

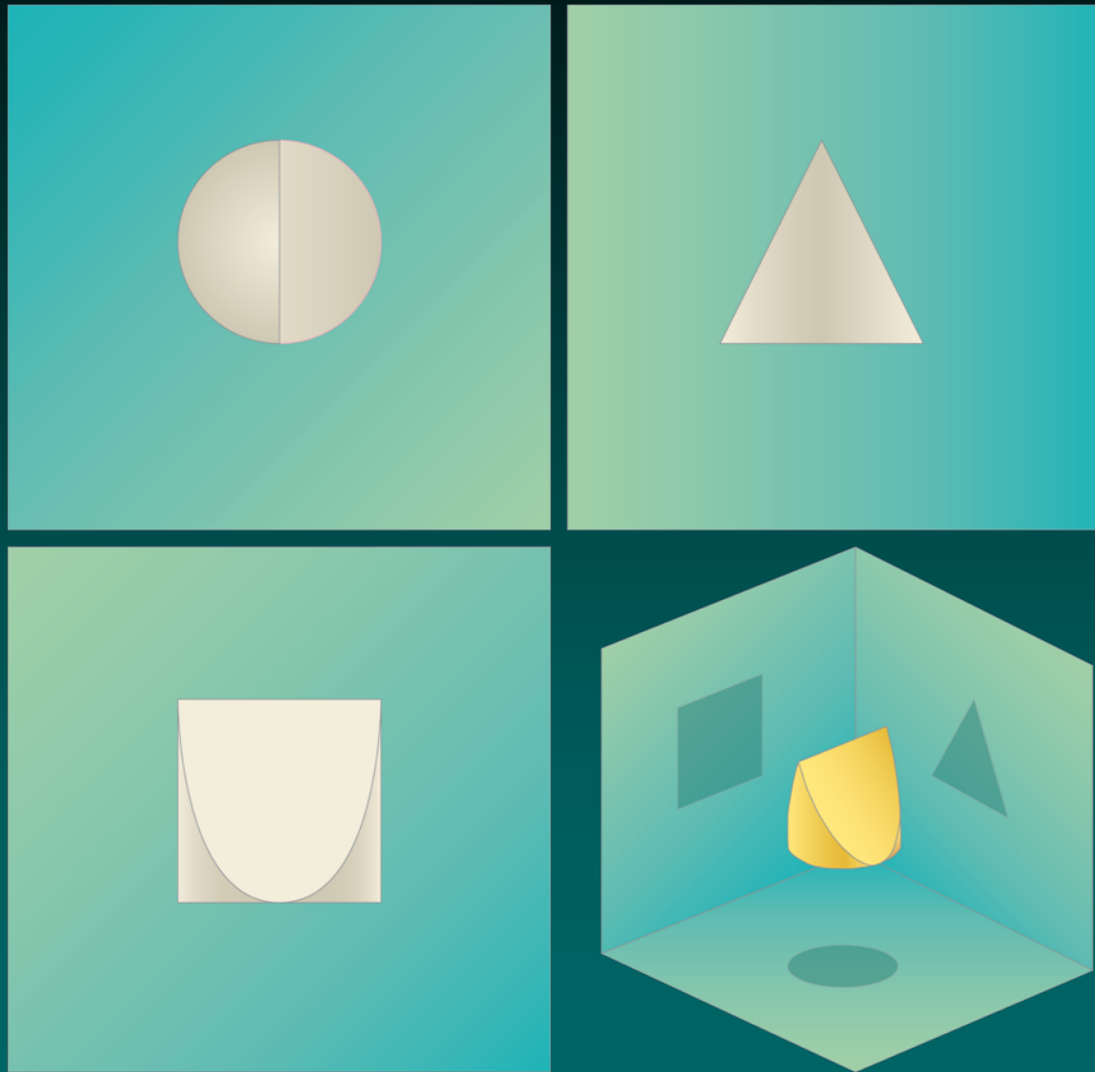
Fyzikální geochemie

Stabilita a dynamika přírodních
systémů

Stabilita

- **Principy:** Vnitřní energie, změna entropie, Gibbsova funkce, chemický potenciál, ideální a reálné roztoky, souhrn principů
- **Fyzikální přeměny čistých látek:** Fázové diagramy, fázová stabilita a fázové přechody, vlastnosti jednoduchých směsí
- **Termodynamický popis směsí:** Jednosložkové systémy, dvousložkové systémy, vícesložkové systémy
- **Chemické rovnováhy:** Chemické reakce, odezva chemických rovnováh na změnu podmínek, vybrané rovnováhy
- **Elektrochemické reakce:** Chování iontů v roztocích, oxidace a redukce

Pohledy



Při zkoumání přírodních objektů a systémů neexistuje jediná „pravda“, tento stejný objekt se může jevit různě podle úhlu pohledu.

