

# **GB471**

# **Stabilita a dynamika přírodních systémů**

Josef Zeman

# STABILITA A DYNAMIKA

- každá změna musí mít hnací sílu – gradient určité veličiny
- pokud hnací síla chybí, je systém stabilní
- přítomnost hnací síly neznamena, že bude docházet ke změnám; změny musí být uskutečnitelné

# STABILITA

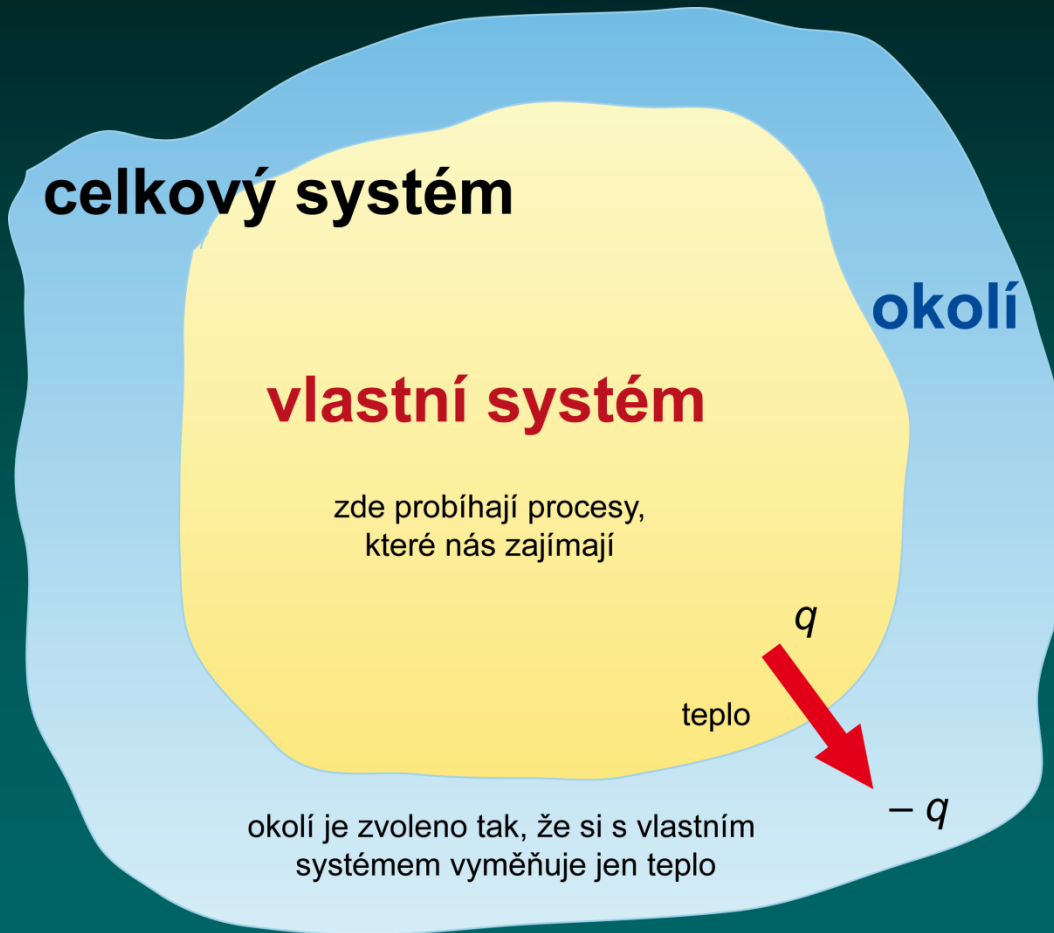
## Posouzení stability: termodynamika

- 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

# STABILITA

- hnací silou změn v Přírodě je růst entropie
- pokud za daných podmínek existuje stav systému, který má vyšší entropii, „snaží“ se Příroda systém na tento stav převést
- definice entropie

