# Celková změna entropie

e22

## Proces

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} > 0$$

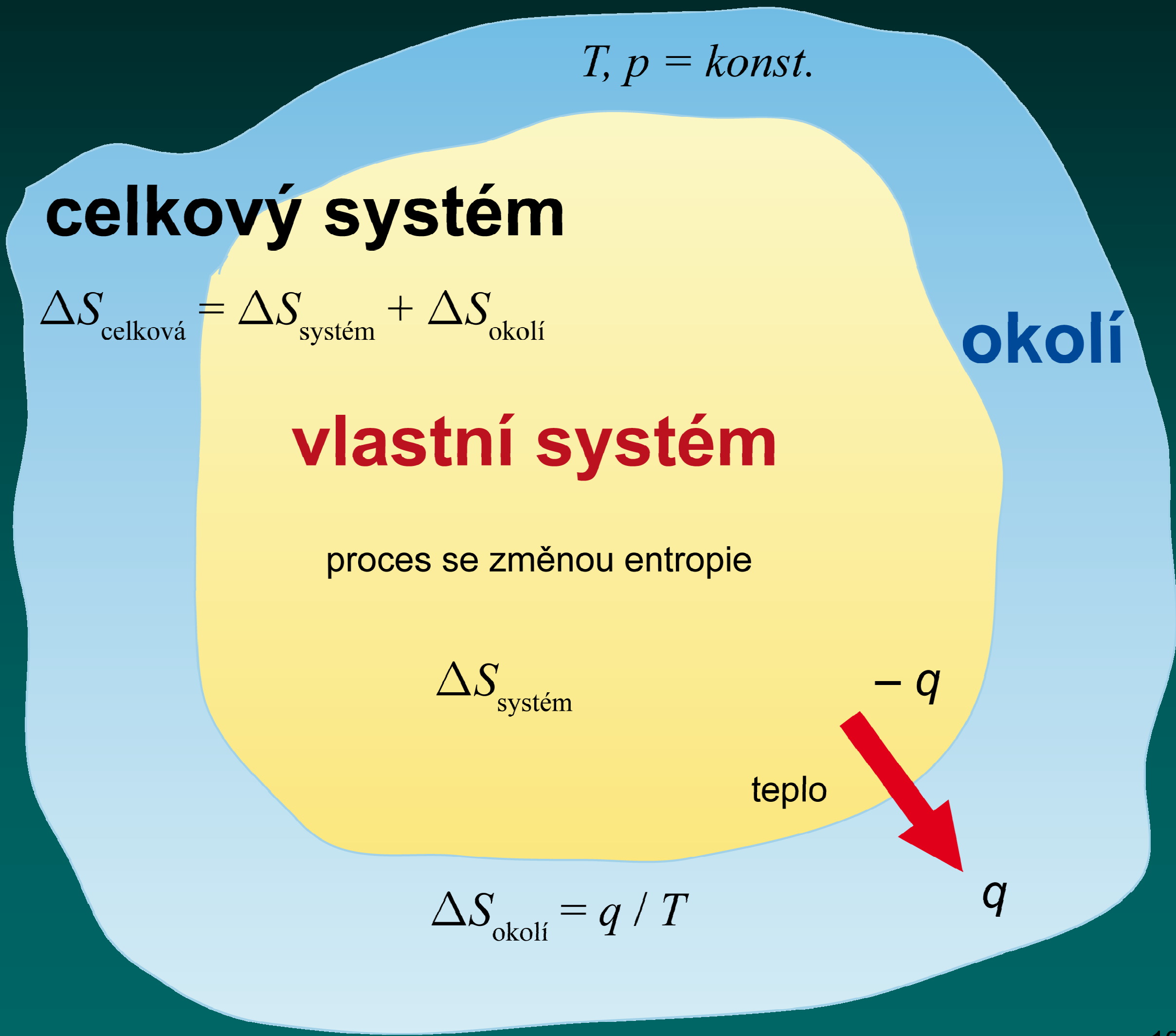
$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} + \mathrm{d}S_{\text{okolí}}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{systém}} + \mathrm{d}S_{\text{okolí}} > 0$$