Úvod

Aplikace termodynamiky na přírodní systémy

Vlastnosti přírodních systémů

- velká variabilita složení reagujících složek
- velký rozsah podmínek existence
- mimořádná složitost
- obrovský hmotný obsah systémů

Historie

- **Benjamin Thompson:** pozdější hrabě Rumford Svaté říše římské: V roce 1798 vyslovil názor, že toto teplo má svůj původ ve vynaložené mechanické práci.
- **Humphry Davy:** 1799 pokus, při němž se působením hodinového strojků o sebe třely dva kousky ledu ve vakuu. I v nepřítomnosti vzduchu led rychle tál (původ tepla v mechanické práci).
- **Julius Robert Mayer:** 1842 publikoval v *Annalen der Chemie und Pharmazie* následující závěr: „Z aplikace přijatých teorémů na tepelný stav a objemové relace plynů, vyplývá ..., že pád závaží z výšky asi 365 m odpovídá zahřátí hmotnostně stejného množství vody z 0 na 1 °C.“ Dále došel Mayer k obecnému závěru: „Při všech fyzikálních a chemických procesech zůstává daná síla konstantní veličinou.“
- **James Prescott Joule:** 1843 zahříval Joule vodu v kalorimetru třením – pomocí otáčejícího se kolečka s lopatkami – a určoval vztah mezi vykonanou prací a vzniklým teplem. Zjistil, že 1 cal je rovna 4,154 J. V roce 1849 završil dlouholetou práci přednáškou před Královskou společností v Londýně „O mechanickém ekvivalentu tepla“ (*On the Mechanical Equivalent of Heat*).
- **Hermann von Helmholtz:** Průběžné výsledky předchozích badatelů zobecnil v roce 1847 v práci „O zachování síly“ (*Über die Erhaltung der Kraft*). Prohlásil zachování energie za obecně platný princip a za jeden ze základních zákonů, který lze aplikovat na všechny přírodní jevy.
- **Rudolf Clausius:** 1865 zavedl mnohoznačný pojem entropie (označení pochází z řeckého slova pro udání směru změn). Vyjádřil jej v podobě matematického vzorce a postulátu: „Teplo samo od sebe nepřechází z chladnějšího tělesa na teplejší.“
- **Josiah Willard Gibbs:** publikoval v letech 1876 a 1878 práci „O rovnováhách heterogenních látek“ (*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*). V této práci Gibbs rozšířil platnost termodynamiky, která se do té doby zabývala především fyzikálními procesy, i na chemické přeměny.

Historie

- **James Watt:** 1769 parní stroj – v centru pozornosti techniků opačný proces přeměna tepla na práci.
- **Sadi Carnot:** 1824 uveřejnil teorii tohoto tzv. anglického stroje v monografii „Úvahy o hybné síle ohně“ (*Réflexions sur la puissance motrice du feu*). Carnot tehdy napsal: „Vznik hnací síly v parních strojích není ve skutečnosti svázán se spotřebováváním tepla, ale s jeho přechodem od teplejšího tělesa k chladnějšímu ... Abychom vyvolali vznik hnací síly, nestačí pouze vytvořit teplo, je nutné získat ještě chlad. Bez něj se stane teplo neúčinné.“ A dále: „Hnací síla tepla nezávisí na látkách, které vezmeme pro její získání. Její množství je výlučně určeno teplotami těles, mezi kterými nakonec dochází k přenosu tepla.“