# ENTROPIE



$$\Delta S_{celk} > 0$$

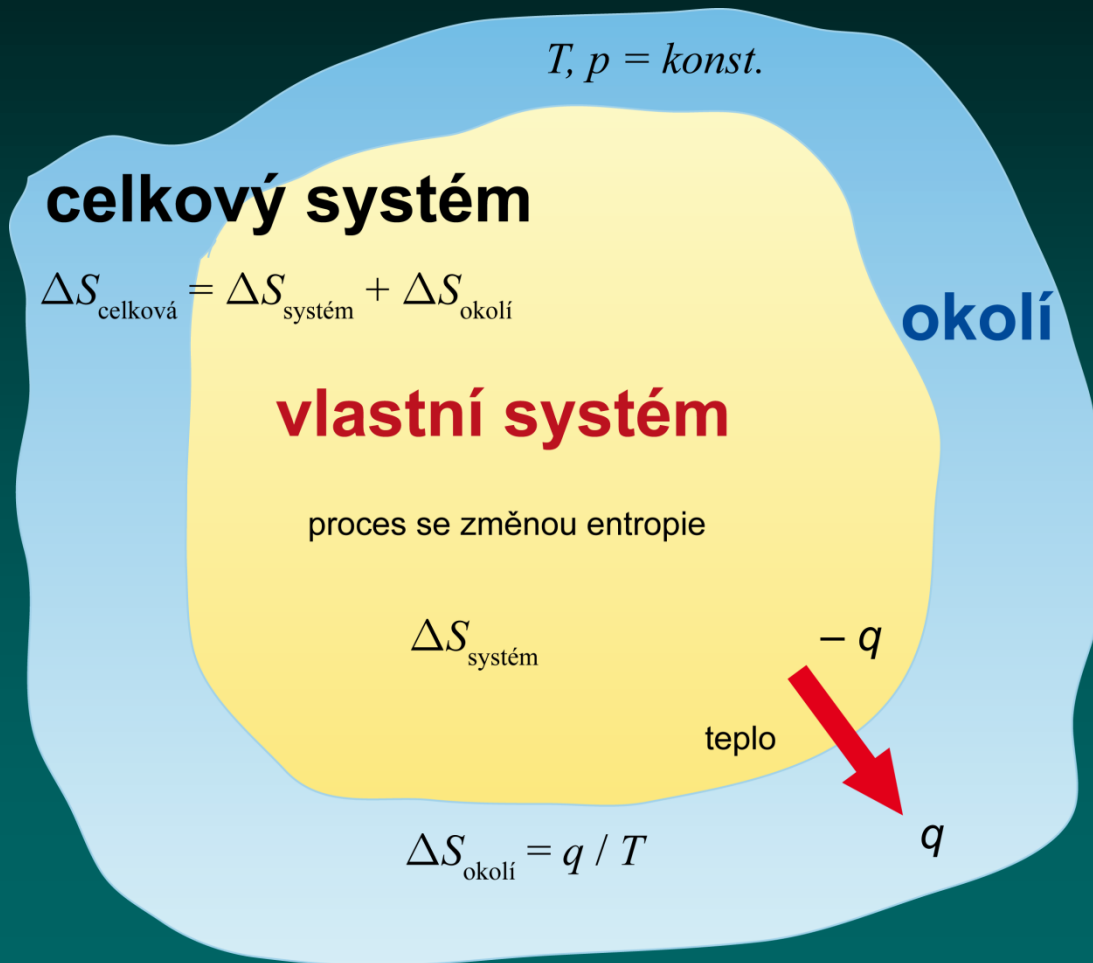
$$dS_{okolí} \propto dq_{okolí}$$

$$dS_{okolí} \propto \frac{1}{T_{okolí}}$$

$$dS_{okolí} = \frac{dq_{okolí}}{T_{okolí}}$$

