

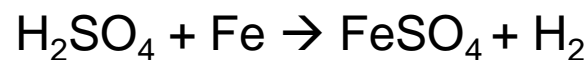
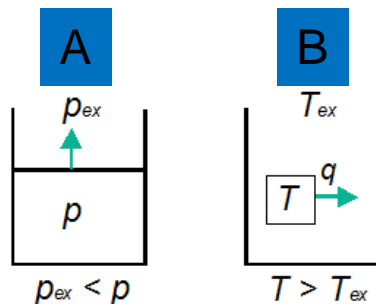
# Termodynamika II

- 3. Termodynamika II
  - 3.1 Druhý zákon termodynamiky. Směr spontánní změny. Pojem disperze energie, entropie jako reverzibilní změna tepla při dané teplotě, druhá věta termodynamiky. Boltzmannův vztah pro entropii. Výpočet změny entropie pro izotermickou expanzi ideálního plynu, Carnotův cyklus, Clausiova nerovnost. Účinnost tepelného stroje.
  - 3.2 Třetí zákon termodynamiky.
  - 3.3 Zaměření na systém. Helmholtzova ( $A$ ) a Gibbsova ( $G$ ) energie. Přírůstky  $G$ ,  $A$  pro konstantní teplotu a kritéria spontánní změny pro konstantní  $T$ ,  $V$  a konstantní  $T$ ,  $p$ . Maximální dostupná práce a maximální neexpanzní práce. Výpočet standardní reakční Gibbsovy energie, termodynamické cykly.
  - 3.4 Spojení první a druhé věty termodynamiky. Vratná změna vnitřní energie uzavřeného systému. Změna Gibbsovy energie s teplotou a tlakem.
  - 3.5 Chemický potenciál čisté látky.

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

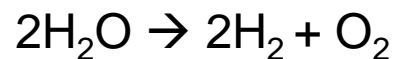
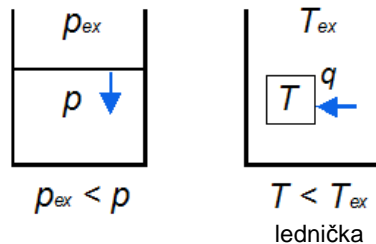
## Směr spontánní změny

spontánní



nespontánní

dodává se q nebo w



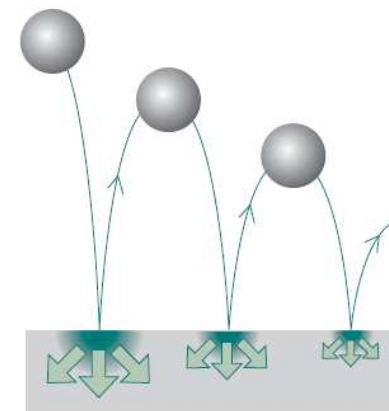
elektrolýza  $\text{H}_2\text{O}$

jaká je rychlost děje?

Samovolnost a  $\Delta U$

Disipace - částic hmoty (rovnoměrná hustota)

- energie (rovnoměrná teplota)
- směru pohybu (organizovaný vs. náhodný pohyb)



Atkins P.W.: Physical Chemistry

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## termodynamická definice entropie

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\int_i^f dS = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{1}{T} [q_{rev}]_i^f = \frac{1}{T} [q_{rev,f} - q_{rev,i}]$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad S \text{ [J/K]}$$

## druhý zákon termodynamiky

- a) entropie izolovaného systému během spontánní reakce roste
- b) nelze sestavit perpetuum mobile 2. druhu  
(stroj, který by veškeré dodané teplo převedl na práci)

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## statistický pohled na entropii

Př. Máme 3 systémy, které mohou nabývat energie 0, 1, 2 a 3. Jak budou mezi hladinami rozloženy, aby celková energie byla 3?

váha konfigurace  $W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$

N ... počet systémů

n ... počet systémů na dané hladině

E hladiny	0	1	2	3
1. rozložení mezi hladiny	2	---	---	1
2. rozložení mezi hladiny	---	1	1	---
3. rozložení mezi hladiny	---	3	---	---

$$W = \frac{3!}{2!0!0!1!} = \frac{6}{2 \cdot 1} = 3$$

$$W = \frac{3!}{0!1!1!0!} = \frac{6}{1} = 6$$

$$W = \frac{3!}{0!3!0!0!} = \frac{6}{6} = 1$$

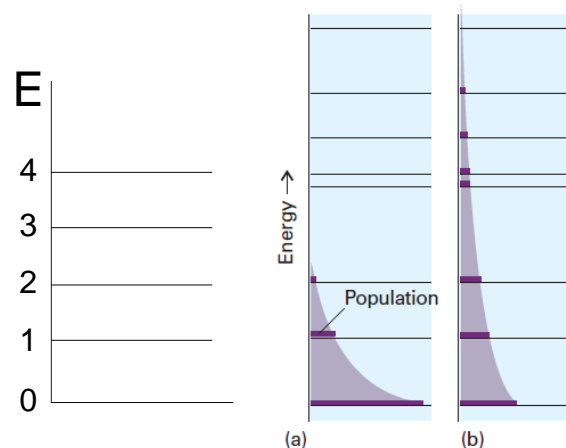
$$S = k \ln W$$

Boltzmannův vztah

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## statistický pohled na entropii