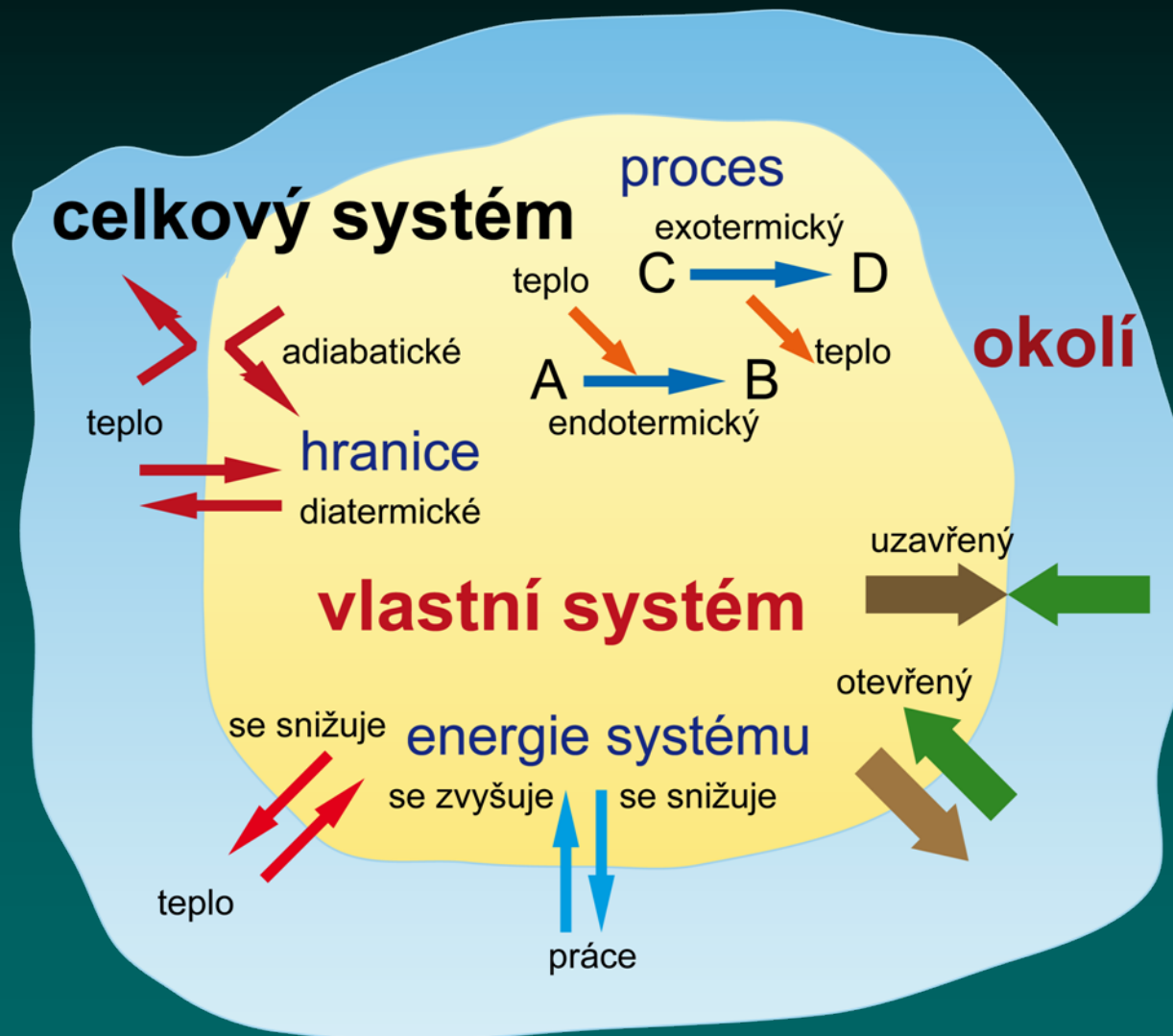
Principy

- Celá termodynamika vychází ze dvou empiricky zjištěných principů, které není možné odvodit ze žádných „základnějších“ vztahů nebo zákonů. Není zřejmé, proč tomu tak je, proč „Příroda“ tyto principy dodržuje.
- Tyto dva principy, označované jako zákony, jsou formulovány následovně:
 - energie systému zůstává konstantní pokud není změněna prací nebo přenosem tepla (princip „konzervace“ nebo „zachování“ energie)
 - celková neuspořádanost v průběhu procesů roste

Základní pojmy

- Práce je vykonávána nějakým procesem v případě, kdy může být v principu tento proces použit pro změnu výšky závaží.
- Energie systému je jeho potenciální schopnost konat práci.
- Energie systému může být změněna nejen prací. Pokud se změní energie systému tokem tepla mezi systémem a jeho okolím v důsledku rozdílu jejich teplot, pak byla energie přenesena v podobě tepla.

