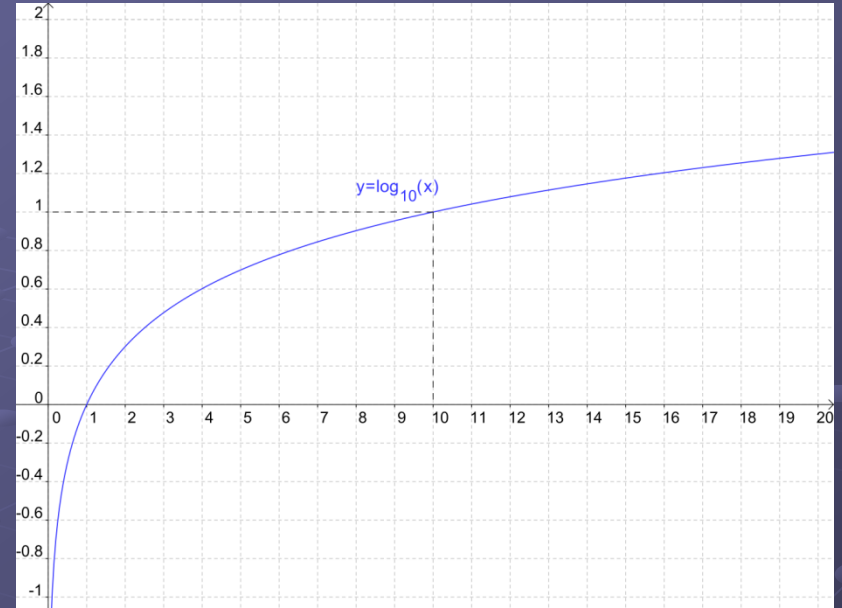
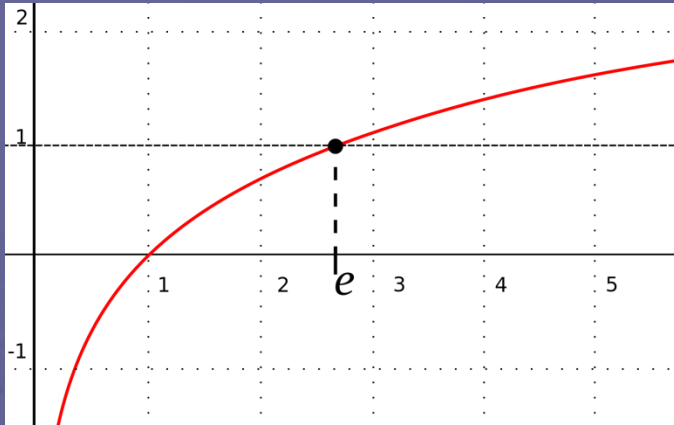


Termodynamika

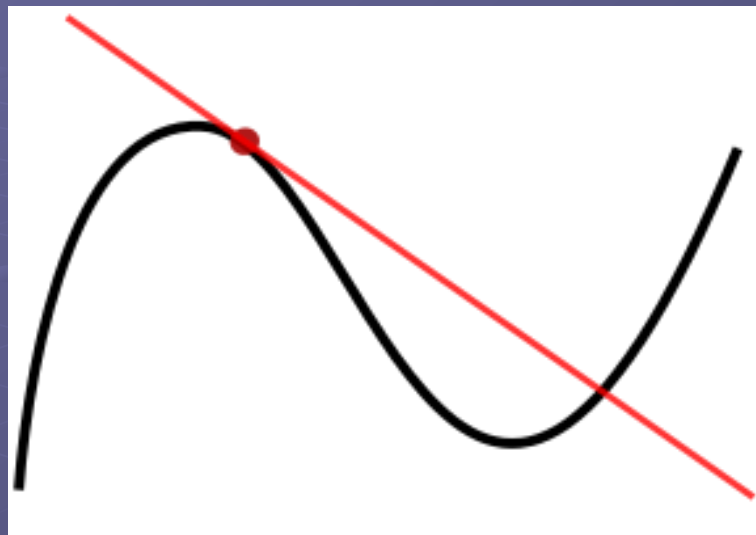
prof. PharmDr. Mgr. David Vetchý, Ph.D.

Logaritmus



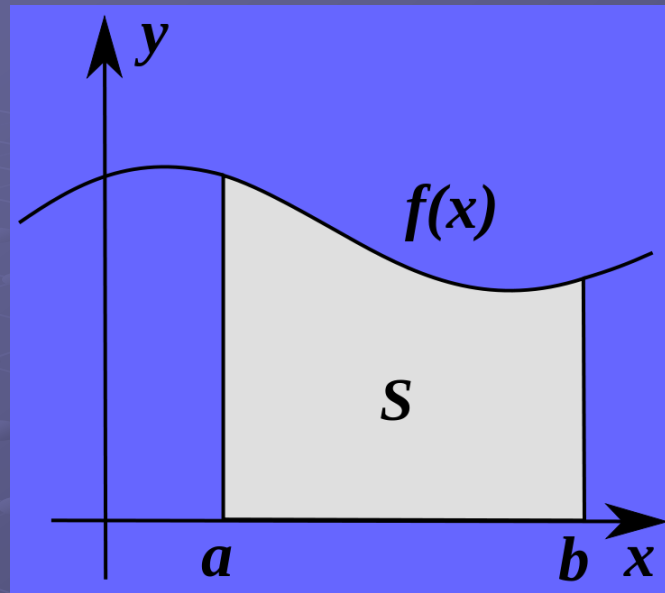
- Logaritmická funkce je matematická funkce, která je inverzní k exponenciální funkci.
- Platí: $\ln x = \log_e x = 2,303 \cdot \log_{10} x = 2,303 \cdot \log x$
- $\log a \cdot b = \log a + \log b$
- $\log a/b = \log a - \log b$
- $\log a^x = x \cdot \log a$

Derivace



- Graf funkce (černě) a její tečna (červeně). Sklon tečny odpovídá derivaci funkce ve vyznačeném bodě
- Derivace nějaké funkce je změna (růst či pokles) obrazu této funkce v poměru k (ideálně) nekonečně malé změně jejích argumentů. Opačným procesem k derivování je integrování.

Integrál



- Pojem integrálu je zobecněním pojmů jako plocha, objem, součet či suma.
- Mějme funkci f reálné proměnné x na intervalu $\langle a, b \rangle$. Pod pojmem (určitý) integrál $\int_a^b f(x)dx$ rozumíme obsah plochy ve dvojrozměrné rovině, který je omezen grafem funkce f , osou x a svislými přímkami $x = a$ a $x = b$.

