



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikální chemie 1 KFC/FC1

5. Termodynamika

Karel Berka

Osnova

- Úvodní informace
- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Chemické rovnováhy
- Chemická kinetika
- (Fázové rovnováhy, Elektrochemie, Koloidní chemie) => FC2

Shrnutí z minula

- 0. zákon TMD
teplota
- 1. zákon TMD
zákon zachování energie,
vnitřní energie,
enthalpie,
termochemie
- 2. zákon TMD
entropie
- 3. zákon TMD
absolutní nula, standardní entropie



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Termodynamické potenciály

Propojení termodynamických zákonů

Spojení 1. a 2. termodynamického zákona

- 1. TMD zákon – zachování energie

$$dU = Q + W$$

- 2. TMD zákon – entropie (samovolnost)

$$dS = Q/T \rightarrow Q = TdS$$

- Pokud pracujeme s objemovou prací:

$$W = -pdV$$

- Spojení 1. a 2. termodynamického zákona

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \text{totální diferenciál}$$

- $U = U(S, V)$ – vnitřní energie je tak funkcí entropie a objemu

Diferenciál

- závislost změny hodnoty funkce na malé změně její proměnné
- aproximuje ji jako přímou úměrnost (derivaci) v okolí zvoleného bodu
- Diferenciál dy funkce $y = f(x)$ při změně proměnné dx je součin:

$$dy = f'(x)dx$$

- **Totální diferenciál** – pro funkce více proměnných:

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial y}{\partial x_n} dx_n = \nabla f(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x}$$

$\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ bod $\mathbf{x}$ definovaný proměnnými x_i

$\frac{\partial y}{\partial x_i}$ parciální derivace funkce $f(\mathbf{x})$ dle proměnné x_i v bodě $\mathbf{x}$

$\nabla f(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial y}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial y}{\partial x_n} \right)$ gradient funkce $f(\mathbf{x})$ v bodě $\mathbf{x}$

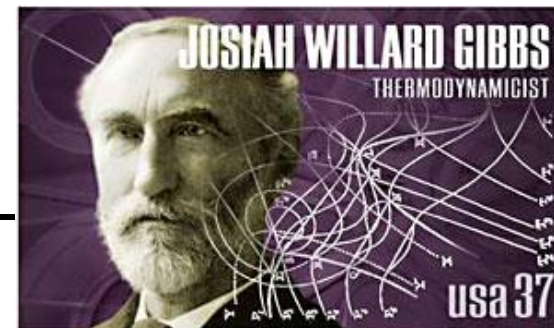
př. $dU = TdS - pdV$

$d\mathbf{x} = (dx_1, \dots, dx_n)$ vektor změn jednotlivých nezávislých proměnných x_i

$U = U(S, V)$ – vnitřní energie je funkcí entropie a objemu:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Volné energie



Helmholtzova energie (A, F)	Gibbsova energie
$A = U - TS$	$G = H - TS$
$dA = dU - (TdS + SdT) =$ $= (dQ + dW) - TdS - SdT =$ $= (TdS - pdV + dW^*) - TdS - SdT =$ $= -pdV + dW^* - SdT$	$dG = dH - (TdS + SdT) =$ $= (dU + pdV + dW) - TdS - SdT =$ $= TdS - pdV + pdV + dW^* - TdS - SdT =$ $= dW^* - SdT$
Při konst T:	Při konst T:
$dA = -pdV + dW^* = dW$	$dG = dW^*$
A (Arbeit) → max. práce	G → max. neobjem. práce

- dW^* - neobjemová práce

Termodynamické potenciály

Vnitřní energie	Enthalpie	Helmholtzova energie	Gibbsova energie
U	$H = U + pV$	$F = U - TS$	$G = H - TS$
$dU = TdS - pdV$	$dH = TdS + Vdp$	$dF = -SdT - pdV$	$dG = -SdT + Vdp$
$U = U(S, V)$	$H = H(S, p)$	$F = F(T, V)$	$G = G(T, p)$
adiabaticko- izochorický děj	adiabaticko- izobarický děj	izotermicko- izochorický děj	izotermicko- izobarický děj

