

## 6. Termodynamické kritérium samovolnosti

samovolné děje ... entropie ( $\rightarrow G$ ) jako kritérium

- o energie se zachovává (nemůže být kritériem samovolnosti)
- o energie se přerozděluje – disipace
- o id (g) expandují a mísí se beze změny  $U$

samovolný ...      ... nevratný ...      ... degradace ...      ... produkce  
 (spontánní)      (ireversibilní)      energie      entropie

- **růst entropie**  $S$  je nutnou podmínkou samovolnosti
- **statistický charakter** entropie
- termodynamika počítá entropii **kvantitativně** z termických dat
- samovolnost končí **rovnováhou**

entropie  $S$  je stavovou veličinou

definice: 
$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

kvantifikace konceptu

Clausiova nerovnost: 
$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

ROVNOVÁHA "="



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

rozhodování o směru a rovnováze



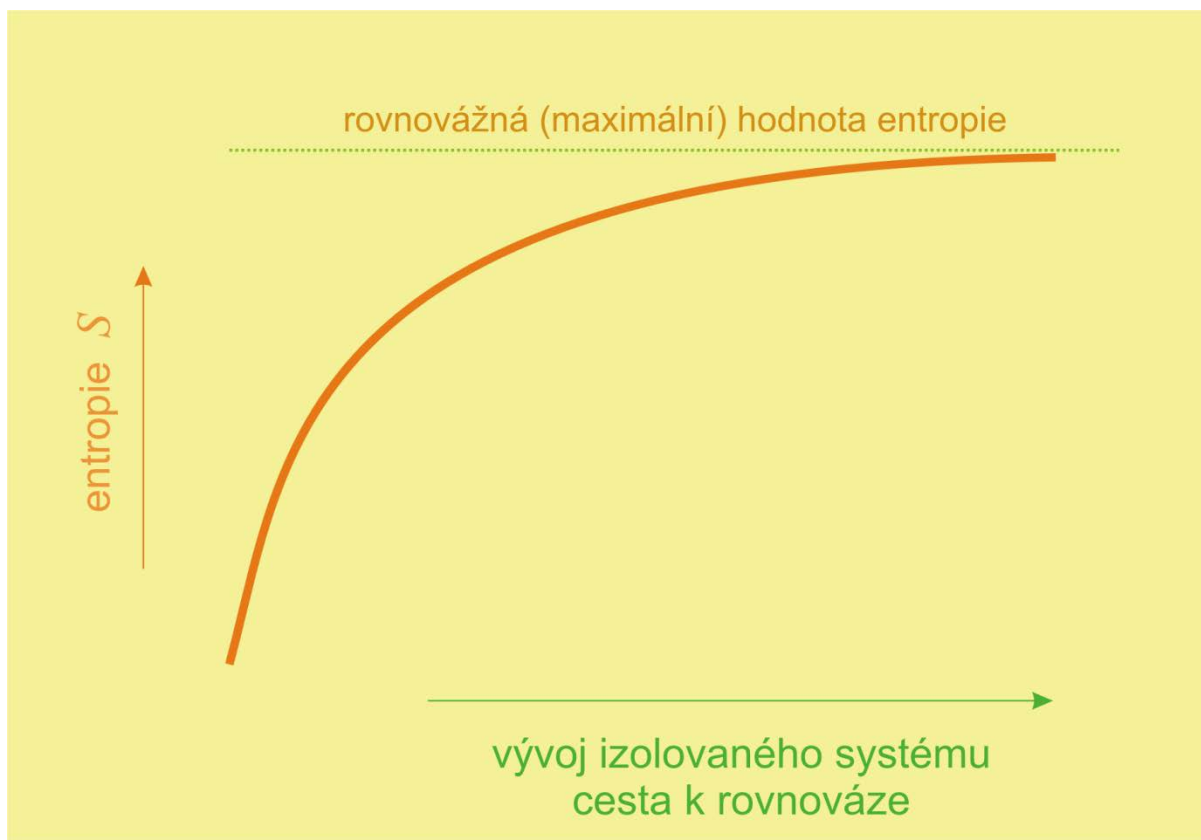
NEVRATNÉ ">"