Integrál a derivace - vzorce

- $\int 1 \cdot dx = x + c$ $x' = 1, c' = 0$

- $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$ $(x^n)' = n \cdot x^{n-1}$

- $\int \frac{1}{x} dx = \ln|x| + c$ $(\ln x)' = \frac{1}{x}$

- $\int e^x dx = e^x + c$ $(e^x)' = e^x$

- **Určitý integrál:** přiřadí funkci a dvěma číslům (tzv. mezím) číslo (hodnotu integrálu). Určitý integrál z funkce je roven obsahu plochy ohraničené touto funkcí nebo dráze uražené tělesem, jehož rychlost je popsána touto funkcí.

- př.:
$$\int_{P_1}^{P_2} nRT \frac{dP}{P} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = nRT \cdot (\ln P_2 - \ln P_1) =$$
$$nRT \cdot \left(\ln \frac{P_2}{P_1} \right) = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

Integrál a derivace - příklady

• př.:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\left(-\frac{1}{T_2} \right) - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c \quad (x^n)' = n \cdot x^{n-1}$$

$$\frac{2.A - c_s}{2.D.c_s} \int h.dh = \int dt$$

$$\frac{2.A - c_s}{4.D.c_s} .h^2 = t$$

$$h = \left(\frac{4.D.c_s.t}{2.A - c_s} \right)^{1/2}$$

$$v = -\frac{d(A)}{dt} = k_1 \cdot [A]$$

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{dA}{A} = -k_1 \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln A_t - \ln A_0 = -k_1 \cdot t \quad \ln \frac{A_t}{A_0} = -k_1 \cdot t \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$A_t = A_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

- **Termodynamika** se zabývá kvantitativními **vztahy vzájemné přeměny** různých forem **energie**, včetně **mechanické, chemické, elektrické a zářivé** energie
- Tyto vztahy jsou **široce aplikovatelné** - od stanovení výsledku jednoduchých chemických procesů až po popsání velmi složitých chování biologických buněk
- **Termodynamika** je **založena na třech “zákonech”** nebo skutečnostech, které nikdy nebyly přímo prokázané, částečně i kvůli ideálním podmínkám, z kterých byly odvozeny.
- Různé závěry, obvykle vyjádřené ve formě matematických rovnic, je však možné vyvodit z těchto tří principů, přičemž **výsledky konzistentně souhlasí s pozorováním.**

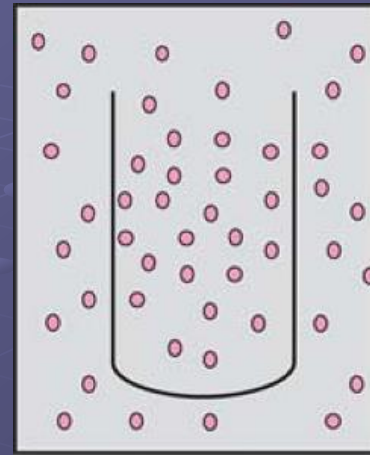
- tři typy systémů, které se často používají k popisu termodynamických vlastností:

a) *otevřený systém*, ve kterém probíhá výměna energie a látek s okolím

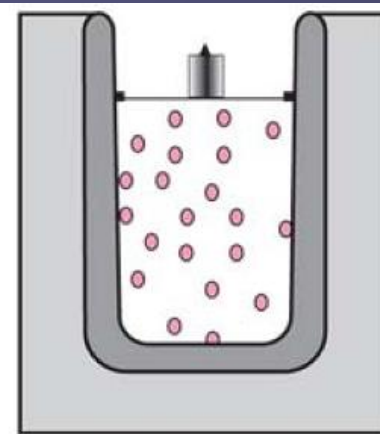
b) *uzavřený systém*, ve kterém neprobíhá výměna látek s okolím, tzn. množství látek v systému je konstantní, energie může být převedena prací

c) *uzavřený systém*, ve kterém neprobíhá výměna látek s okolím, tzn. množství látek v systému je konstantní, energie může být převedena teplem

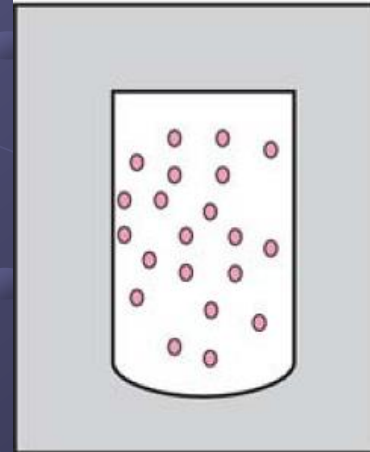
d) *izolovaný systém*, ve kterém neprobíhá výměna látek ani energie s okolím



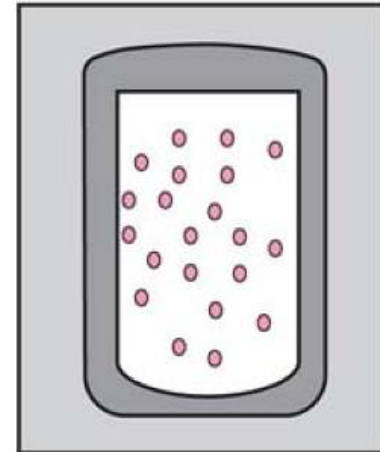
(a)



(b)



(c)



(d)

První věta termodynamiky

- prohlášení o **zachování energie**:
- I když energie může být transformována z jednoho druhu do jiného, nemůže být vytvořena nebo zničena, celkové množství energie (všech druhů) izolované soustavy zůstává zachováno
- **vnitřní energie**: $\Delta E = E_2 - E_1 = Q + W$
 - kde E_2 je vnitřní energie soustavy ve svém konečném stavu a E_1 je vnitřní energie soustavy v původním stavu, Q je teplo, a W je práce - změna vnitřní energie ΔE souvisí s Q a W převedenými mezi soustavou a jejím okolím

První věta termodynamiky

- **Vnitřní energie** se vztahuje k mikroskopickým pohybům atomů, iontů nebo molekul, z kterých se systém skládá.
- Znalost její absolutní hodnoty by nám řekla informace o mikroskopickém pohybu složeném z vibrační, rotační a translační složky.
- Kromě toho absolutní hodnota by také poskytla informace o kinetické a potenciální energii elektronů a jader, což je však v praxi velmi obtížné dosáhnout.
- **Termodynamika** se zajímá spíše o **změnu vnitřní energie** než o její absolutní hodnotu.