e23

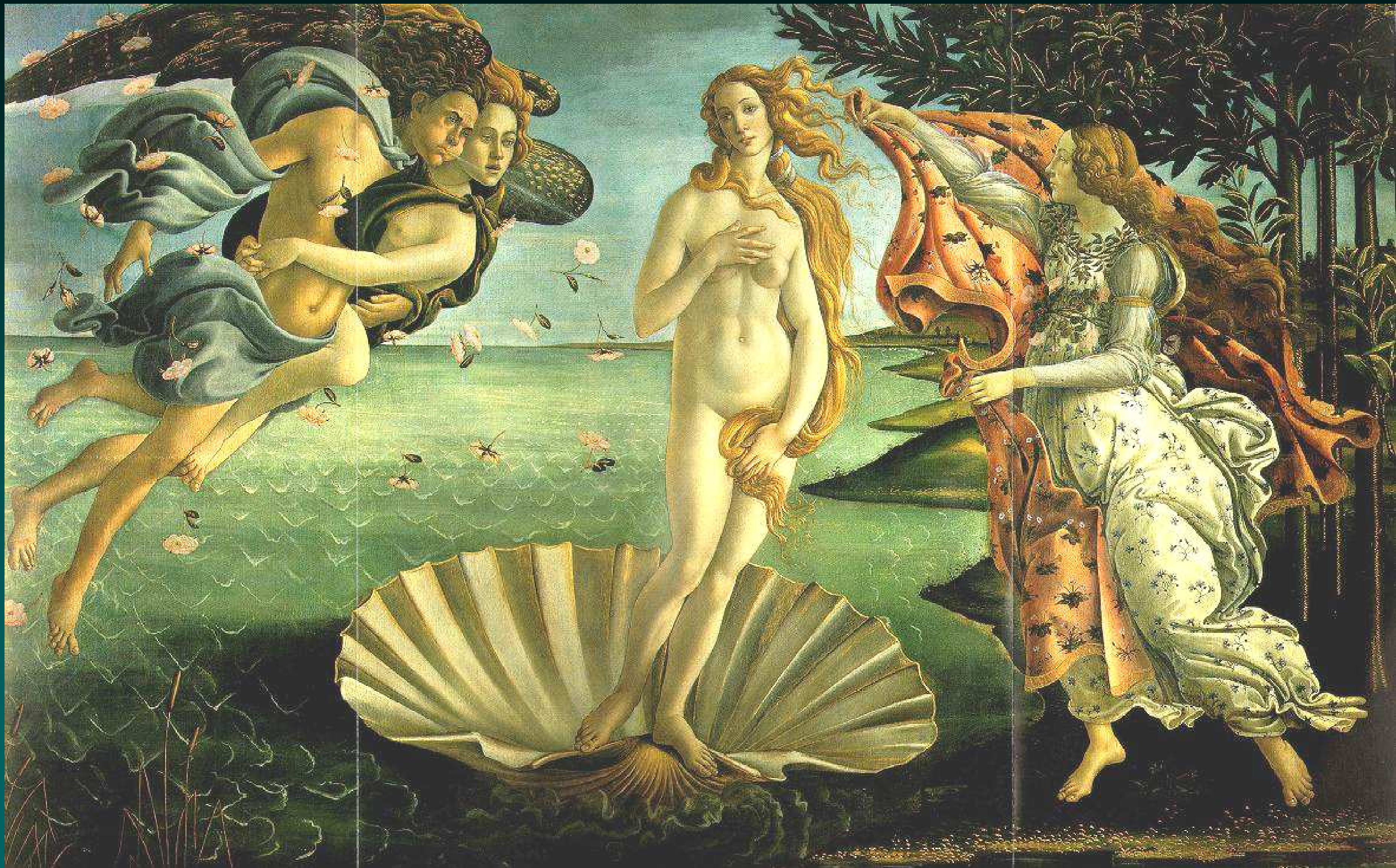
## Rovnováha

$$\mathrm{d}S_{\text{systém}} + \mathrm{d}S_{\text{okolí}} = 0$$




o13

# Vznik uspořádaných stavů



o14

Dokonale uspořádaný a nádherný hmotný objekt (uprostřed) může v přírodě vznikat z nepořádku a chaosu (vlevo a vpravo). To rozpoznal už Sandro Botticelli ve svém obraze Zrození Venuše.

