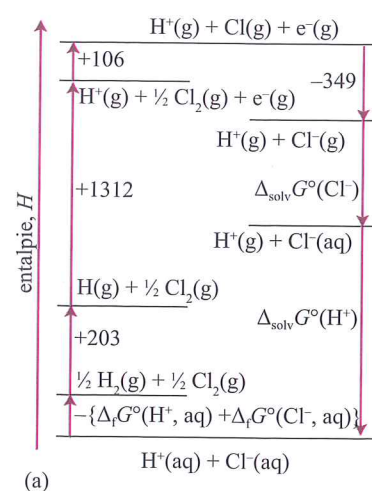
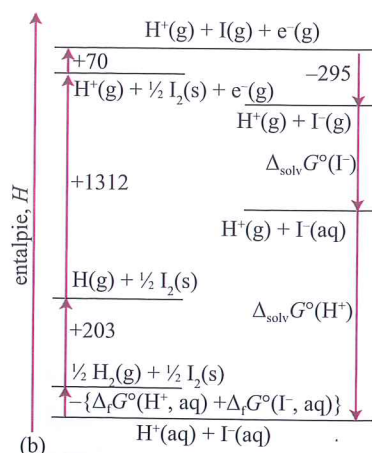


Stručný komentář: Standardní slučovací Gibbsovy energie iontů v plynné fázi nejsou známy. Použili jsme proto ionizační energie a elektronové afinity a předpokládali, že veškeré chyby vzniklé z konverze Gibbsových energií na entalpie a zahrnutí entropií při určení Gibbsovy energie slučování H^+ se vyruší odpovídajícími členy v kroku, v němž X získává elektron. Závěry získané z těchto cyklů jsou proto jen přibližné.



(a)



(b)

Obr. 3.18: Termodynamické cykly pro výklad Gibbsových energií solvatace (hydratace) a slučování (a) chloridových iontů, (b) jodidových iontů ve vodném roztoku. Součet změn Gibbsovy energie přes cyklus je nula, jelikož G je stavovou funkcí

V notaci zavedené v odst. 2.2.2 pak je

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ (J) \quad (3.43b)$$

Názorný příklad: Výpočet standardní Gibbsovy energie reakce $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ při 25 °C:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(CO_2, g) - \{\Delta_f G^\circ(CO, g) + \frac{1}{2} \Delta_f G^\circ(O_2, g)\} = \\ &= -394,4 \text{ kJ mol}^{-1} - \{(-137,2) + \frac{1}{2} (0)\} \text{ kJ mol}^{-1} = -257,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vyzkoušejte se sami 3.9: Vypočítejte standardní reakční entalpii spalování $CH_4(g)$ při 298 K. [-818 kJ mol⁻¹]

Stejně jako v odst. 2.2.2, kde jsme se museli vyrovnat s tím, že roztoky kationtů nelze připravit bez doprovodných aniontů, definujeme jeden z iontů, konvenčně vodíkový ion, který bude mít nulovou hodnotu slučovací Gibbsovy energie za všech teplot

$$\Delta_f G^\circ(H^+, aq) = 0 \quad \text{konvence pro ionty v roztoku} \quad [3.44]$$

Tato definice v podstatě posunuje skutečné hodnoty slučovacích Gibbsových energií iontů o konstantní hodnotu, jež je nastavena tak, aby standardní hodnota pro jeden z nich, $H^+(aq)$, byla nulová.

Názorný příklad: Pro reakci



můžeme psát

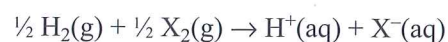
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(H^+, aq) + \Delta_f G^\circ(Cl^-, aq) = \Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)$$

a tedy určit hodnotu $\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$. Se získanou hodnotou $\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq)$, můžeme následně určit hodnotu $\Delta_f G^\circ(Ag^+, aq)$ z rovnice



což vede k hodnotě $\Delta_f G^\circ(Ag^+, aq) = +77,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Všechny slučovací Gibbsovy energie iontů tabelované v části **Data** byly vypočítány stejným způsobem.

Faktory určující velikost slučovací Gibbsovy energie iontu v roztoku lze zjistit analýzou vhodně zvoleného termodynamického cyklu. Jako ilustraci uvažujme slučovací Gibbsovu energii Cl^- ve vodě, která má hodnotu -131 kJ mol^{-1} . Vyjde-me ze slučovací reakce



jež je výsledkem řady kroků znázorněných na **Obr. 3.18** (hodnoty uvedené v obrázku jsou převzaty z části **Data**). Součet Gibbsových energií přes všechny kroky tvořící uzavřený cyklus je nula, takže

$$\Delta_f G^\circ(Cl^-, aq) = 1 \text{ 272 kJ mol}^{-1} + \Delta_{\text{sol}} G^\circ(H^+) + \Delta_{\text{sol}} G^\circ(Cl^-)$$

Všimněme si, že hodnota $\Delta_f G^\circ$ iontu X není určována pouze vlastnostmi samotného iontu X , ale zahrnuje také příspěvky z disociace, ionizace a hydratace vodíku. Gibbsovy energie solvatace jednotlivých iontů můžeme odhadnout z rovnice odvozené Maxem Bornem, který určil $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$ jako elektrickou práci spojenou s pře-

nesením iontu z vakua do rozpouštědla považovaného za spojitě dielektrikum o relativní permitivitě ϵ_r . Výsledná **Bornova rovnice**, odvozená v **Doplňující informaci 3.1**, má tvar

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad \text{Bornova rovnice} \quad (3.45a)$$

kde z_i je nábojové číslo iontu a r_i jeho poloměr (N_A je Avogadrova konstanta). Všimněte si, že $\Delta_{\text{sol}} G^\circ < 0$ a že velkých záporných hodnot dosahuje pro malé, vysoce nabitě ionty v prostředích o velké relativní permitivitě. Pro vodu, pro niž $\epsilon_r = 78,54$ při 25 °C, platí

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ = -\frac{z_i^2}{(r_i / \text{pm})} (6,86 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (3.45b)$$

Názorný příklad: Abychom viděli, jak dobře Bornova rovnice vystihuje experimentální data, vypočítáme rozdíl hodnot $\Delta_f G^\circ$ pro Cl^- a I^- ve vodě při 25 °C. Ze známých poloměrů iontů, 181 pm a 220 pm (viz **Tab. 19.3** v části **Data**) dostaneme

$$\Delta_{\text{sol}} G^\circ(Cl^-) - \Delta_{\text{sol}} G^\circ(I^-) = -\left(\frac{1}{181} - \frac{1}{220}\right) (6,86 \cdot 10^4 \text{ kJ mol}^{-1}) = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tento odhad je v dobré shodě s experimentálním výsledkem, který činí -61 kJ mol^{-1} .

Vyzkoušejte se sami 3.10: Vypočítejte rozdíl $\Delta_{\text{sol}} G^\circ(Cl^-) - \Delta_{\text{sol}} G^\circ(Br^-)$ ve vodě z experimentálních dat a z Bornovy rovnice. [-26 kJ mol⁻¹ experiment; -29 kJ mol⁻¹ výpočet]

Kalorimetrie (pro ΔH přímo a pro S přes tepelné kapacity) představuje jen jednu z metod ke stanovení Gibbsových energií. Jejich hodnoty lze také získat z rovnovážných konstant a elektrochemických měření (viz **kap. 6**) a pro plyny mohou být vypočítány ze spektroskopických údajů (viz **kap. 16**).

