

## 4. 2. a 3. věta termodynamická, entropie, Gibbsova energie – zadání

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 3; soubor integraly.jpg

Konstanty:

Molární plynová konstanta  $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Boltzmannova konstanta  $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Příklady:

1. Vypočítejte změnu entropie 21 g argonu ( $M_{\text{Ar}} = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ ), jestliže se jeho objem zvýšil z původních  $1,2 \text{ dm}^3$  na  $4,6 \text{ dm}^3$ , a změnu entropie jeho okolí, jestliže argon představuje uzavřený systém a expanze proběhla

(i) adiabaticky.

Řešení:

Vyjdeme ze vztahu  $dS = \frac{dq}{T}$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na levé straně rovnice půjde o určitý integrál:

$$\int_{S(V_1)}^{S(V_2)} dS = \int \frac{dq}{T}$$

$$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow \int_{S(V_1)}^{S(V_2)} dS = [S]_{S(V_1)}^{S(V_2)} = S(V_2) - S(V_1) = \Delta S$$

$$\int dx = x \Rightarrow \int \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{q}{T}$$

$$\text{adiabatický děj} \Rightarrow q = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{0}{T} = 0$$

$$\text{uzavřený systém} \Rightarrow \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{okolí}} = 0 - \Delta S_{\text{systém}} = 0 - 0 = 0$$

(ii) izotermicky a reverzibilně.

Řešení:

$$dS = \frac{dq}{T} \rightarrow \Delta S = \frac{q}{T} \text{ (viz (i))}$$

$$\Delta U = q + w, \text{ izotermický děj} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow q + w = 0 \Rightarrow q = -w$$

$$\text{reverzibilní expanze} \Rightarrow w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{21}{39,95} \cdot 8,314472 \cdot \ln \frac{4,6}{1,2} \text{ J K}^{-1} = \underline{\underline{5,87 \text{ J K}^{-1}}}$$

$$\text{uzavřený systém} \Rightarrow \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{okolí}} = 0 - \Delta S_{\text{systém}} = 0 - 5,87 \text{ J K}^{-1} = \underline{\underline{-5,87 \text{ J K}^{-1}}}$$

2. Jaká je molární entropie pevné látky při teplotě 4,2 K, jestliže je při absolutní nule její entropie nulová a jestliže je při velice nízké teplotě  $C_{p,m} = 5,8 \cdot 10^{-3} T^3$  ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )?

Řešení:

$$\text{Vydeme ze vztahu } dS = \frac{dq}{T}$$

$$dq = C_{p,m} dT \Rightarrow dS = \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na obou stranách rovnice půjde o určitý integrál:

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

$$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow \int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = [S]_{S(T_1)}^{S(T_2)} = \Delta S = S(T_2) - S(T_1)$$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T} \Rightarrow S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{5,8 \cdot 10^{-3} T^3 dT}{T} = 5,8 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} \frac{T^3 dT}{T} = 5,8 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT$$

$$\int_a^b x^2 dx = \left[ \frac{x^3}{3} \right]_a^b = \frac{b^3}{3} - \frac{a^3}{3} = \frac{1}{3} (b^3 - a^3) \Rightarrow 5,8 \cdot 10^{-3} \int_{T_1}^{T_2} T^2 dT = 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

$$\Rightarrow S(T_2) - S(T_1) = 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) \Rightarrow$$

$$S(T_2) = S(T_1) + 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{3} (T_2^3 - T_1^3) = 0 + 5,8 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1}{3} \cdot (4,2^3 - 0) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \underline{\underline{0,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}}$$

3. Vypočítejte změnu entropie 2 mol ideálního plynu, jestliže molární tepelná kapacita  $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$ , počáteční teplota se zvýšila z 25 °C na 135 °C a počáteční tlak z 151,988 kPa na 709,275 kPa.

Řešení:

krok 1 – izotermické zvýšení tlaku:  $\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$  (viz příklad 1)

izotermický děj  $\Rightarrow pV = \text{konst.} \Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$  (Boylův-Mariottův zákon)  $\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \Rightarrow$

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 2 \cdot 8,314472 \cdot \ln \frac{151,988}{709,275} \text{ J K}^{-1} = -25,6 \text{ J K}^{-1}$$

krok 2 – izobarické zvýšení teploty:  $\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$  (viz příklad 2)

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \frac{7}{2} R dT}{T} = n \frac{7}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = [\ln x]_a^b = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a}$$

$$\Rightarrow \Delta S_2 = n \frac{7}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \frac{7}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314472 \cdot \ln \frac{135+273,15}{25+273,15} \text{ J K}^{-1} = 18,3 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-25,6 + 18,3) \text{ J K}^{-1} = \underline{\underline{-7,3 \text{ J K}^{-1}}}$$

4. Jaká je váha konfigurace  $W$ , bylo-li do 4 hladin o různé energii postupně umístěno 3, 6, 5 a 4 částic? Rovněž vypočítejte entropii.

Řešení:

$$W = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n n_i!} = \frac{18!}{3!6!5!4!} = \underline{5,15 \cdot 10^8}$$

$$S = k \ln W = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \ln(5,15 \cdot 10^8) \text{ J K}^{-1} = \underline{2,77 \cdot 10^{-22} \text{ J K}^{-1}}$$

5. Vypočítejte standardní Gibbsovu energii pro reakci  $4 \text{ NH}_3(\text{g}) + 5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{ NO}(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$  při  $25^\circ \text{C}$ , jestliže standardní slučovací Gibbsova energie amoniaku je  $-16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ , standardní slučovací Gibbsova energie oxidu dusnatého  $86,55 \text{ kJ mol}^{-1}$  a standardní slučovací Gibbsova energie páry  $-228,57 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a rozhodněte, zda je reakce samovolná.