První věta termodynamiky

- můžeme zhodnotit změnu vnitřní energie měřením Q a W v průběhu změny stavu.
- je užitečné **vztahovat změnu vnitřní energie k měřitelným vlastnostem** soustavy: P , V , a T .
- pro nekonečně malou změnu energie: $dE = dq + dw$,
 - kde dq je absorbované teplo a dw je práce vykonaná při nepatrné změně soustavy v závislosti na "cestě".
- Nekonečně malá změna jakékoli stavové funkce jako dE , také nazývána přesný rozdíl, může být obecně napsána např. jako funkce T a V jako v následující rovnici pro uzavřený systém (předpokládá se pouze objemová práce):

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

První věta termodynamiky

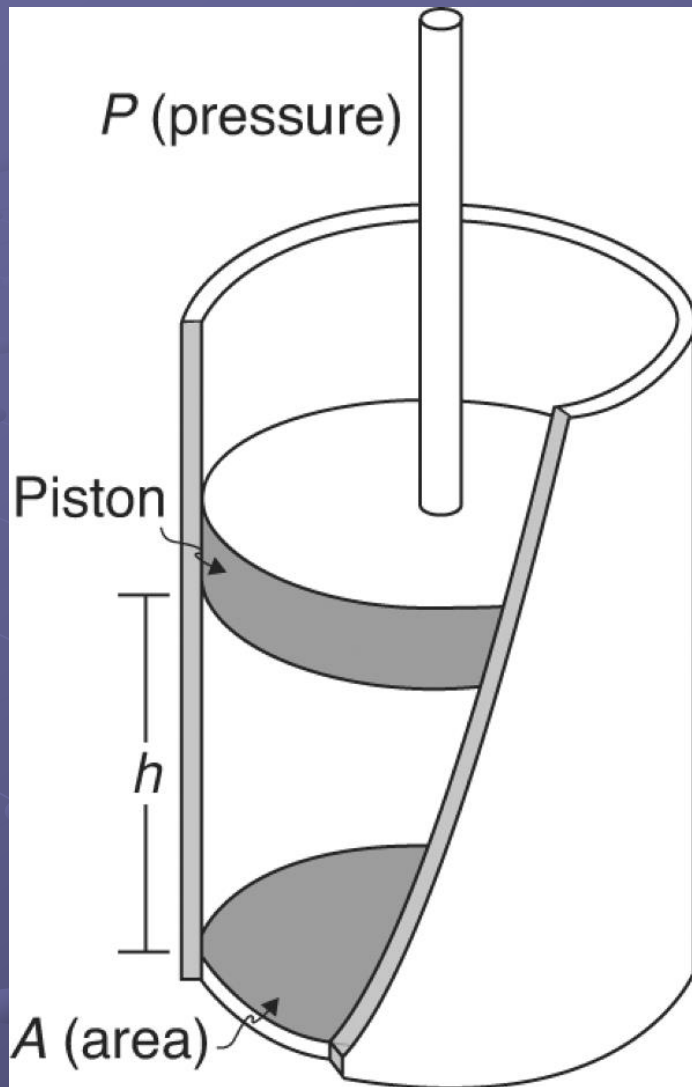
- Parciální derivace energie ukazují míru změny energie se změnou T při konstantním objemu, nebo se změnou V při konstantní teplotě.
- kombinací rovnic dostaneme:

$$dq + dw = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

Izotermické a adiabatické děje

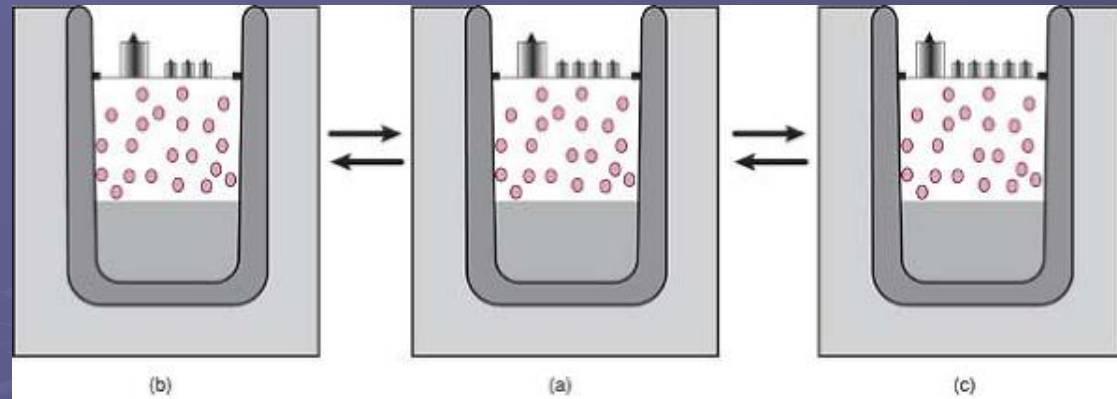
- je-li **teplota udržována konstantní** v průběhu děje, říká se, že reakce byla provedena *izotermicky*.
- jestliže během děje **nedochází k tepelné výměně**, říká se, že reakce byla provedena *adiabaticky*.
- Z termodynamického hlediska lze říci, že adiabatický děj je takový, ve kterém $dq = 0$, a první zákon za adiabatických podmínek se zkracuje na: $dE = dw$
- → když je práce provedena soustavou, vnitřní energie klesá, a protože se teplo za adiabatických podmínek nemůže absorbovat, musí klesnout teplota – provedená práce je zde termodynamickou veličinou závislou pouze na počátečním a konečném stavu systému

