

C8863

Výpočty volných energií

1. Úvod do klasické termodynamiky

Petr Kulhánek

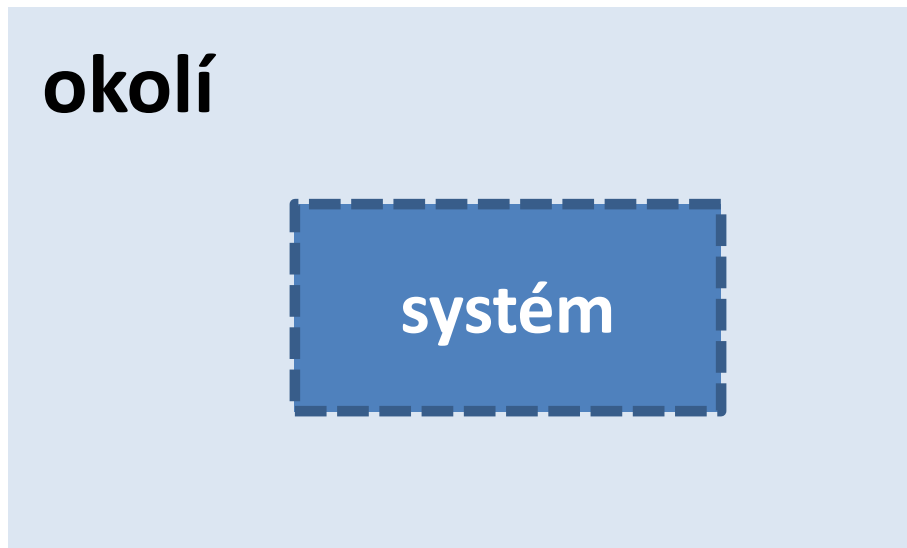
kulhanek@chemi.muni.cz

NCBR – Národní centrum pro výzkum biomolekul
&
CEITEC – Středoevropský technologický institut,
Masarykova univerzita,
Kamenice 5, 625 00 Brno

Základní pojmy

System a jeho okolí

system - část prostoru a jeho hmotná náplň, která je předmětem termodynamické úvahy



system je od okolí oddělen **skutečnými** nebo **smyšlenými** stěnami

izolovaný systém nepřijímá ani nepředává okolí hmotu ani energii

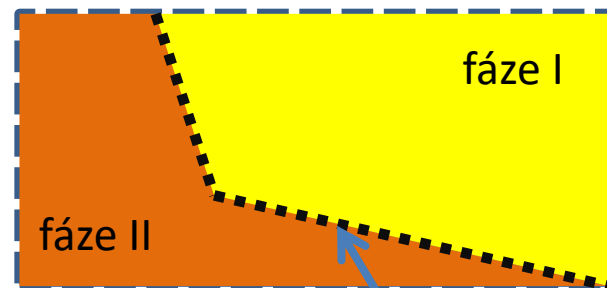
uzavřený systém nepřijímá ani nepředává okolí hmotu, může s ním však vyměňovat energii

otevřený systém může s okolím vyměňovat hmotu i energii

System



Homogenní systém má všude stejné vlastnosti popřípadě se jeho vlastnosti mění plynule.



Heterogenní systém je složen ze dvou nebo více homogenních oblastí, které se nazývají **fáze**.

Fáze jsou navzájem odděleny ostrým rozhraním, na němž se vlastnosti systému mění skokem.

Stav a vlastnosti systému

Stav systému je určen, pokud jsou známy všechny vlastnosti, nutné k jeho úplnému termodynamickému popisu.

Termodynamické vlastnosti systému jsou **stavovými funkcemi**. Jejich hodnoty nezávisí na cestě po níž se systém do daného stavu dostal.

Termodynamické vlastnosti se dělí do dvou skupin, na vlastnosti **extenzivní** a **intenzivní**.

Extenzivní vlastnosti závisí na hmotě systému a jsou aditivní. Hodnota extenzivní vlastnosti je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, ze kterých je systém složen. Příkladem je hmotnost, energie, objem.