## II. věta pro izolovaný systém:

v izolovaném systému entropie neklesá

(roste, až je za rovnováhy konstantní a maximální)

$$dS \geq 0$$



## II. věta pro uzavřený systém:

II. věta říká, že **roste celková(!) entropie**

$$dS^{\text{CELKOVÁ}} = \underbrace{dS^{\text{SYSÉM}} + dS^{\text{OKOLÍ}}}_{\text{celková}} \geq 0 \Rightarrow dS^{\text{SYSÉM}} \geq -dS^{\text{OKOLÍ}}$$

$$dq^{\text{OKOLÍ}} = -dq^{\text{SYSÉM}}$$

$$T^{\text{OKOLÍ}} = T^{\text{SYSÉM}}; \quad dS^{\text{OKOLÍ}} = \frac{dq_{\text{rev}}^{\text{OKOLÍ}}}{T^{\text{OKOLÍ}}} = -\frac{dq^{\text{SYSÉM}}}{T^{\text{SYSÉM}}}$$

velké okolí ... vratná změna

$$dS^{\text{SYSÉM}} \geq -dS^{\text{OKOLÍ}} \Rightarrow dS^{\text{SYSÉM}} \geq \frac{dq^{\text{SYSÉM}}}{T^{\text{SYSÉM}}}$$

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

... 2. věta pro uzavřený systém  
(jen veličiny popisující systém)

## Kritérium samovolnosti – jedna funkce?

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \dots \quad \text{jen veličiny popisující uzavřený systém} \quad [\leftarrow dS^{\text{SYS}} + dS^{\text{OKOLÍ}} \geq 0]$$

$$\Rightarrow TdS - dq \geq 0$$

$$\boxed{1} \quad w_e = 0 \text{ (jen expanzní práce); } dV = 0 \rightarrow dU = dq - \cancel{pdV} = (dq)_V$$

$$TdS - dU \geq 0 \quad \dots \quad \text{pro } dS = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{(dU \leq 0)_{V,S}}$$

$$\dots \quad \text{pro } dU = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{(dS \geq 0)_{V,U}}$$

$$\boxed{2} \quad w_e = 0 \text{ (jen expanzní práce); } dp = 0 \rightarrow dH = dq + \cancel{Vdp} = (dq)_p$$

$$TdS - dH \geq 0 \quad \dots \quad \text{pro } dS = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{(dH \leq 0)_{p,S}}$$

$$\dots \quad \text{pro } dH = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{(dS \geq 0)_{p,U}}$$

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \dots \quad \text{jen veličiny popisující uzavřený systém} \quad [\leftarrow dS^{\text{SYS}} + dS^{\text{OKOLÍ}} \geq 0]$$

$$\Rightarrow TdS - dq \geq 0 \quad \text{pro } dT = 0:$$

$$\boxed{1} \quad w_e = 0 \quad (\text{jen expanzní práce}); \quad dV = 0 \rightarrow dU = dq - \cancel{pdV} = (dq)_V$$

$$\underbrace{TdS - dU}_{?} \geq 0 \quad \dots \quad \boxed{\text{def: } A = U - TS} \quad \dots \quad dA = dU - TdS - \cancel{SdT}$$

$$\searrow (dA)_{V,T} \leq 0$$

$$\boxed{2} \quad w_e = 0 \quad (\text{jen expanzní práce}); \quad dp = 0 \rightarrow dH = dq + \cancel{Vdp} = (dq)_p$$

$$\underbrace{TdS - dH}_{?} \geq 0 \quad \dots \quad \boxed{\text{def: } G = H - TS} \quad \dots \quad dG = dH - TdS - \cancel{SdT}$$