3.3 Spojení prvního a druhého zákona termodynamiky

První i druhý zákon popisující chování hmoty lze spojit do jedné formulace a získat tak mohutný termodynamický aparát k účinnému řešení mnoha úloh.

3.3.1 Fundamentální rovnice

Důležitý pojem:

Fundamentální rovnice spojující první a druhý zákon termodynamiky je vztah pro změnu vnitřní energie, která nastává v závislosti na změnách objemu a entropie systému.

Jak jsme se již naučili, první zákon termodynamiky lze zapsat vztahem $dU = dq + dw$. Uvažujme-li vratný děj v uzavřeném systému konstantního složení a omezíme-li se na případy, kdy je možná výměna jen objemové práce, můžeme položit $dw_{\text{rev}} = -p dV$ a (z definice entropie) $dq_{\text{rev}} = T dS$, kde p je tlak systému a T jeho teplota. Takže pro vratný děj v uzavřeném systému platí

$$dU = T dS - p dV \quad \text{fundamentální rovnice} \quad (3.46)$$

Protože dU je totální diferenciál, jeho hodnota nezávisí na cestě děje. Proto je hodnota dU stejná, bez ohledu na to, zda děj probíhá vratně, nebo nevratně. Odtud tedy plyne, že **rovn. (3.46) lze použít pro jakýkoli děj – ať vratný, nebo nevratný – v uzavřeném systému, který nevměňuje jinou než objemovou práci.** Toto spojení prvního a druhého zákona termodynamiky budeme nazývat **fundamentální rovnice.**

Skutečnost, že fundamentální rovnice platí pro vratný i pro nevratný průběh děje, se může zdát na první pohled docela matoucí. Vysvětlení spočívá v tom, že pouze v případě vratného děje můžeme $T dS$ ztotožnit s dq a $-p dV$ s dw . Je-li změna nevratná, $T dS > dq$ (Clausiova nerovnost) a $-p dV < dw$. Součet dw a dq se však rovná stále součtu $T dS$ a $-p dV$ za předpokladu, že složení systému je konstantní.

3.3.2 Vlastnosti vnitřní energie

Důležité pojmy:

- (a) Vazby mezi termodynamickými vlastnostmi se odvozují kombinováním termodynamických a matematických vztahů.
- (b) Maxwellovy rovnice jsou souborem vztahů mezi derivacemi termodynamických funkcí a vycházejí z matematických podmínek, které musí splňovat jejich totální diferenciály.
- (c) Maxwellovy rovnice se užívají k odvození termodynamické stavové rovnice a ke stanovení závislosti vnitřní energie na objemu.

Rovnice (3.46) ukazuje, že vnitřní energie uzavřeného systému se mění jednoduchým způsobem se změnami v S i V ($dU \propto dS$ a $dU \propto dV$). Tyto jednoduché úměrnosti naznačují, že U bude vhodné považovat za funkci S a V . Lze však uvažovat i o jiných proměnných, S a p či T a V , neboť jsou všechny spolu vzájemně propojeny; nicméně jednoduchost fundamentální rovnice napovídá, že $U(S, V)$ je tou nejlepší volbou.

Matematickým důsledkem toho, že U je funkcí S a V , je možnost vyjádřit infinitezimální změnu dU prostřednictvím změn dS a dV ve tvaru

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3.47)$$

Parciální derivace vystupující v této diferenciální formě jsou směrnici tečen k závislosti U na S resp. V . Porovnáme-li tento výraz s termodynamickým vztahem daným rovn. (3.46), vidíme, že pro systémy o stálém složení platí

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (3.48)$$

První z těchto dvou rovnic představuje termodynamickou definici teploty (pojem zavedený nultým zákonem termodynamiky); taktó je teplota dána poměrem změny vnitřní energie (pojem zavedený prvním zákonem) a změny entropie (pojem zavedený druhým zákonem) při konstantním objemu uzavřeného systému stálého složení. A tímto vlastně začínáme odvozovat vztahy mezi vlastnostmi systému a objevovat sílu termodynamiky, která přináší i vztahy, jež někdy lze jen stěží očekávat.

3.3.2.1 Maxwellovy rovnice

Infinitezimální změnu hodnoty funkce $f(x, y)$ lze zapsat diferenciální formou $df = g dx + h dy$, kde g a h jsou funkce x a y . Matematickou podmínkou toho, aby df byla totálním diferenciálem (v tom smyslu, že její integrál je nezávislý na cestě), je

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y \quad (3.49)$$

Stručný komentář: Parciální derivace byly zavedeny v **Matematickém základu 2.** Výsledek stejného typu jako je rovn. (3.47) jsme poprvé získali v **odst. 2.3.2**, kde jsme pracovali s U jako funkcí T a V .

Uvedené kritérium je diskutováno v **Matematickém základu 2.** Protože fundamentální rovnice, rovn. (3.46), je výrazem pro totální diferenciál, funkce násobící dS a dV (jmenovitě T a $-p$) musí toto kritérium splňovat. Musí proto platit

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \text{Maxwellova rovnice} \quad (3.50)$$

Vztah, který jsme právě odvodili, spojuje veličiny, jež se na první pohled nezdají být nějak vzájemně propojeny.

Rovnice (3.50) je jednou z **Maxwellových rovnic.** Odhlédneme-li od toho, že jsme takovou vazbu neočekávali, nevypadá tato rovnice zvlášť zajímavě. Naznačuje však, že mohou existovat jiné podobné vztahy, které mohou být mnohem užitečnější. Je zřejmé, že H , G , a A jsou stavové funkce a lze odvodit tři další Maxwellovy rovnice. Jejich odvození spočívá na stejných argumentech, které jsme použili v prvním případě: H , G , a A jsou stavové funkce a tudíž výrazy pro jejich diferenciály musí splňovat vaznou podmínku odpovídající rovn. (3.49). Všechny čtyři Maxwellovy rovnice jsou přehledně shrnuty v **Tab. 3.5.** Prakticky je pak využijeme dále v této kapitole.

Tabulka 3.5: Maxwellovy rovnice

$z dU:$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$z dH:$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$z dA:$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
$z dG:$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

3.3.2.2 Změna vnitřní energie s objemem

Veličina $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$, jež popisuje, jak se mění vnitřní energie systému, mění-li se izotermicky jeho objem, sehrála ústřední roli ve vypracování prvního zákona a vztah

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{termodynamická stavová rovnice} \quad (3.51)$$

diskutujeme v **Doplňující informaci 2.2.** Tento vztah se nazývá termodynamická stavová rovnice, neboť je v ní tlak vyjádřen prostřednictvím různých termodynamických vlastností systému. S použitím Maxwellovy rovnice jsme rovn. (3.51) nyní připraveni odvodit.

Odůvodnění 3.4: Termodynamická stavová rovnice

Výraz pro koeficient π_T dostaneme, vydělíme-li obě strany rovn. (3.47) dV a uplatníme vaznou podmínku konstantní teploty, což dává

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Následně dosadíme vztahy z rovn. (3.48) a definici π_T a tak získáme

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

Třetí Maxwellova rovnice v **Tab. 3.5** konvertuje $(\partial S / \partial V)_T$ na $(\partial p / \partial T)_V$, čímž je důkaz rovn. (3.51) dokončen.