$$\Delta S_{okolí} = \frac{q_{okolí}}{T_{okolí}}$$

# ENTROPIE



## Proces

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

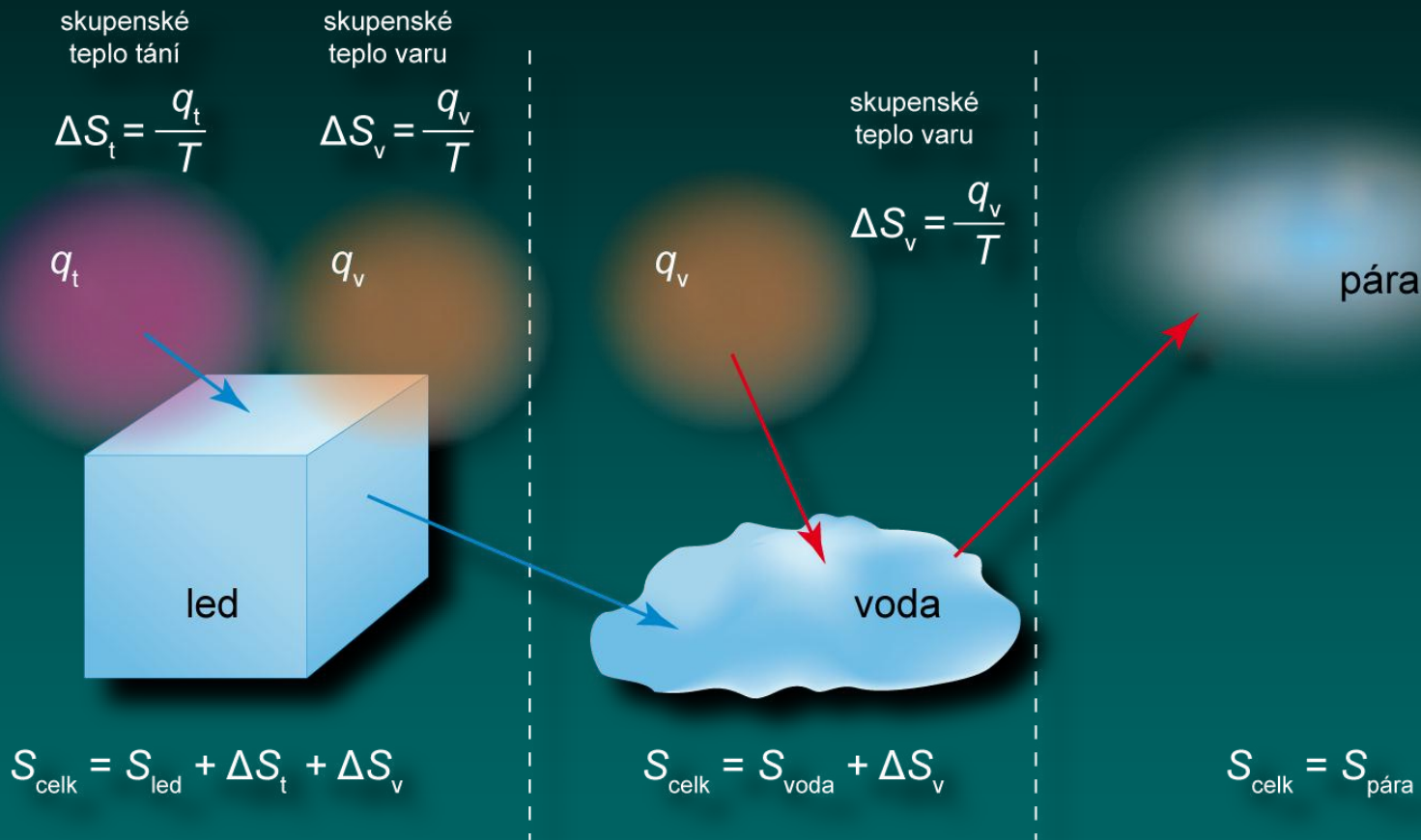
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