Sandro Botticelli (Alessandro di Moriano Filipepi, 1444/5-1510), Zrození Venuše (kolem roku 1485), tempera na plátně, rozměry 172,5x278,5 cm, uloženo v Galleria degli Uffizi, Florencie, Itálie.

# Gibbsova funkce

e24

$$\mathrm{d}q_{p,\text{systém}} = \mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

$$\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}} = -\mathrm{d}q_{p,\text{systém}} = -\mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} + \mathrm{d}S_{\text{okolí}}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{okolí}} = \frac{\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}}}{T}$$

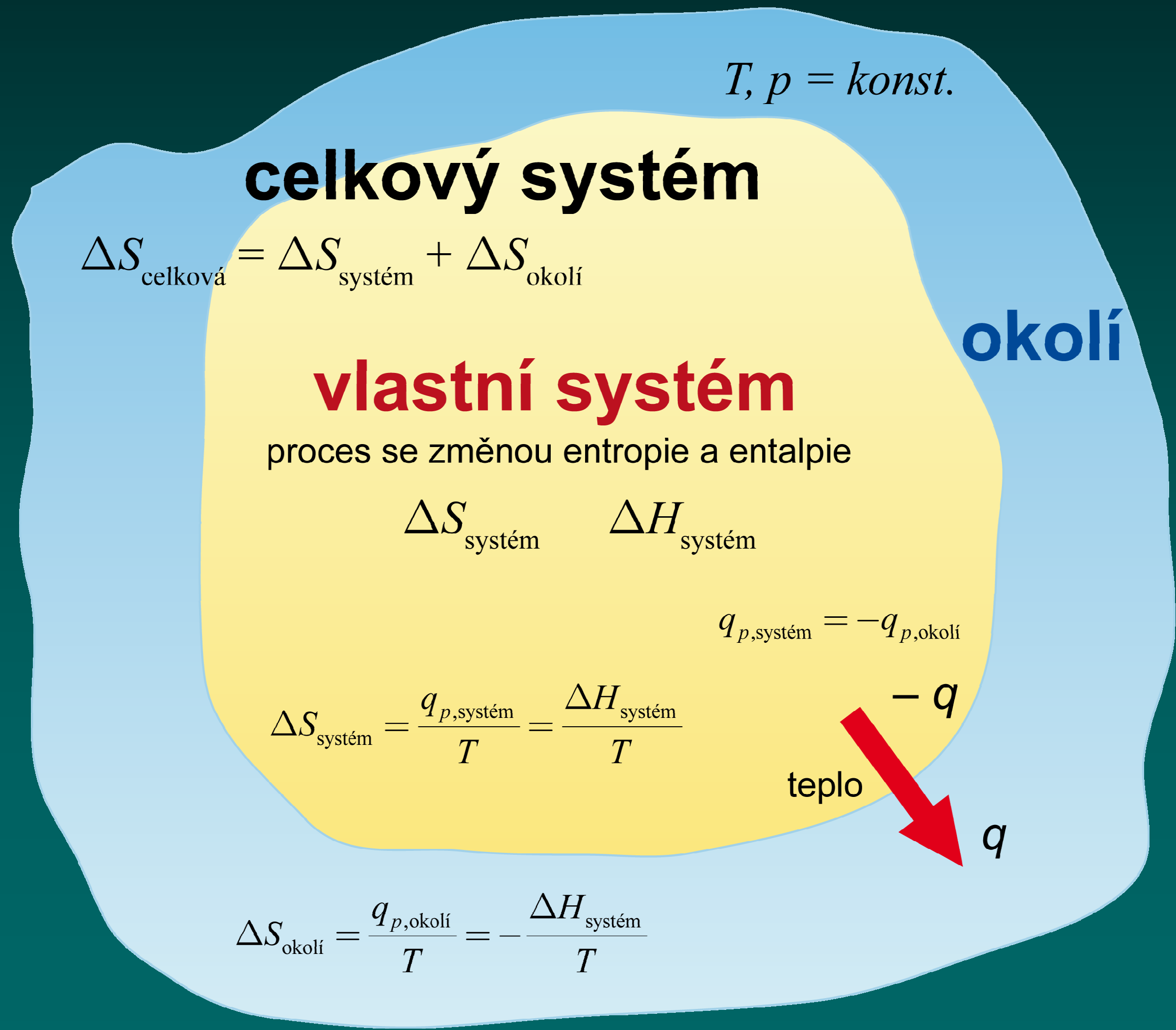
$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} + \frac{\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} - \frac{\mathrm{d}H_{\text{systém}}}{T}$$