Intenzivní vlastnosti nezávisí na velikosti ani hmotě systému a jsou tedy neaditivní. Příkladem je teplota, tlak, koncentrace.

Termodynamický děj a rovnováha

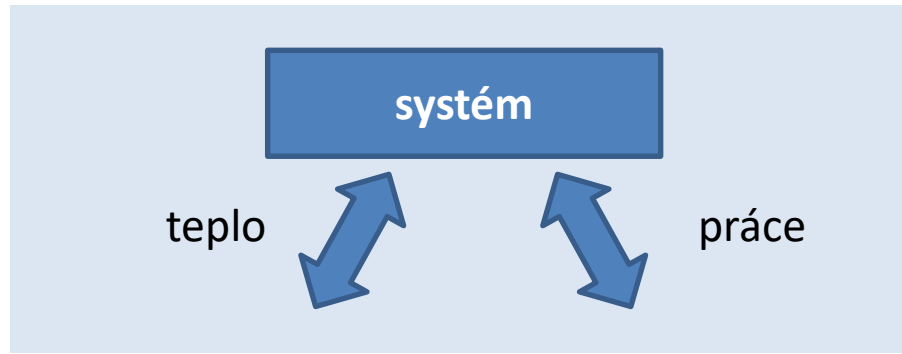
Termodynamický děj odpovídá změně stavu systému. Může se jednat o změnu objemu, teploty, tlaku, změnu skupenství nebo změnu způsobenou chemickou reakcí.

Termodynamická rovnováha je stav, při kterém se v čase nemění žádná stavová veličina systému. (V systému mohou stále probíhat chemické či jiné přeměny. Ty však musí probíhat v součinnosti tak, že ve výsledku nemají na stav systému vliv.)

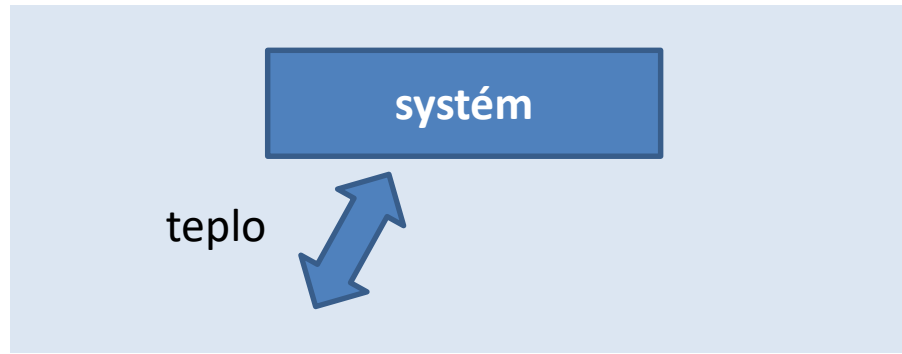
Termodynamický děj probíhající

- za **konstantní teploty** se nazývá **isotermický**
- za **konstantního tlaku** se nazývá **isobarický**
- za **konstantního objemu** se nazývá **isochorický**
- **bez výměny tepla s okolím** se nazývá **adiabatický**

Výměna energie



Teplo



Teplo – Q (forma energie)

Přijme-li systém teplo dojde k zvýšení jeho teploty. Každý systém může na přijaté teplo reagovat různým způsobem (rozdílným navýšením teploty), což lze kvantifikovat pomocí tepelné kapacity.