$\dots + d\omega_{neobj.}$ neobjemová práce, např. $\dots + \sigma dS + \sum_i \mu_i dn_i$

Diferenciály termodynamických potenciálů

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV$$

Maxwellovy relace

Pro rovnici závislou na dvou proměnných

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

platí, že smíšené druhé derivace se rovnají:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

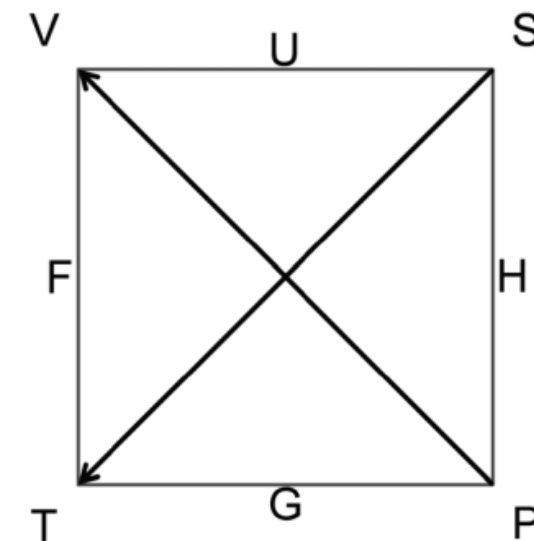
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV$$

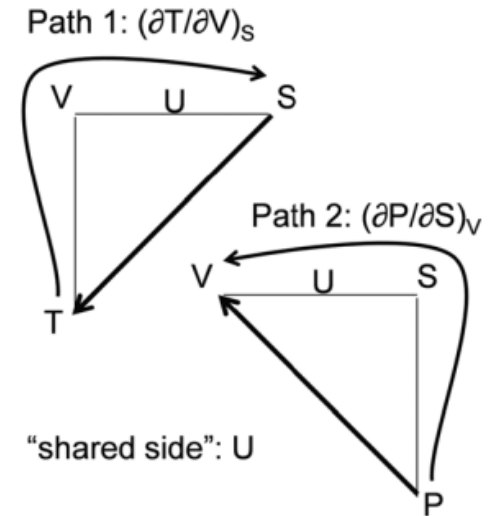
a) Thermodynamic Square



Born, 1929

b)

Maxwell Relation:
 $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$



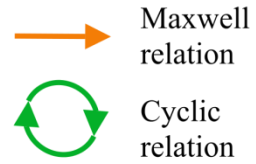
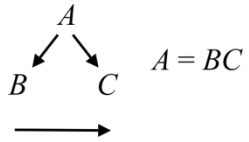
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Maxwellovy relace