Řešení:

$$\text{Platí: } \Delta_r G^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f G^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu \Delta_f G^0 \Rightarrow$$

$$\Delta_r G^0 = 4\Delta_f G^0(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - 4\Delta_f G^0(\text{NH}_3, \text{g}) - 5\Delta_f G^0(\text{O}_2, \text{g})$$

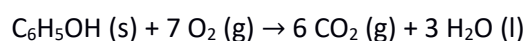
$$\Delta_r G^0 = [4 \cdot 86,55 + 6 \cdot (-228,57) - 4 \cdot (-16,45) - 5 \cdot 0] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-959,42 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r G^0 < 0 \Rightarrow \text{Reakce je samovolná.}$$

6. Vypočítejte standardní slučovací Gibbsovu energii fenolu, při  $25^\circ \text{C}$ , je-li standardní spalná entalpie fenolu  $-3054 \text{ kJ mol}^{-1}$ , standardní slučovací entalpie oxidu uhličitého  $-393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ , standardní slučovací entalpie vody  $-285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$ , molární entropie fenolu  $146,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , molární entropie grafitu  $5,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , molární entropie kyslíku  $205,138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  a molární entropie vodíku  $130,684 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Řešení:

Standardní spalná entalpie fenolu je současně standardní reakční entalpií reakce:

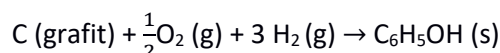


$$\text{Platí: } \Delta_r H^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu \Delta_f H^0 \Rightarrow$$

$$\Delta_c H^0 = 6\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{s}) - 7\Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) \Rightarrow$$

$$\Delta_f H^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{s}) = [6(-393,51) + 3(-285,83) - 7(0) - (-3054)] \text{ kJ mol}^{-1} = -164,55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardní slučovací Gibbsova energie je současně standardní reakční Gibbsovou energií reakce:



$$\text{Platí: } \Delta_f S^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu S_{\text{m}}^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu S_{\text{m}}^0 \Rightarrow$$

$$\Delta_f S^0 = S_{\text{m}}^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{s}) - 6 S_{\text{m}}^0(\text{grafit}) - \frac{1}{2} S_{\text{m}}^0(\text{O}_2, \text{g}) - 3 S_{\text{m}}^0(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_f S^0 = [146,0 - 6 \cdot 5,74 - \frac{1}{2} \cdot 205,138 - 3 \cdot 130,684] \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -383,061 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0 = [164,55 - 0,001 \cdot 298,15 \cdot (-383,061)] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{-50,34 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

7. 2,5 mmol argonu zaujímá při teplotě 25 °C 72 dm<sup>3</sup> a expanduje na 100 dm<sup>3</sup>. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie pro tento proces.

Řešení:

$$\text{Platí: } G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \Rightarrow G(p_2) - G(p_1) = \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = [\ln x]_a^b = \ln b - \ln a = \ln \frac{b}{a} \Rightarrow \Delta G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT [\ln p]_{p_1}^{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{Boylův-Mariottův zákon: } p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 0,0025 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{72}{100} \text{ J} = \underline{-2,0 \text{ J}}$$

8. Vypočítejte  $\Delta_r G^0$  pro reakci  $2 \text{ CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$  při 102 °C, jestliže při 25 °C platí:

$$\Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -394,36 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f G^0(\text{CO, g}) = -137,17 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H^0(\text{CO, g}) = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1}. \text{ Jak změna teploty ovlivňuje tuto reakci?}$$

Řešení:

Za konstantního tlaku platí tzv. Gibbsova-Helmholtzova rovnice:  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$

(Fyzikálně správný vztah má ovšem tvar:  $\left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G^0}{T} \right)_p = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$ )

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} \quad / \cdot dT$$

$$d \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

Obě strany rovnice můžeme zintegrovat. Na obou stranách rovnice půjde o určitý integrál:

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

$$\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow$$

$$\int_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} d \left( \frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = \left[ \frac{\Delta_r G^0}{T} \right]_{\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2}} = \frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}$$

Předpokládáme, že  $\Delta_r H^0 = \text{konst.} \Rightarrow - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT \approx -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$$\int_a^b \frac{1}{x^2} dx = \int_a^b x^{-2} dx = \left[ \frac{x^{-1}}{-1} \right]_a^b = -[x^{-1}]_a^b = - \left[ \frac{1}{x} \right]_a^b = - \left( \frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) \Rightarrow -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \Delta_r H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} \approx \Delta_r H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad / \frac{+\Delta_r G^0(T_1)}{T_1}, \cdot T_2$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} \approx \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} + \Delta_r H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad / \cdot T_2$$

$$\Delta_r G^0(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^0(T_1) + \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Delta_r H^0(T_1)$$

$$\Delta_r G^0(T_1) = 2\Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f G^0(\text{CO}, \text{g}) = [2(-394,36) - 2(-137,17)] \text{ kJ mol}^{-1} = -514,38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T_1) = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) = [2(-393,51) - 2(-110,53)] \text{ kJ mol}^{-1} = -565,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(102 \text{ }^\circ\text{C}) = \left[ \frac{375,15}{298,15}(-514,38) + \left( 1 - \frac{375,15}{298,15} \right)(-565,96) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-501 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

U exotermní reakce zvýšení teploty vede k posílení vratné reakce.