

Přednáška 5

Od entropie (S) ke Gibbsově energii (G)

Literatura: Atkins + de Paula, Fyzikální chemie
3.1.4.1-3.2.2 včetně

3.1.4.1 Nernstův tepelný teorém

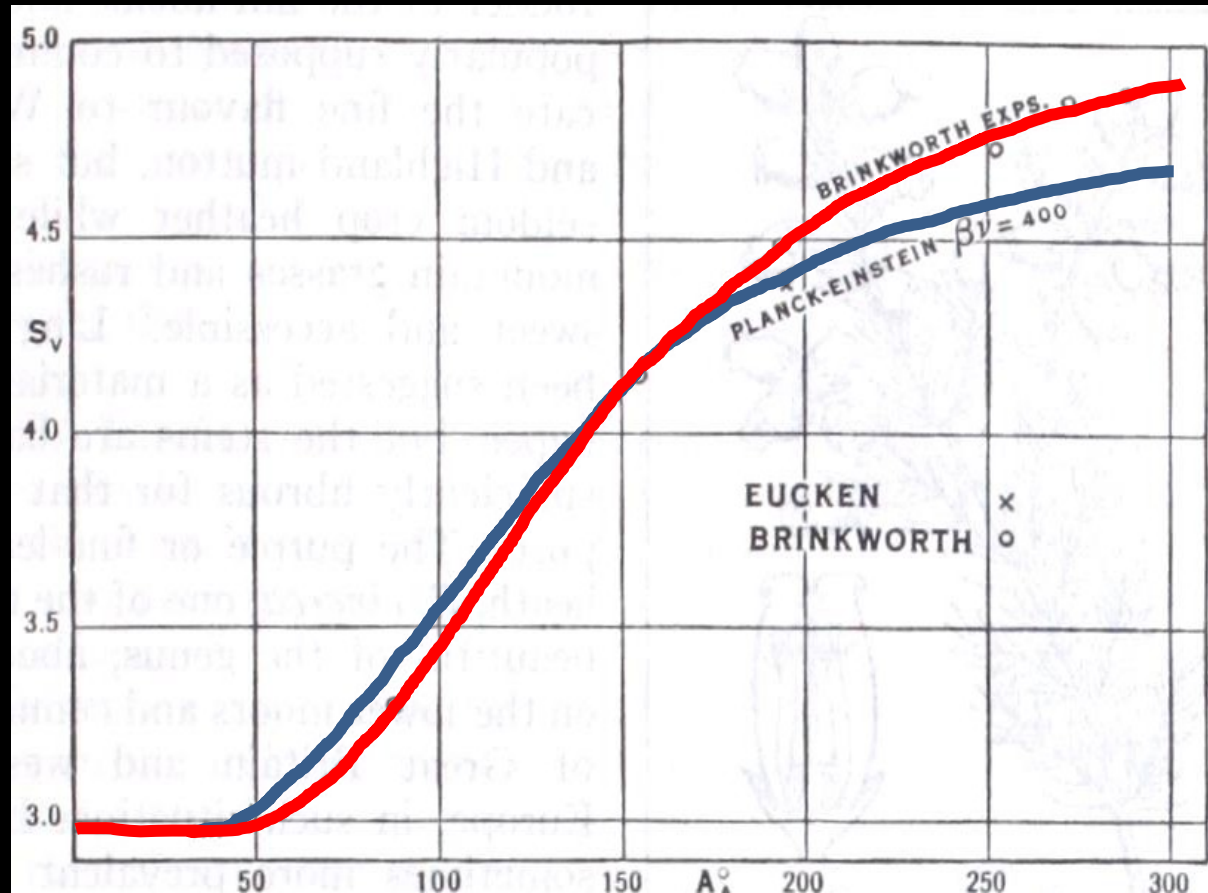
$$\Delta S \rightarrow 0$$

$$\text{když } T \rightarrow 0$$

pro jakoukoli F nebo CH přeměnu

za předpokladu dokonalého uspořádání molekul
všech zúčastněných látek

Jaká měření vedla k Nernstovu teorému?