Střední tepelná kapacita C je dána vztahem:

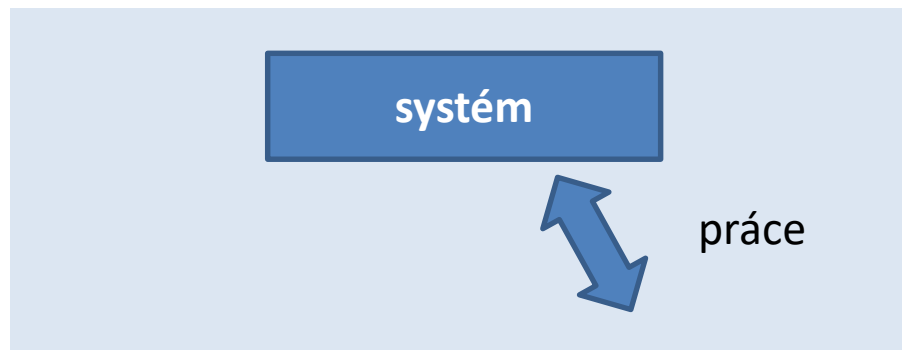
$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Q – přijaté teplo

T_1 – počáteční teplota

T_2 – koncová teplota

Práce



Práce – W (forma energie)

Objemová práce:

$$W = -p\Delta V$$

pokud objem systému roste, systém vykonává práci
pokud objem systému klesá, okolí vynakládá práci

Elektrochemická práce:

$$W = -\nu F\Delta E$$

ΔE – potenciálový rozdíl mezi elektrodami elektrochemického článku

ν – počet vyměňovaných elektronů

F – Faradayova konstanta

Povrchová práce:

$$W = \sigma\Delta S$$

σ – povrchové napětí

ΔS – změna velikosti povrchu

Vratné a nevratné děje

Vratný děj je mezním případem skutečných dějů, je v každém okamžiku vyvážen a jeho směr je možné změnit infinitesimální změnou vnějších podmínek.

Všechny samovolně probíhající děje jsou nevratné (ireversibilní). Směřují do stavu největší stability systému – do rovnováhy.

Termodynamické postuláty (věty)

Nultá věta

Jsou-li dvě a více těles v termodynamické rovnováze s tělesem dalším, pak jsou všechna tato tělesa v rovnováze.

Alternativní znění: Pokud se teplota tělesa A rovná teplotě tělesa B a teplota tělesa B se rovná teplotě tělesa C, pak se teplota tělesa A rovná teplotě tělesa C.

První věta

Postuluje vnitřní energii jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dU = dQ + dW$$

změna vnitřní energie systému

teplo vyměněné s okolím
(forma energie)

vykonaná práce
(forma energie)

Jedná se o zobecnění zákona zachování energie na disipativní systémy, tj. takové systémy, které se svým okolím vyměňují teplo a práci.

d úplný diferenciál

d neúplný diferenciál

Znaménková konvence pro změnu energie:

+ (kladná)

- systém energii přijímá

- (záporná)

- systém energii uvolňuje

Druhá věta

Postuluje entropii systému S jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

vratný děj

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Nejdůležitější postulát termodynamiky, který hovoří o směru, kterým plyne čas. Směr času je dán plynutím nevratných dějů.

Pro izolovaný systém je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

Samovolné děje jsou doprovázeny nárůstem entropie.

V izolovaném systému entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.

Třetí věta

Při absolutní nulové teplotě je entropie čisté látky pevného nebo kapalného skupenství rovna nule.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Tato věta umožňuje určit **absolutní hodnotu entropie**, protože definuje pro všechny systémy stejný referenční stav.

Principiálním důsledkem postulátu je **nemožnost dosažení teploty absolutní nuly**.

Vlastnosti látek v blízkosti absolutní teplotní nuly nejsou na teplotě závislé, proto nelze vnějším působením teplotu dále snižovat. Alternativní formulace věty:

Čistou pevnou látku nelze konečným pochodem ochladit na absolutní nulovou teplotu.

Další stavové funkce

Entalpie H

Entalpie H je určena pomocí vnitřní energie systému U , jeho objemu V a tlaku p .

$$H = U + pV$$

Za konstantního tlaku je změna entalpie rovna rovnovážnému teplu, které systém může vyměnit s okolím.