Expanzní práce proti konstantnímu tlaku



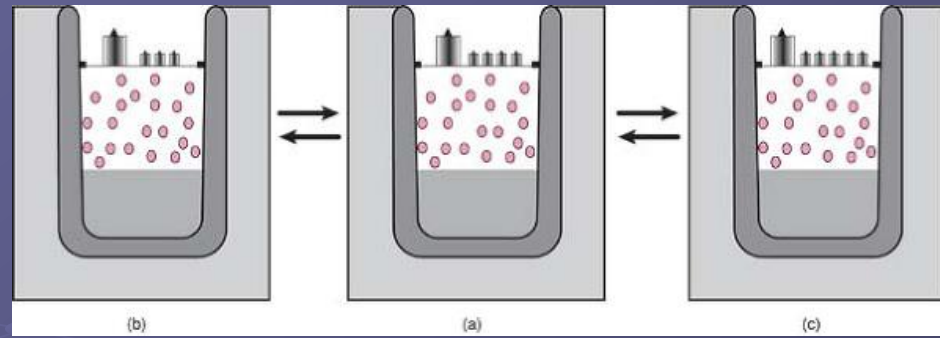
- Pokud působí **konstantní vnější tlak** P_{ex} na píst, **celková síla je** $P_{ex} \times A$ (protože $P = \text{síla/plocha}$). Páry ve válci expandují při zvýšení teploty a píst se pohybuje o vzdálenost h .
- Práce vykonaná proti protilehlému tlaku v jednom stupni je: **$W = -P_{ex} \times A \times h$**
- za konstantního tlaku:
- **$W = -P_{ex} \Delta V = -P_{ex} (V_2 - V_1)$**

Reverzibilní děje:



- voda je při teplotě varu ve válci s pístem, u kterého se předpokládá nulová váha a pohyb bez tření (a). Válec je ponořen do lázně s konstantní teplotou, která je stejná jako teplota vody ve válci:
- tlak vodní páry při teplotě varu = atmosférický tlak (reprezentován sadou závaží s hmotností rovnající se atmosférickém tlaku 1 atm; proto je teplota 100 °C)
- V případě, že se **vnější tlak mírně sníží** odstraněním jednoho z nekonečně malých závaží (b) – **objem systému se zvyšuje + tlak par se nepatrně sníží, následně dochází k odpaření vody** (aby se dosáhla původní hodnota tlaku par) + **teplo je extrahováno z lázně** (aby se udržela konstantní teplota a došlo k odpaření vody)

Reverzibilní děje:



- jestliže se **vnější tlak mírně zvýší** přidáním jednoho z nekonečně malých závaží (c) - **systém je stlačen + tlak par se nepatrně zvýší**, následně **část vody kondenzuje** (aby se obnovil rovnovážný tlak par) + **uvolněné teplo je absorbováno lázní**
- kdyby byl **proces prováděn nekonečně pomalu** – **nebyla by vynaložena žádná práce** na dodání kinetické energie pístu + na překonání třecí síly (veškerá práce je použita na expanzi nebo kompresi par) - proces je stále ve stavu virtuální termodynamické rovnováhy, rušené prostřednictvím nekonečně malé změny tlaku – můžeme považovat děj za **reverzibilní**.
- jestliže je tlak zvýšen nebo snížen rychle (**teplota lázně nemůže okamžitě reagovat na změny v systému**), systém není ve stejném termodynamickém stavu v každém okamžiku - **proces je nevratný - ireverzibilní**

Maximální práce

- Práce vykonaná systémem během izotermické expanze je maximální, když je provedena reverzibilně:
 - žádná práce se neprovádí v případě, kdy ideální plyn volně expanduje do vakua ($P = 0$), protože všechny provedené práce závisí na vnějším tlaku
 - jak se vnější tlak zvětšuje, více práce se provádí v systému. Práce je tedy maximální, když je vnější tlak nepatrně menší, než je tlak plynu, tedy, když proces je reverzibilní
- $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$: znaménko mínus: práce je provedena systémem, proto energie klesá, $P = P_{\text{ex}}$, izotermický proces, $P = nRT/V$, \rightarrow
 $W_{\text{max}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- z Boyleova zákona: $V_2/V_1 = P_1/P_2$ za konstantní teploty:
- $W_{\text{max}} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

Změny stavu při konstantním objemu

- $dV = 0 \rightarrow$ první zákon: $dE = dq_V \rightarrow dq_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$
 - kde index V ukazuje, že objem je konstantní,
 - = teplo převedené v průběhu procesu při konstantním objemu se změnou teploty
- molární tepelná kapacita při konstantním objemu:

$$\overline{C}_V = \frac{dq_V}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

Změny stavu při konstantním tlaku

- $\Delta E = E_2 - E_1 = Q + W$ a $W = -P \cdot \Delta V = -P \cdot (V_2 - V_1)$
→ $\Delta E = Q_p - P \cdot (V_2 - V_1)$

,kde Q_p je teplo absorbované při konstantním tlaku

- $Q_p = E_2 - E_1 + P \cdot (V_2 - V_1) = (E_2 + P \cdot V_2) - (E_1 + P \cdot V_1)$
 $= H_2 - H_1 = \Delta H$, kde $E + PV$ se nazývá **entalpie** (H)

ΔH je rovná teplu absorbovanému systémem **při konstantním tlaku**

- $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$ → pro nepatrnou změnu: $dq_p = dH$

- **teplo absorbované během reakce při atmosférickém tlaku je nezávislé na počtu kroků a mechanismu reakce – závisí pouze na podmínkách na začátku a na konci reakce – využívá se v termochemii (kde jsou vyloučeny všechny práce jiné než proti atmosférickému tlaku)**

Změny stavu při konstantním tlaku

- Když je však uvažována i např. elektrická práce, práce na povrchu nebo odstředivá síla: $\Delta H = Q_P - W_{\text{nonatm}}$
- funkce H je složena ze stavových vlastností, a proto je i entalpie stavovou funkcí, která může být definována jako úplný diferenciál. Pokud jsou T a P vybrány jako proměnné:

- $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad dP = 0 \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$

- molární tepelná kapacita při konstantním tlaku: $\overline{C}_P = \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

- pro změnu entalpie mezi produkty a reaktanty:

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}}$$

$$\Delta \overline{C}_P = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \text{Kirchhoffova rovnice,}$$

$$\text{kde } \Delta(C_P) = (C_P)_{\text{products}} - (C_P)_{\text{reactants}}$$

Termochemie

- Mnoho chemických a fyzikálních dějů, které nás zajímají, probíhají za atmosférického (v podstatě **konstantního**) tlaku.
- teplo vyměňované během procesu se tedy rovná změně entalpie: $Q_p = \Delta H$ → závislost pouze na teplotě
 - → - Q_p , - ΔH → teplo se uvolňuje (**exotermní**)
 - → + Q_p , + ΔH → teplo je absorbováno (**endotermní**)
- reakce se provádí **v uzavřené soustavě**: vyměňované teplo se rovná změně vnitřní energie: $Q_v = \Delta E$
- **Termochemie** se zabývá **změnami tepla** doprovodných **izotermických chemických reakcí při konstantním tlaku nebo objemu**, z nichž lze získat hodnoty ΔH nebo ΔE .
- **v reakcích v roztoku**, $P\Delta V$ je nevýznamné, takže $\Delta H = \Delta E$ (neplatí pro reakce zahrnující plyny)

