

Gibbsova a Helmholtzova energie

Def. Gibbsovy energie G

$$G = H - TS$$

Def. Helmholtzovy energie A

$$A = U - TS$$

G, A jsou definovány pomocí stavových funkcí \Rightarrow jedná se o stavové funkce.

Gibbsova energie charakterizuje rovnovážný stav (reverzibilní děj) při konstantní teplotě a tlaku,
Helmholtzova energie při konstantní teplotě a objemu:

Helmholtzova energie

$$A = U - TS$$

$$dA = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV - T dS - S dT$$

$$T \rightarrow \text{konst.} \Rightarrow -S dT = 0$$

$$V \rightarrow \text{konst.} \Rightarrow -p_{\text{ex}} dV = 0$$

$$dA = dQ + dW^* - T dS$$

$$\text{Clausiova nerovnost } dQ \stackrel{\text{ir}}{\leq}_{\text{rev}} T dS$$

$$dA = dW_{\text{rev}}^* \text{ resp. } \Delta A = W_{\text{rev}}^*$$

Změna Helmholtzovy energie je při konstantní T a V rovna reverzibilně vyměněné neobjemové práci.

Jestliže soustava nevyměňuje neobjemovou práci

$$\Delta A \stackrel{\text{ir}}{\leq}_{\text{rev}} 0$$

Za rovnováhy při konstantní T a V a nulové neobjemové práci dosahuje Helmholtzova energie minima.

Gibbsova energie

$$G = H - TS$$

$$dG = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$T \rightarrow \text{konst.} \Rightarrow -S dT = 0$$

$$p \rightarrow \text{konst.} \Rightarrow V dp = 0, p_{\text{ex}} = p$$

$$dG = dQ + dW^* - T dS$$

$$\text{Clausiova nerovnost } dQ \stackrel{\text{ir}}{\leq}_{\text{rev}} T dS$$

$$dG = dW_{\text{rev}}^* \text{ resp. } \Delta G = W_{\text{rev}}^*$$

Jestliže soustava nevyměňuje neobjemovou práci

$$\Delta G \stackrel{\text{ir}}{\leq}_{\text{rev}} 0$$

Změna Gibbsovy energie má význam neobjemové práce vyměněné reverzibilně při konstantní T a p . Je-li při konstantní T a p neobjemová práce nulová, dosahuje Gibbsova energie v rovnováze minima.

Základní vztahy pro G a A v uzavřených systémech

Pro úplný diferenciál funkce dvou proměnných $f(x,y)$ platí

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy .$$

Aplikace této matematické věty na $A(T,V)$ a $G(T,p)$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \qquad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

Porovnání s výrazy, které dostaneme z definičních vztahů po zavedení spojené matematické formulace I. a II. věty TD (\Rightarrow výsledné vztahy budou platit pouze pro soustavy, které nekonají neobjemovou práci):

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Co tyto vztahy říkají?

Např. Gibbsova energie soustavy při konstantní teplotě s rostoucím tlakem vždy roste, neboť její parciální derivace podle tlaku má vždy kladnou hodnotu – rovná se totiž objemu soustavy, což je veličina nabývající kladných hodnot.

Tyto vztahy lze též použít pro konečné změny daných funkcí, platí tedy např. rovnice

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V ,$$

která říká, že změna Gibbsovy energie při určitém ději bude se vzrůstajícím tlakem vzrůstat či klesat v závislosti na tom, zda změna objemu soustavy bude při tomto ději kladná či záporná.

Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice

Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice vyjadřují, jak závisí na teplotě podíl funkcí G/T a A/T .

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)_v = \frac{1}{T^2} \left(\underbrace{\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v}_{-S} T - A \right) \qquad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p = \frac{1}{T^2} \left(\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p}_{-S} T - G \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)_v = -\frac{U}{T^2}}$$

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

Statistická definice entropie

Samovolnost děje lze dát do souvislosti s pravděpodobností, s jakou se děj uskuteční. Např. expanze plynů probíhá samovolně, opačný děj - komprese - neproběhne samovolně, neboť je krajně nepravděpodobné, že by se chaotický pohyb molekul naráz změnil v pohyb jedním směrem tak, aby se molekuly shromáždily jen v části nádoby.

Entropii nadeřinoval Ludwig Boltzmann (1896) pomocí tzv. termodynamické pravděpodobnosti P , která udává počet rozlišitelných stavů. P vyjadřuje počet mikrostavů, kterými lze realizovat daný makrostav. Termodynamická pravděpodobnost nabývá hodnot od jedné do nekonečna.

Entropie S je veličina aditivní, $S = S_1 + S_2$. Termodynamická pravděpodobnost P je veličinou multiplikativní, $P = P_1 \cdot P_2 \Rightarrow$ vztah mezi S a P bude logaritmický:

$$S = k \ln P$$

Boltzmannův vzorec,

k je Boltzmannova konstanta

Entropie soustavy je tedy tím větší, čím větší je neuspořádanost soustavy a nabývá hodnot od nuly do nekonečna, neboť $P \in \langle 1, \infty \rangle$.

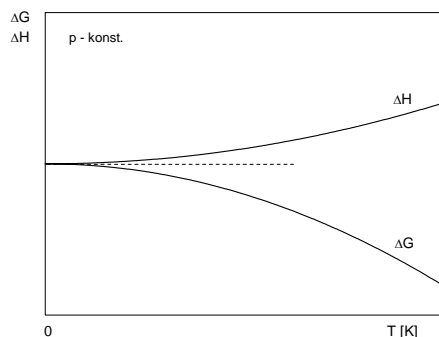
1.5. III. VĚTA TERMODYNAMIKY

Statistická definice entropie - Boltzmannův vzorec - nabízí pro entropii čisté látky v krystalickém stavu (dokonalý krystal) při teplotě $T = 0$ K nulovou hodnotu.

Co na tento závěr říká klasická termodynamika?

Walther Nernst (1906) se zabýval průběhem závislostí ΔG a ΔH na teplotě při teplotě blízké se k absolutní nule. Dospěl k závěru, že v blízkosti absolutní nuly mají tyto závislosti stejnou směrnici, a to nulovou. Pro danou teplotu platí $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$ a pro $T = 0$ K pak $\Delta G_0 = \Delta H$

Nernst odvodil



$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0$$
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$
$$\Downarrow$$

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

Nernstův tepelný teorém: Změna entropie doprovázející jakoukoliv fyzikální či chemickou přeměnu se při teplotě blízké se k absolutní nule rovněž blíží nule.

Formulace III.věty termodynamiky (Lewis a Randall, 1923):

Jestli-že každému prvku v jeho krystalickém stavu přiřadíme při teplotě absolutní nuly nulovou hodnotu entropie, pak entropie každé látky bude mít kladnou hodnotu; pro teplotu absolutní nuly může však mít nulovou hodnotu, což je skutečně splněno u látek dokonale krystalických.

Odpověď na naši otázku: klasická termodynamika prvkům v krystalickém stavu při $T = 0$ K **připíše** nulovou hodnotu entropie. (Tuto konvenci navrhl již v roce 1912 Max Planck.) Tím umožní určení absolutní hodnoty entropie na základě termodynamické definice.

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

$$\Delta S = \int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{kon}}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$S_{\text{kon}} - S_{\text{poč}} = \int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{kon}}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

$$S_{\text{kon}} = S_{\text{poč}} + \int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{kon}}} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

pro $T_{\text{poč}} = 0 \quad S_{\text{poč}} = 0$

$$\Downarrow$$

$$S_T = \int_{T=0}^T \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Na základě III. věty TD lze dokázat tvrzení: Teploty absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem kroků.