

### Úkol č. 7.1 (Entropie)

Vypočítejte změnu entropie, je-li energie o velikosti 25.0 kJ reverzibilně (vratně) a izotermicky přenesena ve formě tepla při 25 °C z okolí na systém.

Řešení:  $dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T} = 83.85 \text{ J K}^{-1}$

### Úkol č. 7.2

Entalpie vypařování benzenu je při jeho normální teplotě varu (80,1 °C) 30,8 kJ mol<sup>-1</sup>. Vypočítejte entropii vypařování benzenu při této teplotě, probíhá-li děj za konstantního tlaku.

Řešení:  $dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T}$ , je-li  $p = \text{konst.}$ , pak  $q = \Delta H$

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 87.19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

### Úkol č. 7.3

Jaká je změna entropie 1 molu ideálního plynu, expandoval-li reverzibilně a izotermicky při teplotě 25 °C z 8.0 dm<sup>3</sup> na 20.0 dm<sup>3</sup>? Kolik tepla bylo předáno do okolí?

**SOLUTION** (a) For the reversible path,

$$\text{From } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Delta S = (1.00 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times \ln \frac{20.00 \text{ L}}{8.00 \text{ L}} = +7.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

The change in the entropy of the gas is positive, as expected. Because  $\Delta U = 0$ ,  $q = -w$ . Therefore, because the heat that flows into the surroundings is equal to the heat that flows out of the system,

$$q_{\text{surr}} = -q = w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

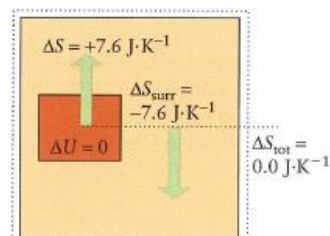
The change in entropy of the surroundings, Eq. 10, is therefore

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

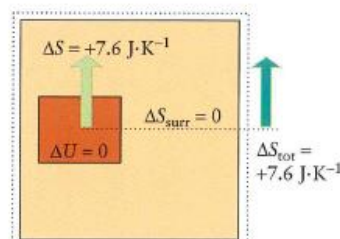
This expression is the negative of the expression for  $\Delta S$ ; so we know that  $\Delta S_{\text{surr}} = -7.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  and therefore that  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$ . This value is in accord with the statement that the process is reversible. (b) For the irreversible process,  $\Delta S$  is the same, at  $+7.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . No work is done in free expansion (Section 6.3), and so  $w = 0$ . Because  $\Delta U = 0$ , it follows that  $q = 0$ . Therefore, no heat is transferred into the surroundings, and their entropy is unchanged:  $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ . The total change in entropy is therefore  $\Delta S_{\text{tot}} = +7.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . The positive value is consistent with an irreversible expansion.

**FIGURE 7.19** The changes in entropy and internal energy when an ideal gas undergoes (a) reversible and (b) irreversible changes between the same two states, as described in Example 7.12.

there is an increase in entropy.



(a) Nonspontaneous process



(b) Spontaneous process

### Úkol č. 7.4 (Statistický pohled na entropii ☺)

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

Řešení:  $W = \frac{N!}{\prod_{i=0}^n n_i!} = 5.15 \cdot 10^8$ ,  $S = k \ln W = 2.77 \cdot 10^{-22} \text{ J K}^{-1}$

### Úkol č. 7.5

Která dvojice z následujících konfigurací má stejnou statistickou váhu  $W$ ? Dokažte výpočtem. Vypočtěte entropii. Řešení: a)+c); dosazení do vzorce pro váhu a dosazení do Boltzmannova vztahu.

- a) (0,1,2,3,4,5,6,0)
- b) (6,5,4,3,2,1,1,0)
- c) (2,1,6,5,4,3,0,0)
- d) (6,3,2,4,5,4,1,0)

$$\text{Pro a)+c): } W = \frac{N!}{\prod_{i=0}^n n_i!} = 2.05 \cdot 10^{12}, S = k \ln W = 3.91 \cdot 10^{-22} \text{ J K}^{-1}$$

### Úkol č. 7.6

Je-li 6 nerozlišitelných částic ve třech různých stavech, vždy po dvou částicích, jaká je váha příslušné konfigurace? Opět vypočtěte entropii.  $W = \frac{N!}{\prod_{i=0}^n n_i!} = 90, S = k \ln W = 6.21 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

### Úkol č. 7.7 (Gibbsova volná energie)

Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie,  $\Delta G_m$ , pro proces  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , při teplotě  $10^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ , je-li tvorná entalpie  $\Delta_f H = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$  a tvorná entropie  $\Delta_f S = 22.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Vyvoďte příslušné závěry.

Calculate the change in molar free energy,  $\Delta G_m$ , for the process  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  at (a)  $10^\circ\text{C}$  and (b)  $0^\circ\text{C}$ , and decide for each temperature whether melting is spontaneous at constant pressure. Treat  $\Delta H_{\text{fus}}$  and  $\Delta S_{\text{fus}}$  as independent of temperature.

**SOLUTION** The enthalpy of fusion is  $6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and the entropy of fusion is  $22.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These values are almost independent of temperature over the temperature range considered. We first convert the value for the entropy from joules into kilojoules. From Eq. 15 ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ),

(a) at  $10^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_m = 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (283 \text{ K}) \times (22.0 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$   
 $= 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 6.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -0.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(b) at  $0^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_m = 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (273 \text{ K}) \times (22.0 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$   
 $= 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

It follows that melting is spontaneous at  $10^\circ\text{C}$  but that, at  $0^\circ\text{C}$ , ice and water are in equilibrium.

Řešení:

### Úkol č. 7.8

Vypočítejte standardní reakční Gibbsovu energii,  $\Delta_r G^\ominus$ , pro spalování amoniaku a methanu ze znalostí tvorných Gibbsových energií  $\Delta_f G^\ominus$  uvedených v tabulce níže. Napište rovnici pro danou reakci a vyvoďte závěr. Řešení:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{products}) - \sum n \Delta G_f^\circ(\text{reactants}) \quad (20)^\circ$$

where, as usual, the  $n$  are the stoichiometric coefficients in the chemical equation.

**EXAMPLE 7.16** Sample exercise: Calculating the standard free energy of a reaction

Calculate the standard free energy of the reaction



**SOLUTION** From Appendix 2A,

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= [4\Delta G_f^\circ(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] - [4\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) + 5\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [4(+86.55) + 6(-228.57)] - [4(-16.45) + 0] \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -959.42 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

We can conclude that the oxidation of ammonia is spontaneous at 25°C under standard conditions.

	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
NH <sub>3</sub> (g)	-16.45	CH <sub>4</sub> (g)	-50.72
NO (g)	86.55	CO <sub>2</sub> (g)	-385.98
H <sub>2</sub> O (g)	-228.57	H <sub>2</sub> O (g)	-228.57