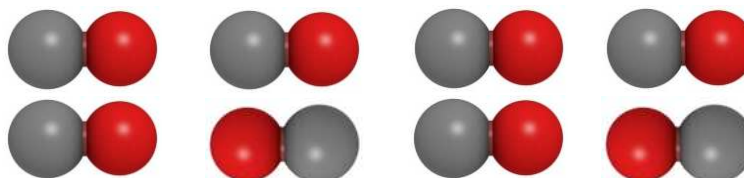
$$\begin{aligned} \nearrow T & \quad \nearrow S \\ \searrow T & \quad \searrow S \\ T = 0 & \quad S = k \ln W = k \ln 1 = 0 \end{aligned}$$



Atkins P.W.:  
Physical Chemistry

## reziduální entropie

molekula CO



počet možných orientací se stejnou energií  $O = 2$

$N$  molekul  $\rightarrow 2^N = 2^N$  způsobů jak realizovat danou energii

$W$  – říká kolika způsoby je možné realizovat vybranou konfiguraci

$$W = 2^N$$

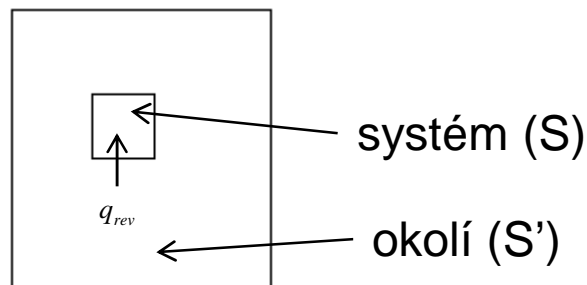
$$S = k \ln W = k \ln O^N = kN \ln O = nR \ln O$$

$$S_{mol} = R \ln 2 = 5.76 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{mol,EXP} = 5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## izotermická expanze



### a) změna entropie systému

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

z definice S

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

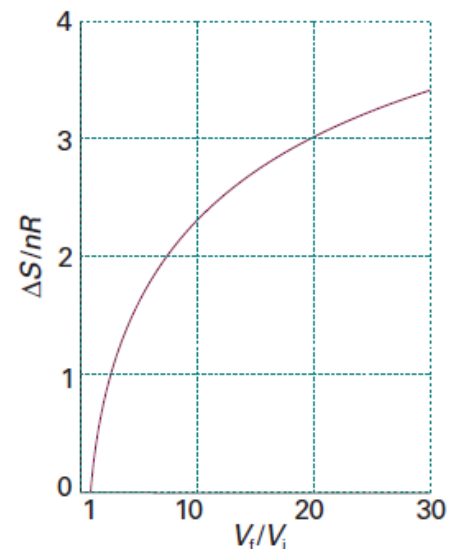
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

? jak souvisí s prací ?

$$\Delta U = q + w = 0$$

systém expanduje a tím se ochlazuje,  
okolí dodává teplo, aby T systému zůstala konstantní

$$q_{rev, i.g.} = -w = --- nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

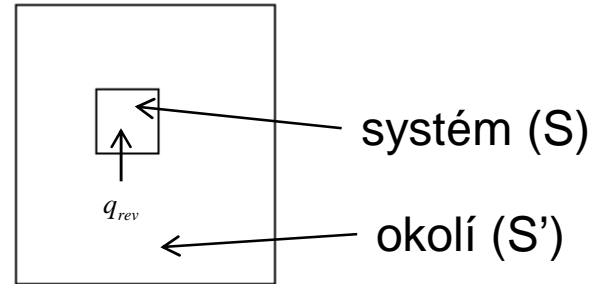


# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## izotermická expanze

### b) změna entropie okolí

odpovídá práci dodané systémem do okolí



$$\Delta S' = \frac{q'_{rev}}{T} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### c) změna entropie soustavy (celkem)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S' = 0$$

## Volná expanze

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{-pdV}{T} \quad p = 0$$

$$dS = 0$$

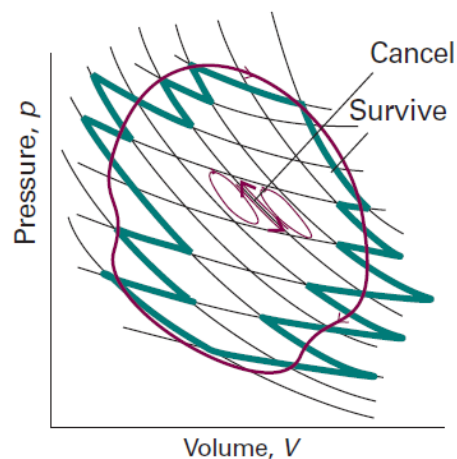
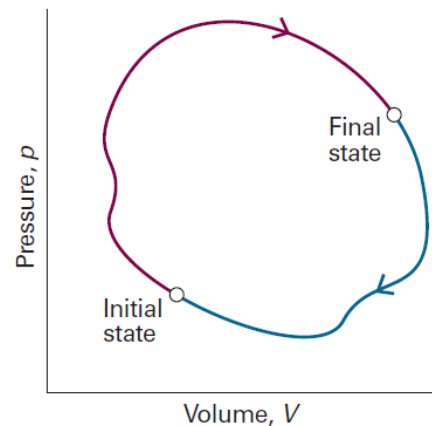
# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## S jako stavová veličina

