

Celková změna entropie

Proces

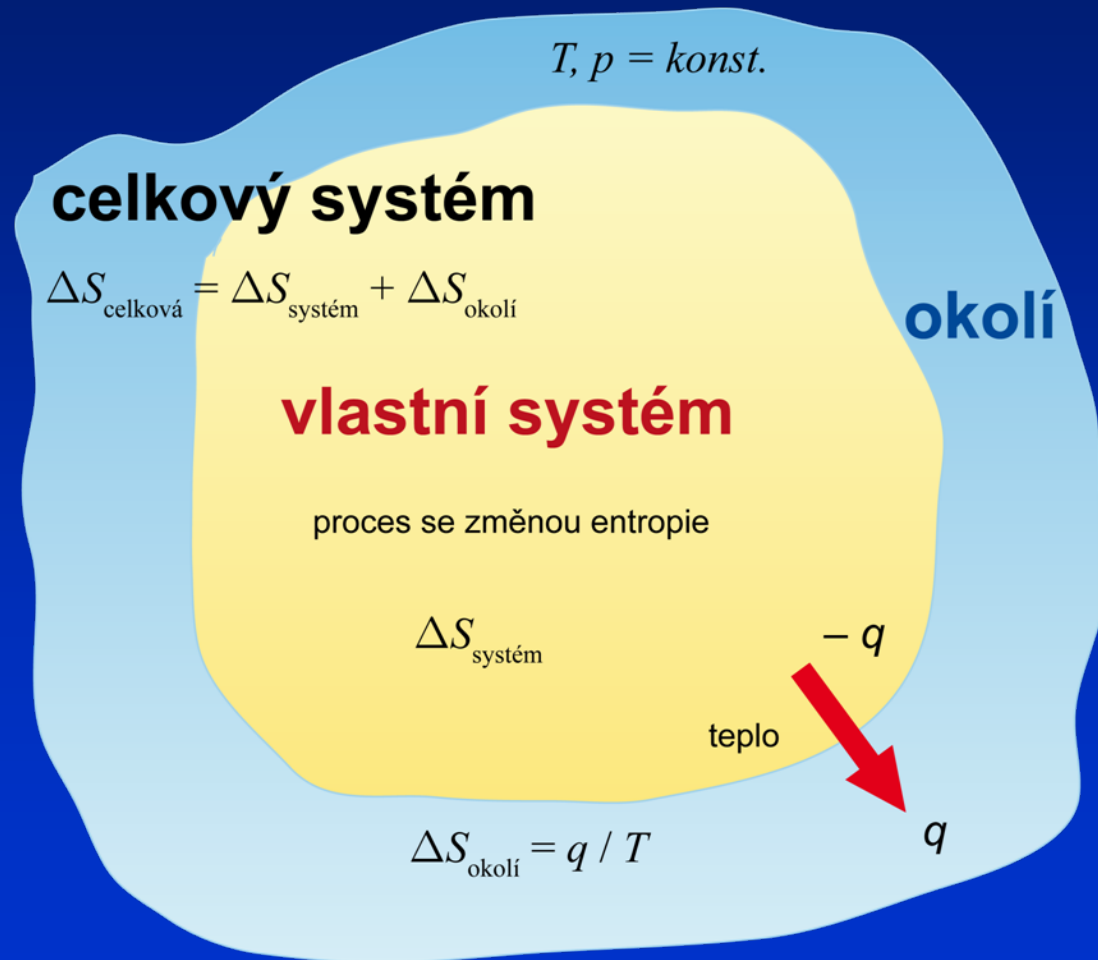
$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