$$\searrow (dG)_{p,T} \leq 0$$

$$(dA)_{V,T} \leq 0$$

$$(dG)_{p,T} \leq 0$$

" = " ... pro rovnováhu

" < " ... samovolně, mimo rovnováhu

## V UZAVŘENÉM SYSTÉMU

**G**IBBSOVA FUNKCE

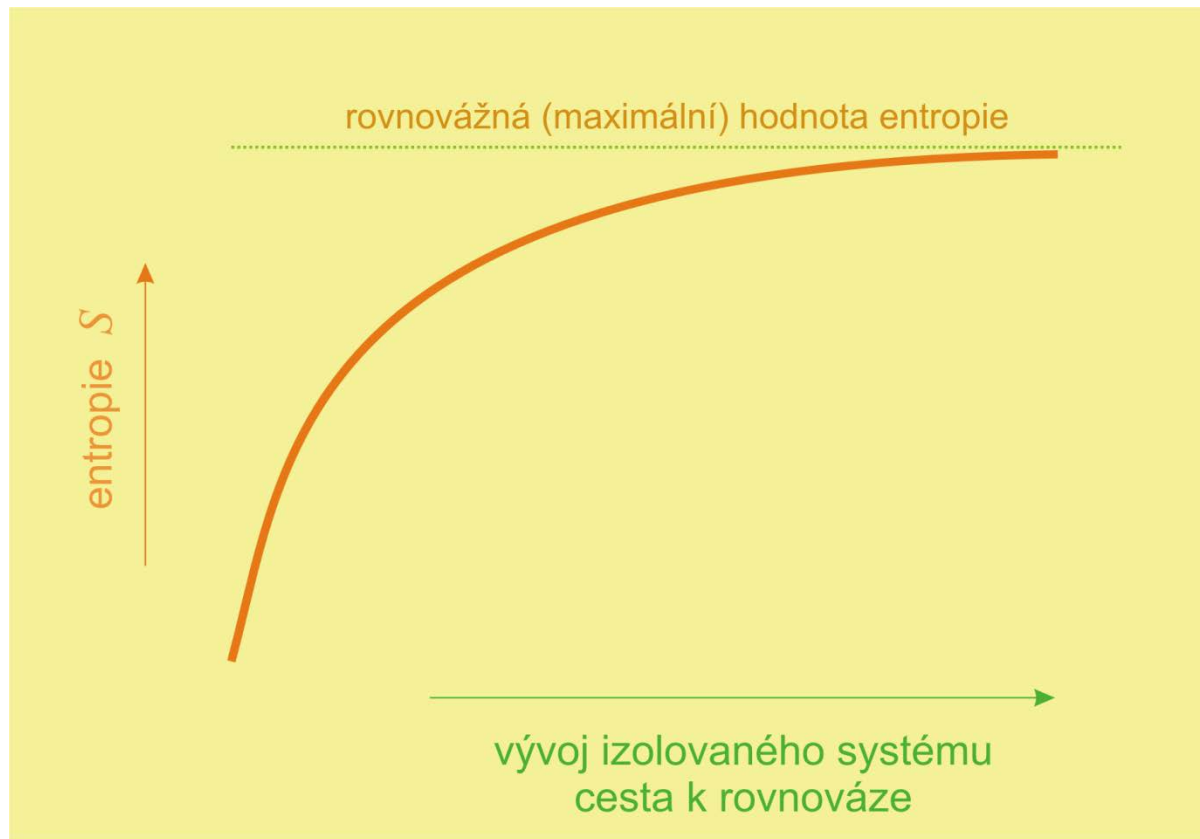
$$\dots dp = dT = 0$$

(HELMHOLTZOVA **A** FUNKCE)