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$\Delta S = \oint \frac{dq}{T} = 0$$

ukázáno na Carnotově cyklu





# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## Carnotův cyklus

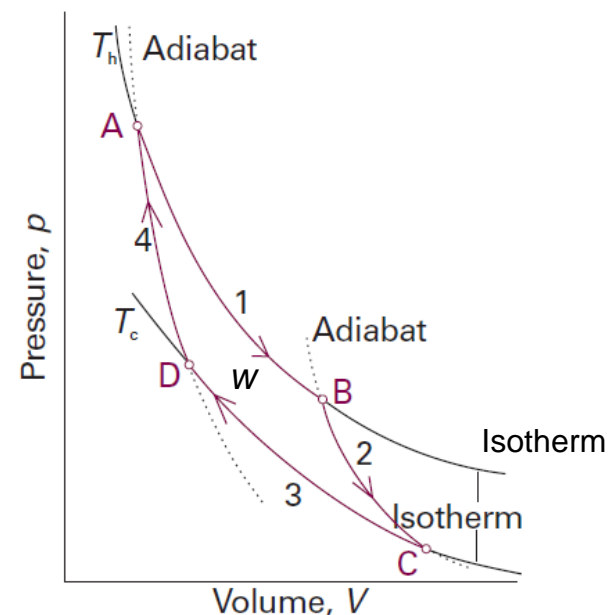
1. Izotermická reverzibilní expanze  $\Delta S(1) = \frac{q_{rev,H}}{T_H}$
2. Adiabatická reverzibilní expanze  $\Delta S(2) = 0$
3. Izotermická reverzibilní komprese  $\Delta S(3) = \frac{q_{rev,C}}{T_C}$
4. Adiabatická reverzibilní komprese  $\Delta S(4) = 0$

$$\Delta S = \oint \frac{dq}{T} = \Delta S(1) + \Delta S(2) + \Delta S(3) + \Delta S(4) =$$

$$= \Delta S(1) + \Delta S(3) = \frac{q_{rev,H}}{T_H} + \frac{q_{rev,C}}{T_C} \quad q_{rev,H} = nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_{rev,C} = nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\Delta S = \frac{nRT_H \ln \frac{V_B}{V_A}}{T_H} + \frac{nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_C} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} + nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$



Obrázky Atkins P.W.: Physical Chemistry

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## Carnotův cyklus

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_B}{V_A} + nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$

z adiabatické expanze

$$T_i^c V_i = \text{konst.}$$

$$c = C_v / nR$$

$$T_H^c V_B = T_C^c V_C$$

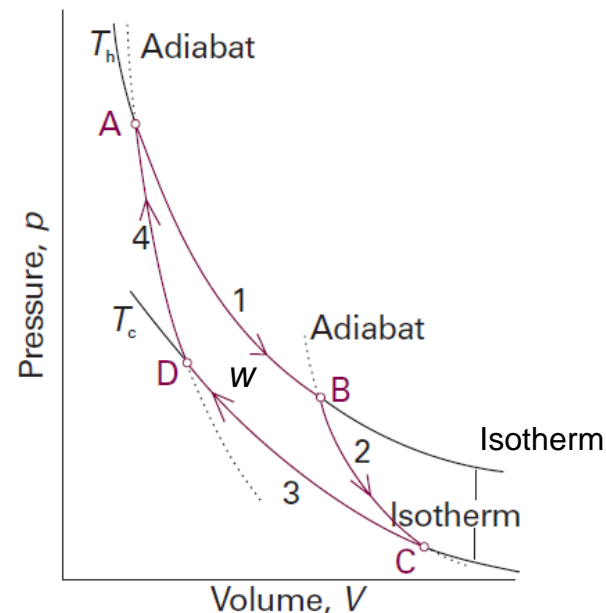
$$T_C^c V_D = T_H^c V_A$$

$$\frac{T_H^c V_B}{V_C} = T_C^c$$

$$\frac{T_H^c V_B}{V_C} = \frac{T_H^c V_A}{V_D}$$

$$V_B / V_C = V_A / V_D$$

$$V_B / V_A = V_C / V_D$$



Obrázky Atkins P.W.: Physical Chemistry

$$\Delta S = \oint \frac{dq}{T} = nR \ln \frac{V_C}{V_D} + nR \ln \frac{V_D}{V_C} = -nR \ln \frac{V_D}{V_C} + nR \ln \frac{V_D}{V_C} = 0$$