Slučovací teplo

- pro jakoukoli reakci reprezentovanou chemickou rovnicí:



- $\Delta H = \sum \bar{H}_{products} - \sum \bar{H}_{reactants}$

- $\Delta H = c\bar{H}_C + d\bar{H}_D - a\bar{H}_A - b\bar{H}_B$

- kde \bar{H} = entalpie na mol (**molární entalpie**), a a , b , c , d jsou stechiometrické koeficienty

- → **nulová entalpie pro všechny prvky** v jejich nejvíce stabilním fyzikálním stavu při tlaku 1 atm a 25 °C

- → $\bar{H}^o(\text{compound}) = \Delta\bar{H}_f^o$ = Standardní slučovací entalpie

- ΔH závisí pouze na počátečním a konečném stavu systému - reakční teplo dané reakce se rovná součtu reakčních tepel postupně prováděných reakcí, jež vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné konečné produkty, jaké vystupují při reakci prováděné v jednom stupni.

- princip je znám jako **Hessův zákon konstantního součtu tepla** (lze vypočítat reakční tepla, která nelze přímo změřit):

Příklad:

Je dáno:



Najdi ΔH_f reakce:



Řešení:

Po vynásobení a obrácení rovnic (a jejich změny entalpie):



Po přidání těchto rovnic a vykrácení stejných výrazů na obou stranách dostaneme: $2\text{B} (\text{s}) + (3/2) \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 (\text{s})$ ($\Delta H = -1273 \text{ kJ/mol}$)

Reakční tepla z vazebných energií

- V chemické reakci, během vzniku produktu, dochází k rozštěpení vazeb a k vytvoření vazeb nových → čistou energii spojenou s reakcí, **reakční teplo**, lze **odhadnout z vazebných energií, které zanikají a vznikají během reakce**
- **Neměnnost neutralizačního tepla** získaného experimentálně **když jsou smíchány zředěné vodné roztoky silných kyselin a zásad** ukazuje, že reakce zahrnuje pouze:
 - $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = H_2O_{(l)}, \Delta H_{250C} = -13.6 \text{ kcal}$
 - protože HCl, NaOH, a NaCl jsou ve vodě zcela ionizované
- Při **neutralizaci slabého elektrolytu** pomocí silné kyseliny nebo báze - reakce **zahrnuje kromě neutralizace také ionizaci** – část tepla se absorbuje v rámci ionizace slabého elektrolytu – množství uvolněného tepla je menší
- → znalost ΔH neutralizační umožňuje rozlišovat mezi silnými a slabými elektrolyty

Druhá věta termodynamiky

- První zákon termodynamiky jednoduše uvádí, že energie musí být zachována, když je převedena z jedné formy na jinou
- → neříká nic o pravděpodobnosti, že k procesu dojde.
- → Druhý zákon se vztahuje k pravděpodobnosti výskytu procesu na základě pozorované tendence systému přiblížit se stavu energetické rovnováhy.

Účinnost tepelného stroje

- teplo nemůže být nikdy zcela převedeno na práci
- **podíl** tepla, Q , ve zdroji převedeného na práci, W , **je** známý jako **účinnost stroje** $= W/Q$
- **parní stroj** pracuje reverzibilně mezi **horní teplotou** T_{hot} a **spodní teplotou** T_{cold} – **pohlcuje teplo** Q_{hot} z horkého zdroje, a pomocí pracovní látky, páry, **převede množství** W do práce a **vrátí teplo** Q_{cold} do chladného zásobníku (Carnot 1824):
 - $$W/Q_{\text{hot}} = (Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}})/Q_{\text{hot}}$$
- Kelvin použil Carnotův cyklus k založení Kelvinovy teplotní stupnice: $Q_{\text{hot}}/Q_{\text{cold}} = T_{\text{hot}}/T_{\text{cold}} \rightarrow$ **účinnost** $= (T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}})/T_{\text{hot}}$
- \rightarrow teplo je izotermicky nedostupné pro konverzi na práci

Entropie

- Carnot poznal, že když Q_{rev} vlastnost na cestě závislá, je vydělena T , generuje se nová vlastnost na cestě nezávislá, nazvaná *entropie*: $\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$
- pro nepatrnou změnu: $dS = dq/T$
- Celková změna entropie ΔS_{cycle} v reverzibilním cyklickém ději je nulová: $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{\text{hot}} + \Delta S_{\text{cold}} = 0$
- pro každý systém a jeho okolí nebo *vesmír*:
 - $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0$
 - → existují dva případy, kdy $\Delta S = 0$:
 - (a) systém v reverzibilním cyklickém procesu
 - (b) systém a jeho okolí podstupující jakýkoliv vratný proces

Entropie

- V *nevratném ději*, změna entropie celého systému nebo vesmíru (systém a jeho okolí) je vždy pozitivní, protože v nevratném ději ΔS_{surr} je vždy menší než ΔS_{syst} : $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$
- v termodynamice se často počítá změna entropie zahrnutá jako teplotní změny - teplo absorbované při konstantním tlaku: $dq_P = C_P dT$, a pro reverzibilní děj:
- $C_P dT / T = dq_{\text{rev}} / T = dS \rightarrow$ integrací mezi T_1 a T_2 :
- $\Delta S = C_P \ln(T_2 / T_1) = 2.303 \cdot C_P \log(T_2 / T_1)$

Entropie a neuspořádanost

- mikroskopická nebo molekulární interpretace entropie je obvykle uvedena jako míra neuspořádanosti v důsledku molekulárního pohybu – **jak se zvyšuje neuspořádanost, zvyšuje se také entropie**
- Nemožnost konverze veškeré tepelné energie na práci vychází z “neuspořádanosti” molekul nacházejících se v systému
- rovnice pro entropii systému v daném termodynamickém stavu je:

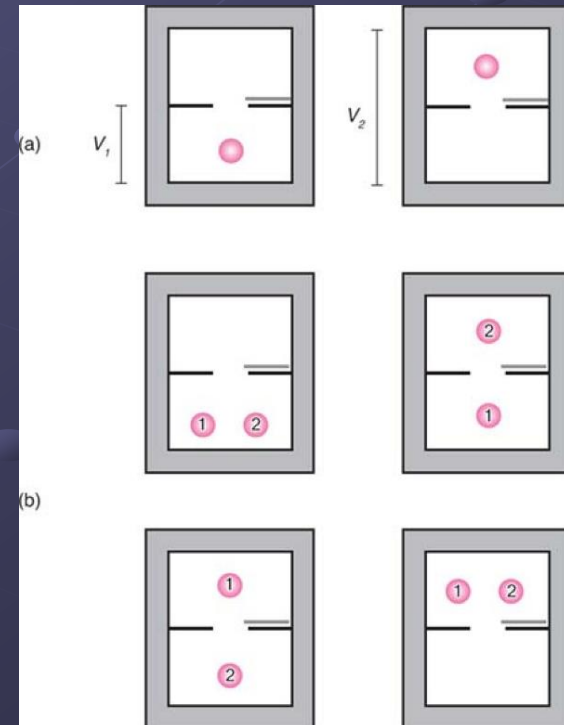
- **$S = k \cdot \ln O$**

- kde k je Boltzmannova konstanta

- O je počet mikroskopických stavů nebo konfigurací, které může systém přijmout:

- **Pravděpodobnost**, že se částice bude(ou) nacházet ve V_1 vyjádřená počtem konfigurací po nevratném ději ze stavu 1 do stavu 2 se obecně vztahuje k objemům:

$$P = \left(\frac{O_1}{O_2} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^N$$

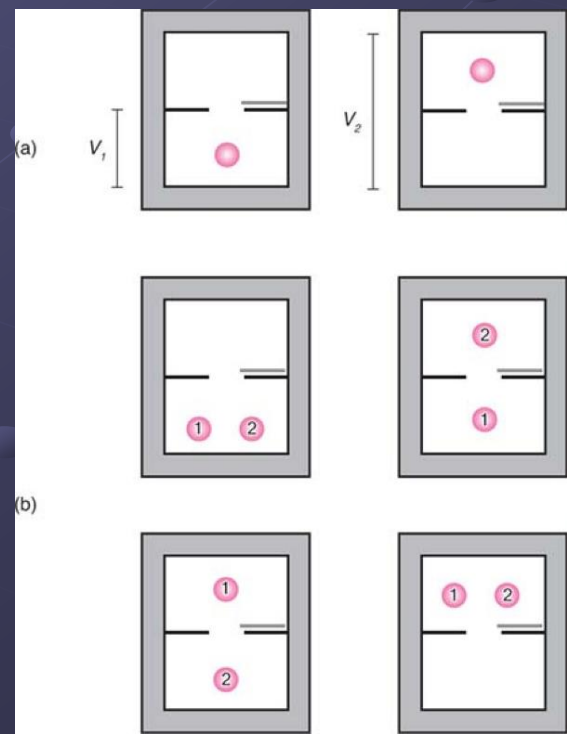


Entropie a neuspořádanost

- změna entropie pro 1 mol plynu:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln(O_2 / O_1) = k \cdot N_A \ln(V_2 / V_1)$$

- → izotermická expanze ideálního plynu zvyšuje entropii z důvodu zvýšeného množství konfigurací ve větším objemu ve srovnání s menším z nich
- → větší počet konfigurací - systém je považován za více neuspořádaný
- → zvýšení entropie s rostoucím počtem konfigurací



Třetí věta termodynamiky

- = entropie čisté krystalické látky je nulová při absolutní nule, protože uspořádání krystalu musí vykazovat největší uspořádanost při této teplotě
- → čistý dokonalý krystal má pouze jednu možnou konfiguraci, a její entropie je nulová: $S = k \ln(1) = 0$
- → **teplota absolutní nuly (0 K) není možná**
- Třetí zákon umožňuje vypočítat absolutní entropie čistých látek: $S_T = \sum \frac{dq_{rev,i}}{T_i} + S_0$
 - kde S_0 je molární entropie při absolutní nule a S_T je absolutní molární entropie při dané teplotě

Funkce a aplikace volné energie

- *izolovaný systém* složený z uzavřené nádoby (tj. systém), v rovnováze s teplotou lázně (tj. okolí): $\Delta S_{\text{isolated system}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$

- \rightarrow přenos tepla nastává reverzibilně (při konstantní teplotě):
 $\Delta S_{\text{surr}} = -\Delta S_{\text{syst}} = -Q_{\text{rev}}/T$

- \rightarrow $\Delta S - Q/T \geq 0$ (kde $\Delta S = \Delta S_{\text{syst}}$, $Q = Q_{\text{rev}}$)

- (T = konst.): $Q - T \cdot \Delta S \leq 0$

- (T = konst., V = konst.): $\Delta E - T \cdot \Delta S \leq 0$

- (T = konst., P = konst.): $\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0$

Funkce a aplikace volné energie

- ($T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$): $\Delta E - T \cdot \Delta S \leq 0$
- ($T = \text{konst.}$, $P = \text{konst.}$): $\Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0$
- \rightarrow rovnice jsou kombinace prvního a druhého zákona termodynamiky a vyjadřují rovnováhu (=) a podmínky samovolnosti (spontánnosti) (<) v závislosti pouze na vlastnostech systému:
 - \rightarrow *Helmholtzova volná energie* $A = E - TS$
 - \rightarrow *Gibbsova volná energie* $G = H - TS$
- obě volné energie jsou stavové fce (jsou složeny jen ze stav. fcí)
- rovnováha a podmínky spontánnosti se redukují pouze na:
 - ($T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$): $\Delta A = 0$
 - ($T = \text{konst.}$, $P = \text{konst.}$): $\Delta G = 0$

Maximální práce

- ($T = \text{konst.}$, reverzibilní děj – max. práce): $Q - T \cdot \Delta S = 0$
- $\rightarrow \Delta E - W - T \cdot \Delta S = 0$, kde W představuje všechny možné formy práce (nejen PV práci)
- systém dělá maximum práce $\rightarrow \Delta A - W_{\text{max}} = 0 \rightarrow \Delta A = W_{\text{max}}$
- \rightarrow *maximální práce vykonaná při izotermické reakci je rovna změně Helmholtzovy energie*
- platí: $dG = dH - TdS$, $dH = dE + pdV \rightarrow dG = dE + pdV - TdS$
- platí: $\Delta E - W_a + pdV - T \cdot \Delta S = 0 \rightarrow dG - W_a = 0 \rightarrow \Delta G = W_a$
- \rightarrow *změna Gibbsovy volné energie při konstantní teplotě a tlaku je rovna maximální čisté práci* ($W_a =$ všechny druhy prací bez tlakově-objemové (mechanické) práci) kterou lze získat z tohoto procesu.
- \rightarrow když je PV práce zanedbatelná (např. v elektrochemických člancích nebo při měření povrchového napětí), je změna volné energie přibližně rovna maximální práci