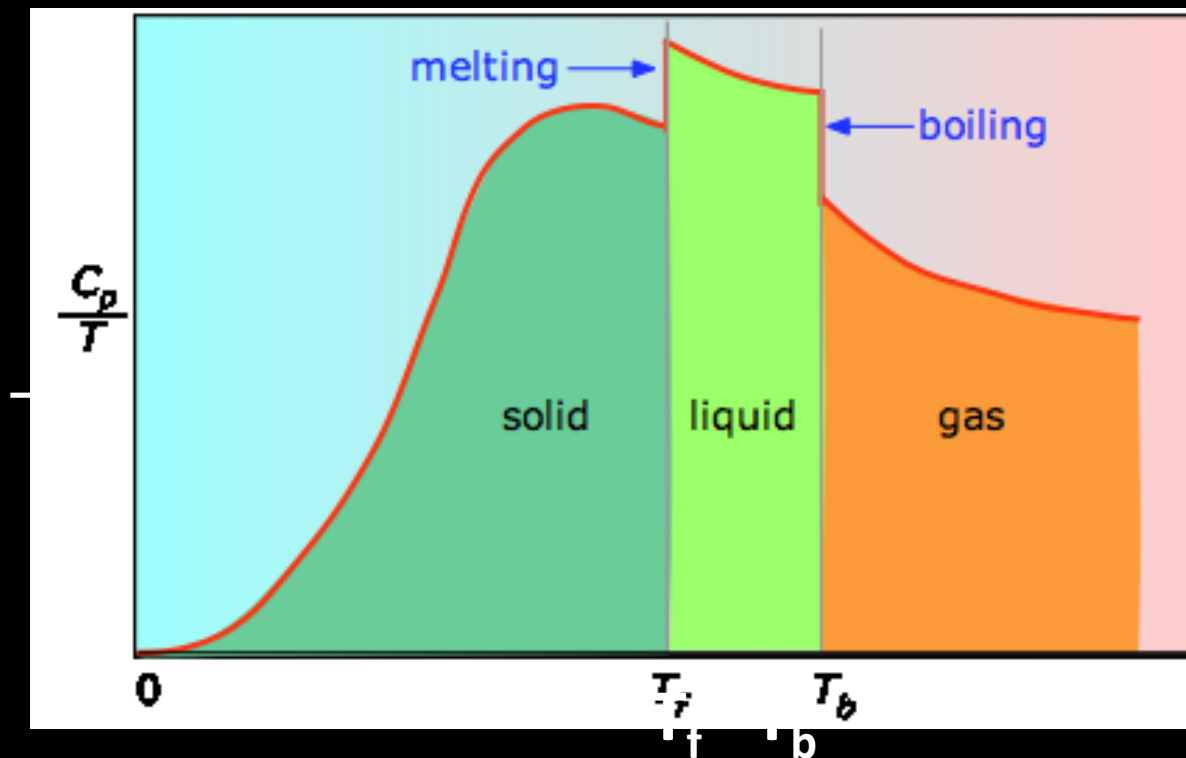
T

2 různá měření v závislosti na T z let 1912 a 1924
pro plynný H_2 (exp rozmezí $-180\text{ }^\circ\text{C}$... $+20\text{ }^\circ\text{C}$)