důkaz, že S je stavová veličina

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## Clausiova nerovnost

obecně platí

$$|dw_R| \geq |dw_{IR}|$$

$$-dw_R \geq -dw_{IR}$$

$$-dw_R + dw_{IR} \geq 0$$

z definice U

$$dU = dq_{IR} + dw_{IR} = dq_R + dw_R$$

$$-dw_R + dw_{IR} = dq_R - dq_{IR}$$

$$dq_R - dq_{IR} \geq 0 \quad /:T$$

$$\frac{dq_R}{T} - \frac{dq_{IR}}{T} \geq 0$$

$$\frac{dq_R}{T} \geq \frac{dq_{IR}}{T}$$

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{z definice S}$$

$$dS = \frac{dq_R}{T} \geq \frac{dq_{IR}}{T}$$

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

Clausiova nerovnost

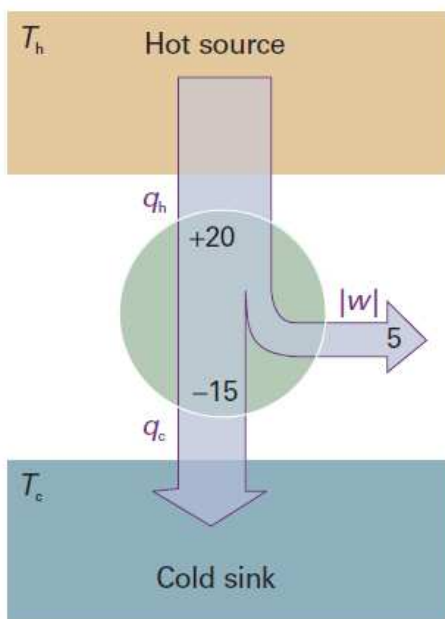
v izolovaném systému

$$dS \geq \frac{dq}{T} = \frac{0}{T} = 0$$

$$dS \geq 0$$

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## účinnost tepelného stroje



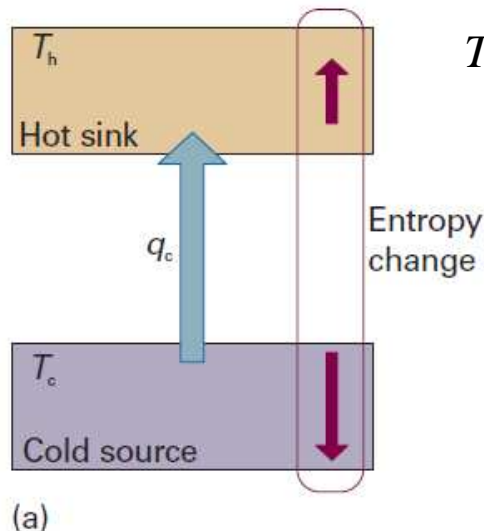
$$w = |q_H| - |q_C|$$

## účinnost

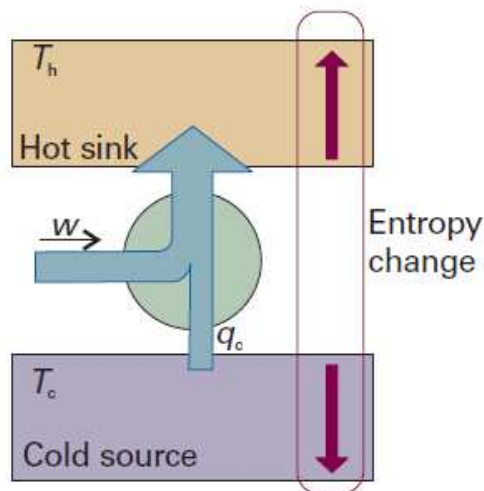
$$\eta = \frac{w}{|q_H|} = \frac{|q_H| - |q_C|}{|q_H|} = 1 - \frac{|q_C|}{|q_H|}$$

$$\eta = \frac{5}{20} = 0.25$$

## chladnička



(a)



(b)

$$T_H > T_C, \quad dS_C = -\frac{dq_C}{T_C}, \quad dS_H = \frac{dq_C}{T_H}$$

$$|dS_H| < |dS_C|$$

$$\Delta S_{\text{celk}} = dS_C + dS_H$$

$$= -\frac{dq_C}{T_C} + \frac{dq_C}{T_H} < 0$$

není samovolné

musí se přidat práce, aby

$$|dS_H| > |dS_C|$$

## koeficient hospodárnosti

$$c = \frac{|q_C|}{w} = \frac{|q_C|}{|q_H| - |q_C|}$$

# 3.1 Druhý zákon termodynamiky

## entropie fázového přechodu

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad p = konst.$$

veličina	exotermický děj tuhnutí	endotermický děj tání
$\Delta H_{transf}$	< 0	> 0
$\Delta S_{syst}$	< 0	> 0
$\Delta S'_{okolí}$	> 0	< 0
$\Delta S_{tot}$	= 0	= 0

$\Delta S_m^0$  tabelované

$\Delta S_{vyp} \cong 85 \text{ J/K.mol}$

Troutnovo pravidlo

# 3.1 Druhý z. TD

**ohřev**

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

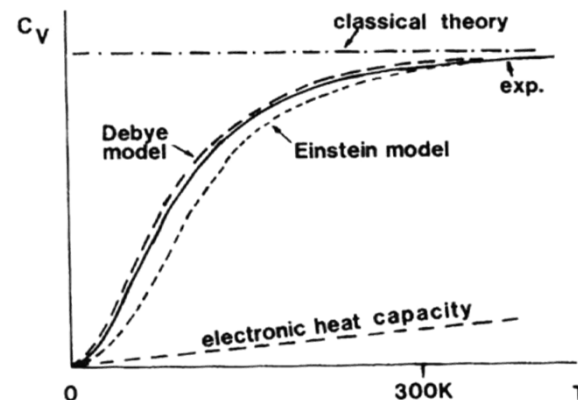
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