Příklad 3.6: Odvození termodynamického vztahu

Termodynamicky dokažte, že pro ideální plyn platí $\pi_T = 0$ a vypočítejte hodnotu π_T pro van der Waalsův plyn.

Postup: Dokázat nějaký výsledek termodynamicky znamená postavit celý důkaz na obecných termodynamických vztazích a stavových rovnicích, bez použití molekulárních argumentů (jako je třeba existence mezimolekulových sil). Víme, že pro ideální plyn platí $p = nRT/V$, takže tento vztah také použijeme v rovn. (3.51). Podobně ve druhé části úlohy použijeme van der Waalsovou stavovou rovnici, jejíž tvar je uveden v **Tab. 1.7.**

Řešení: Pro ideální plyn zapíšeme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

Z rovn. (3.51) potom vyplývá

$$\pi_T = \frac{nRT}{V} - p = 0$$

Van der Waalsova stavová rovnice má tvar

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

Jelikož a a b jsou nezávislé na teplotě, platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial[nRT/(V-nb)]}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

Dosazením do rovn. (3.51) pak plyne

$$\pi_T = \frac{nRT}{V-nb} - p = \frac{nRT}{V-nb} - \left(\frac{nRT}{V-nb} - a\frac{n^2}{V^2}\right) = a\frac{n^2}{V^2}$$

Z právě odvozeného výsledku vyplývá, že vnitřní energie van der Waalsova plynu při izotermické expanzi roste (tj. $(\partial U/\partial V)_T > 0$) a že tento růst je spojen s modelovým parametrem a , který charakterizuje přitažlivé síly mezi částicemi.

Se zvětšováním objemu roste střední vzdálenost mezi molekulami, což znamená jejich menší kohezi, a tudíž celková energie plynu roste.

Vyzkoušejte se sami 3.11: Vypočítejte π_T pro plyn, který se řídí viriálovou stavovou rovnicí (viz Tab. 1.7). $[\pi_T = RT^2(dB/dT)/V_m^2 + \dots]$

3.3.3 Vlastnosti Gibbsovy energie

Důležité pojmy:

- Gibbsovu energii systému lze nejlépe vyjádřit jako funkci teploty a tlaku. Gibbsova energie látky klesá s teplotou a roste s tlakem.
- Změna Gibbsovy energie s teplotou souvisí s entalpií podle Gibbsovy–Helmholtzovy rovnice.
- Gibbsovy energie pevných látek a kapalin jsou téměř nezávislé na tlaku; pro plyny jsou úměrné logaritmu tlaku.

Stejný postup, který jsme použili při odvození fundamentální rovnice v případě U , můžeme aplikovat i v případě Gibbsovy energie, $G = H - TS$. Povede ke vztahům, které ukazují, jak se G mění s teplotou a tlakem. Tyto vztahy jsou pak důležité zejména pro popis fázových přechodů a chemických reakcí.

3.3.3.1 Obecné úvahy

Proběhne-li v systému děj, G se může měnit v důsledku změny kterékoli z veličin H , T , nebo S . Jako v **Odůvodnění 2.1** lze pro infinitezimální změnu každé vlastnosti napsat

$$dG = dH - d(TS) = dH - T dS - S dT$$

Jelikož $H = U + pV$, platí také

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

a tedy

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

Pro uzavřený systém, který může vyměňovat jen objemovou práci, lze za dU dosadit z fundamentální rovnice a takto získat

$$dG = T dS - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT$$

Na pravé straně se nyní vyruší čtyři členy a výsledný vztah, platný pro uzavřený systém vyměňující pouze objemovou práci, je

$$dG = -S dT + V dp \quad \text{fundamentální rovnice chemické termodynamiky} \quad (3.52)$$

Tento vztah ukazuje, že změna v G je úměrná změnám T a p , a napovídá, že G můžeme nejlépe vyjádřit jako funkci T a p . Tento vztah lze považovat za **fundamentální rovnici chemické termodynamiky**, jelikož právě z něj vychází většina aplikací termodynamiky v chemii: funkce G je v chemii důležitá proto, že teplotu a tlak, její přirozené proměnné, jsme obvykle schopni měřit a regulovat. Jinými slovy funkce G vyjadřuje důsledky prvního a druhého zákona termodynamiky způsobem, který je zvláště vhodný pro chemické aplikace. Použijeme-li nyní stejný postup, který nás dovedl k rovn. (3.48), na totální diferenciál $dG = -S dT + V dp$, obdržíme

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{změna } G \text{ s teplotou a tlakem} \quad (3.53)$$

Tyto vztahy ukazují, jak se Gibbsova energie mění s teplotou a tlakem (viz **Obr. 3.19**). Z prvního vztahu lze vyvodit následující důsledky:

- Protože pro všechny látky je $S > 0$, jejich G vždy klesá s rostoucí teplotou (při konstantním tlaku a složení).
- Protože $(\partial G/\partial T)_p$ je tím zápornější, čím je S vyšší, G klesá s teplotou nejprudčeji u systémů, jejichž entropie je velká.

Proto Gibbsova energie látky v plynné fázi, která má vysokou molární entropii, je na teplotu citlivější než pro látku v kapalně nebo v pevné fázi (viz **Obr. 3.20**). Podobně z druhého vztahu plynou tyto důsledky:

- Protože pro všechny látky je $V > 0$, jejich G vždy roste s rostoucím tlakem (při konstantní teplotě a složení).
- Protože $(\partial G/\partial p)_T$ roste s V , G roste s tlakem nejprudčeji u systémů, jejichž objem je velký.

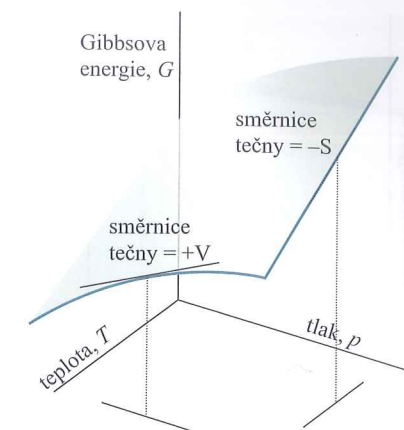
Protože molární objem látky v plynné fázi je větší než v jejích kondenzovaných fázích, je G_m plynné fáze citlivější na tlak než G_m kapalně nebo pevné fáze (viz **Obr. 3.21**).

3.3.3.2 Závislost Gibbsovy energie na teplotě

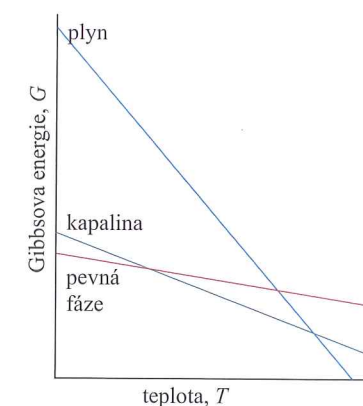
Jak jsme zmínili v úvodu, rovnovážné složení systému závisí na Gibbsově energii, takže chceme-li zjistit, jaký vliv má na toto složení teplota, musíme vědět, jak se s teplotou mění G .