Člen pV souvisí s mechanickou prací, který systém při změně vykoná.

$$W = -p\Delta V \quad \begin{array}{l} \text{pokud objem roste, systém vykonává práci} \\ \text{pokud objem klesá, okolí vynakládá práci} \end{array}$$

$$dU = -pdV + dQ_{rev}$$

$$dU + pdV = dH = dQ_{rev}$$

Helmholtzova energie F

$$dU = dW_{rev} + dQ_{rev}$$

$$dU = dW_{rev} + TdS$$

$$dU - TdS = dF = dW_{rev}$$

Definice Helmholtzovy energie:

$$F = U - TS$$

Změna Helmholtzovy funkce F je **rovna maximální práci**, kterou je systém schopen produkovat za konstantní teploty. Celková práce zahrnuje práci objemovou a užitečnou (tj. ostatní, např. elektrickou, povrchovou, aj.).

Za **konstantní teploty a objemu** (objemová práce je nulová) se změna rovná **maximální užitečné práci**, kterou je systém schopen vykonat.

Gibbsova energie G

$$dU = dW_{rev} + dQ_{rev}$$

$$dU = dW_{rev} + TdS$$

$$dU = dW_{rev}^* - pdV + TdS$$

$$dU + pdV - TdS = dW_{rev}^*$$

$$dH - TdS = dW_{rev}^*$$

Definice Gibbsovy energie:

$$G = H - TS$$

Za **konstantní teploty a tlaku** je změna Gibbsovy energie rovná maximální **užitečné práci (neobjemové práci)**, kterou je systém schopen vykonat. (Objemová práce je zahrnuta v entalpii.)

Samovolnost dějů

Entropie a samovolnost

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Pro **izolovaný systém** je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

V **izolovaném systému** entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.



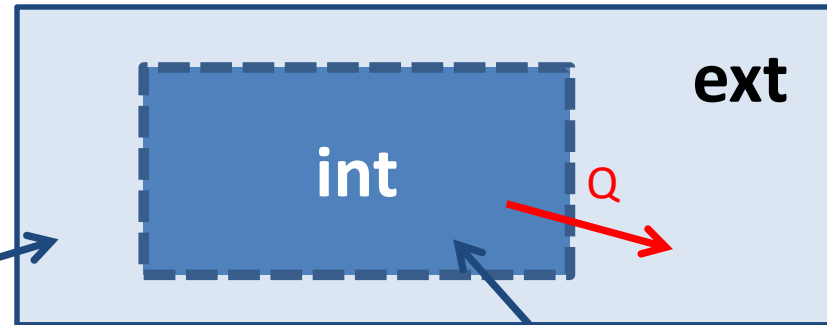
~~ΔS_{int}~~

Znalost změny entropie systému zájmu (int) není dostačující k posouzení, zda-li bude změna probíhat samovolně. Je nutné posoudit změnu entropie **celého systému**.

Volná energie a samovolnost děje

Existuje veličina, která je vlastností systému zájmu, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie celého systému?

int a ext jsou v tepelné rovnováze
pro isotermický proces



$$\Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-\Delta H_{int}}{T}$$

pro isobarický proces

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Pro izolovaný systém (druhý zákon):

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{int} \geq 0$$

Volná energie a samovolnost děje

Pro izolovaný systém (druhý zákon):

$$\Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

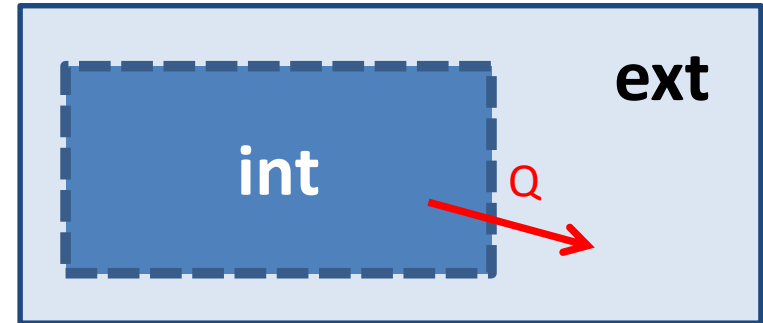
$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{int}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{int}} - \frac{\Delta H_{\text{int}}}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S_{\text{int}} - \Delta H_{\text{int}} \geq 0$$