změna entropie systému a okolí vyjádřena pomocí termodynamických veličin, vztahujících se k systému

e25

o15



# Gibbsova funkce

e26

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} - \frac{\mathrm{d}H_{\text{systém}}}{T}$$

$$T\mathrm{d}S_{\text{celková}} = T\mathrm{d}S_{\text{systém}} - \mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

$$-T\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}H_{\text{systém}} - T\mathrm{d}S_{\text{systém}}$$

$$\mathrm{d}G_{\text{systém}} = -T\mathrm{d}S_{\text{celková}}$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = -\frac{\mathrm{d}G_{\text{systém}}}{T}$$

Přirozený proces e27

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} > 0$$

$$\mathrm{d}G < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$\mathrm{d}G = 0$$

e27a

Gibbsova funkce

e28

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - d(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \quad (p = konst.)$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \quad (T = konst.)$$

# J. W. Gibbs

„One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity.“

Jedním z hlavních předmětů teoretického výzkumu v každém oboru vědění je nalezení pohledu, ze kterého se předmět jeví jako nejednodušší.

# Gibbsova funkce

e29

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

# Gibbsova funkce

e30

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p \quad S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$ e31

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$ e32

# Závislost Gibbsovy funkce na teplotě

e33

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

$$\mathrm{d}G = S\mathrm{d}T$$

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{T_1}^{T_2} S\mathrm{d}T$$

$$G_2 - G_1 = S\left(T_2 - T_1\right)$$

$$G_2 = G_1 - S\left(T_2 - T_1\right)$$

e34

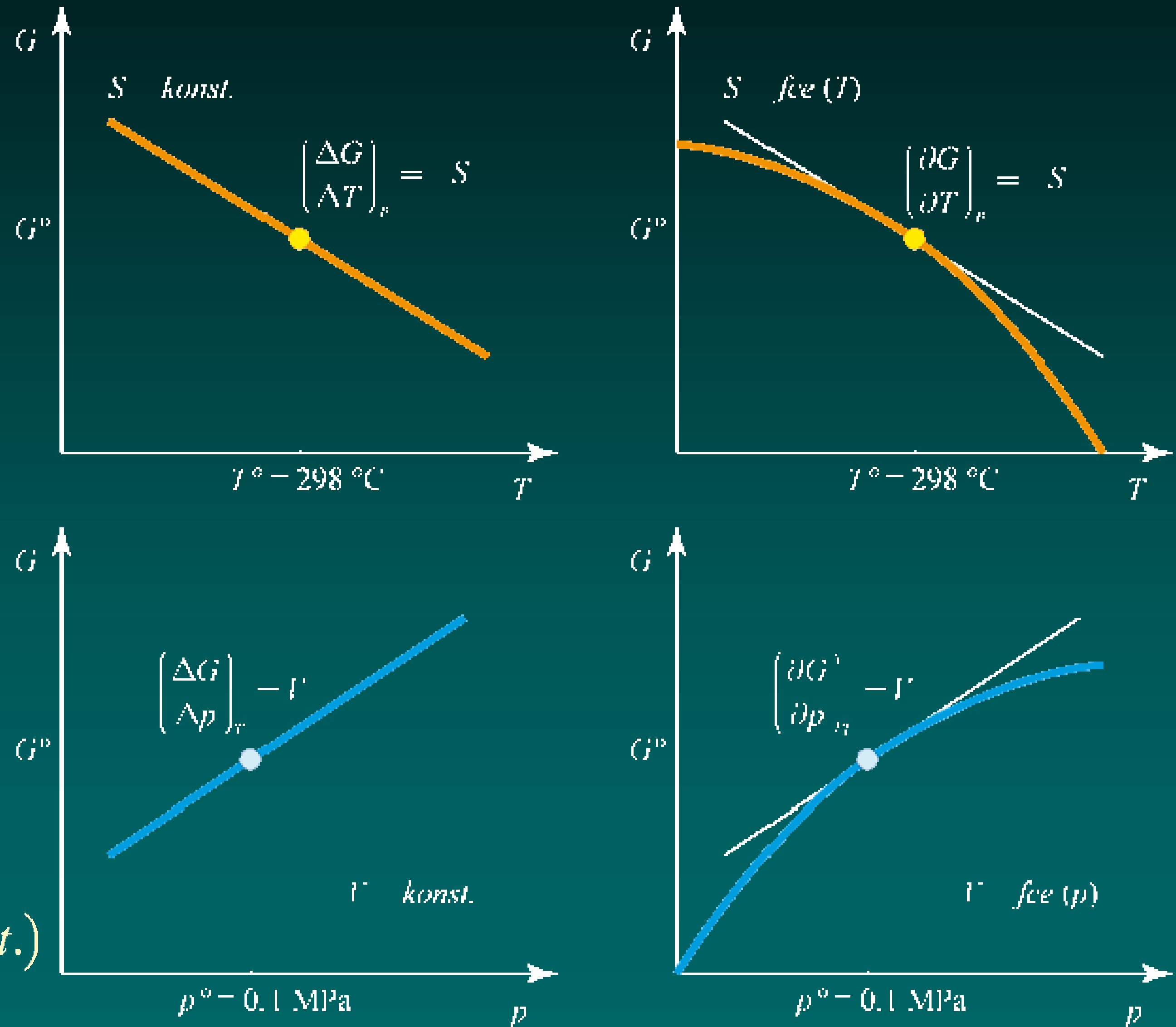
$$\Delta G_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta G_{T_1}^{\beta-\alpha} - \Delta S^{\beta-\alpha}\left(T_2 - T_1\right)$$

e35

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{T_1}^{T_2} S\mathrm{d}T$$

$$G_2 - G_1 = -S\left(T_2 - T_1\right) \quad \left(S = konst.\right)$$

$$G_2 = G_1 - S\left(T_2 - T_1\right)$$



# Gibbsova-Helmholtzova rovnice

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

e36

e37

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

e41

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

e38

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

e39

$$T\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_p = T\left(\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p T - G}{T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}$$

e40

## Gibbsova-Helmholtzova rovnice

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

e42

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{celk}}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{T^2}$$

e43

# Závislost Gibbsovy funkce na tlaku

$pV = nRT$

e44

$$\mathrm{d}G = V\ \mathrm{d}p$$

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{p_1}^{p_2} V\ \mathrm{d}p$$