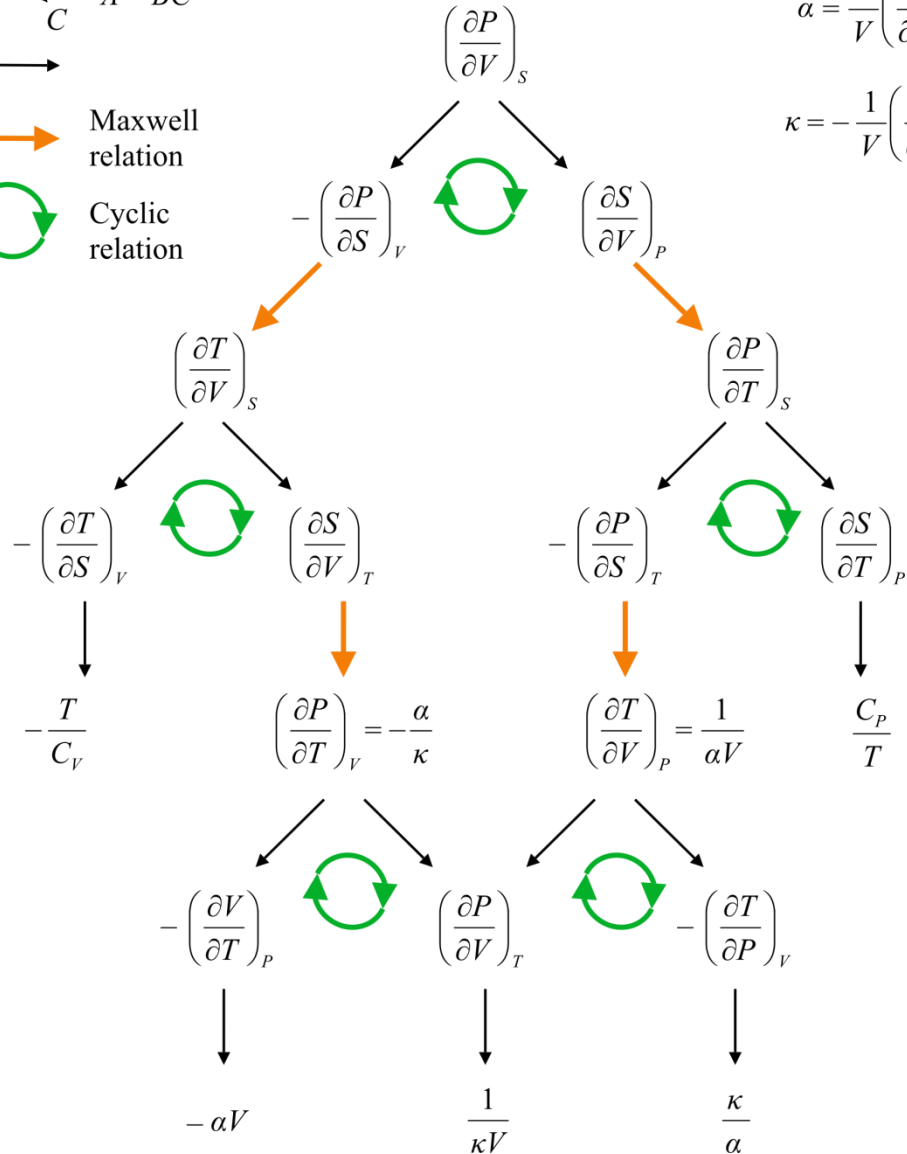


$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

koeficient tepelné roztažnosti

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

tepelná kompresibilita



Maxwellovy relace

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

Cyklické relace

$$- \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Chemický potenciál

Vliv složení na chemickou práci

Chemický potenciál – vliv složení

Chemická práce

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS & -pdV & + \sum_i \mu_i dn_i \\
 dH &= TdS & +Vdp & + \sum_i \mu_i dn_i \\
 dG &= & -SdT & +Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\
 dF &= & -SdT -pdV & + \sum_i \mu_i dn_i
 \end{aligned}$$

Chemický potenciál

= potenciál

k chemické práci

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$$

Chemický potenciál - μ_i

- Molární Gibbsova energie (izotermicko-izobarické podmínky)
 $G_m = \mu \quad G = n\mu \quad G = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární Helmholtzova energie (izotermicko-izochorické podmínky)
 $F_m = \mu \quad F = n\mu \quad F = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární enthalpie (adiabaticko-izobarické podmínky)
 $H_m = \mu \quad H = n\mu \quad H = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární vnitřní energie (adiabaticko-izochorické podmínky)
 $U_m = \mu \quad U = n\mu \quad U = \sum_i n_i \mu_i$

Závislost na tlaku

Raultův zákon

Závislost na aktivitě

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

Chemická aktivita - a_i

- Efektivní koncentrace

$$a_i = e^{\frac{\mu - \mu_i^\ominus}{RT}}$$

- látky ve směsích (roztocích) spolu interagují
- v rovnováze a kinetice nehraje roli pouze množství látky, ale i její okolí – neideální chování roztoků