$$\dots dV = dT = 0$$

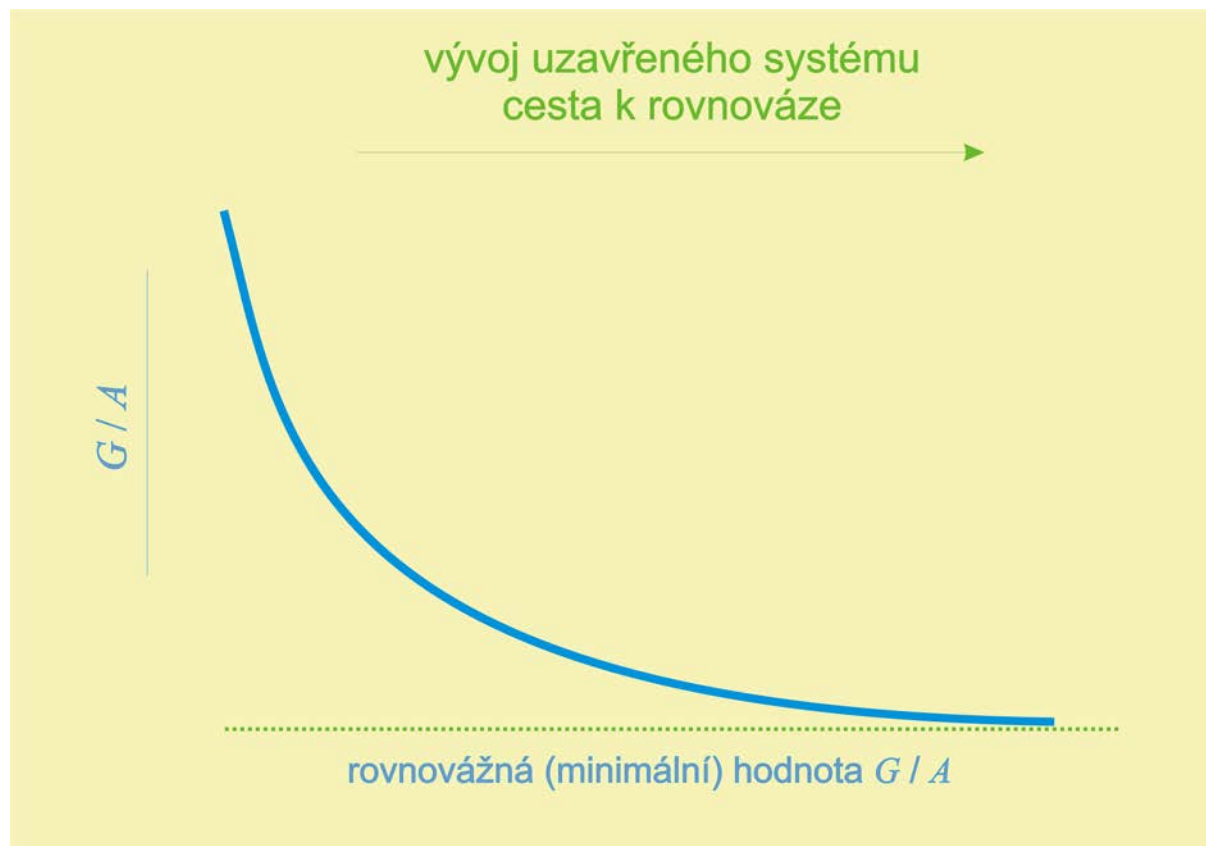
**NEROSTE** (KLESÁ NEBO JE KONSTANTNÍ A MINIMÁLNÍ)

# IZOLOVANÝ SYSTÉM (dříve):





# UZAVŘENÝ SYSTÉM:



$G = H - TS$  a  $A = U - TS$  monitorují celkovou entropii  
za poklesem  $G/A$  je **růst celkové entropie**