Kritéria pro spontánnost a rovnováhu

Funkce	Omezení	Znaménko funkce		
		Spontánnost	Nespontánnost	Rovnováha
$\Delta S_{\text{universe}}$	$\Delta E = 0, \Delta V = 0$	+ or >0	- or <0	0
ΔG	$\Delta T = 0, \Delta P = 0$	- or <0	+ or >0	0
ΔA	$\Delta T = 0, \Delta V = 0$	- or <0	+ or >0	0

Kritéria pro spontánnost a rovnováhu

- chemické reakce se obvykle provádí při konstantní teplotě a konstantním tlaku → rovnice zahrnující ΔG jsou zvláště zajímavé pro chemika a farmaceuta:

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

- → Pokud je $T \Delta S$ malá hodnota ve srovnání s ΔH , bude ΔH záporná, když je záporná ΔG (tj., když je proces spontánní). Pokud je $T \Delta S$ velká hodnota, ΔG může být záporné a proces spontánní, i když je ΔH kladná.

Gibbsova funkce při konstantním tlaku nebo teplotě

- $G = E + PV - TS$ (H = E + pV, G = H - TS)
- $\rightarrow dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$
- platí: $dq_{\text{rev}} = TdS$ a pouze expanzní práce PdV :
- $\rightarrow dE = dq_{\text{rev}} - PdV = TdS - PdV$
- $\rightarrow dG = VdP - SdT$
- při konstantní teplotě: $dG = VdP \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$
- při konstantním tlaku: $dG = -SdT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$
- izotermická změna volné energie mezi stavy 1 a 2 při konstantní teplotě: $\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$

Gibbsova funkce při konstantním tlaku nebo teplotě

- $\Delta G = (G_2 - G_1) = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$
- $\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2.303nRT \log \frac{P_2}{P_1}$
- kde ΔG je změna volné energie *ideálního plynu* podstupujícího *izotermickou* vratnou nebo nevratnou změnu

Chemický potenciál a fugacita

- pro izotermický proces omezen na PV práci: $dG = VdP$
- $\rightarrow V$ je vždy kladná hodnota \rightarrow Gibbsova energie se mění úměrně změnám v $P \rightarrow$ změna Gibbsovy volné energie pro čistou látku dostaneme integrací mezi $P^\circ(1 \text{ atm})$ and P : $\int_{G^\circ}^G dG = \int_{P^\circ}^P VdP$

- $\rightarrow G - G^\circ = \int_{P^\circ}^P VdP \rightarrow$ pro čisté pevné látky nebo kapaliny je objem málo závislý na tlaku \rightarrow blíží se konstantě \rightarrow
$$G = G^\circ + V(P - P^\circ)$$

- plyny mají velmi silnou závislost na tlaku:

$$G = G^\circ + \int_{P^\circ}^P \frac{nRT}{P} dP = G^\circ + nRT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \text{ (pro ideální plyn)}$$

Chemický potenciál a fugacita

- molární Gibbsova energie = chemický potenciál: $\mu = \left(\frac{G}{n}\right)$
- $\rightarrow \mu = \mu^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P}{1 \text{ atm}}\right)$
- kde integrační konstanta μ° závisí pouze na teplotě a na povaze plynu a představuje chemický potenciál 1 mol látky v referenčním stavu, kde P° je rovno 1 atm
- Když se skutečný plyn nechová ideálně, funkce známá jako *fugacita* (f) může být zavedena jako náhrada tlaku, stejně jako aktivita je zavedená jako náhrada koncentrace v neideálních roztocích: $\mu = \mu^{\circ} + RT \ln f$

Otevřené systémy

- **Počet složek** systému je nejmenší počet nezávisle proměnných chemických látek, který musí být uveden při kvantitativním popisu fází
- **V otevřeném systému**, ve kterém se musí počítat také s výměnnou hmoty mezi fázemi, jakékoli extenzivní vlastnosti (aditivní – jednotlivé části dají celek, jehož velikost možno spočítat pouhým sečtením) **jako objem nebo volná energie se stávají funkcí teploty, tlaku, a počtu molů různých složek.**

Chemický potenciál a otevřené systémy

- nekonečně malá reverzibilní změna Gibbsovy energie ($dG = VdP - SdT$) pro otevřený systém obsahující dvě složky (binární systém):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} dn_2 \rightarrow$$

- $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$

- $\rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$

- Při konstantní teplotě a tlaku a při konstantním množství dalších složek (n_j) je **chemický potenciál** složky i roven změně volné energie způsobené nekonečně malou změnou v počtu molů n_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Chemický potenciál a otevřené systémy

- $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$
- při konstantní teplotě a tlaku: $dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$
- $\rightarrow dG_{T,P} = \sum \mu_i dn_i$, integrací: $G_{T,P,N} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots$
pro systém konstantního složení $N = n_1 + n_2 + \dots$
- **chemický potenciál**, jako každé jiné parciální molární množství, je **intenzivní vlastnost** - je **nezávislá na počtu molů složek systému** (je vztažen na 1 mol)
- Pro uzavřený systém v rovnováze a konstantní teplotě a tlaku, je změna volné energie nulová, $dG_{T,P} = 0$:
$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = 0$$

Rovnováha v heterogenním systému

- Když jsou dvě fáze (w = voda, o = olej) v rovnováze při konstantní teplotě a tlaku, příslušná změna volné energie dG_w a dG_o dvou fází musí být stejná, protože volná energie celého systému je nulová:

- $\mu_{1,w}dn_{1,w} + \mu_{1,o}dn_{1,o} = 0$

- snížení množství látky ve vodě je přesně rovno zvýšení v organické fázi: $-dn_{1,w} = +dn_{1,o}$

- $\rightarrow \mu_{1,w}dn_{1,w} + \mu_{1,o}(-dn_{1,w}) = 0 \rightarrow$

- $\mu_{1,w} = \mu_{1,o} \rightarrow$ chemické potenciály stejné

- chemický potenciál složky je totožný ve všech fázích heterogenního systému, když jsou fáze v rovnováze při dané teplotě a tlaku:

$$\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta} = \mu_{1,\gamma} = \dots$$

Rovnováha v heterogenním systému

- když dvě fáze **nejsou v rovnováze** při konstantní teplotě a tlaku - celková volná energie systému má tendenci klesat a látka přechází samovolně z fáze s vyšším chemickým potenciálem do fáze s nižším chemickým potenciálem dokud nejsou potenciály stejné.