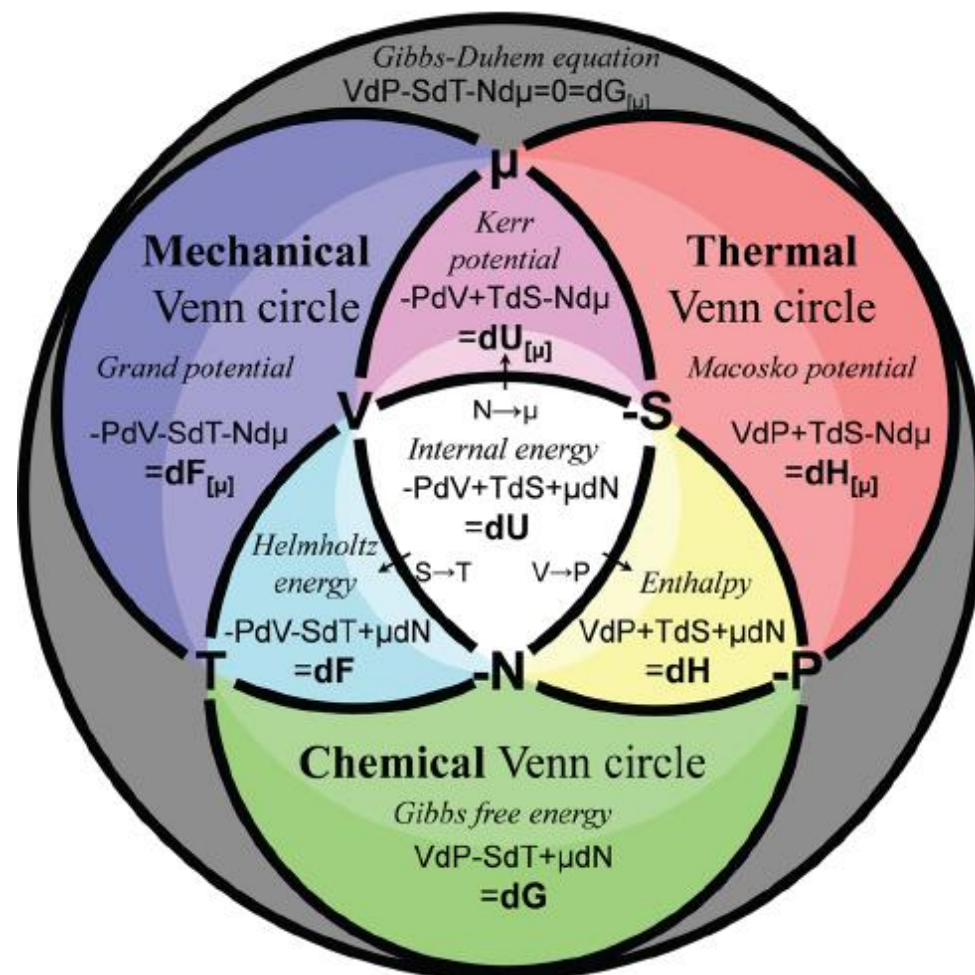
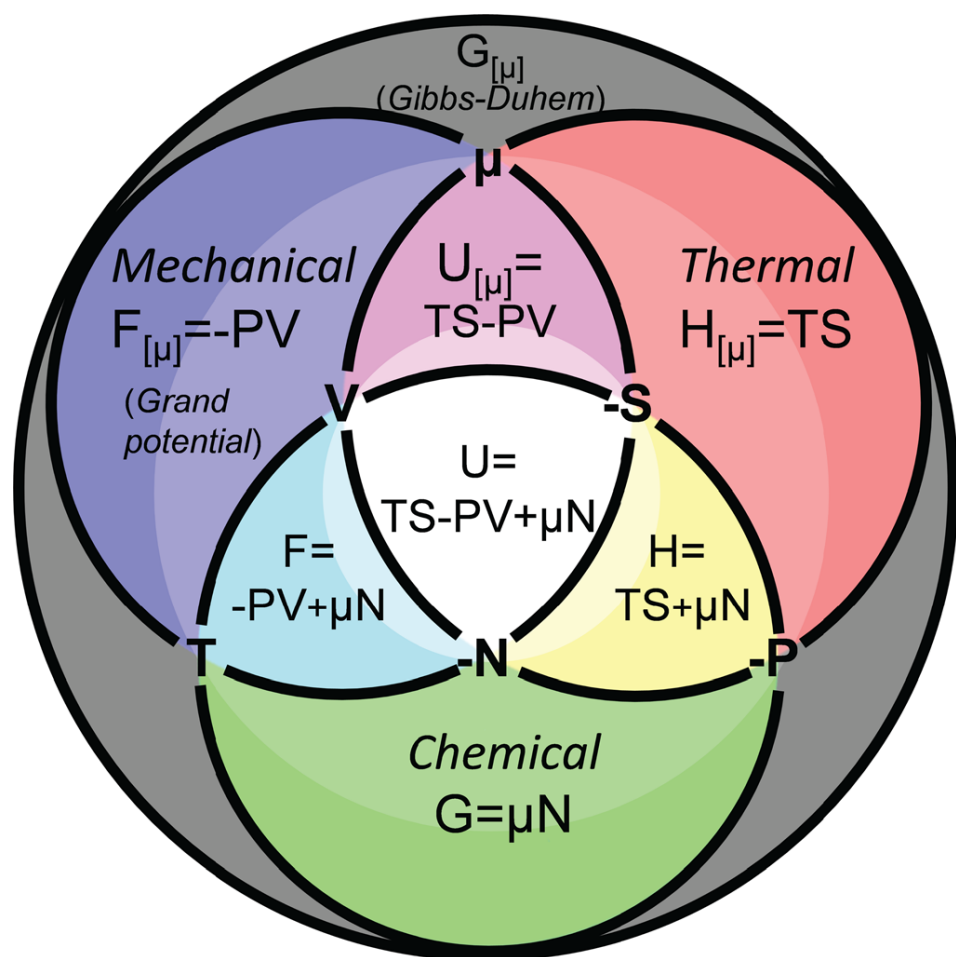
- Aktivitní koeficient