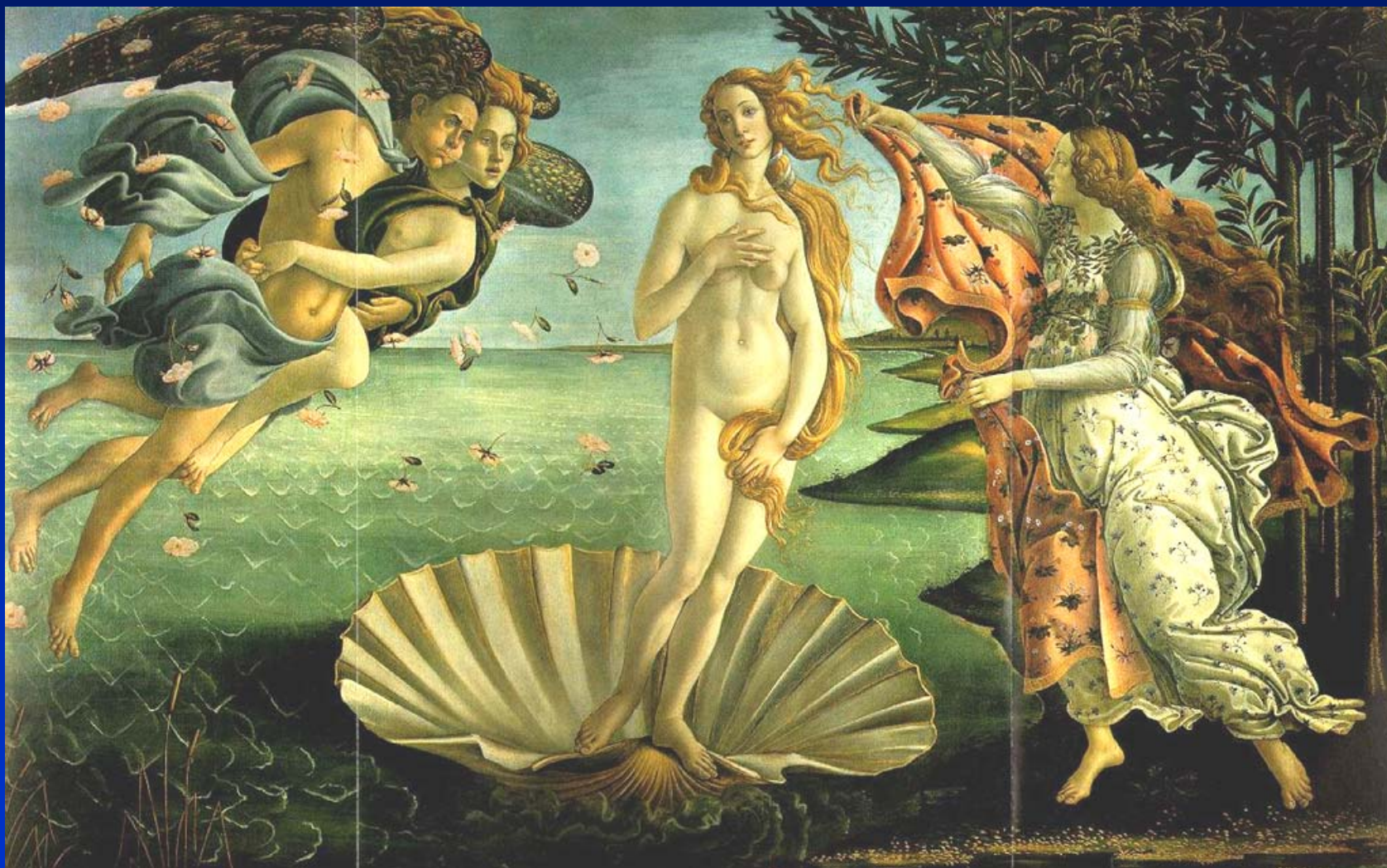
$$dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}} > 0$$