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

## Rovnováha

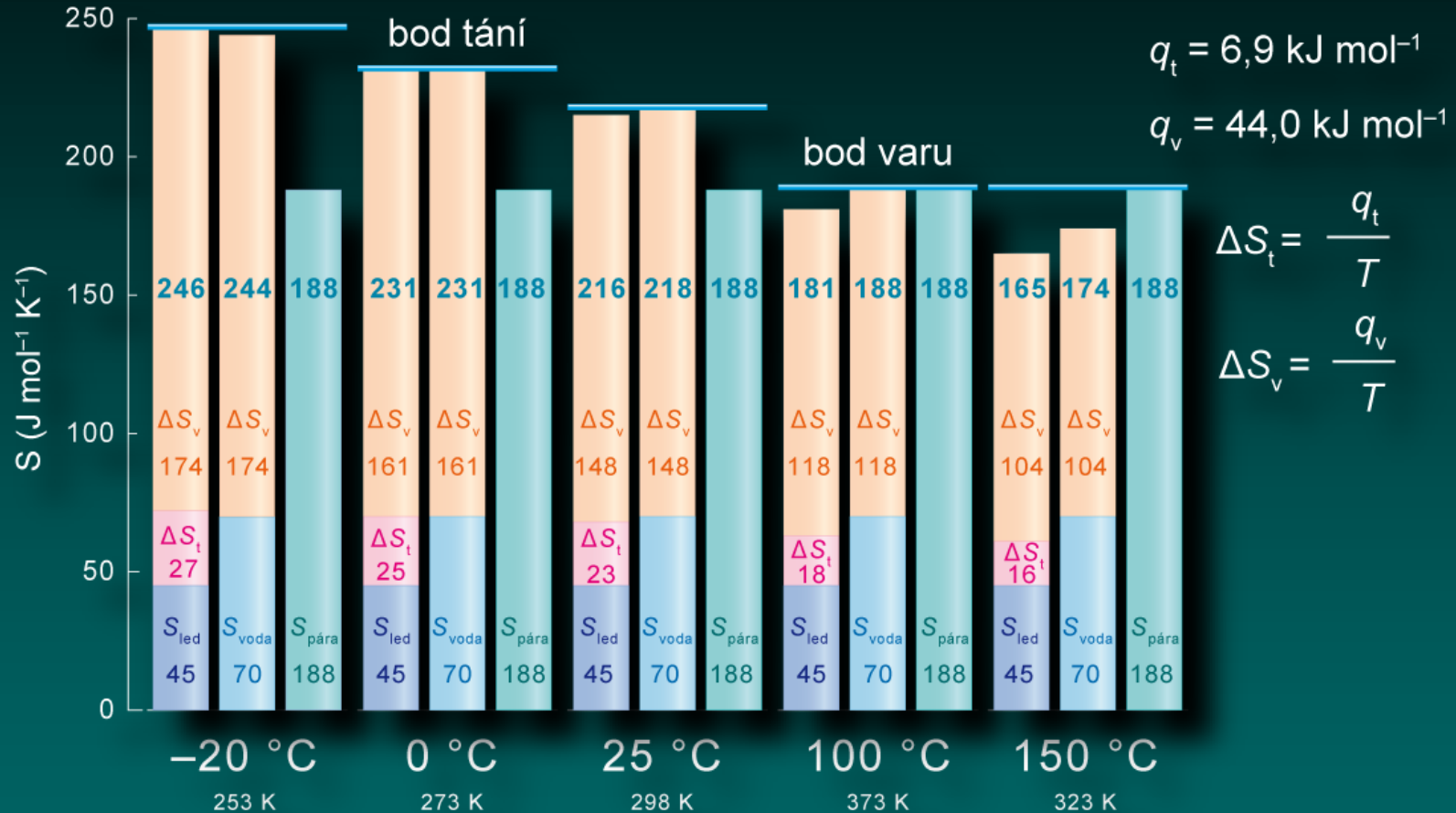
$$dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}} = 0$$

# ENTROPIE



Složky entropií systému s H<sub>2</sub>O v různých stavech.

# ENTROPIE



Porovnání celkových entropií systému s H<sub>2</sub>O v různých stavech při různých teplotách.

Pro ilustraci byla zanedbána teplotní závislost entropií ledu, vody, páry a skupenských tepel tání a varu na teplotě. Tyto změny entropií v závislosti na teplotě by mírně modifikovaly jednotlivé hodnoty, základní vztahy mezi celkovými entropiemi systému v jednotlivých stavech by však zůstaly stejné.