**celkový vývoj S v závislosti na T**

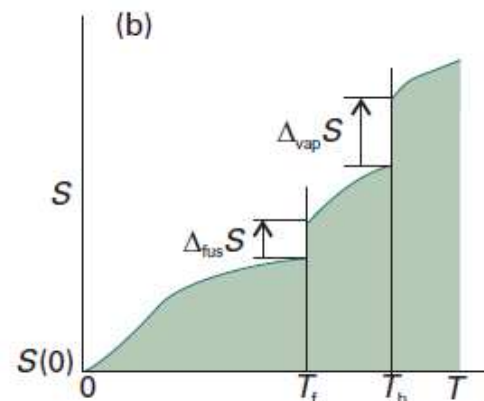
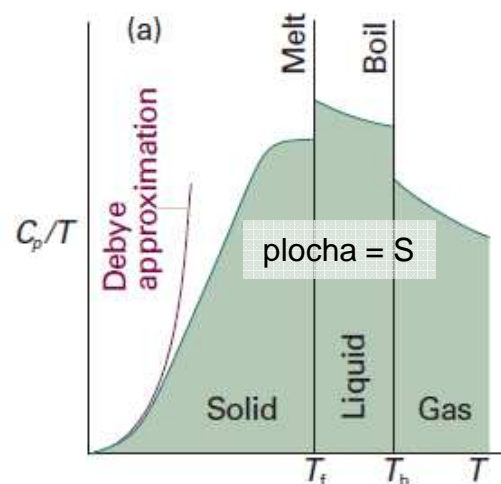
$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s, T)}{T} dT + \frac{\Delta_f H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l, T)}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g, T)}{T} dT$$

problém s  $C_{p,m}$  pro  $T \rightarrow 0$  K .....  
Debyeova aproximace  $C_{p,m} = aT^3$



$3N_A k = 3R$

<http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/thermal-properties-of-materials/>

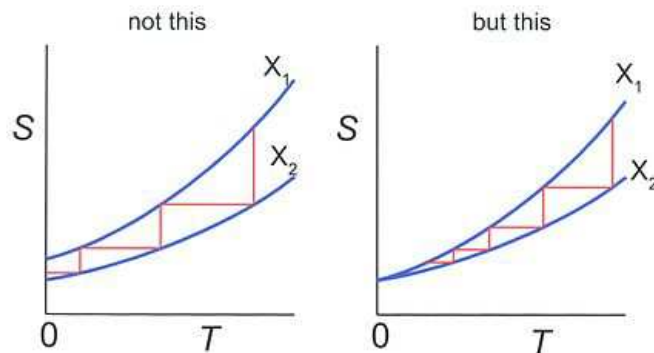


Atkins P.W.: Physical Chemistry

# 3.2 Třetí zákon termodynamiky

## Nernstův teorém

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ pro } T \rightarrow 0 \text{ K}$$



## 3. zákon termodynamiky

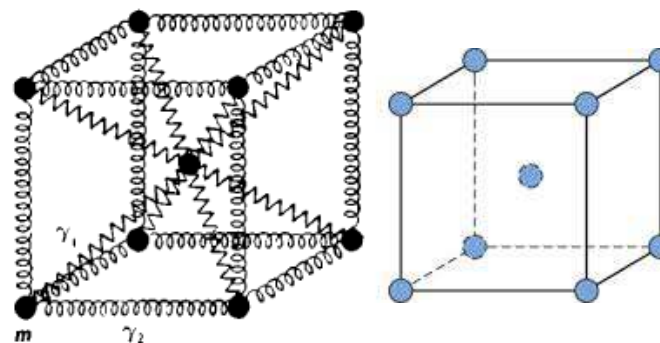
entropie všech dokonale  
krystalických látek je při  $T = 0 \text{ K}$   
nulová

## standardní (absolutní) entropie

## standardní reakční entropie

$$\Delta_r S^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu S_m^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu S_m^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$$

$$S_{m,i}^0(H^+, aq) = 0$$

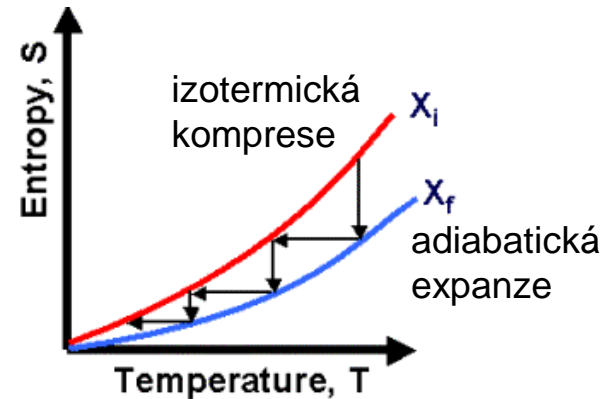


[http://encyclopedia2.t  
hefreedictionary.com/  
Lattice+Vibrations](http://encyclopedia2.t<br/>hefreedictionary.com/<br/>Lattice+Vibrations)