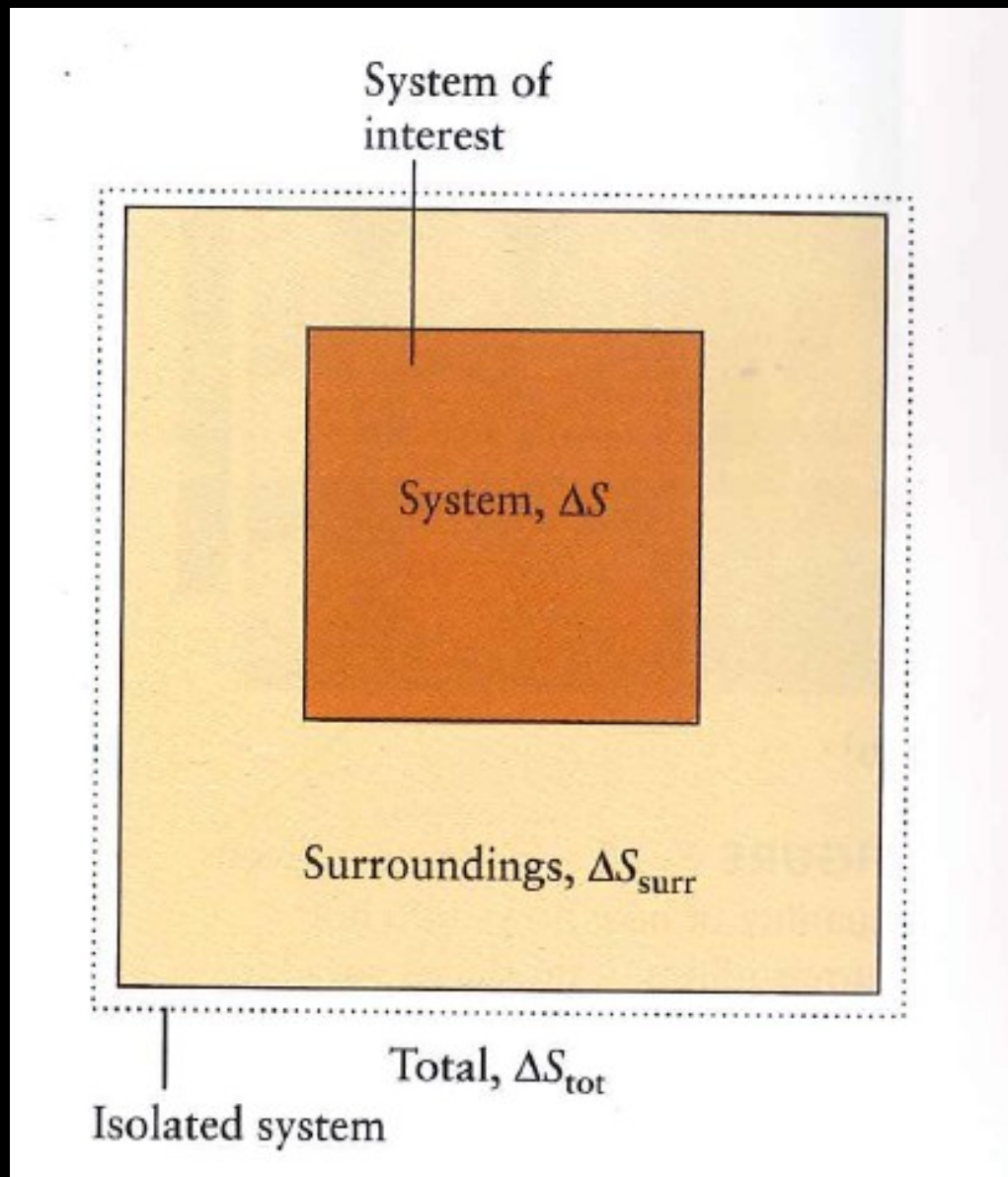
3.1.4.2 Absolutní entropie (systému)