# Gibbsova funkce

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

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

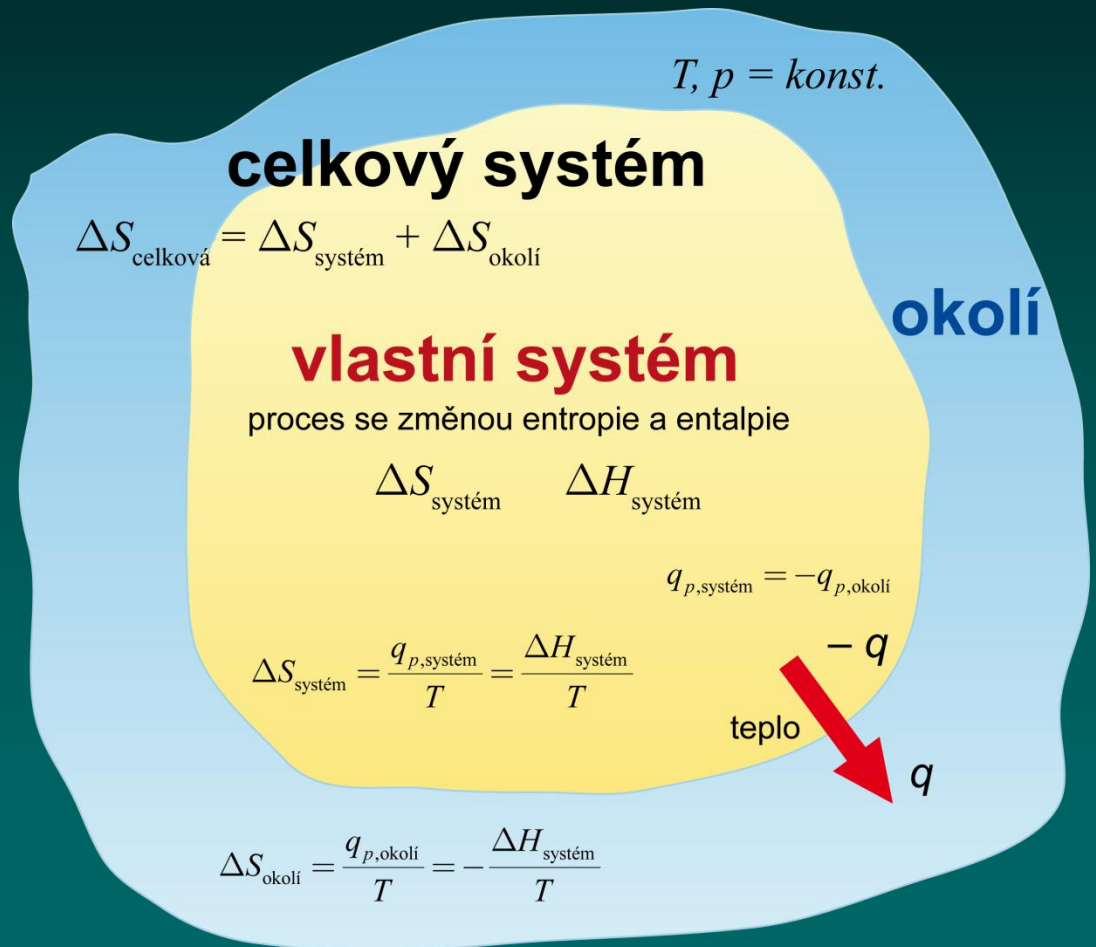
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

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

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

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

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

$$G = H - TS$$

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

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

# Závislost Gibbsovy funkce na podmínkách

závislost na teplotě, tlaku a složení

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

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

závislost chemického potenciálu na koncentraci

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

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

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

# Systemy s proměnlivým složením fází



K vyjádření stupně přeměny výchozích látek na produkty je možné použít tzv. pokročilost reakce (rozsah reakce), která udává, jakou část cesty systém urazil od výchozích látek k produktům

$$\text{na počátku: } \xi = 0$$

$$\text{na konci: } \xi = 1$$

Změna v zastoupení složek v systému v závislosti na pokročilosti reakce  $\xi$  je pak dána vztahy