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_i^\ominus} = \gamma_{c_{m,i}} \frac{c_{m,i}}{c_{m,i}^\ominus}$$

- Plyny – fugacita (efektivní tlak)

$$a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$$

Vzájemné vztahy mezi termodynamickými veličinami





Univerzita Palackého
v Olomouci

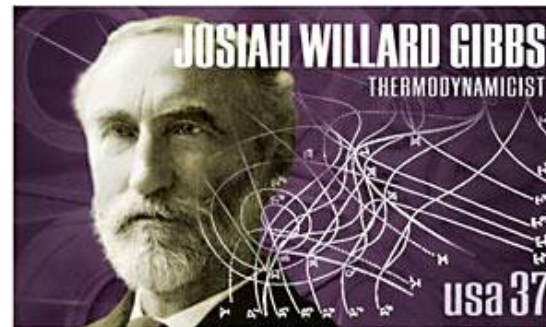


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Význam Gibbsovy energie

Kritéria spontánnosti a rovnováhy

Význam Gibbsovy energie



$$G = H - TS$$

(T, p = konst)

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

- K čemu je? kritérium spontánnosti a bere ohled i na okolí

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{okolí}}$$

(T, p = konst)

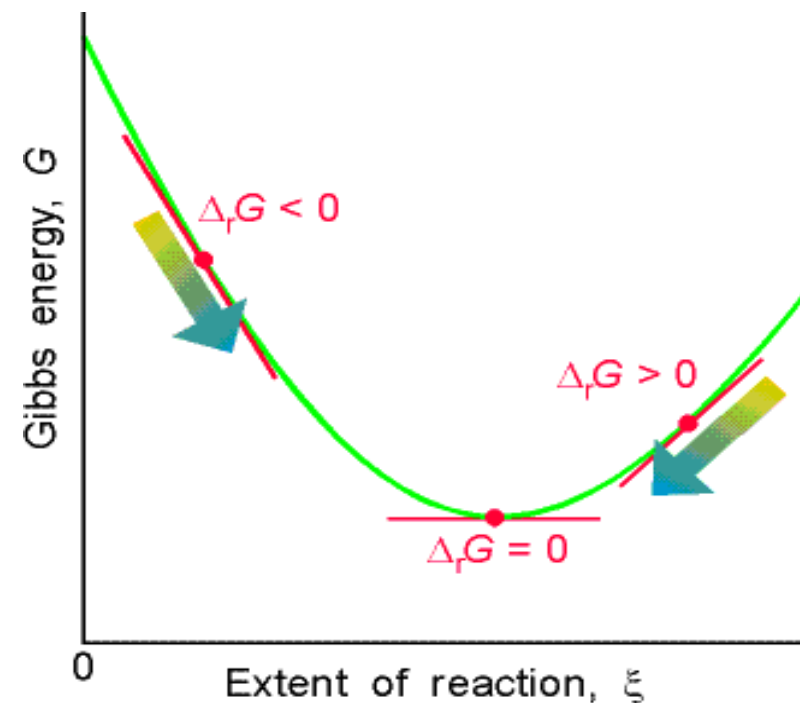
$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S - \Delta H/T$$

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{total}}, \text{ tj. celková entropie}$$

reakce: $\Delta_r G = \sum \Delta_r G_{\text{podreakcí}}$

$\Delta_r G < 0$ endoergická reakce