$$G_2 - G_1 = V\left(p_2 - p_1\right) \quad \left(V = konst.\right)$$

$$G_2 = G_1 + V\left(p_2 - p_1\right)$$

e45

$$V = \frac{nRT}{p}$$

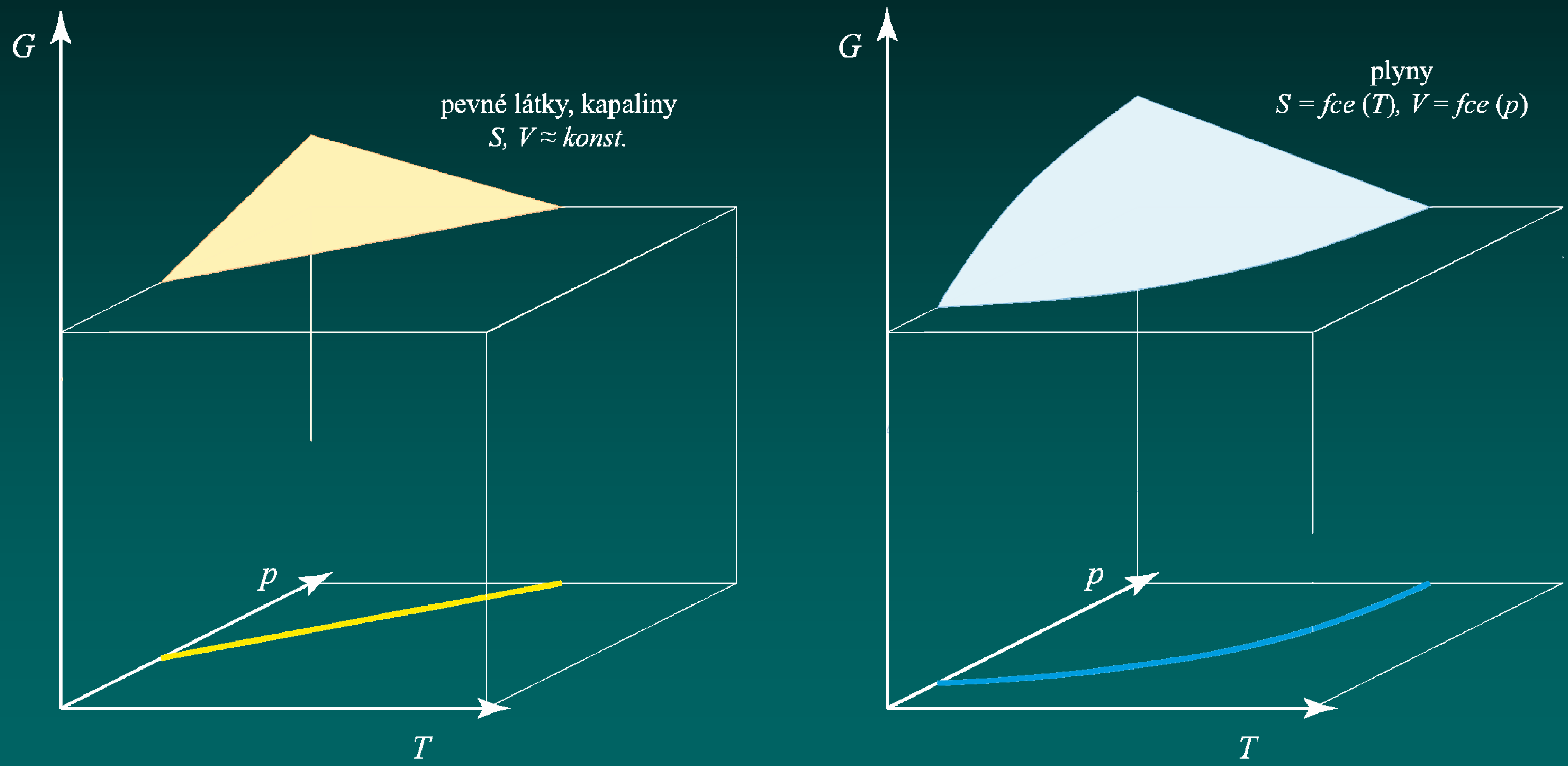
$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{p_1}^{p_2} V\ \mathrm{d}p$$

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p}\ \mathrm{d}p$$

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}\ \ln p$$

$$G_2 = G_1 + nRT\ \ln \frac{p_2}{p_1}$$

# Závislost Gibbsovy funkce na tlaku a teplotě



# Závislost Gibbsovy funkce na složení

obecná závislost *G* na podmínkách

e46

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n$$

chemický potenciál

e47

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

chemický potenciál pro látku A

e48

$$\mu_\mathrm{A} = \left(\frac{\partial G_\mathrm{A}}{\partial n_\mathrm{A}}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial\, n_\mathrm{A}\bar{G}_\mathrm{A}}{\partial n_\mathrm{A}}\right)_{T,p} = \bar{G}_\mathrm{A}$$