Rovnováha

$$dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}} = 0$$



Vznik uspořádaných stavů



014

Dokonalé 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

$$dq_{p,\text{systém}} = dH_{\text{systém}}$$

$$dq_{p,\text{okolí}} = -dq_{p,\text{systém}} = -dH_{\text{systém}}$$

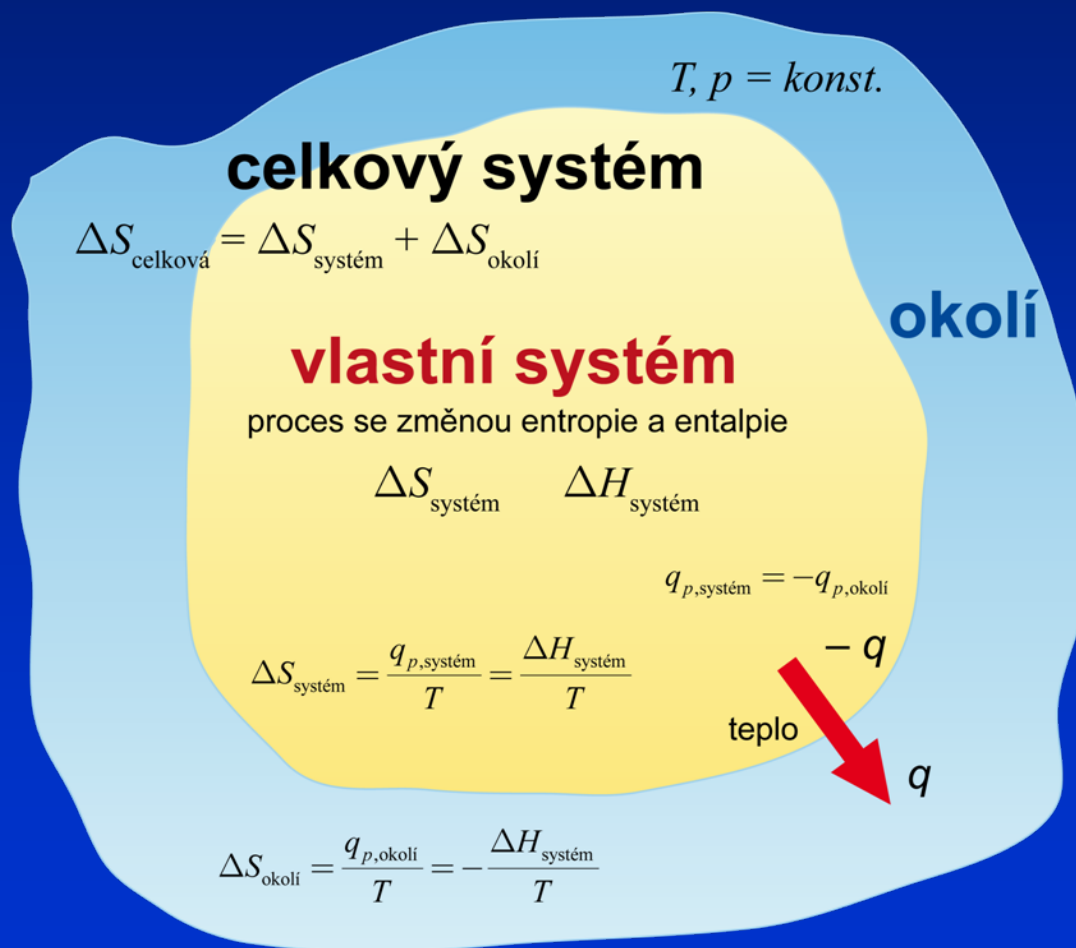
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

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



Gibbsova funkce

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

$$TdS_{\text{celková}} = TdS_{\text{systém}} - dH_{\text{systém}}$$

$$-TdS_{\text{celková}} = dH_{\text{systém}} - TdS_{\text{systém}}$$

$$dG_{\text{systém}} = -TdS_{\text{celková}}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dS_{\text{celková}} = -\frac{dG_{\text{systém}}}{T}$$

Přirozený proces

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dG < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$dG = 0$$

Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (p = \text{konst.})$$

$$dG = dH - TdS \quad (T = \text{konst.})$$

e26

e27

e27a

e28

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 nejjednodušší.“

Gibbsova funkce

629

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - pdV$$

$$dq = TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

Gibbsova funkce

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad \text{e31}$$

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

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě

e33

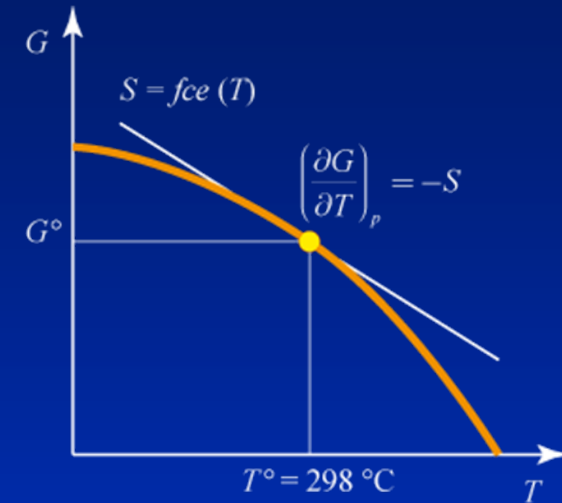
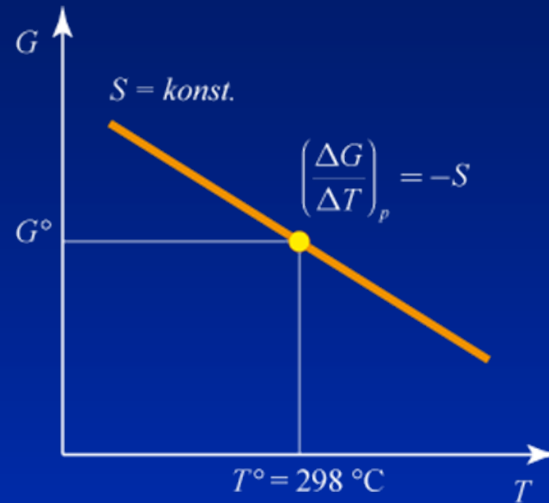
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dG = SdT$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

