

II. věta termodynamická

Existuje stavová funkce entropie (označení S), pro jejíž totální diferenciál v případě vratného děje platí

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Jednotky: J/K

Poznámka: Entropie je mírou neuspořádanosti pohybu molekul, tvořících termodynamický systém. Čím je vyšší neuspořádanost, tím je vyšší entropie systému. Z II. věty termodynamické plyne, že nelze sestavit perpetuum mobile II. druhu - hypotetický, cyklicky pracující stroj, který odebírá z okolí teplo a přeměňuje je beze ztrát na práci.

III. věta termodynamická

Entropie čisté látky ve své nejstabilnější krystalické formě je při teplotě 0 K nulová

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

Tento postulát doplňuje II. větu termodynamickou určením přirozené referenční hodnoty entropie. Díky této rovnici lze určit hodnotu entropie v daném termodynamickém stavu systému. Z III. věty termodynamické plyne, že žádným procesem nelze konečným počtem kroků dosáhnout teploty 0 K.

Helmholtzova energie

Helmholtzova energie F je stavová funkce definovaná vztahem

$$F = U - TS$$

Gibbsova energie

Gibbsova energie G je stavová funkce definovaná vztahem

$$G = H - TS$$

Gibbsovy rovnice (spojené formulace I. a II. věty termodynamické)

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Tepelné stroje

Tepelný stroj je zařízení, které v průběhu cyklického děje vyměňuje práci s okolím na úkor energie systému nebo okolí. V užším smyslu se pod tepelným strojem rozumí zařízení, které cyklicky odebírá z teplejšího zásobníku o teplotě T_2 teplo q_2 ($q_2 > 0$) a část q_1 ($q_1 < 0$) jej předává studenějšímu zásobníku o teplotě T_1 . "Rozdíl" v teplech, $w = q_2 + q_1$, předává do okolí ve formě práce.

Intenzivní kritérium rovnováhy u jednosložkového systému

V případě jednosložkových systémů musí vedle rovnosti teplot a tlaku v koexistujících rovnovážných fázích platit ještě rovnost molární Gibbsovy energie

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)}$$

Kombinované bakalářské studium

Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice je vyjádřením vazby mezi změnou teploty a změnou tlaku za podmínek rovnováhy mezi dvěma fázemi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{T[V^{(2)} - V^{(1)}]} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

kde $S^{(2)}$, $S^{(1)}$, $H^{(2)}$, ... $V^{(1)}$ jsou entropie, entalpie a objem v příslušných fázích. Tato rovnice je zcela obecná a je možno ji aplikovat na jakoukoliv dvojici fází.

Clausiova-Clapeyronova rovnice

Pokud je jedna z rovnovážných fází plynná a můžeme předpokládat splnění následujících podmínek (tj. pokud tlaky nejsou příliš vysoké) :

a) $V_m^{(g)} = RT/p$

b) $V_m^{(kond)} \ll V_m^{(g)}$

kde $V_m^{(kond)}$ je molární objem kondenzované fáze (kapalné nebo tuhé), je možné Clapeyronovu rovnici přepsat do tvaru, který se označuje jako Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Výparné a sublimační teplo

Výparné teplo se s teplotou (podobně jako teplo sublimační) snižuje. V trojném bodě platí

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{tání}} + \Delta H_{\text{výp}}$$

V kritickém bodě je výparné teplo nulové (mizí rozdíl mezi kapalnou a parní fází).

Tenze par

Pro závislost tenze par na teplotě se používá řada empirických vztahů. Nejčastěji je to např. Antoineova rovnice

$$\ln p^s = A - \frac{B}{t + C}$$

kde t je teplota ve stupních Celsia, A , B , C jsou konstanty určené na základě experimentálních dat a platí jen v teplotním intervalu ze kterého byly určeny.

6.1

Vypočítejte změnu entropie při ztuhnutí 1 molu vody při 0°C, je-li dáno:

$$\Delta H_{\text{tání}}(273 \text{ K}) = 6,01 \text{ kJ/mol}$$

Výsledek: $(\Delta S = -22,015 \text{ J/K/mol})$

6.2

Standardní reakční teplo reakce $2 \text{ Hg(l)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ je $\Delta H_r(298 \text{ K}) = -264,6 \text{ kJ}$.

Z elektrochemických měření byla pro tuto reakci vypočtena standardní změna Gibbsovy energie $\Delta G_r(298 \text{ K}) = -210,2 \text{ kJ}$. Vypočítejte absolutní entropii $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$, je-li dáno:

$$S_m^\circ(\text{Hg}, \text{l}, 298 \text{ K}) = 77,4 \text{ J/K/mol}, \quad S_m^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 223,0 \text{ J/K/mol}$$

Výsledek: $(S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{l}, 298 \text{ K}) = 195,2 \text{ J/K/mol})$

6.3

Při teplotě -5°C je tlak nasycené páry tuhého benzenu 2,28 kPa a tlak nasycené páry podchlazeného kapalného benzenu při téže teplotě je 2,64 kPa. Jaká je změna Gibbsovy energie při ztuhnutí jednoho molu podchlazeného benzenu při uvedené teplotě? Předpokládejte ideální chování nasycené páry.

Výsledek: $(\Delta G = -326,6 \text{ J})$