= entropie vztažené k $S(0) = 0$

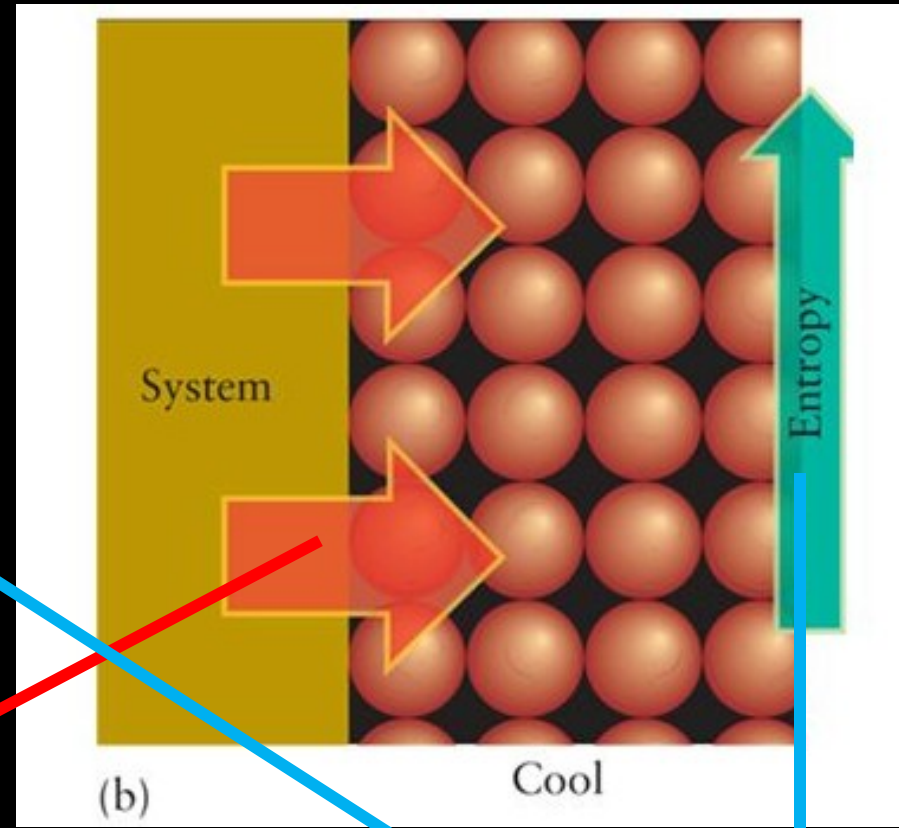
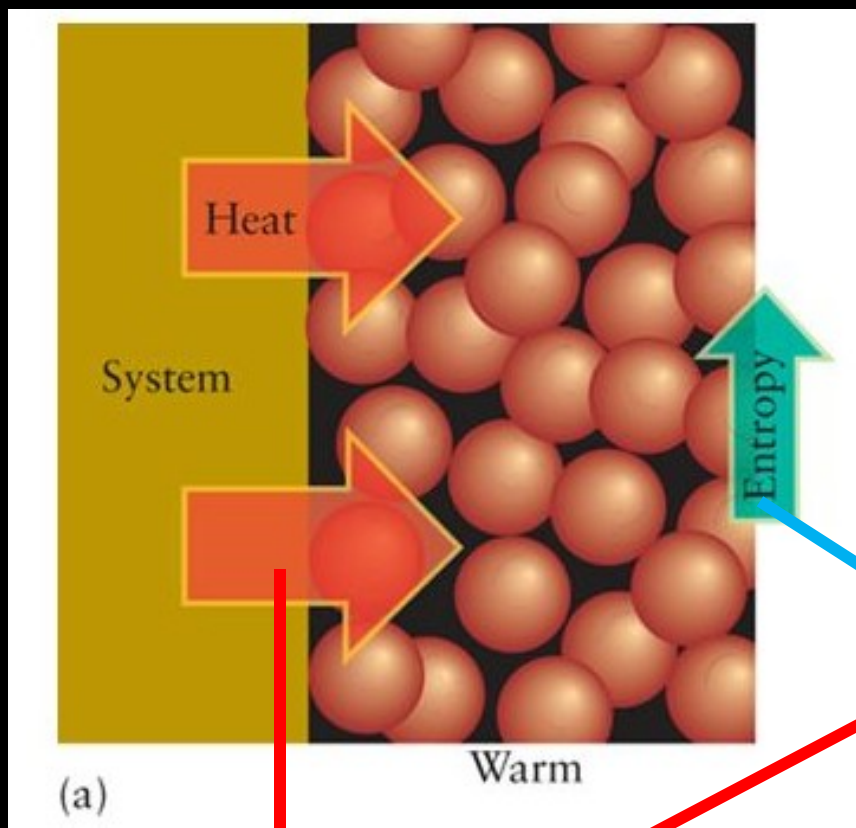
Výpočet absolutních entropií?