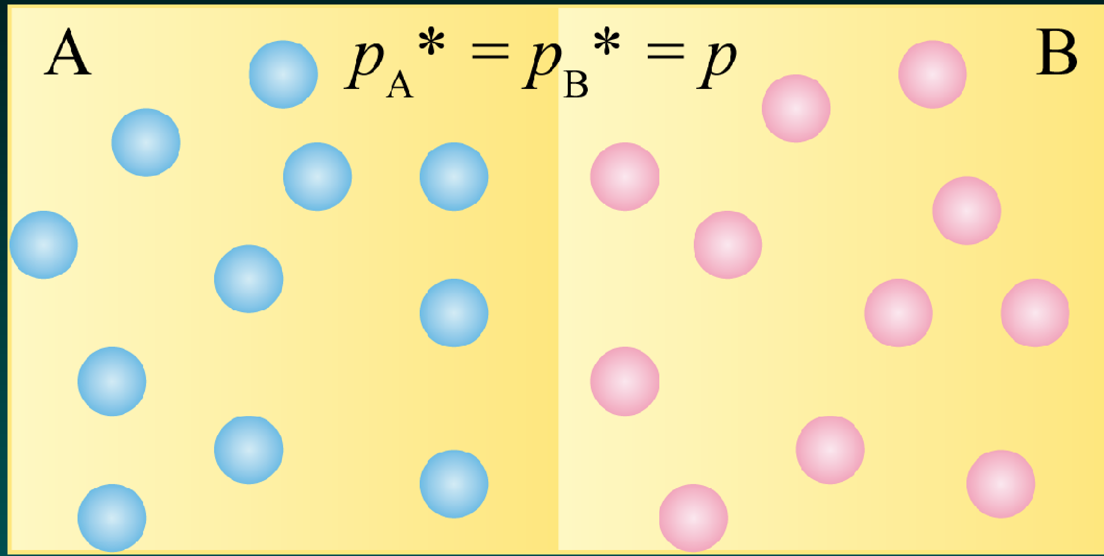
závislost *G* na *p*, *T* a složení

$$\mathrm{d}G_\mathrm{A} = V_\mathrm{A}\mathrm{d}p - S_\mathrm{A}\mathrm{d}T + \mu_\mathrm{A}\mathrm{d}n_\mathrm{A}$$