$$dn_A = -d\xi$$

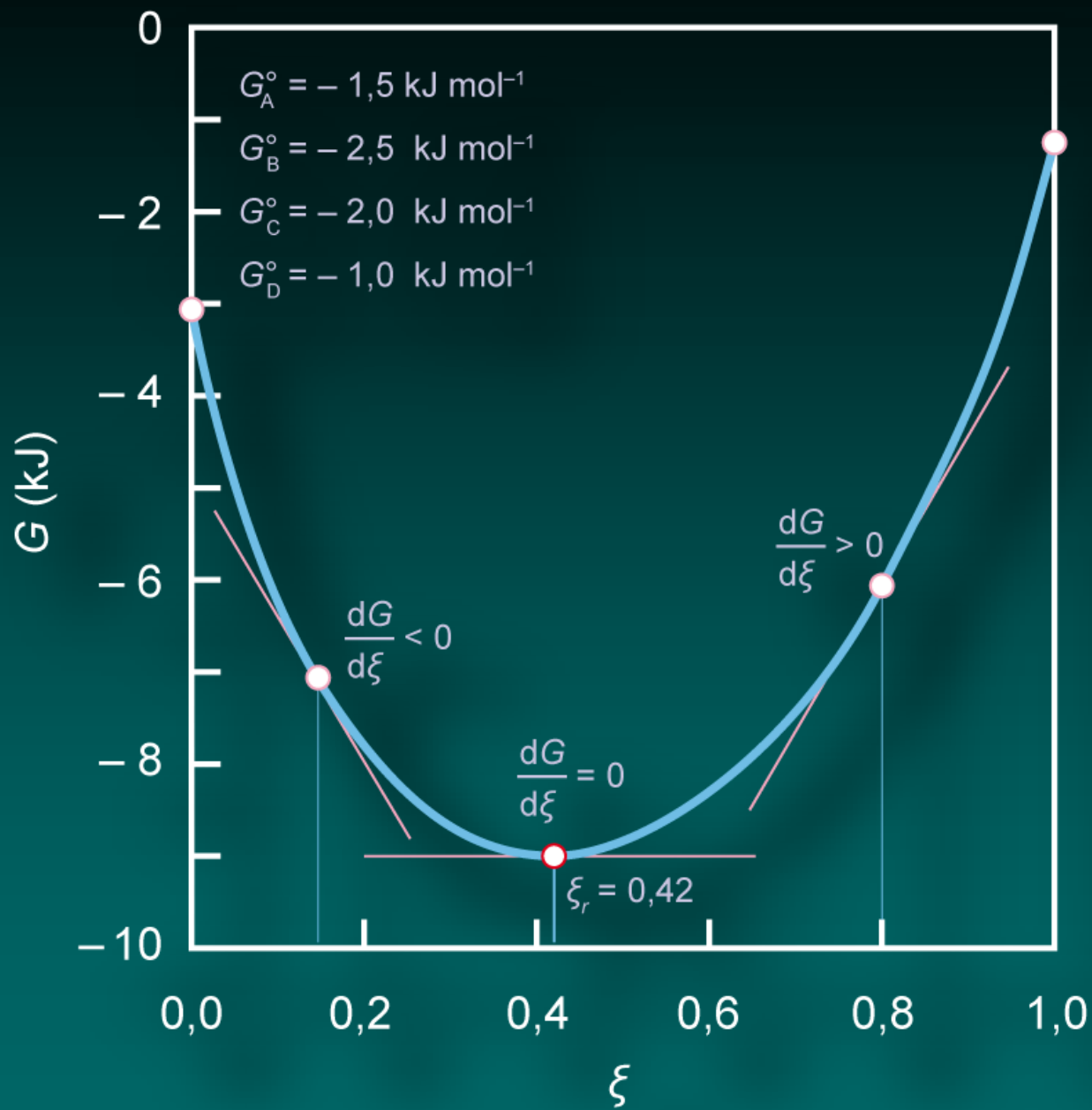
$$dn_B = -2d\xi$$

$$dn_C = +3d\xi$$

$$dn_D = +2d\xi$$

Hodnota Gibbsovy funkce systému je ve kterémkoliv okamžiku dána součtem hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

$$G_{\text{syst}} = G_A + G_B + G_C + G_D$$



Dosazením za hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

$$G_i = n_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i)$$

do rovnice vyjadřující celkovou hodnotu Gibbsovy funkce systému

$$G_{\text{syst}} = G_A + G_B + G_C + G_D$$

obdržíme

$$G = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln a_B) + n_C (\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + n_D (\mu_D^\circ + RT \ln a_D)$$

Hodnota Gibbsovy funkce v závislosti na pokročilosti reakce  $\xi$  je pak dána vztahem