Globální změna entropie



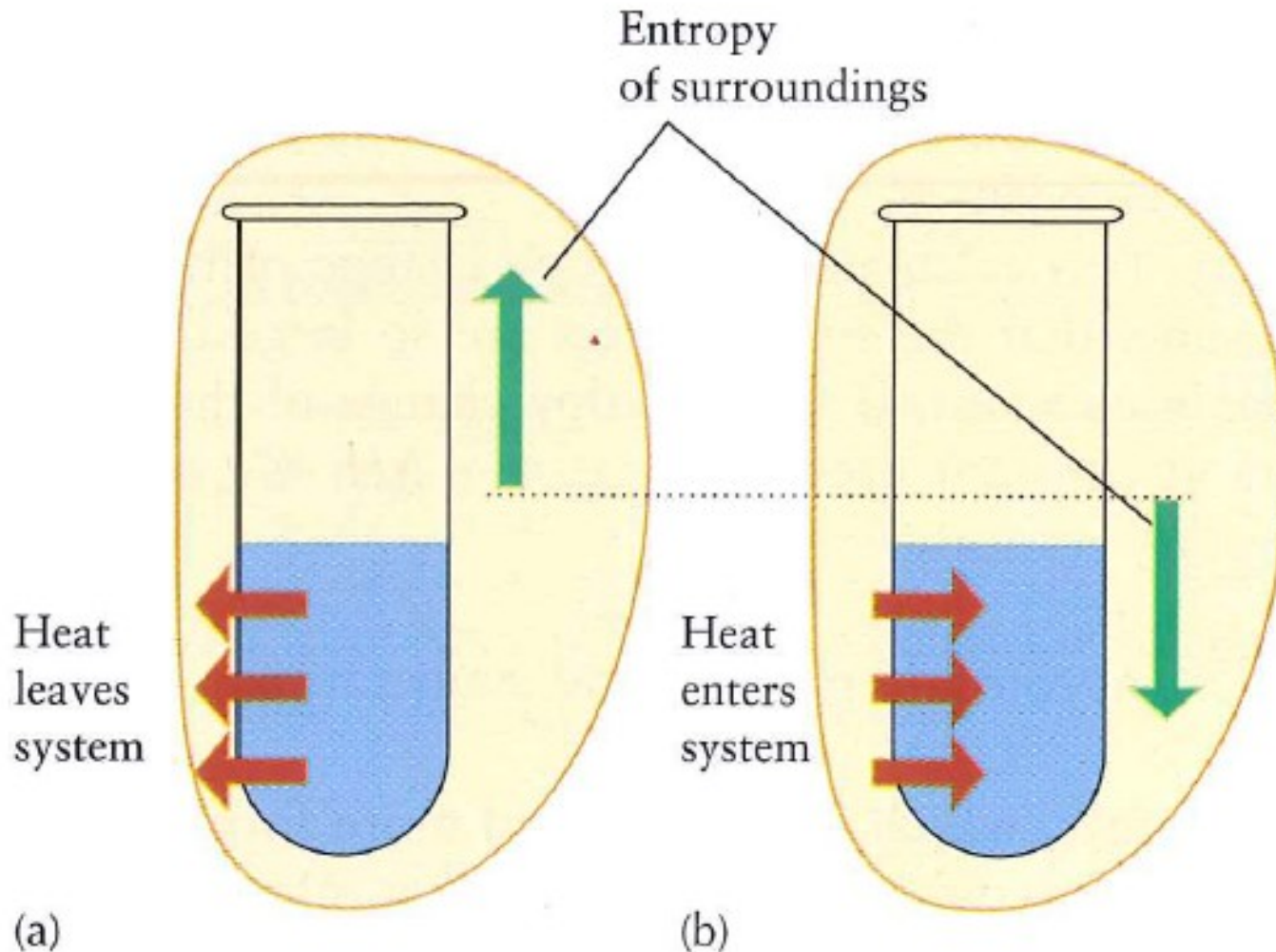
Změna entropie okolí – jak ji určím?



