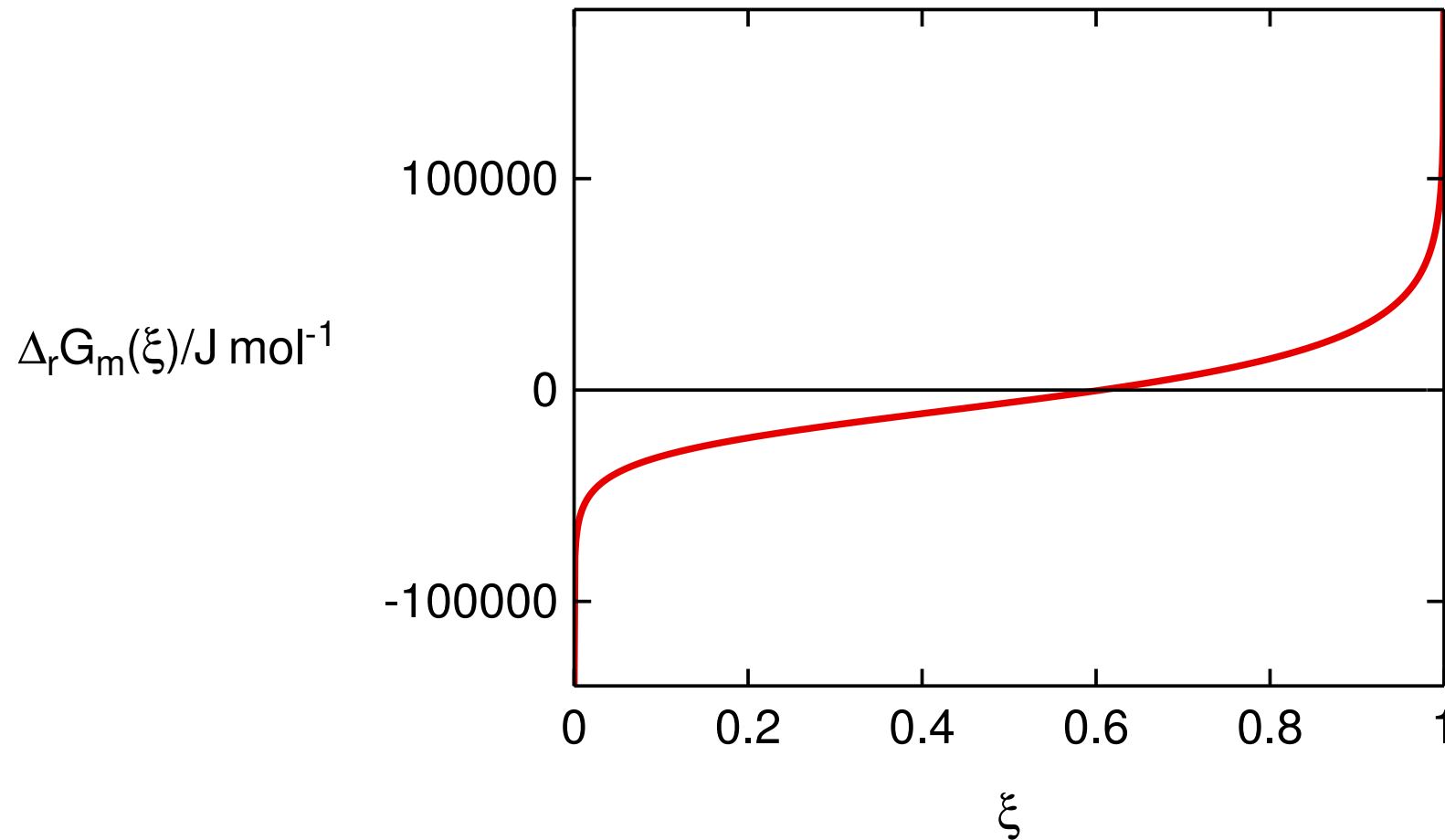
$$G(\xi) = n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2}$$





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

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



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

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \text{v rovnováze} \quad \underline{=} \quad 0$$

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

⇒ rovnovážná podmínka†: $K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \left(\frac{\text{produkty}}{\text{reaktanty}}\right)$

● větší K : více produktů (→)

● menší K : více reaktantů (výchozích látek) (←)

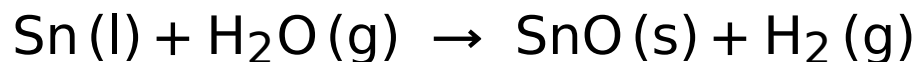
*Podle starších zvyklostí (např. IUPAC gold book) je tato bezrozměrná K tzv. standardní (nebo termodynamická) rovnovážná konstanta; "rovnovážná konstanta" bez přívlastku pak obsahuje koncentrace, fugacity, molality aj. a má příslušný rozměr.

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

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

$\Delta_r G_m$	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.

$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = 0.213 \Rightarrow \text{redukce}$$

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

⇒ (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: (La Chatelier, Braun) wikipedia