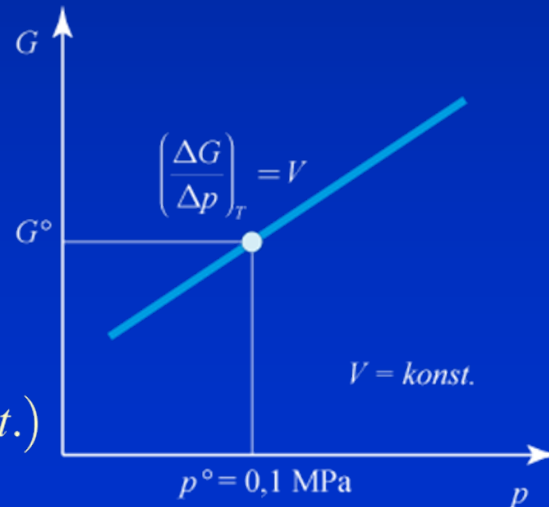
$$G_2 - G_1 = S(T_2 - T_1)$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



e34

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

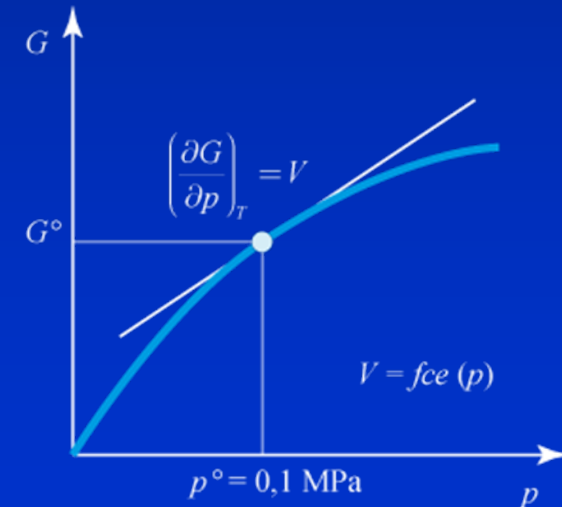


e35

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

$$G_2 - G_1 = -S(T_2 - T_1) \quad (S = \text{konst.})$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$S = \frac{H - G}{T} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \begin{matrix} \text{e35} \\ \text{e37} \end{matrix}$$

$$T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T} \quad \text{e41}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T} \quad \text{e38}$$

Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p \quad \text{e39}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{e42}$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{celk}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{e43}$$

e40

Závislost Gibbsovy funkce na tlaku

$$pV = nRT$$

e45

e44

$$dG = V dp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1) \quad (V = \textit{konst.})$$