Pro vysvětlení teplotní závislosti Gibbsovy energie vyjdeme z prvního vztahu v rovn. (3.53), $(\partial G/\partial T)_p = -S$. Teplotní závislost G určuje sice přímo entropie, můžeme ji však rovněž vyjádřit prostřednictvím entalpie, užitím definice G , ze které je $S = (H - G)/T$. Odtud tedy

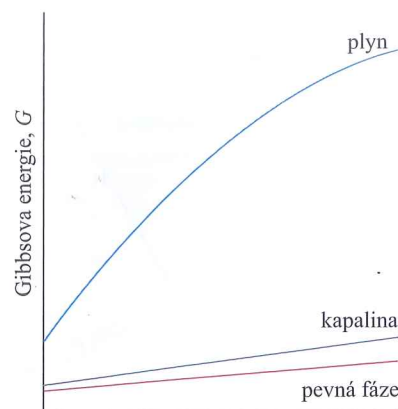
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T} \quad (3.54)$$



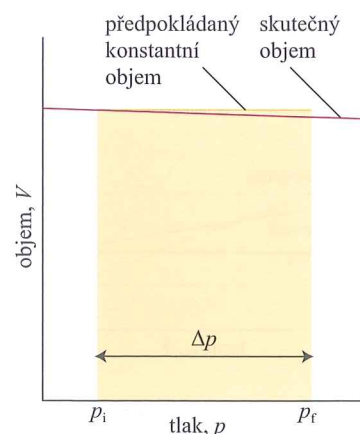
Obr. 3.19: Závislost Gibbsovy energie systému na (a) teplotě při konstantním tlaku a (b) tlaku při konstantní teplotě. Směrnice tečny k první závislosti je rovna záporně vzaté entropii systému, a směrnice k druhé závislosti pak jeho objemu



Obr. 3.20: Závislost Gibbsovy energie na teplotě je určována entropií. Protože entropie látky v plynné fázi je větší než v kapalně fázi a entropie pevné fáze je nejmenší, Gibbsova energie se mění s teplotou nejstrměji pro plynnou fázi, méně strmě pro kapalnou fázi a nejméně pro pevnou fázi dané látky



Obr. 3.21: Závislost Gibbsovy energie na tlaku je určována objemem systému. Protože objem látky v plynné fázi je větší než objem stejného množství této látky v kapalně fázi a objem pevné fáze je (pro většinu látek) nejmenší, Gibbsova energie se mění s tlakem nejstrměji pro plynnou fázi, méně strmě pro kapalnou fázi a nejméně pro pevnou fázi dané látky. Protože objemy pevné a kapalně fáze látky jsou si blízké, změna jejich Gibbsovy energie s tlakem je také podobná



Obr. 3.22: Rozdíl Gibbsovy energie pevné látky nebo kapaliny při dvou tlacích je roven vyznačené obdélníkové ploše. Předpokládáme, že změna objemu s tlakem je zanedbatelná

Uvidíme později, že rovnovážná konstanta reakce⁷⁾ je v přímém vztahu spíše s veličinou G/T než se samotnou veličinou G° , a z poslední rovnice je celkem jednoduché odvodit (viz **Odůvodnění 3.5**), že

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{Gibbsova-Helmholtzova rovnice} \quad (3.55)$$

Tento vztah se označuje jako **Gibbsova-Helmholtzova rovnice**. Říká nám, že známe-li entalpii systému, potom také víme, jak se G/T mění s teplotou.

Odůvodnění 3.5: Gibbsova-Helmholtzova rovnice

Nejprve provedeme následující úpravu

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \frac{d(1/T)}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right]$$

Potom použijeme rovn. (3.54) a napíšeme

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

Když tento výraz dosadíme do předchozího, obdržíme rovn. (3.55).

Gibbsova-Helmholtzova rovnice se jeví jako zvlášť užitečná při aplikacích na fázové přeměny a chemické reakce při konstantním tlaku. Použijeme-li ji pro Gibbsovu energii v konečném (G_f) a počátečním stavu (G_i), pak pro změnu Gibbsovy energie $\Delta G = G_f - G_i$ dostaneme

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (3.56)$$

Tato rovnice říká, že známe-li změnu entalpie doprovázející nějakou transformaci systému (např. vypařování nebo chemickou reakci), potom také víme, jak se odpovídající změna Gibbsovy energie mění s teplotou. Jak dále uvidíme, taková informace má v chemii zásadní význam.

3.3.3.3 Změna Gibbsovy energie s tlakem

Chceme-li zjistit hodnotu Gibbsovy energie při určitém tlaku na základě znalosti její hodnoty při jiném tlaku za stálé teploty, pak v rovn. (3.52) položíme $dT = 0$, což dává $dG = V dp$, a integrujeme

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (3.57a)$$

Pro molární veličiny tedy platí

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \quad (3.57b)$$

Tento vzorec lze použít pro jakékoli skupenství, ale k vyhodnocení integrálu, který zahrnuje, je třeba znát, jak závisí molární objem, V_m , na tlaku. Molární objem kondenzovaných fází se mění s tlakem jen nepatrně (viz **Obr. 3.22**), takže v tomto případě můžeme V_m považovat za konstantu a vytknout ji před integrál:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m \quad (3.58)$$

⁷⁾ V odst. 6.1.2.2 odvodíme, že rovnovážná konstanta reakce souvisí se standardní Gibbsovou energií této reakce vztahem $\Delta_r G^\circ / T = -R \ln K$.

Vyzkoušejte se sami 3.12: Vypočítejte změnu G_m ledu při -10°C , vzroste-li tlak ze 100 kPa na 200 kPa. Uvažujte hustotu ledu 917 kg m^{-3} . [$+2,0 \text{ J mol}^{-1}$]

Za běžných podmínek je člen $(p_f - p_i) V_m$ velmi malý a lze ho zanedbat. Obvykle tedy můžeme předpokládat, že Gibbsovy energie pevných a kapalných látek na tlaku nezávisí. Zabýváme-li se ale geofyzikálními problémy, pak si musíme uvědomit, že tlaky v zemském nitru jsou obrovské a jejich vliv na Gibbsovu energii již nelze ignorovat. Pokud jsou tlaky navíc tak velké, že způsobují i podstatné změny objemu, je třeba při výpočtu vycházet z nezjednodušeného vztahu, tedy z rovn. (3.57).

Názorný příklad: Předpokládejme, že pro určitý fázový přechod pevné látky platí $\Delta_{\text{trs}} V = +1,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ nezávisle na tlaku. Potom při zvýšení tlaku z 0,1 MPa na 300 GPa ($3,0 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$) se Gibbsova energie přechodu změní z $\Delta_{\text{trs}} G(0,1 \text{ MPa})$ na

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}} G(300 \text{ GPa}) &= \Delta_{\text{trs}} G(0,1 \text{ MPa}) + (1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \cdot \\ &\quad \cdot (3,0 \cdot 10^{11} \text{ Pa} - 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = \\ &= \Delta_{\text{trs}} G(0,1 \text{ MPa}) + 300 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Molární objem plynů je velký, takže Gibbsova energie plynu závisí na tlaku značně. Protože se navíc jeho objem s tlakem výrazně mění, nelze ho při integraci v rovn. (3.57b) pokládat za konstantu (viz **Obr. 3.23**). Pro případ ideálního plynu do integrálu dosadíme $V_m = RT/p$ a dostaneme