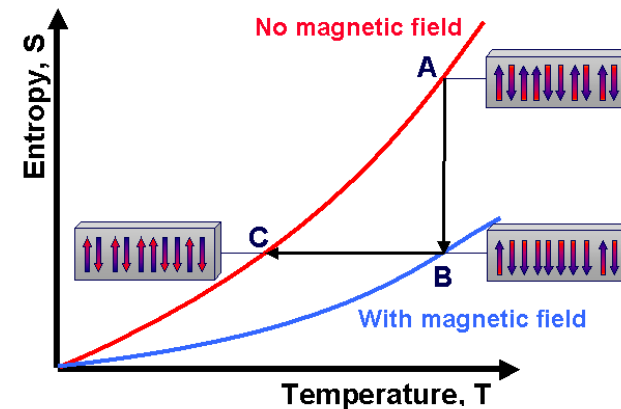
# 3.2 Třetí zákon termodynamiky

## Chlazení

- lednička (-20°C)
- zkapalněným plynem (N – 77K = -196 °C)
- odpařování I He (do 4 K)
- adiabatická elektronová demagnetizace (pod 1 K)
- adiabatická jaderná demagnetizace (100 pK)



## Adiabatic Demagnetization



[http://casey.brown.edu/chemistry/misspelled-research/crp/Edu/Documents/00\\_Chem201/4\\_third\\_law/Chem201\\_4\\_third\\_law.htm](http://casey.brown.edu/chemistry/misspelled-research/crp/Edu/Documents/00_Chem201/4_third_law/Chem201_4_third_law.htm)



# 3.3 Zaměření na systém

## Helmholtzova energie

## Gibbsova energie

Clausiova nerovnost

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$V = \text{konst.}$

$dq_V = dU$

$dS \geq \frac{dU}{T}$

$dS = 0$

$dU = 0$

$0 \geq dU_{(V,S)}$	$dS_{(V,U)} \geq 0$
---------------------	---------------------

$0 \geq dU - TdS$

$p = \text{konst.}$

$dq_p = dH$

$dS \geq \frac{dH}{T}$

$dS = 0$

$dH = 0$

$0 \geq dH_{(p,S)}$	$dS_{(p,H)} \geq 0$
---------------------	---------------------

$0 \geq dH - TdS$

kritéria samovolnosti

$A = U - TS$

$G = H - TS$

$dA = dU - TdS - SdT \quad T = \text{konst.}$

$dG = dH - TdS - SdT \quad T = \text{konst.}$

$0 \geq dA_{(V,T)}$

$0 \geq dG_{(p,T)}$

# 3.3 Zaměření na systém

maximální práce ~ A

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$dU = dq + dw$$

$$dq = dU - dw$$

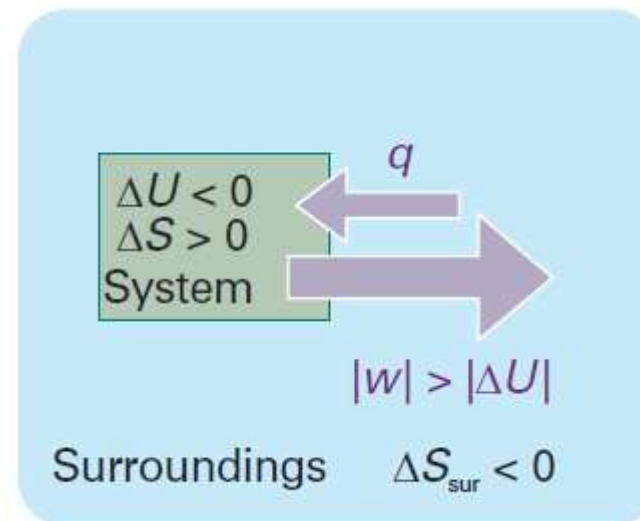
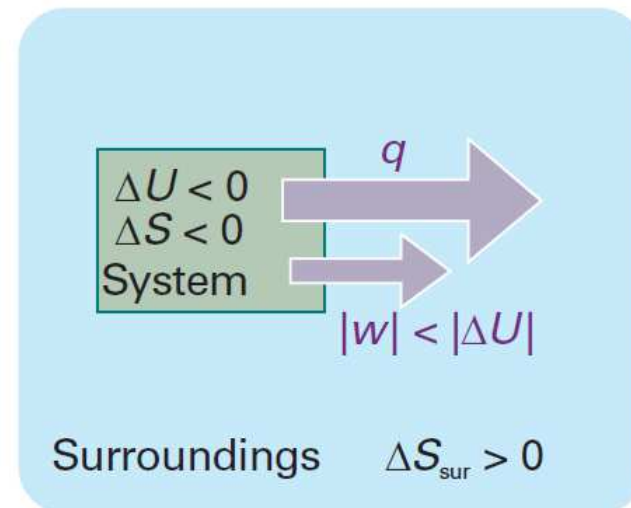
$$TdS \geq dq$$

$$TdS \geq dU - dw$$

$$dw \geq dU - TdS = dA$$

maximální práci lze získat pro reverzibilní děj

$$dw_{\max} = dA = dU - TdS$$



# 3.3 Zaměření na systém

maximální neobjemová práce ~ G

$$G = H - ST$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw$$

$$dw = -pdV + w_{add}$$


$$dG = \cancel{dq} - \cancel{pdV} + w_{add} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$
$$TdS = dq$$

$$dG = w_{add} + Vdp - SdT \quad p = \text{konst.}, T = \text{konst.}$$

$$dG_{(p,T)} = w_{add}$$

# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

U

$$dU = dq + dw = dq - pdV$$
$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$
$$dq = TdS$$


$$dU = TdS - pdV$$

fundamentální rovnice

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$dU = TdS - pdV$  je totální diferenciál, pak