$$G_2 = G_1 + V(p_2 - p_1)$$

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

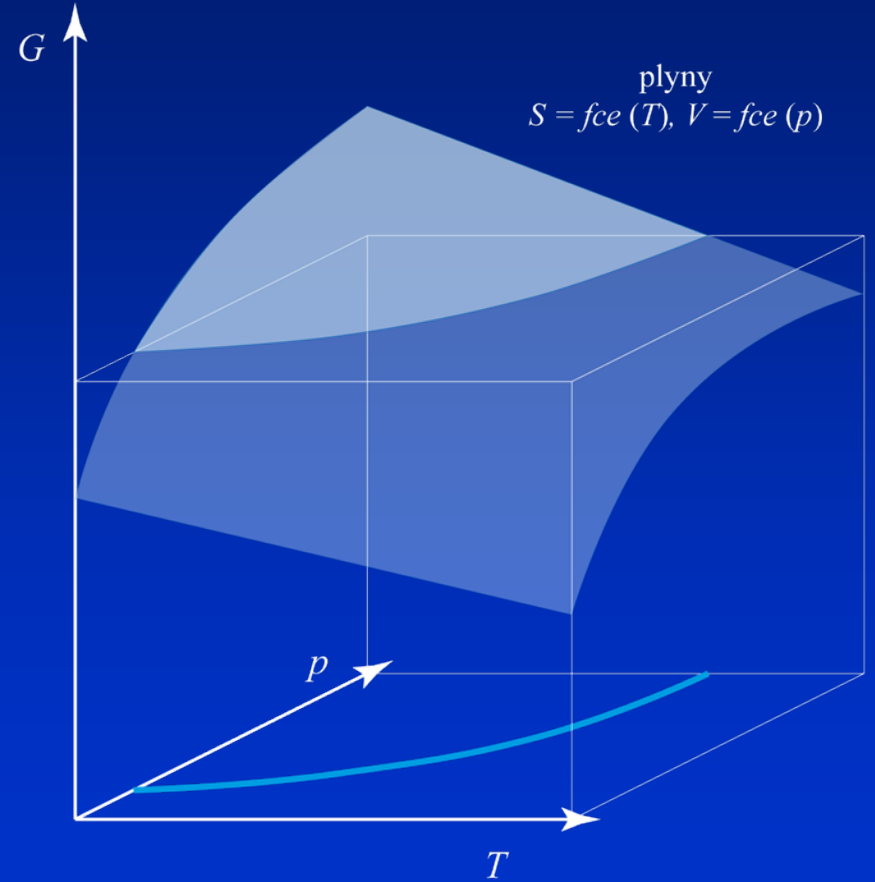
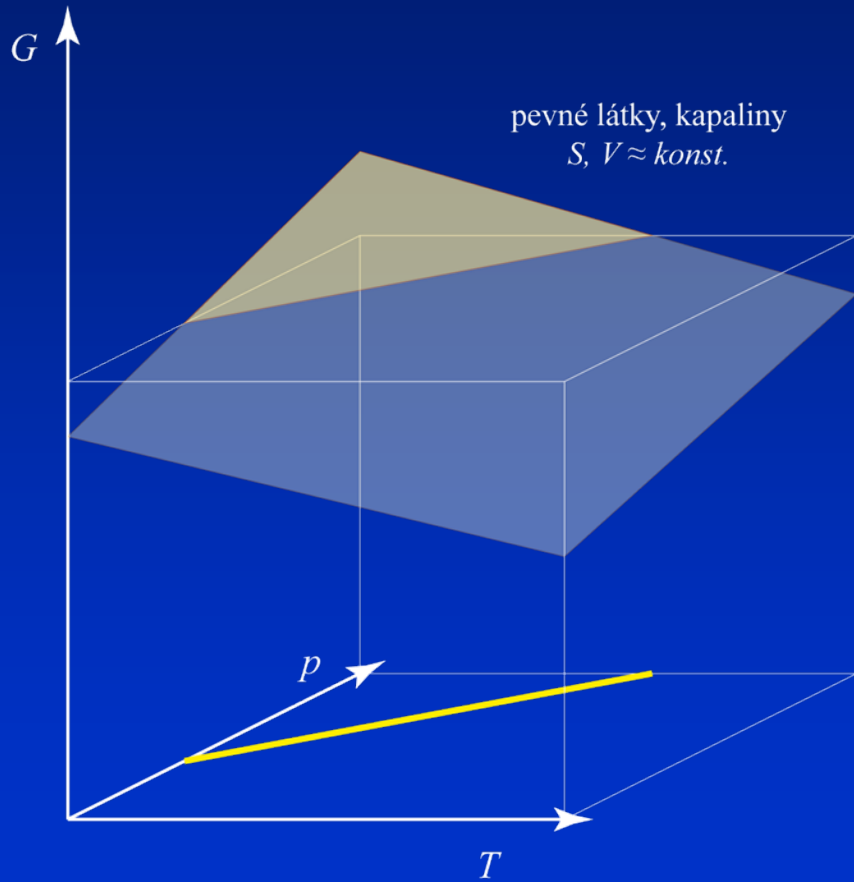
$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp$$