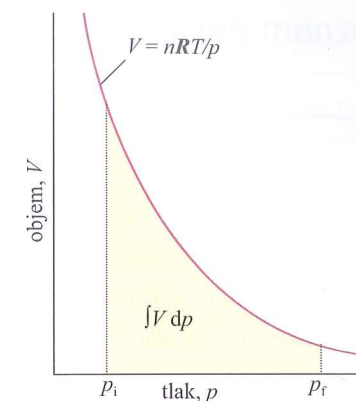
$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad [*] \quad (3.59)$$

Pro představu uveďme, že zvýší-li se při teplotě 25°C tlak desetkrát, pak podle tohoto vztahu molární Gibbsova energie vzroste o $RT \ln 10 \approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Položíme-li v rovn. (3.59) $p_i = p^\circ$ (standardní tlak 100 kPa), bude molární Gibbsova energie ideálního plynu při tlaku p ($p_f = p$) vztažená ke své hodnotě ve standardním stavu určena vztahem

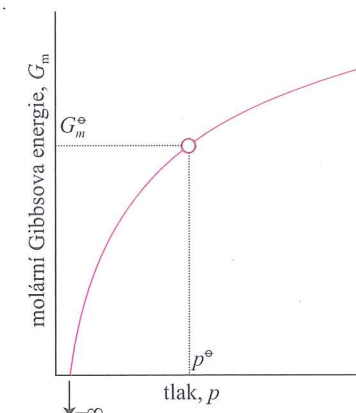
$$G_m(p) = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad [*] \quad \text{molární Gibbsova energie ideálního plynu} \quad (3.60)$$

Vyzkoušejte se sami 3.13: Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie vodní páry (považujte ji za ideální plyn) v důsledku izotermického zvýšení tlaku ze 100 kPa na 200 kPa při 298 K. Všimněte si, že zatímco změna molární Gibbsovy energie pro kondenzovanou fázi (viz **Vyzkoušejte se sami 3.12**) činí jen několik málo J mol^{-1} , je výsledek, který byste měli dostat pro plyn v řádu kJ mol^{-1} . [$+1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$]

Logaritmická závislost molární Gibbsovy energie na tlaku daná rovn. (3.60) je znázorněna na **Obr. 3.24**. Důsledky tohoto velmi důležitého vztahu, platného pro ideální plyn (ten často bývá dostatečně dobrou aproximací), odhalíme v následujících kapitolách. Jakým způsobem lze zohlednit neideální chování plynu popíšeme v **Doplňující informaci 3.2**.



Obr. 3.23: Rozdíl Gibbsovy energie ideálního plynu při dvou tlacích je roven vyznačené ploše pod izotermou ideálního plynu



Obr. 3.24: Molární Gibbsova energie ideálního plynu je úměrná $\ln p$; standardního stavu je dosaženo při p° . Všimněte si, že při $p \rightarrow 0$ se molární Gibbsova energie blíží zápornému nekonečnu

I InterActivity: Ukažte, jak se první derivace Gibbsovy energie $(\partial G/\partial p)_T$ mění s tlakem a tuto závislost schematicky zobrazte v grafu. Jaký má $(\partial G/\partial p)_T$ fyzikální význam?

Seznam nejdůležitějších vztahů

Vlastnost	Rovnice	Komentář
entropie	$dS = dq_{\text{rev}}/T$	definice
Boltzmannův vzorec	$S = k \ln W$	definice
Clausiova nerovnost	$dS \geq dq/T$	
změna entropie při izotermní expanzi	$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$	ideální plyn
entropie fázového přechodu	$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H/T_{\text{trs}}$	při teplotě přechodu
závislost entropie na teplotě	$S(T_f) = S(T_i) + C \ln(T_f/T_i)$	tepelná kapacita, C , nezávislá na teplotě
standardní reakční entropie	$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu S_m^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu S_m^\circ$	
Helmholtzova energie	$A = U - TS$	definice
Gibbsova energie	$G = H - TS$	definice
maximální práce	$w_{\text{max}} = \Delta A$	konstantní T
maximální neobjemová práce	$w_{\text{add,max}} = \Delta G$	konstantní p a T
kritéria samovolnosti	(a) $dS_{U,V} = 0$ a $dU_{S,V} = 0$, nebo (b) $dA_{T,V} = 0$ a $dG_{T,p} = 0$	
standardní reakční Gibbsova energie	$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f G_m^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu \Delta_f G_m^\circ$	
fundamentální rovnice	$dU = T dS - p dV$	
fundamentální rovnice chemické termodynamiky	$dG = -S dT + V dp$ $(\partial G/\partial p)_T = V$ a $(\partial G/\partial T)_p = -S$ $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$	
Gibbsova–Helmholtzova rovnice		
závislost Gibbsovy energie na tlaku	$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \Delta p$ $G(p_f) = G(p_i) + nRT \ln(p_f/p_i)$	nestlačitelná látka ideální plyn

Schéma souvislostí mezi základními rovnicemi naleznete na zadní předsádce.

Doplňující informace

Doplňující informace 3.1: Bornova rovnice

Strategie výpočtu spočívá v tom, že solvatační Gibbsovu energii ztotožníme s prací potřebnou k přenesení iontu z vakua do rozpouštědla. Tuto práci vypočítáme jako rozdíl práce potřebné k nabití iontu v roztoku a práce potřebné k nabití iontu ve vakuu.

Coulombovu interakci mezi dvěma náboji Q_1 a Q_2 , jež odděluje vzdálenost r , popisuje **Coulombův vztah pro potenciální energii** (POZOR, symbol V zde neznačí objem, ale potenciální energii):

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r}$$

kde ϵ je permitivita prostředí. Permitivita vakua je $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$. Relativní permitivita (dříve také nazývaná dielektrická konstanta) látky je definována jako $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$. V rozpouštědle o velké relativní permitivitě (např. ve vodě s $\epsilon_r = 80$ při 293 K) neinteragují ionty tak silně jako v rozpouštědle s nižší relativní permitivitou (např. v ethanolu s $\epsilon_r = 25$ při 293 K) – podrobněji viz **Kap. 17**. Potenciální energii náboje Q_1 v poli náboje Q_2 můžeme vyjádřit prostřednictvím Coulombova potenciálu, ϕ :

$$V = Q_1 \phi \quad \phi = Q_2/4\pi\epsilon r$$

Ion modelujeme jako kouli o poloměru r_i obklopenou médiem o permitivitě ϵ . Lze ukázat, že pro náboj koule Q je potenciál na jejím povrchu stejný, jako kdyby byl náboj v jejím středu, takže můžeme použít poslední vztah a psát

$$\phi = Q/4\pi\epsilon r_i$$

Práce spojená s přidáním náboje dQ na kouli je ϕdQ . Celková práce nabití koule z 0 na $z_i e$ je proto

$$w = \int_0^{z_i e} \phi dQ = \frac{1}{4\pi\epsilon r_i} \int_0^{z_i e} Q dQ = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_i}$$

Tato elektrická práce, vynásobíme-li ji Avogadrovou konstantou, představuje molární Gibbsovu energii doprovázející nabití iontů.

Práci potřebnou k nabití iontu ve vakuu dostaneme dosazením permitivity vakua, $\epsilon = \epsilon_0$. Odpovídající hodnotu pro nabití iontů v daném mediu pak dosazením $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, kde ϵ_r je relativní permitivita média. Odtud plyne, že změna molární Gibbsovy

energie doprovázející přenos iontů z vakua do rozpouštědla je rozdíl těchto dvou veličin:

$$\Delta_{\text{solv}} G^\circ = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

což odpovídá rovn. (3.45).