## Helmholtzova funkce (energie)

$A = U - TS$  ... ukazatel samovolnosti v uzavřeném systému pro  $dT = dV = 0$

tendence snížení  $A$  je tendencí růstu celkové  $S$ :  $(dA)_{T,V} \leq 0$  

$$dA = dU - TdS - SdT$$

... pro  $dT = 0 \rightarrow dA = dU - TdS \rightarrow \Delta A = \Delta U - T\Delta S$

maximální práce:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \rightarrow TdS - dq \geq 0 \quad \& \quad dU = dq + dw$$

$$TdS - dU + dw \geq 0 \Rightarrow -dw = dw' \leq \underbrace{-dU + TdS}_{-(dA)_T}$$

$$dw' \leq -dA \quad \text{samovolně } dA < 0 \quad \dots \quad dw'_{\max} = -dA \Rightarrow \boxed{w'_{\max} = -\Delta A}$$

## Gibbsova funkce (energie)

$G = H - TS$  ... ukazatel samovolnosti v uzavřeném systému pro  $dT = dp = 0$

tendence snížení  $G$  je tendencí růstu celkové  $S$ :  $(dG)_{T,p} \leq 0$  

$$dG = dH - TdS - SdT$$

... pro  $dT = 0 \rightarrow dG = dH - TdS \rightarrow \boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$

maximální "neexpanzní" práce:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \rightarrow TdS - dq \geq 0 \quad \& \quad dU = dq - \underbrace{pdV + dw_e}_{dw}$$

$$TdS - dU - pdV + dw_e \geq 0 \Rightarrow -dw_e = dw'_e \leq \overbrace{-dU - pdV}^{-(dH)_p} + TdS$$

$-(dG)_T$

$$dw'_e \leq -dG \quad \text{samovolně } dG < 0 \quad \dots \quad dw'_{e, \max} = -dG \Rightarrow \boxed{w'_{e, \max} = -\Delta G}$$

## Výpočet entropie

východisko:  $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$  ( $S$  je stavová)

$$dp = 0 \rightarrow dq = dH \Rightarrow \boxed{dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}} \Leftarrow C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow dH = C_p dT$$

$$dV = 0 \rightarrow dq = dU \Rightarrow \boxed{dS = \frac{dU}{T} = \frac{C_v dT}{T}} \Leftarrow C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \Rightarrow dU = C_v dT$$

$$dp = 0 \rightarrow \Delta S = S(T_k) - S(T_p) = \int_{T_p}^{T_k} \frac{C_p}{T} dT$$

$$dV = 0 \rightarrow \Delta S = S(T_k) - S(T_p) = \int_{T_p}^{T_k} \frac{C_v}{T} dT$$

Změna entropie při  $dT = 0$  (při fázovém přechodu ...  $dp = 0 \Rightarrow dT = 0$ )

$$dS = \frac{dH}{T} \quad dp = dT = 0 \rightarrow \Delta S = \int \frac{dH}{T} = \frac{1}{T} \int dH = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$\Delta_t S_m / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

	tání	var
He	6.0	19.9
H <sub>2</sub> O	22.0	109.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38.0	87.2

$$\Delta_{\text{tání}} S_m < \Delta_{\text{var}} S_m$$

## (Troutonovo pravidlo)

	$\Delta_{\text{výp}} H_m / \text{kJ mol}^{-1}$	$t_{\text{var}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{výp}} S_m / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4$	8.18	-161.5	73.2
$\text{CCl}_4$	30.0	76.7	85.8
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	30.1	80.7	85.1
$\text{C}_6\text{H}_6$	30.7	80.1	87.2
$\text{H}_2\text{S}$	18.7	-60.4	87.9
$\text{H}_2\text{O}$	40.7	100.0	109.1

$$\Delta_{\text{výp}} S_m \approx 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## Změna entropie obecně

$$dp = 0 \rightarrow dS = \frac{dH}{T} \rightarrow \Delta S = S(T_k) - S(T_p) = \int_{T_p}^{T_k} \frac{C_p}{T} dT$$

$$dT = 0 \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

## ABSOLUTNÍ ENTROPIE ...

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{var}} H}{T_{\text{var}}} + \int_{T_{\text{var}}}^T \frac{C_p^{(g)}}{T} dT$$