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

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

Závislost Gibbsovy funkce na tlaku a teplotě



Závislost Gibbsovy funkce na složení

obecná závislost G na podmínkách

e46

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

chemický potenciál

e47

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

chemický potenciál pro látku A

e48

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

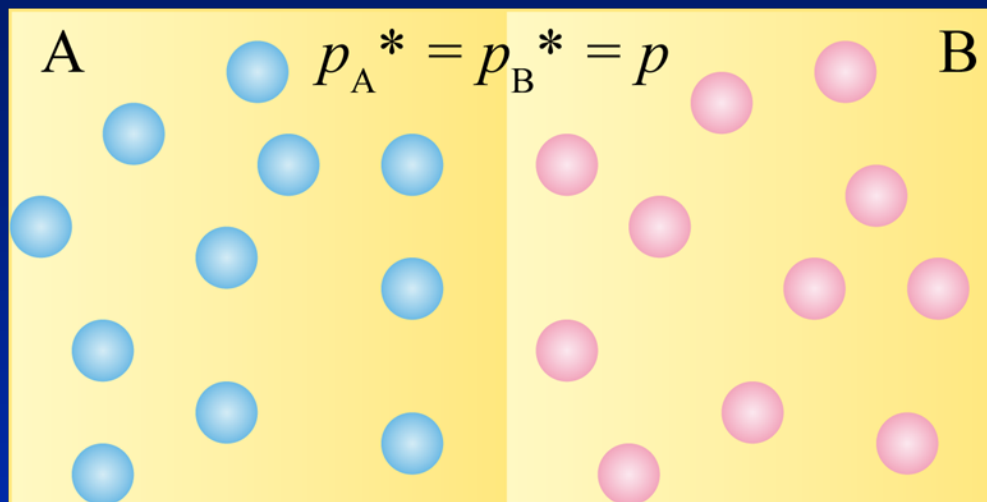
závislost G na p , T a složení

e49

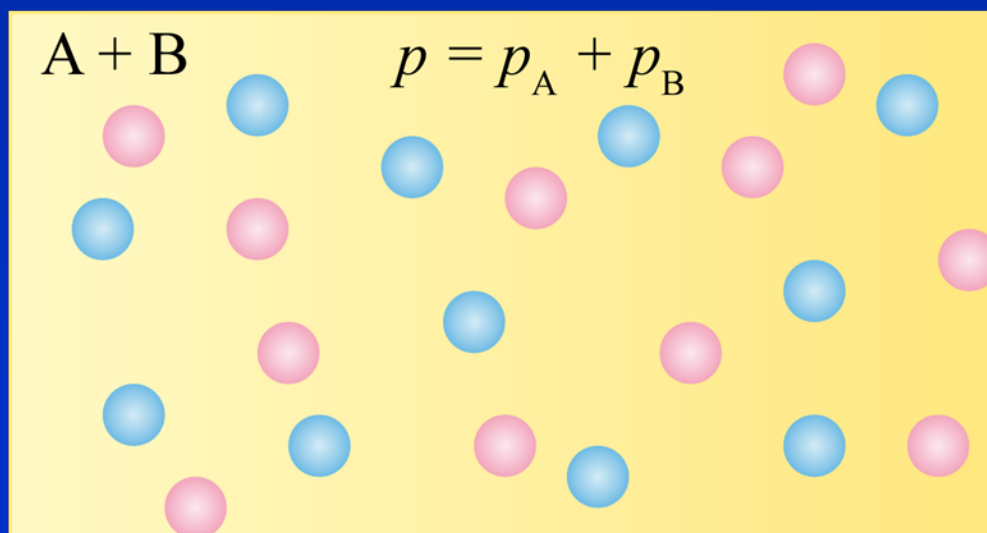
$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

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

e54

pro n molů plynu A před smíšením

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

pro n molů plynu B před smíšením

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

e55

e56

pro n molů plynu A po smíšení

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

pro n molů plynu B po smíšení

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

Chemický potenciál

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

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

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

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

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

John Dalton

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

závislost G na složení pro plynné roztoky

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

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

Závislost Gibbsovy funkce na podmínkách

závislost na teplotě, tlaku a složení

e48

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

e49

$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

závislost chemického potenciálu na koncentraci

e63

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

e65

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

e66

$$G_{A,T_2,p_2,X_{A,2}} = n_A \left(\bar{G}_{A,T_1,p_1,X_{A,1}} + d\bar{G}_A \right)$$