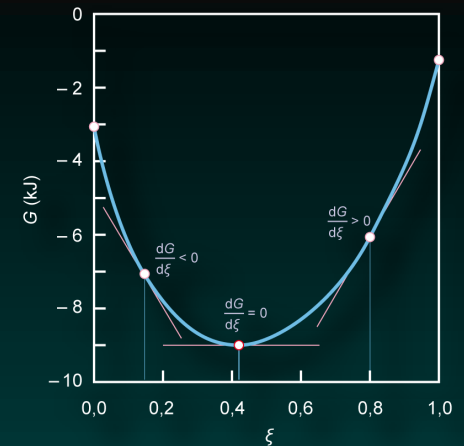
$$G = (n_A^\circ - \xi)(\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + (n_B^\circ - 2\xi)(\mu_B^\circ + RT \ln a_B) + \\ + (n_C^\circ + 3\xi)(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + (n_D^\circ + 2\xi)(\mu_D^\circ + RT \ln a_D)$$

V každém kroku reakce se změní určité množství výchozích složek A a B na produkty C a D. Přitom se změní zastoupení složek tak, že se  $dn_A$  a  $dn_B$  molů složek A a B přemění  $dn_C$  a  $dn_D$  molů produktů. Změnu hodnoty Gibbsovy funkce se změnou počtu molů látek pak lze vyjádřit jako

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

Nahrazením změny počtu molů jednotlivých složek změnou pokročilosti reakce dostáváme

$$dG = -\mu_A d\xi - 2\mu_B d\xi + 3\mu_C d\xi + 2\mu_D d\xi$$



obdržíme

$$\frac{dG}{d\xi} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$

Hodnota  $dG/d\xi$  představuje směrnici tečny k závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce. Pokud bude tato směrnice záporná, pak dojde dalším pokračováním reakce zleva doprava k poklesu Gibbsovy funkce a reakce bude mít tendenci pokračovat. Pokud bude směrnice kladná, pak by dalším pokračováním reakce hodnota Gibbsovy funkce systému rostla. Reakce bude mít naopak tendenci probíhat zprava doleva.

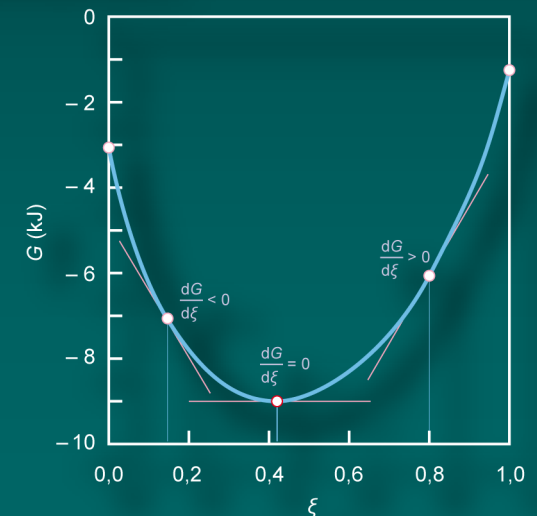
Minima Gibbsovy funkce a tedy rovnováhy bude dosaženo v bodě, kdy bude mít tato směrnice nulovou hodnotu.

$$\frac{dG}{d\xi} < 0 \quad \text{zleva doprava} \qquad \frac{dG}{d\xi} > 0 \quad \text{zprava doleva}$$

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 \quad \text{rovnováha}$$

Směrnice závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce se označuje jako reakční Gibbsova funkce  $\Delta G_r$

$$\Delta G_r = \frac{dG}{d\xi} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$



Dosazením za chemické potenciály a další úpravou

$$\Delta G_r = 3(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + 2(\mu_D^\circ + RT \ln a_D) - (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) - 2(\mu_B^\circ + RT \ln a_B)$$

$$\Delta G_r = 3\mu_C^\circ + 2\mu_D^\circ - \mu_A^\circ - 2\mu_B^\circ + 3RT \ln a_C + 2RT \ln a_D - RT \ln a_A - 2RT \ln a_B$$

$$\Delta G_r = 3G_C^\circ + 2G_D^\circ - G_A^\circ - 2G_B^\circ + 3RT \ln a_C + 2RT \ln a_D - RT \ln a_A - 2RT \ln a_B$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln a_C^3 + RT \ln a_D^2 - RT \ln a_A - RT \ln a_B^2$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G_r^\circ$  je standardní Gibbsova reakční funkce (nebo standardní hodnota reakční Gibbsovy funkce) a je rovna rozdílu standardních hodnot Gibbsovy funkce látek na pravé straně a látek na levé straně chemické reakce. Koeficient  $Q$  se označuje jako reakční kvocient a je roven součinu okamžitých aktivit (koncentrací) látek na pravé straně umocněných na příslušné koeficienty, děleného součinem aktivit (koncentrací) látek na levé straně umocněných na příslušné koeficienty.