Stejný tok q

Různá změna S okolí

ΔS_{surr} pro EXO a ENDOTERMNÍ reakci



3.2.1.1 Kritéria samovolnosti

vztahy

jsou tedy rozhodujícím kritériem

pro SAMOVOLNOST reakce

Definujme a tzv. Helmholtzovu volnou energii H jako

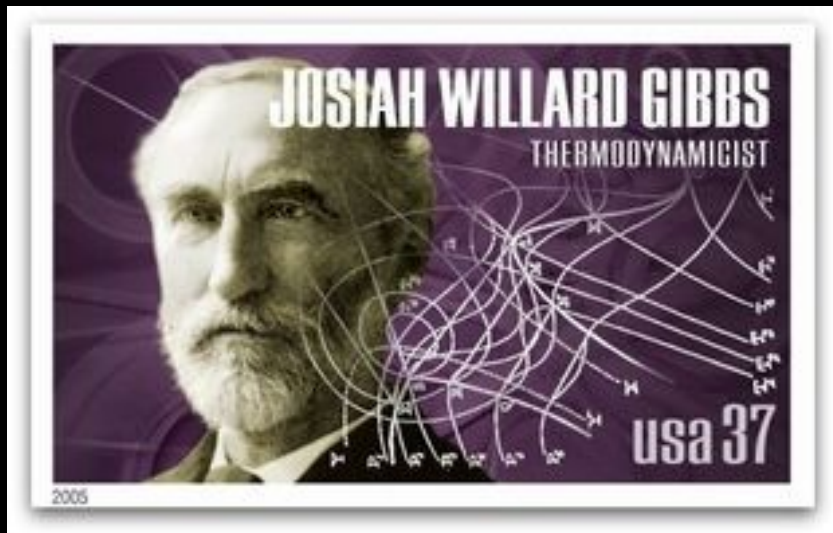
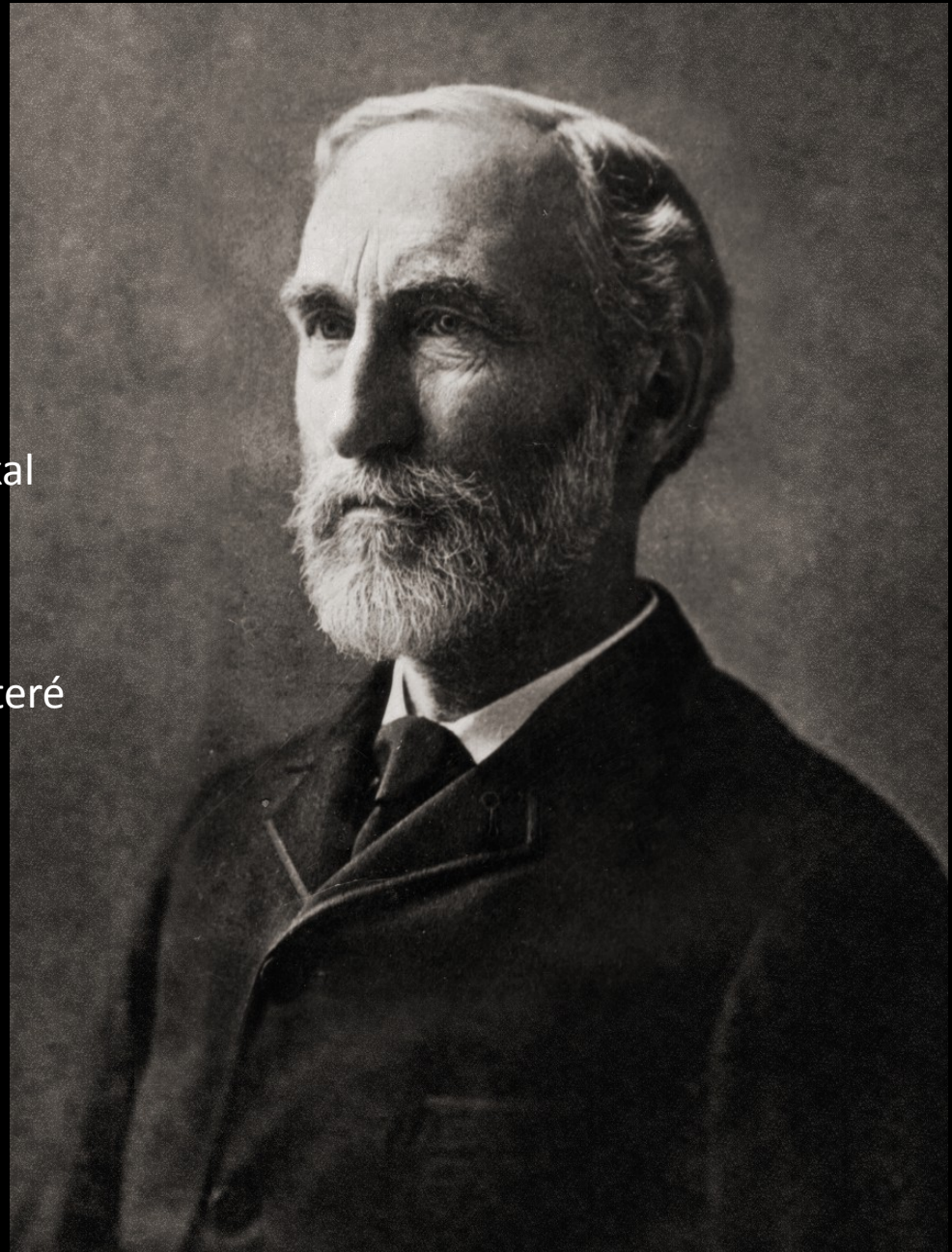
a tzv. Gibbsovu volnou energii G jako