$\Delta_r G > 0$ exergická reakce



Kritéria spontánnosti a termodynamické rovnováhy

funkce	podmínka extrému	druh extrému
entropie	$dS = 0$, $[U, V]$	maximum
entropie	$dS = 0$, $[H, p]$	maximum
vnitřní energie	$dU = 0$, $[S, V]$	minimum
entalpie	$dH = 0$, $[S, p]$	minimum
Helmholtzova energie	$dF = 0$, $[T, V]$	minimum
Gibbsova energie	$dG = 0$, $[T, p]$	minimum

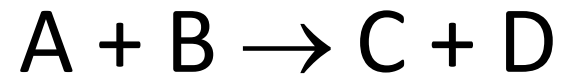
Použití Gibbsovy energie



	HF (Hartree)	2x HF (Hartree)	$(\text{HF})_2$ (Hartree)	Δ (Hartree)	Δ (kcal/mol)
E	-98.5729	-197.1457	-197.1545	-0.0088	-5.5
H(0 K)	-98.5627	-197.1253	-197.1295	-0.0042	-2.6
H(298 K)	-98.5594	-197.1187	-197.1247	-0.0060	-3.7
G(298 K)	-98.5791	-197.1583	-197.1532	0.0051	3.2

- Energeticky je výhodnější dimer (H...F)
- Entropicky jsou výhodnější samostatné molekuly

Gibbsova energie a rovnováha



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

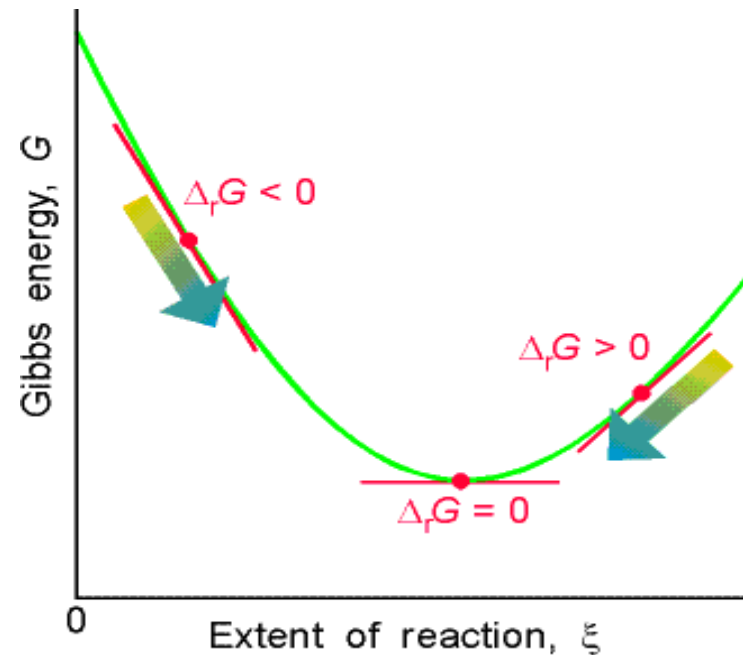
$$G_A = G_A^\circ + RT \ln [A]$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K$$