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Maxwellova rovnice

matematika

$$df = gdx + hdy$$

$df$  je totálním diferenciálem

(její  $\int$  nezávisí na cestě),

$$\text{pokud } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

H

$$\begin{aligned}dH &= dU + pdV + Vdp & \longleftarrow dU = dq + dw = dq - pdV \\ &= dq - pdV + pdV + Vdp \\ dq_{rev} &= TdS\end{aligned}$$

$$dH = TdS + Vdp$$

fundamentální rovnice

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$dH = TdS + Vdp$  je totální diferenciál, pak

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

Maxwellova rovnice

matematika

$$df = gdx + hdy$$

$df$  je totálním diferenciálem

(její  $\int$  nezávisí na cestě),

$$\text{pokud } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

A

$$\begin{aligned}dA &= dU - TdS - SdT && \longleftarrow dU = dq + dw = dq - pdV \\ &= dq - pdV - TdS - SdT \\ dq_{rev} &= TdS\end{aligned}$$

$$\boxed{dA = -SdT - pdV} \quad \text{fundamentální rovnice}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$dA = -SdT - pdV$  je totální diferenciál, pak

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad \text{Maxwellova rovnice}$$

matematika

$$df = gdx + hdy$$

$df$  je totálním diferenciálem

(její  $\int$  nezávisí na cestě),

$$\text{pokud } \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

**G**

$$\begin{aligned}
 dG &= dH - TdS - SdT \\
 &= dq + Vdp - TdS - SdT \\
 dq_{rev} &= TdS
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dH &= dU + pdV + Vdp = \\
 &= dq + dw + pdV + Vdp = \\
 &= dq - pdV + pdV + Vdp = \\
 &= dq + Vdp =
 \end{aligned}$$

$$dG = Vdp - SdT$$

fundamentální rovnice

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$dG = Vdp - SdT$  je totální diferenciál, pak

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Maxwellova rovnice

matematika

$$df = gdx + hdy$$

$df$  je totálním diferenciálem

(její  $\int$  nezávisí na cestě),

pokud 
$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

fundamentální rovnice

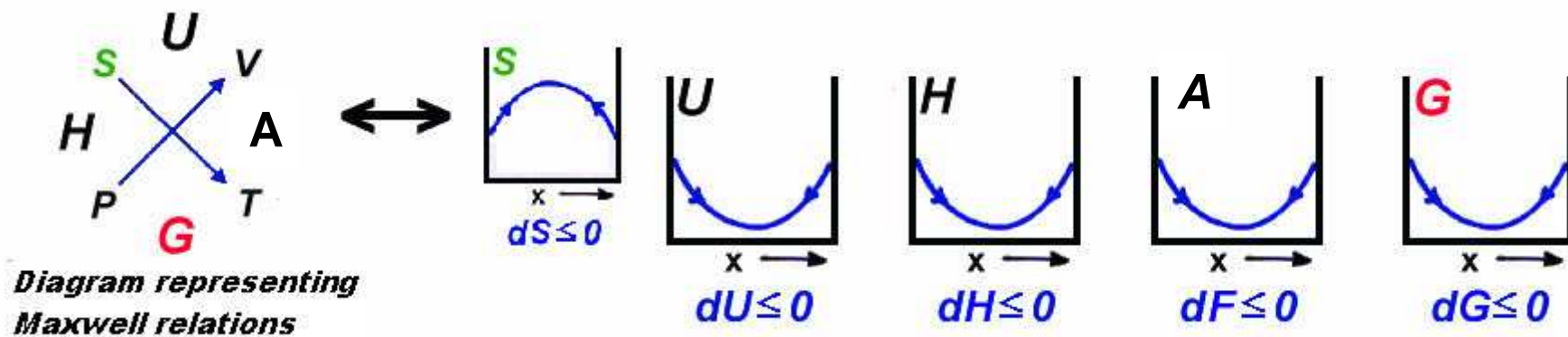
Maxwellovy rovnice

$$dU = TdS - PdV \implies \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$dA = -SdT - PdV \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$dH = TdS + VdP \implies \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$dG = -SdT + VdP \implies -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



**Good Physicists Have Studied Under Very Advanced Teachers**

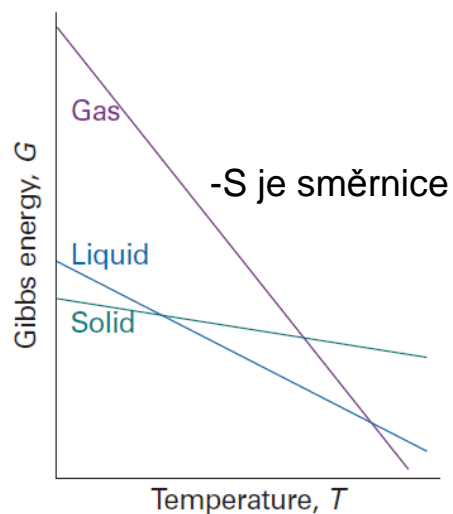


# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

## závislost G na T

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = -SdT \quad p = \text{konst.}$$