### III. VĚTA

- pro  $T \rightarrow 0$  K ustávají chaotické (tepelné) pohyby
  - není možné dosáhnout absolutní nuly  $T$  konečným počtem kroků
  - ( $T = 0$  se můžeme blížit ... r. 2002:  $2 \times 10^{-8}$  K)
  - pro  $T \rightarrow 0$  K ustává chaos ... entropie se minimalizuje
- (Nernst) změna entropie (při reakci nebo fázovém přechodu) se blíží nule, blíží-li teplota 0 K:  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$
- *příklad*:  $S(\text{s, jednoklonná}) \rightleftharpoons S(\text{s, kosočtverečná})$
- Mají-li prvky při  $T = 0$  (ve stavu dokonalého krystalu)  $S_{\text{prvek}}(0) \equiv 0$  (definice, volba), pak všechny sloučeniny (ve stavu dokonalého krystalu) mají  $S(0) = 0$



## ... ABSOLUTNÍ ENTROPIE

$$S(T) = \underbrace{S(0)}_0 + \int_0^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{var}} H}{T_{\text{var}}} + \int_{T_{\text{var}}}^T \frac{C_p^{(g)}}{T} dT$$

$$S(T) = \int_0^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{var}} H}{T_{\text{var}}} + \int_{T_{\text{var}}}^T \frac{C_p^{(g)}}{T} dT$$

III. věta umožňuje výpočet

➤ **absolutní entropie** sloučenin

➤ Gibbsovy funkce:

$\Delta G$  z  $\Delta H$  a  $C_p$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{pro } dT = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta G = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta H \quad \Leftarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

## příklady absolutních molárních entropií látek při 298.15 K

	$S_m^\ominus(298.15) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	poznámka
C(grafit)	5.7	
C(diamant)	2.4	malá; velmi uspořádaný
sacharóza(s)	360.2	větší molekuly
K(s)	64.2	
Hg(l)	76.0	podobné kovům
H <sub>2</sub> O(l)	69.9	H-můstky
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	173.3	
He(g)	126.2	
H <sub>2</sub> (g)	130.7	blízké hodnoty pro plyny
NH <sub>3</sub> (g)	192.5	

## STANDARDNÍ REAKČNÍ $\Delta_r S^\ominus$

reakce:  $0 = \sum_J \nu_J J \quad \dots \quad \Delta_r S^\ominus = \sum_J \nu_J S_J^\ominus$  **absolutní (ne slučovací)**

## STANDARDNÍ REAKČNÍ $\Delta_r G^\ominus$

reakce:  $0 = \sum_J \nu_J J \quad \dots \quad \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$

## STANDARDNÍ SLUČOVACÍ $\Delta_f G^\ominus$

(analogicky jako u  $\Delta_f H^\ominus$ )

$\Delta_f G^\ominus$  je změna Gibbsovy funkce ve standardním stavu při tvorbě jednotkového množství látky z prvků ve stavu referenční fáze

(stejný proces jako u  $\Delta_f H^\ominus$ )

*definice:*  $\Delta_f G_{\text{prvek}}^\ominus \equiv 0$  pro všechny  $T$  (analogicky  $\Delta_f H_{\text{prvek}}^\ominus \equiv 0$ )

## STANDARDNÍ REAKČNÍ $\Delta_r G^\ominus$

reakce:  $0 = \sum_J \nu_J J \quad \dots \quad \Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G_J^\ominus$

$\Delta_r G^\ominus$  určuje rovnovážnou konstantu

zjišťování  $\Delta_r G^\ominus$ :

- kalorimetricky (z termických měření; z  $\Delta H$  a  $C_p$ )
- z rovnovážné konstanty
- z elektromotorického napětí článků (elektrochemie)
- spektroskopicky (+ statistická termodynamika)
- kvantově chemickým výpočtem (+ statistická termodynamika)

*Proč probíhají chemické reakce? ...*

... klesá  $G$  – termodynamická odpověď