Doplňující informace 3.2: Fugacita

V určitých stádiích vývoje fyzikální chemie je vždy potřeba opustit idealizované systémy a přejít na systémy reálné. V mnoha případech se ale jeví žádoucí zachovat formu vztahů, které byly odvozeny pro idealizovaný systém. Potom totiž odchylky od idealizovaného chování mohou být vyjádřeny nejsnadněji. Jako příklad vezměme tlakovou závislost molární Gibbsovy energie reálného plynu, která se celkem dobře podobá závislosti znázorněné na **Obr. 3.25**. Abychom přizpůsobili rovn. (3.60) tomuto případu, nahradíme skutečný tlak p jakýmsi efektivním tlakem nazývaným **fugacita**⁷⁾, f , a запиšeme

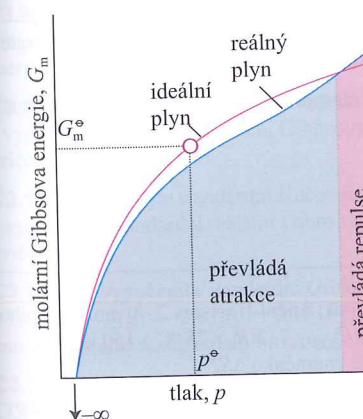
$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{f}{p} \quad [3.61]$$

Fugacita definovaná touto rovnicí je funkcí tlaku a teploty. Termodynamické vztahy vyjádřené pomocí fugacit jsou podobně jako fugacita sama zcela exaktní, ale prakticky užitečné jsou jen tehdy, umíme-li interpretovat fugacity prostřednictvím skutečných tlaků. Za tímto účelem запиšeme fugacitu jako

$$f = \phi p \quad [3.62]$$

kde ϕ je bezrozměrný fugacitní koeficient, který obecně závisí na teplotě, tlaku a druhu plynu.

Rovnice (3.57b) platí pro všechny plyny, ideální i reálné. Vyjádříme-li ji podle rovn. (3.61) prostřednictvím fugacity, přechází na



Obr. 3.25: Molární Gibbsova energie reálného plynu. Při $p \rightarrow 0$ se molární Gibbsova energie reálného plynu shoduje s hodnotou pro ideální plyn (červená křivka). Když převládají přitažlivé síly (při středních tlacích), molární Gibbsova energie reálného plynu je menší pro reálný plyn než pro plyn ideální – molekuly mají nižší „tendenci uniknout“. Při vysokých tlacích, když dominují odpudivé síly, je molární Gibbsova energie reálného plynu větší než pro plyn ideální – dochází ke zvýšení „tendence uniknout“.

⁷⁾ Slovo „fugacita“ pochází z latiny a znamená „prchavost“ či „tendenci uniknout“; fugacita se udává ve stejných jednotkách jako tlak.

$$\int_p^p V_m dp = G_m(p) - G_m(p') = \left\{ G_m^\circ + RT \ln \frac{f}{p} \right\} - \left\{ G_m^\circ + RT \ln \frac{f'}{p'} \right\}$$

V tomto vztahu značí f fugacitu při tlaku p a f' fugacitu při tlaku p' . Kdyby byl plyn ideální, výsledek by vypadal takto

$$\int_p^p V_{\text{ideal,m}} dp = RT \int_{p'}^p \frac{1}{p} dp = RT \ln \frac{p}{p'}$$

Rozdíl mezi předchozími dvěma rovnicemi je

$$\int_p^p (V_m - V_{\text{ideal,m}}) dp = RT \left(\ln \frac{f}{f'} - \ln \frac{p}{p'} \right) = RT \ln \left(\frac{f/f'}{p/p'} \right)$$

což lze upravit na

$$\ln \left(\frac{f}{p} \cdot \frac{p'}{f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_p^p (V_m - V_{\text{ideal,m}}) dp$$

Když $p' \rightarrow 0$, plyn se chová ideálně a f' přechází na tlak p' . Tedy $f'/p' \rightarrow 1$, když $p' \rightarrow 0$. Použijeme-li tuto limitu v předchozí rovnici, tj. položíme-li $f'/p' = 1$ na levé a $p' = 0$ na pravé straně, rovnice nabývá tvaru

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{\text{ideal,m}}) dp$$

a s $\phi = f/p$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_{\text{ideal,m}}) dp$$

Pro ideální plyn $V_{m,\text{ideal}} = RT/p$, pro reálný plyn pak $V_m = ZRT/p$, kde Z je kompresibilitní faktor plynu (viz **odst. 1.2.1.1**). Po těchto dvou substitucích obdržíme

$$\ln \phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp \quad (3.63)$$

Známe-li tlakovou závislost Z až do daného tlaku, umožní nám tento vztah určit fugacitní koeficient, a tak podle rovn. (3.62) získat závislost fugacity na tlaku plynu.

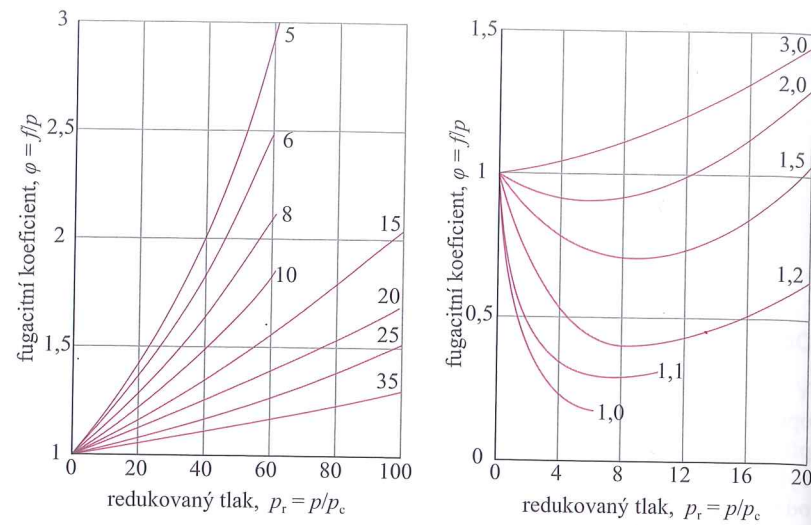
Z **Obr. 1.14** vidíme, že pro většinu plynů je za mírných tlaků $Z < 1$, ale za vyšších tlaků je již $Z > 1$. Jestliže je $Z < 1$ v celém intervalu integrace, je integrand v rovn. (3.63) záporný a $\phi < 1$. To znamená, že $f < p$ (molekuly mají tendenci se přitahovat) a molární Gibbsova energie plynu je nižší než u ideálního plynu. Při vyšších tlacích může část integrálu, v níž $Z > 1$, převládnout nad částí, v níž $Z < 1$. Hodnota integrálu je potom kladná, $\phi > 1$

I InterActivity: Vyhodnoťte fugacitní koeficient jako funkci redukovaného objemu van der Waalsova plynu a vyneste výsledek do grafu v rozsahu $0,8 \leq V_r \leq 3$ pro vybrané teploty.