v rovnováze $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

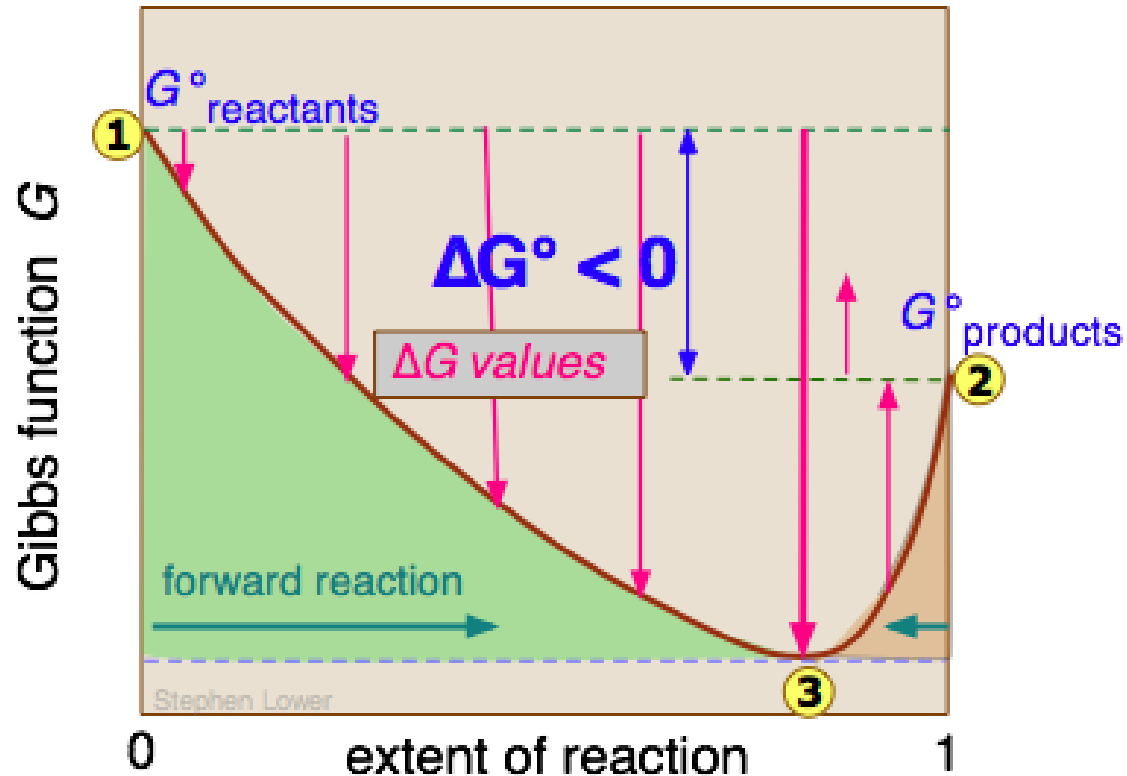


$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

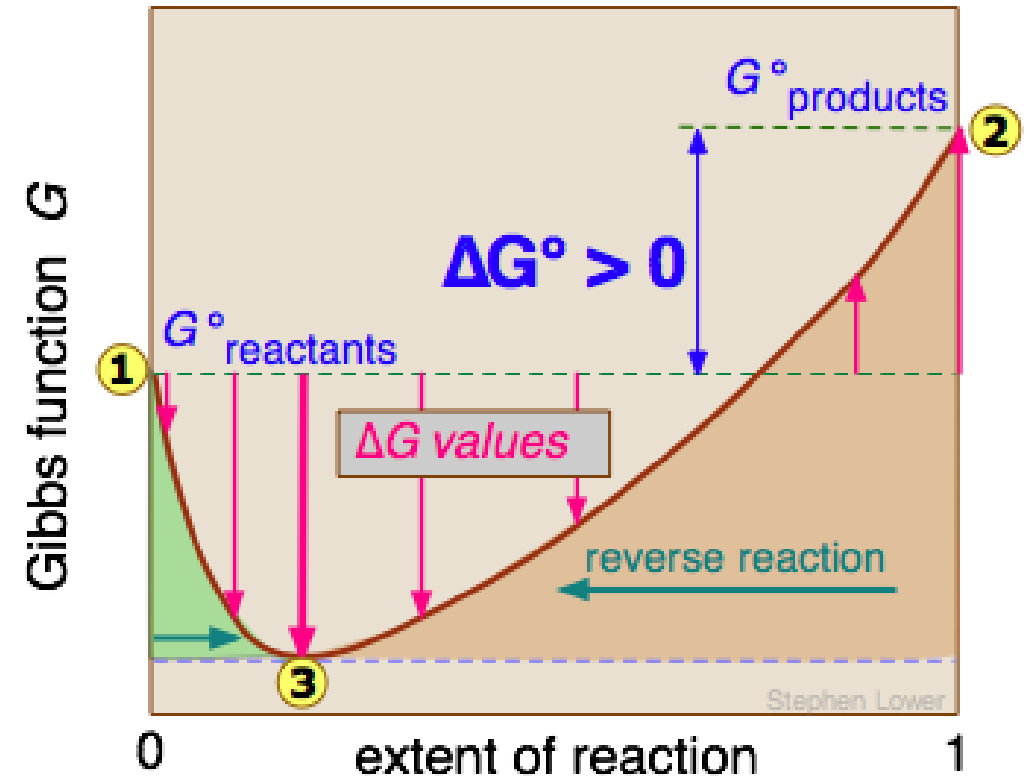
μ_A – chemický potenciál A

dG vz dG° vz dG°'

- dG – aktuální Gibbsova energie