A uvažme, čemu je rovno

dA za $T, V = \text{konst}$ a dG za $T, p = \text{konst}$

Josiah Willard Gibbs (1839-1903):

- matematik a jeden z prvních US teoretických F a CH
- Jako fyzik dotvořil teoretický základ pro chemickou TD
- Jako matematik vynalezl vektorovou analýzu
- Svoji celoživotní profesní dráhu spojil s americkou Yaleovou univerzitou, kde získal první americkou hodnost Ph.D. v oboru inženýrství.
- K jeho počtě byla na Yaleově univerzitě vytvořena katedra teoretické fyziky, na které působil jako profesor.



Klíčové nerovnosti pro dA a dG

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

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

" = " ... pro rovnováhu

" < " ... samovolně, mimo rovnováhu

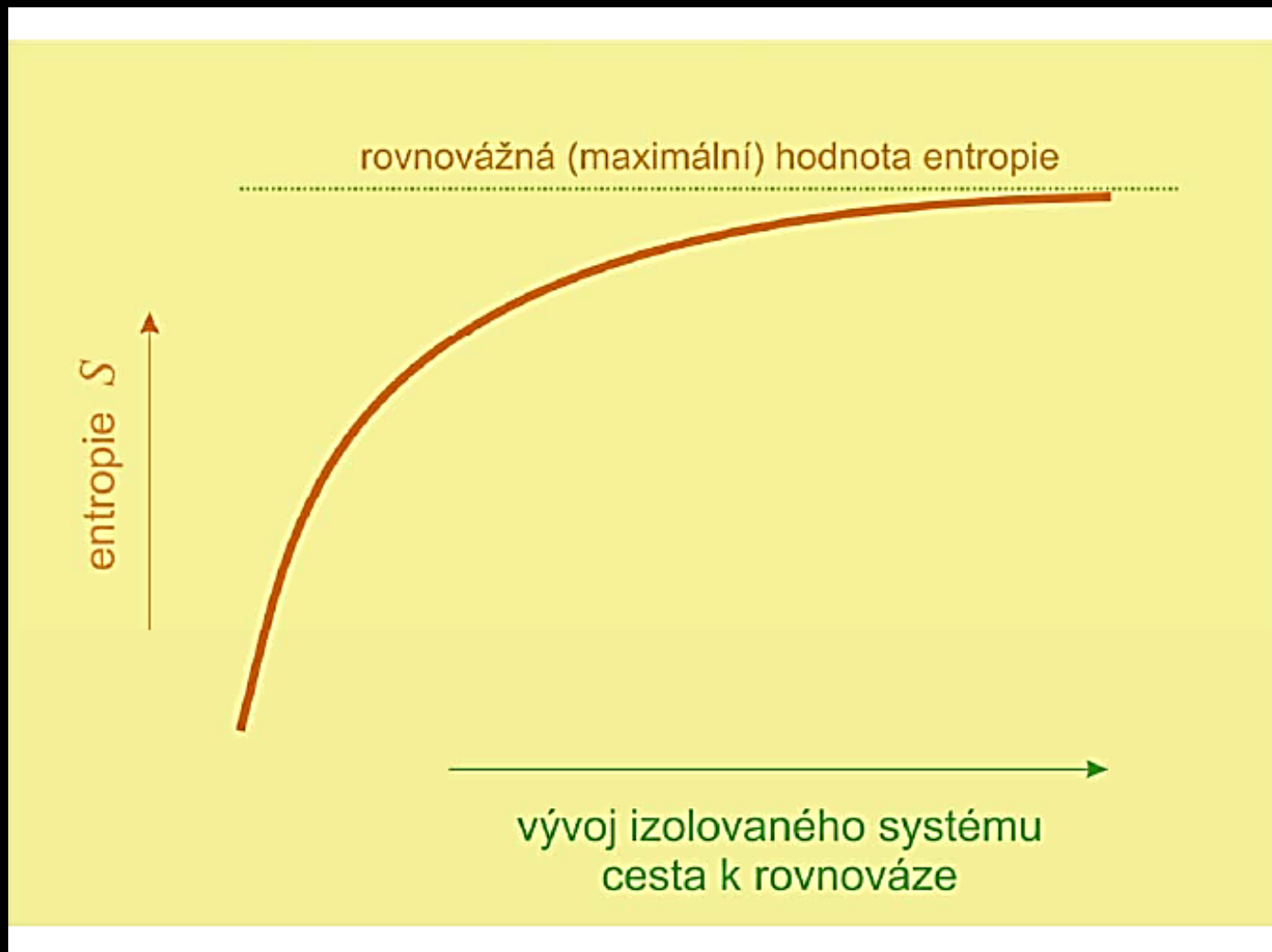
V UZAVŘENÉM SYSTÉMU

GIBBSOVA FUNKCE ... $dp = dT = 0$

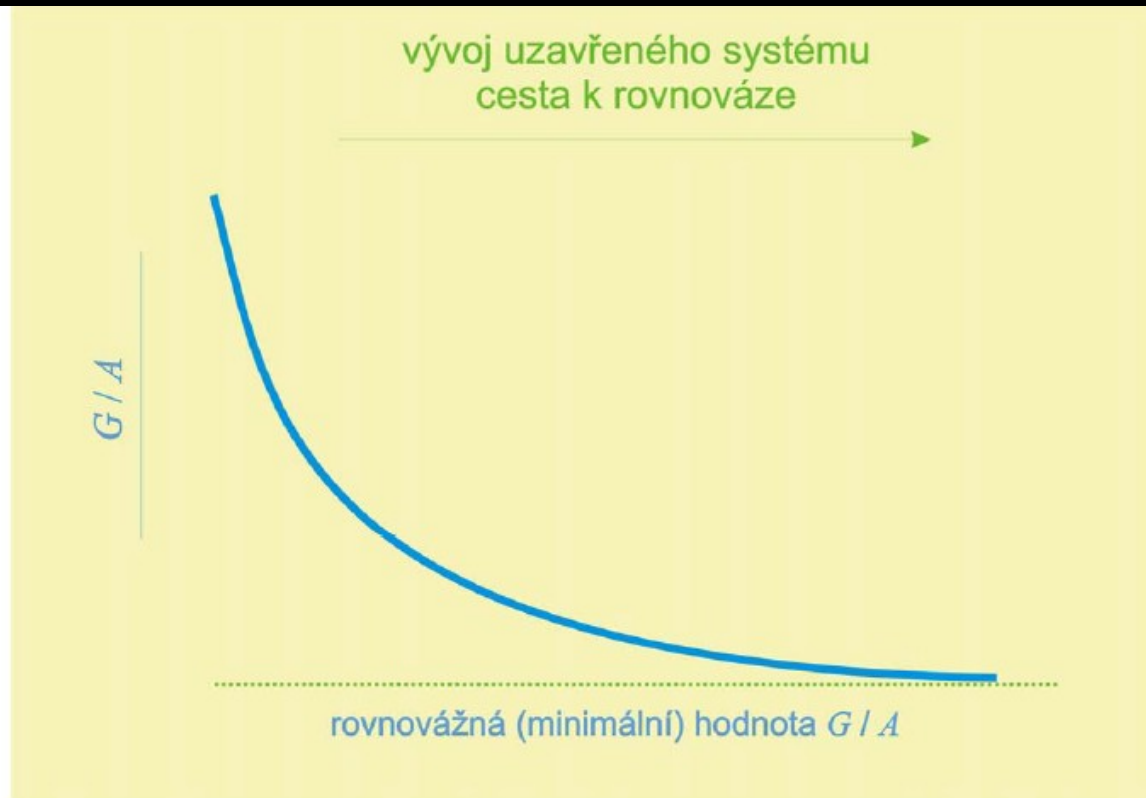
(HELMHOLTZOVA A FUNKCE) ... $dV = dT = 0$

NEROSTE (KLESÁ NEBO JE KONSTANTNÍ A MINIMÁLNÍ)

Cesta izolovaného systému k rovnováze



Cesta uzavřeného systému k rovnováze



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