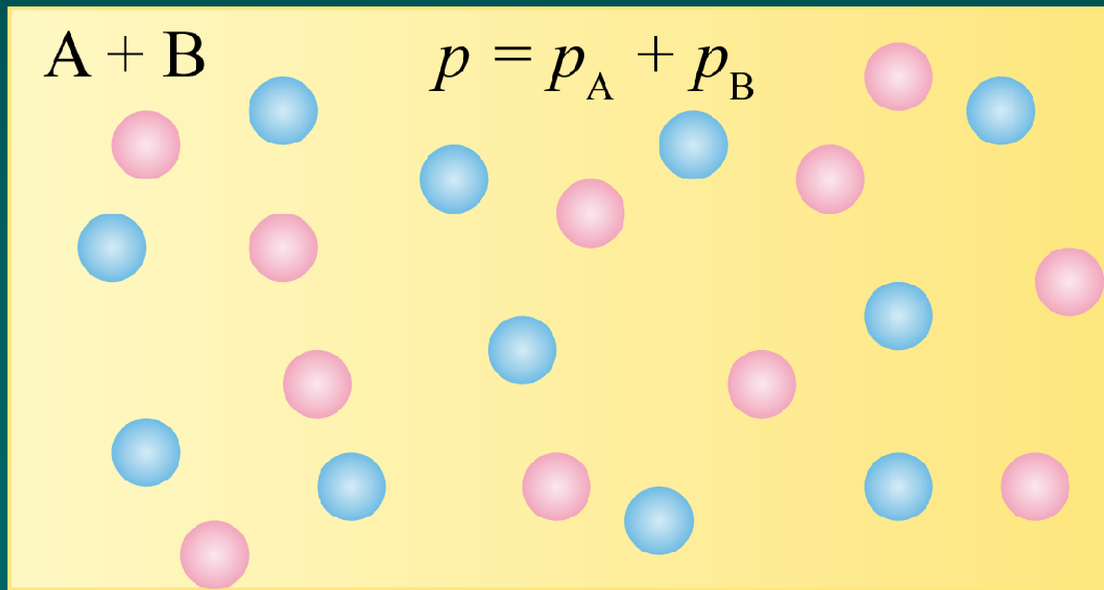
e49

# Závislost Gibbsovy funkce na složení

Plyny oddělené




Plyny smíšené



# Závislost Gibbsovy funkce na složení

e50

e51 závislost *G* na *p*

$$G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

*G* při jiném *p* než standardním

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A{}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e52 pro *n* molů plynu A

$$G_A = n_A \bar{G}_A = n_A \left( \bar{G}_A{}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) = n_A \bar{G}_A{}^\circ + n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e53 pro *n* molů plynu A před smíšením

e54

$$G_A = n_A \bar{G}_A{}^\circ + n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

pro *n* molů plynu B před smíšením

$$G_B = n_B \bar{G}_B{}^\circ + n_B RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e55 pro *n* molů plynu A po smíšení

e56

$$G_{A,\,sm} = n_A \bar{G}_A{}^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

pro *n* molů plynu B po smíšení

$$G_{B,\,sm} = n_B \bar{G}_B{}^\circ + n_B RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$$

# Chemický potenciál

rozdíl Gibbsovy funkce plynu A ve směsi a čistého plynu A při stejných *T* a *p*

e57

$$\Delta G_{A,\,\text{mís}} = G_{A,\,\text{sm}} - G_{A} = n_A \bar{G}_A{}^\circ + n_A RT \ \ln \frac{p_A}{p^\circ} - n_A \bar{G}_A{}^\circ - n_A RT \ \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e58

$$\Delta G_{A,\,\text{mís}} = n_A RT \ \ln \frac{p_A}{p^\circ} - n_A RT \ \ln \frac{p}{p^\circ} = n_A RT \ \ln \frac{p_A}{p^\circ}\frac{p^\circ}{p} = n_A RT \ \ln \frac{p_A}{p}$$

e59 změnila se pouze koncentrace plynu A a B (*T, p,* $n_A$ *a* $n_B$ zůstaly stejné)

e60

$$\Delta \bar{G}_{A,\,\text{mís}} = RT \ \ln \frac{p_A}{p} \qquad \bar{G}_A = \bar{G}_A{}^\circ + \Delta \bar{G}_{A,\,\text{mís}} = \bar{G}_A{}^\circ + RT \ \ln \frac{p_A}{p}$$

John Dalton $\quad p_A = X_A p \quad \rightarrow \quad X_A = \frac{p_A}{p} \qquad X_A = \frac{n_A}{n}$

e61
e62
e63

závislost *G* na složení pro plynné roztoky $\quad \bar{G}_A = \bar{G}_A{}^\circ + RT \ \ln X_A$

e64

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \ n_A \bar{G}_A}{\partial n_A}\right)_{T,p} = \bar{G}_A$$

# Závislost Gibbsovy funkce na podmínkách

závislost na teplotě, tlaku a složení

e46

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n$$

e49

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{A}} = V_{\mathrm{A}}\mathrm{d}p - S_{\mathrm{A}}\mathrm{d}T + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}$$

závislost chemického potenciálu na koncentraci

e63

$$\overline{G}_{\mathrm{A}} = \overline{G}_{\mathrm{A}}{}^{\circ} + RT\ \ln X_{\mathrm{A}}$$

e65

$$\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{o}} + RT\ \ln X_{\mathrm{A}}$$

e66

$$G_{\mathrm{A},T_2,p_2,X_{\mathrm{A},2}} = n_{\mathrm{A}}\left(\overline{G}_{\mathrm{A},T_1,p_1,X_{\mathrm{A},1}} + \mathrm{d}\overline{G}_{\mathrm{A}}\right)$$