Tabulka 3.6: Fugacita dusíku při 273 K (další hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 3.6** v části **Data**)

p/MPa	f/MPa
0,1	0,099 96
1,0	0,995 6
10,0	9,703
100,0	183,9

Obr. 3.26: Fugacitní koeficient van der Waalsova plynu vyneseny v závislosti na redukovaných proměnných. Křivky jsou označeny hodnotami odpovídající redukované teploty $T_r = T/T_c$



a $f > p$ (převládají odpudivé síly, které se snaží částice plynu od sebe oddálit). Nyní je molární Gibbsova energie větší, než by odpovídalo ideálnímu plynu při stejném tlaku.

Na **Obr. 3.26**, který byl vypočten na základě van der Waalsovy stavové rovnice, je ukázáno, jak závisí fugacitní

koeficient na redukovaném tlaku při různých redukovaných teplotách (redukované proměnné viz **odst. 1.2.2**). Jelikož hodnoty kritických veličin jsou k dispozici v **Tab. 1.5**, lze tyto diagramy využít k rychlému odhadu fugacit řady plynů. **Tab. 3.6** uvádí několik konkrétních hodnot pro dusík.

Otázky

3.1 Evoluce života vyžaduje organizaci velkého počtu molekul do biologických buněk. Porušuje formování živých organismů druhý zákon termodynamiky? Vyjádřete svůj závěr jasně a předložte podrobné argumenty k jeho podpoře.

3.2 Obdrželi jste nevyžádaný návrh od samozvaného vynálezce, který hledá investory pro vývoj své nejnovější myšlenky: zařízení, které užívá teplo získané ze země tepelným čerpadlem k ohřevu vody a výrobě páry, jež dále slouží k vytápění domácnosti a pohonu tepelného čerpadla parním strojem. Tento postup je potenciálně velice lukrativní, neboť po počátečním získání tepla ze země by nebyla potřebná žádná fosilní paliva k tomu, aby zařízení pracovalo neomezeně. Investovali byste do takové myšlenky? Vyjádřete svůj závěr jasně a předložte podrobné argumenty k jeho podpoře.

3.3 Jako kritéria samovolného děje byly užity tyto vztahy: $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, $dS_{U,V} \geq 0$, $dU_{S,V} \leq 0$ a $dG_{T,p} \leq 0$. Diskutujte původ, význam a použitelnost každého z kritérií.

3.4 Jako kritéria samovolného děje byly užity tyto vztahy: $dA_{T,V} < 0$ a $dG_{T,p} < 0$. Diskutujte původ, význam a použitelnost každého z kritérií.

3.5 Diskutujte fyzikální interpretaci každé z Maxwellových rovnic.

3.6 Objasněte, jak souvisí π_T van der Waalsova plynu a význam jeho parametrů a a b .

3.7 Navrhněte, jak fyzikálně interpretovat závislost Gibbsovy energie na tlaku.

3.8 Navrhněte, jak fyzikálně interpretovat závislost Gibbsovy energie na teplotě.

Cvičení

Pokud není uvedeno jinak, předpokládejte, že všechny plyny se chovají ideálně a data se vztahují k teplotě 298,15 K.

C3.1(a) Vypočítejte změnu entropie, je-li 25 kJ energie předáno vratně a izotermicky ve formě tepla velkému bloku železa při (a) 0 °C, (b) 100 °C.

C3.1(b) Vypočítejte změnu entropie, je-li 50 kJ energie předáno vratně a izotermicky ve formě tepla velkému bloku mědi při (a) 0 °C, (b) 70 °C.

C3.2(a) Vypočítejte molární entropii při 500 K vzorku neonu o konstantním objemu, je-li dáno, že při 298 K je její hodnota 146,22 J K⁻¹ mol⁻¹.

C3.2(b) Vypočítejte molární entropii při 250 K vzorku argonu o konstantním objemu, je-li dáno, že při 298 K je její hodnota 154,84 J K⁻¹ mol⁻¹.

C3.3(a) Vypočítejte ΔS (systému), změni-li se stav 3,00 mol ideálního jednoatomového plynu, pro který $C_{p,m} = 5/2 R$, z 25 °C a 100 kPa na 125 °C a 500 kPa. Jak zdůvodníte znaménko ΔS ?

C3.3(b) Vypočítejte ΔS (systému), změni-li se stav 2,00 mol ideálního dvouatomového plynu, pro který $C_{p,m} = 7/2 R$, z 25 °C a 150 kPa na 135 °C a 700 kPa. Jak zdůvodníte znaménko ΔS ?

C3.4(a) Vzorek sestávající se ze 3,00 mol dvouatomového ideálního plynu při 200 K byl stlačen vratně adiabaticky, až jeho teplota dosáhla 250 K. Je-li dáno, že $C_{V,m} = 27,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vypočítejte q , w , ΔU , ΔH a ΔS .

C3.4(b) Vzorek sestávající se ze 2,00 mol dvouatomového ideálního plynu při 250 K byl stlačen vratně adiabaticky, až jeho teplota dosáhla 300 K. Je-li dáno, že $C_{V,m} = 27,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vypočítejte q , w , ΔU , ΔH a ΔS .

C3.5(a) Vypočítejte ΔH a ΔS_{tot} , když jsou dva měděné bloky, každý o hmotnosti 10,0 kg, jeden při 100 °C a druhý při 0 °C, přivedeny do kontaktu v izolované nádobě. Specifická tepelná kapacita mědi je 0,385 J K⁻¹ g⁻¹ a v příslušném teplotním rozsahu ji lze považovat za konstantní.

C3.5(b) Vypočítejte ΔH a ΔS_{tot} , když jsou dva železné bloky, každý o hmotnosti 10,0 kg, jeden při 200 °C a druhý při 25 °C, přivedeny do kontaktu v izolované nádobě. Specifická tepelná kapacita železa je 0,449 J K⁻¹ g⁻¹ a v příslušném teplotním rozsahu ji lze považovat za konstantní.

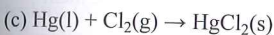
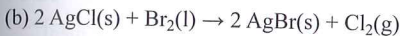
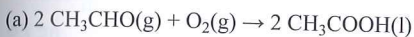
C3.6(a) Uvažujte systém sestávající ze 2,0 mol CO₂(g), původně při 25 °C a 1 MPa uzavřený ve válci o průřezu 10,0 cm². Je mu umožněno expandovat adiabaticky proti konstantnímu vnějšímu tlaku 0,1 MPa, až se píst posune o 20 cm. Předpokládejte, že oxid uhličitý lze považovat za ideální plyn s $C_{V,m} = 28,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a vypočítejte (a) q , (b) w , (c) ΔU , (d) ΔT , (e) ΔS .

C3.6(b) Uvažujte systém sestávající z 1,5 mol CO₂(g), původně při 15 °C a 900 kPa uzavřený ve válci o průřezu 100,0 cm². Je mu umožněno expandovat adiabaticky proti konstantnímu vnějšímu tlaku 150 kPa, až se píst posune o 15 cm. Předpokládejte, že oxid uhličitý lze považovat za ideální plyn s $C_{V,m} = 28,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a vypočítejte (a) q , (b) w , (c) ΔU , (d) ΔT , (e) ΔS .

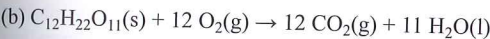
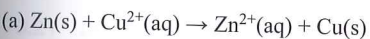
C3.7(a) Výparná entalpie chloroformu (CHCl₃) při jeho normální teplotě varu 334,88 K je 29,4 kJ mol⁻¹. Vypočítejte výparnou entropii chloroformu při této teplotě a (b) odpovídající změnu entropie okolí.