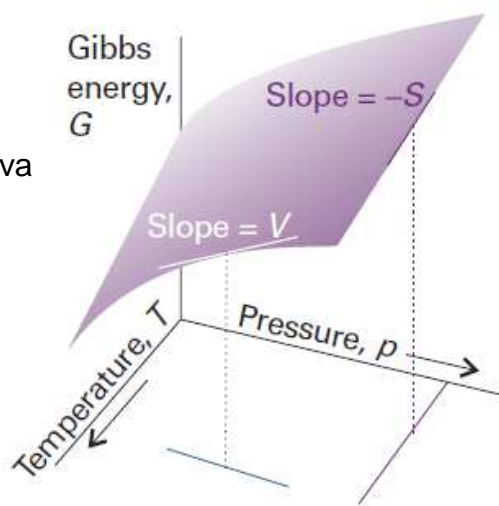
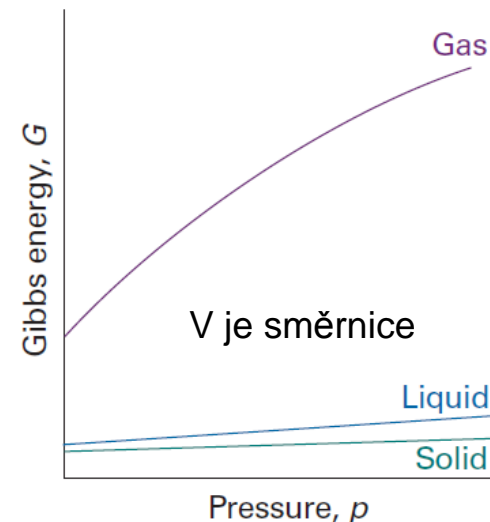
$$\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Gibbsova-Helmholtzova rovnice}$$

$$\frac{\partial \Delta_r G^0 / T}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

## závislost G na p

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp \quad T = \text{konst.}$$



# 3.4 Spojení 1. a 2. TDZ

## závislost G na p

$$dG = Vdp \quad T = \text{konst.}$$

analogie s prací (plocha pod křivkou)  $dw = pdV$

$$dG = Vdp$$

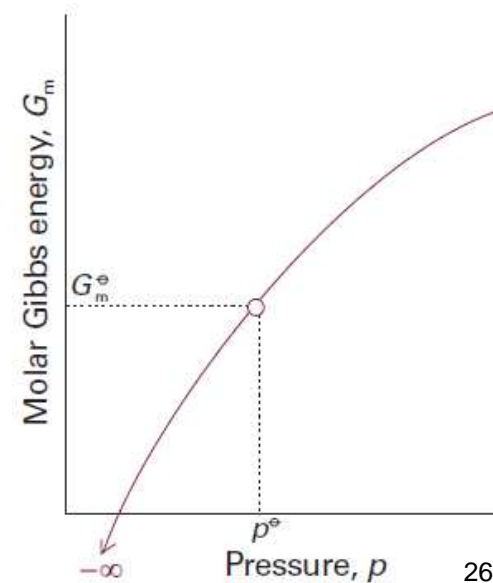
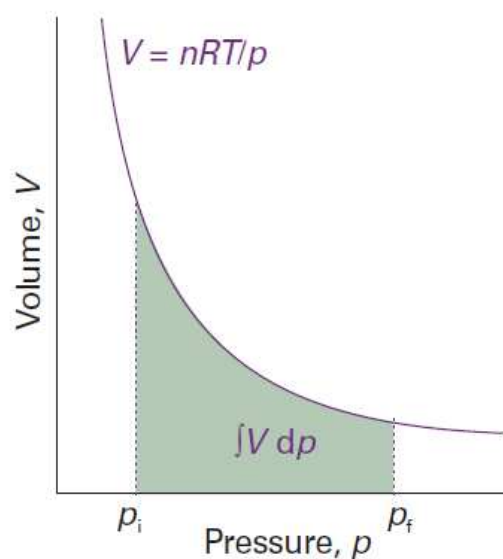
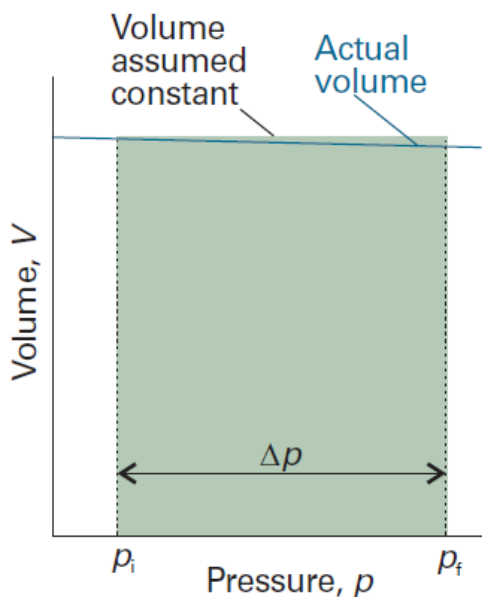
$$\int_i^f dG = \int_i^f Vdp$$

**s, l**

$$G_f - G_i = \int_i^f Vdp = V(p_f - p_i)$$

**g**

$$G_f - G_i = \int_i^f Vdp = \int_i^f \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_f}{p_i}$$



obrázky: Atkins P.W.: Physical Chemistry

## 3.5 Chemický potenciál čisté látky

$$dG = Vdp - SdT$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad -S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

jak to je při změně počtu částic

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial nG_m}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m$$

chemický potenciál [J/mol]