Clausius–Clapeyronova rovnice

- v případě, že teplota a tlak dvoufázového systému jedné složky, např. kapalně vody (l) a vodní páry (v) v rovnovážném stavu, se mění o malou hodnotu, molární změny volné energie jsou stejné : $dG_l = dG_v$
-
- během fázové změny jsou změny volné energie 1 molu kapalně páry dány rovnicí: $dG = VdP - SdT$
- $\rightarrow V_l dP - S_l dT = V_v dP - S_v dT$
- $\rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$
- při konstantním tlaku je teplo absorbované v reverzibilním ději (rovnovážný stav) rovno molárnímu výparnému teplu:
- $\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T} \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V} = \text{Clapeyronova rovnice}$

Clausius–Clapeyronova rovnice

- Pára bude blízko chování ideálního plynu, když je teplota dostatečně daleko od kritického bodu - V_v může být nahrazena pomocí RT/P , protože V_l je zanedbatelná ve srovnání s V_v :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2} = \text{Clausius-Clapeyronova rovnice}$$

- $\rightarrow \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \rightarrow [\ln P]_{P_1}^{P_2} = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\left(-\frac{1}{T_2} \right) - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right]$

- $\rightarrow \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

- $\rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$ nebo $\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v(T_2 - T_1)}{2.303RT_1 T_2}$

- Clapeyronova a Clausius–Clapeyronova rovnice jsou **důležité při studiu různých fázových přechodů** a při odvozování rovnic některých **koliqativních vlastností**

Aktivita, aktivní koeficienty

- V případě, že můžeme považovat chování páry nad roztokem za ideální, chemický potenciál rozpouštědla při rovnováze páry nad roztokem a roztoku: $\mu = \mu^0 + RT \ln P$
- Raoultův zákon pro rozpouštědlo: $P_1 = P_1^\circ X_1$:
- $\rightarrow \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln P_1^\circ + RT \ln X_1 \rightarrow \mu_1 = \mu^0 + RT \ln X_1$
 - referenční stav μ^0 je roven chemickému potenciálu μ_1 čistého rozpouštědla (tj., $X_1 = 1$)
- pro neideální roztoky je rovnice modifikována zavedením “**efektivní koncentrace**” nebo-li **aktivity** rozpouštědla, která nahradí molární zlomek: $\mu_1 = \mu^0 + RT \ln a_1$ a $a = \gamma X$ $\rightarrow \gamma$ je označován jako **aktivitní koeficient** $\rightarrow \mu_1 = \mu^0 + RT \ln \gamma_1 X_1$
- pro rozpuštěnou látku a molární zlomek: $\mu_2 = \mu^0 + RT \ln \gamma_2 X_2$
pro rozpuštěnou látku a molární konc.: $\mu_2 = \mu^0 + RT \ln \gamma_m m$
pro rozpuštěnou látku a molární konc.: $\mu_2 = \mu^0 + RT \ln \gamma_c c$

Standardní volná energie a rovnovážná konstanta

- Mnohé z farmaceutických dějů jako je komplexace, vazba na bílkoviny, disociace slabého elektrolytu nebo distribuce léčiva mezi dvě nemísitelné fáze jsou systémy v rovnováze a mohou být popsány z hlediska změny Gibbsovy volné energie (ΔG).
- → uzavřený systém při konstantním tlaku a teplotě, jako je například chemická reakce: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$
- G je stavová funkce → změna volné energie reakce při přeměně reaktantů na produkty: $\Delta G = \sum \Delta G_{products} - \sum \Delta G_{reactants}$
- → $\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$
- → $\Delta G = c(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + d(\mu_D^0 + RT \ln a_D) - a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) - b(\mu_B^0 + RT \ln a_B)$

Standardní volná energie a rovnovážná konstanta

- $\rightarrow \Delta G = c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o + RT(\ln a_C^c + \ln a_D^d) - RT(\ln a_A^a + \ln a_B^b)$
- \rightarrow algebraický součet výrazů týkajících se μ^o představuje **změnu celkové standardní energie reakce** $= \Delta G^o = c\mu_C^o + d\mu_D^o - a\mu_A^o - b\mu_B^o$ \rightarrow obecně:
 - $$\Delta G^o = \sum n\mu^o(\text{products}) - \sum n\mu^o(\text{reactants})$$
- $\rightarrow \Delta G = \Delta G^o + RT \ln \left[\frac{(a_C^c a_D^d)}{(a_A^a a_B^b)} \right]$ kde součin aktivit v závorce se nazývá **reakční kvocient Q**: $Q = \left[\frac{(a_C^c a_D^d)}{(a_A^a a_B^b)} \right]$
- \rightarrow obecně: $Q = \frac{\sum a_{\text{products}}^n}{\sum a_{\text{reactants}}^n} \rightarrow \Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$

Standardní volná energie a rovnovážná konstanta

- Podmínkou rovnováhy je $\Delta G = 0$: $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$
 - kde Q je nahrazeno K , rovnovážnou konstantou
 - velmi důležitý výraz, vztahující změnu standardní volné energie reakce ΔG° k rovnovážné konstantě K
 - rovnovážná konstanta může být také vyjádřena jako poměr částečných tlaků nebo fugacit (u plynů) nebo jako poměr různých vyjádření koncentrace používaných u roztoků (molární zlomek, molarita, molalita)

Van't Hoffova rovnice

- Vliv teploty na rovnovážné konstanty se získá z rovnice $\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} +$
derivováním v závislosti na teplotě: $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT}$
- platí: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ a $G = H - TS \rightarrow -S = G - H/T \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G - H}{T}$
- $\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{T} - G \cdot \frac{1}{T^2} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2} =$
 $=$ *Gibbs–Helmholtzova rovnice*
- (platí i pro změny funkce: $\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$)
- $\rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} =$ *van't Hoffova rovnice* kde ΔH^0 je standardní entalpie reakce

Van't Hoffova rovnice

- *van't Hoffova rovnice* může být integrována za předpokladu, že ΔH° je konstantní v celém teplotním rozsahu:
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$
- rozpustnost pevné látky v ideálním roztoku je speciální typ rovnováhy:
$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$