C3.7(b) Výparná entalpie methanolu při jeho normální teplotě varu 64,1 °C je 35,27 kJ mol⁻¹. Vypočítejte výparnou entropii methanolu při této teplotě a (b) odpovídající změnu entropie okolí.

C3.8(a) Vypočítejte standardní reakční entropii následujících reakcí při 298 K:



C3.8(b) Vypočítejte standardní reakční entropii následujících reakcí při 298 K



C3.9(a) Zkombinujte reakční entropie vypočtené ve cvičení C3.8a s reakčními entalpiemi a vypočítejte standardní reakční Gibbsovy energie při 298 K.

C3.9(b) Zkombinujte reakční entropie vypočtené ve cvičení C3.8b s reakčními entalpiemi a vypočítejte standardní reakční Gibbsovy energie při 298 K.

C3.10(a) Použijte standardní slučovací Gibbsovy energie a vypočítejte standardní reakční Gibbsovy energie při 298 K reakci ve cvičení C3.8a.

C3.10(b) Použijte standardní slučovací Gibbsovy energie a vypočítejte standardní reakční Gibbsovy energie při 298 K reakci ve cvičení C3.8b.

C3.11(a) Vypočítejte standardní Gibbsovu energii reakce $4 \text{ HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ Cl}_2\text{(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$ při 298 K ze standardních entropií a slučovacích entalpií uvedených v části **Data**.

C3.11(b) Vypočítejte standardní Gibbsovu energii reakce $\text{CO(g)} + \text{CH}_3\text{OH(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH(l)}$ při 298 K ze standardních entropií a slučovacích entalpií uvedených v části **Data**.

C3.12(a) Standardní spalná entalpie pevného fenolu (C₆H₅OH) je -3054 kJ mol⁻¹ při 298 K a jeho standardní molární entropie je 144,0 J K⁻¹ mol⁻¹. Vypočítejte standardní slučovací Gibbsovu energii fenolu při 298 K.

C3.12(b) Standardní spalná entalpie pevné močoviny (CO(NH₂)₂) je -632 kJ mol⁻¹ při 298 K a její standardní molární entropie je 104,60 J K⁻¹ mol⁻¹. Vypočítejte standardní slučovací Gibbsovu energii močoviny při 298 K.

C3.13(a) Vypočítejte změny entropie systému a okolí i celkovou změnu entropie, když vzorek plynného dusíku o hmotnosti 14 g při

298 K a 100 kPa zdvojnásobí svůj objem (a) izotermickou vratnou expanzí, (b) izotermickou nevratnou expanzí proti $p_{\text{ex}} = 0$ a (c) adiabatickou vratnou expanzí.

C3.13(b) Vypočítejte změny entropie systému a okolí i celkovou změnu entropie, když se objem vzorku plynného argonu o hmotnosti 21 g při 298 K a 150 kPa zvětší z 1,20 dm³ na 4,60 dm³ (a) izotermickou vratnou expanzí, (b) izotermickou nevratnou expanzí proti $p_{\text{ex}} = 0$ a (c) adiabatickou vratnou expanzí.

C3.14(a) Vypočítejte maximální neobjemovou práci, kterou lze získat z palivového článku, v němž jako chemická reakce probíhá spalování methanu při 298 K. Výsledek vztáhněte na 1 mol paliva.

C3.14(b) Vypočítejte maximální neobjemovou práci, kterou lze získat z palivového článku, v němž jako chemická reakce probíhá spalování propanu při 298 K. Výsledek vztáhněte na 1 mol paliva.

C3.15(a) (a) Vypočítejte Carnotovu účinnost primitivního parního stroje, který pracuje s parou o teplotě 100 °C a vypouští ji při 60 °C. (b) Zopakujte výpočet pro moderní parní turbínu pracující s parou o teplotě 300 °C, kterou vypouští při 80 °C.

C3.15(b) Určitý tepelný stroj pracuje mezi 1 000 K a 500 K. (a) Jaká je maximální účinnost stroje? (b) Vypočítejte maximální práci, kterou lze získat z každého 1,0 kJ tepla dodaného z tepelného zdroje. (c) Jaké množství tepla je odevzdáno do chladíče při vratném ději na každý 1,0 kJ dodaný tepelným zdrojem?

C3.16(a) Předpokládejte, že 3,0 mmol N₂(g) zaujímá při 300 K objem 36 cm³ a expanduje na 60 cm³. Vypočítejte pro tento děj ΔG .

C3.16(b) Předpokládejte, že 2,5 mmol Ar(g) zaujímá při 298 K objem 72 cm³ a expanduje na 100 cm³. Vypočítejte pro tento děj ΔG .

C3.17(a) Bylo zjištěno, že změnu Gibbsovy energie určitého izobarického procesu vystihuje vztah $\Delta G = -85,40 + 36,5(T/K)$. Vypočítejte pro tento proces hodnotu ΔS .

C3.17(b) Bylo zjištěno, že změnu Gibbsovy energie určitého izobarického procesu vystihuje vztah $\Delta G = -73,1 + 42,8(T/K)$. Vypočítejte pro tento proces hodnotu ΔS .

C3.18(a) Vypočítejte změnu Gibbsovy energie 35 g ethanolu (hustota 0,789 g cm⁻³), zvýší-li se izotermicky tlak z 0,1 MPa na 300 MPa.

C3.18(b) Vypočítejte změnu Gibbsovy energie 25 g methanolu (hustota 0,791 g cm⁻³), zvýší-li se izotermicky tlak ze 100 kPa na 100 MPa. Použijte $\kappa_T = 1,26 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$.

C3.19(a) Vypočítejte změnu chemického potenciálu (viz odst. 4.1.1.3) ideálního plynu, když se zvýší jeho tlak izotermicky z 180 kPa na 2,95 MPa při 40 °C.

C3.19(b) Vypočítejte změnu chemického potenciálu (viz odst. 4.1.1.3) ideálního plynu, když se zvýší jeho tlak izotermicky z 92,0 kPa na 252,0 kPa při 50 °C.

C3.20(a) Fugacitní koeficient určitého plynu při 200 K a 5 MPa je 0,72. Vypočítejte rozdíl jeho molární Gibbsovy energie a odpovídající hodnoty ideálního plynu ve stejném stavu.

C3.20(b) Fugacitní koeficient určitého plynu při 290 K a 2,1 MPa je 0,68. Vypočítejte rozdíl jeho molární Gibbsovy energie od odpovídající hodnoty ideálního plynu ve stejném stavu.

C3.21(a) Odhadněte změnu Gibbsovy energie 1,0 dm³ benzenu, zvýší-li se tlak na něj působící z 0,1 MPa na 10 MPa.

C3.21(b) Odhadněte změnu Gibbsovy energie 1,0 dm³ vody, zvýší-li se tlak na ni působící ze 100 kPa na 300 kPa.

C3.22(a) Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie vodíku, jestliže se jeho tlak zvýší izotermicky z 0,1 MPa na 10 MPa při 298 K.

C3.22(b) Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie kyslíku, jestliže se jeho tlak zvýší izotermicky z 50,0 kPa na 100,0 kPa při 500 K.