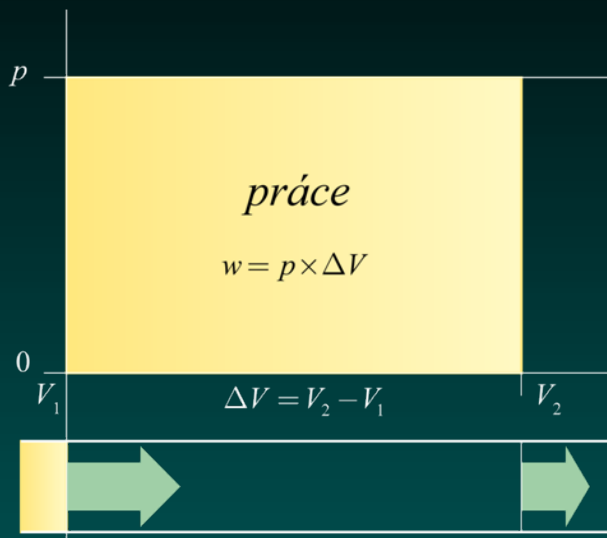
System a jeho okolí



Ilustrace některých pojmů souvisejících s procesy v systémech.

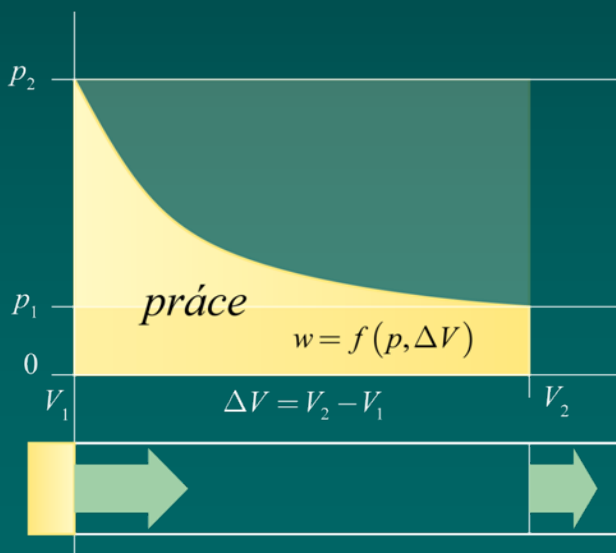
Objemová práce a teplo

$p = \text{konst.}$



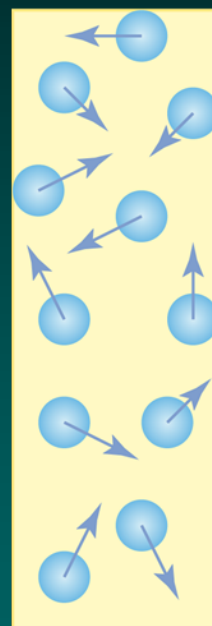
o3
e0a
e0b

$p = f(V)$



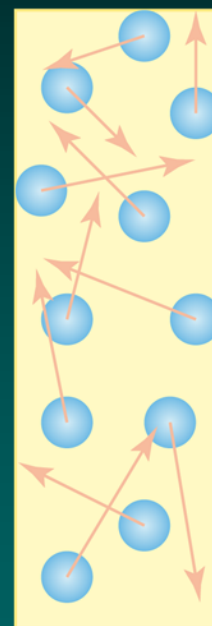
o4
e0c

výchozí
stav



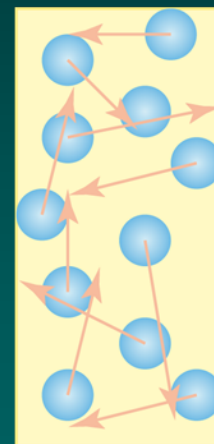
p, T

dodání
tepla



$T_1 > T$
 $T_1 \rightarrow p_1$

dodání
práce



$p_2 > p$
 $p_2 \rightarrow T_2$

o5

Ke změně energie systému dochází výměnou tepla a konáním práce.