$$\Delta G_{\text{int}} = \Delta H_{\text{int}} - T\Delta S_{\text{int}} \leq 0$$

int a ext jsou v tepelné rovnováze



pro isobarický proces

pro isotermický proces

Volná energie a samovolnost děje

pro přeměnu za konstantní teploty a tlaku

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

spontánní děj
samovolný děj

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

system je v rovnováze

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$$

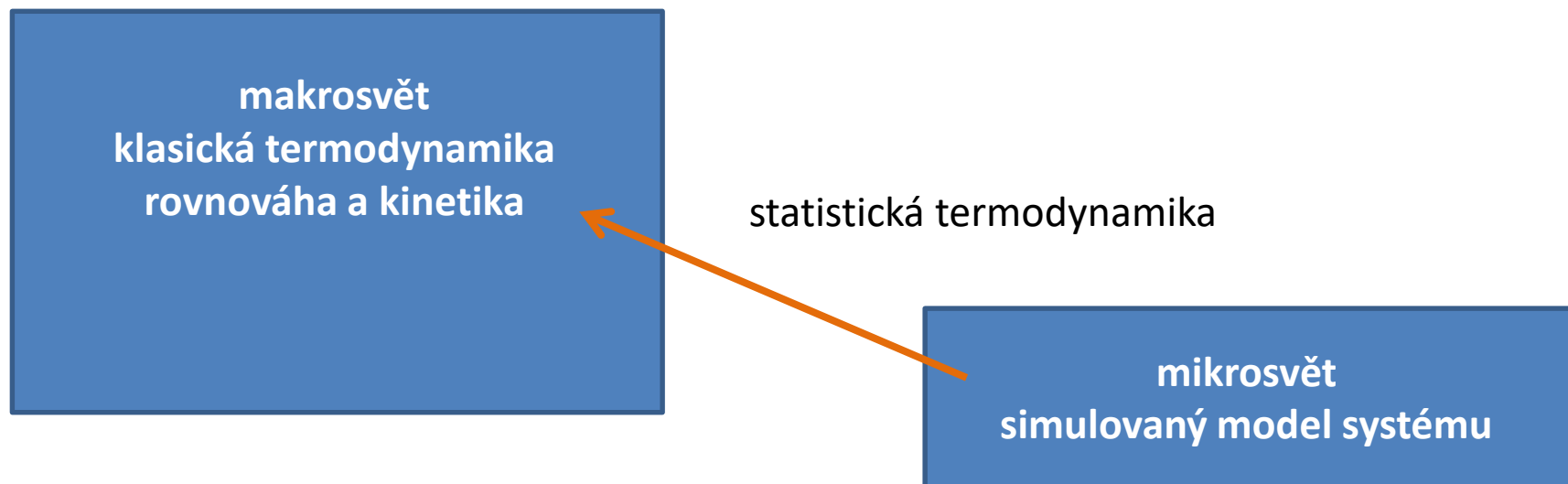
nespontánní děj
nesamovolný děj

Změna Gibbsovy energie naznačuje, zda-li děj může nastat samovolně. Neurčuje však v jakém čase se vlastní přeměna uskuteční.

Cíl přednášky

Obě energetické funkce F a G mají hlavní význam jako kritéria **termodynamické rovnováhy** a lze je využít i při posuzování **chemické kinetiky**.

Přednáška si klade za cíl ukázat jak lze tyto důležité stavové veličiny určit na základě počítačových simulací molekulárních systémů.



K zamyšlení

1. Proč je práce u nevratných dějů nižší než u dějů vratných?
2. V jakou formu energie se přemění chybějící část práce?
3. Uvedte praktický příklad děje, při kterém je $\Delta G > 0$.
4. Je možné tento děj uskutečnit?
5. Pokud ano, jaký dopad to bude mít na entropii celé soustavy (vesmíru)?