$$\Delta G_r^\circ = 3G_C^\circ + 2G_D^\circ - G_A^\circ - 2G_B^\circ \quad Q = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

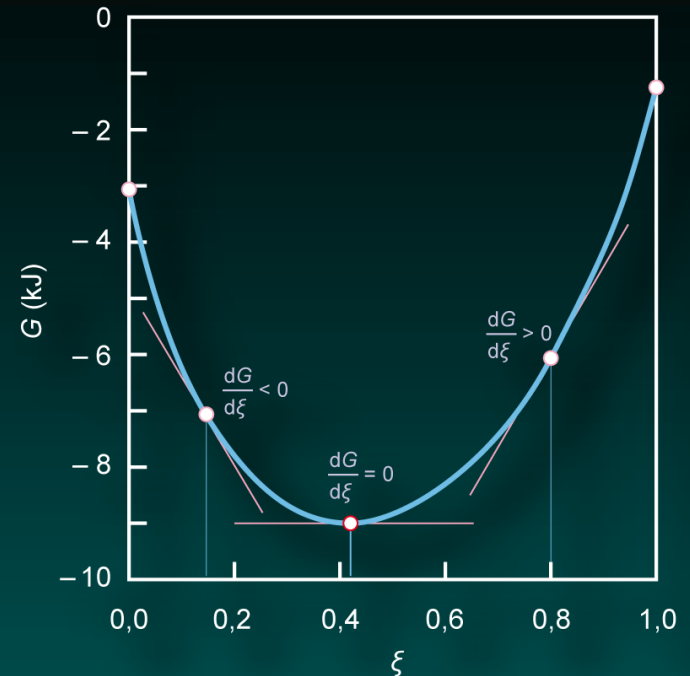


Za rovnováhy

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r = 0$$

$$0 = \Delta G_r^o + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2} = \Delta G_r^o + RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^o}{RT}$$



## Význam

Za rovnováhy je reakční Gibbsova funkce rovna nule, systém má tendenci v tomto stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce setrvávat. Reakční kvocient  $Q$  se za těchto podmínek stává rovnovážnou konstantou  $K$ . Rovnovážná konstanta je jednoznačně určena rozdílem standardních hodnot Gibbsovy funkce látek, které se zúčastňují reakce.

Tento klíčový vztah platí pro jakékoliv přeměny, jejichž výsledkem je změna koncentrací některých nebo všech složek systému. V podstatě změny hodnoty Gibbsovy funkce systému není samotné „spojování“ a „rozpojování“ složek systému (atomů, iontů, molekul), ale změna jejich koncentrací v důsledku tohoto „spojování“ a „rozpojování“, tedy změna zředění a s tím spojená změna Gibbsovy funkce příslušné složky v podobě členu  $RT \ln a$ .

Pokud by modelová reakce neprobíhala v prostředí, kde alespoň některé složky vytvářejí roztok – nedocházelo by ke změně koncentrace, hodnoty Gibbsovy funkce by zůstávaly konstantní. Za daných podmínek teploty a tlaku by dostala jednoznačně přednost kombinace látek, které mají při dané teplotě a tlaku nižší hodnotu Gibbsovy funkce (A a B nebo C a D). Jen změnou vnějších podmínek (teploty, tlaku nebo obou) lze dosáhnout stavu, kdy mohou být uvedené látky ve vzájemné rovnováze. V případě, že dané látky vytvářejí roztok, pak může systém dosáhnout minima Gibbsovy funkce i vnitřními změnami v systému změnou koncentrace složek v důsledku chemických reakcí, rozpouštění nebo tavení a krystalizace.