- dG° - standardní Gibbsova energie
 - $a_{\text{vše}} = 1$, tj. $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1 \iff \text{pH} = 0$



- dG°' – biochem. standard (pH = 7)
 - $dG^\circ' = dG^\circ + 7vRT \ln 10$, kde v je počet H_3O^+ v reaktantech

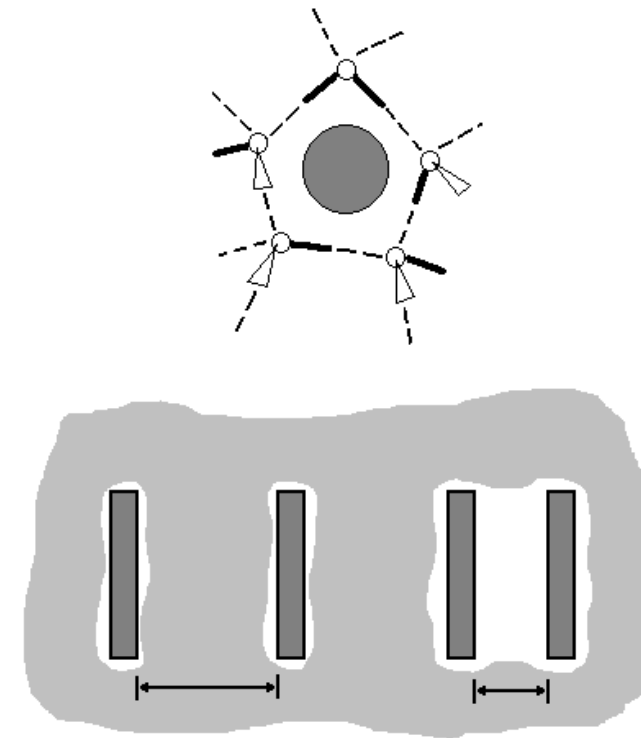
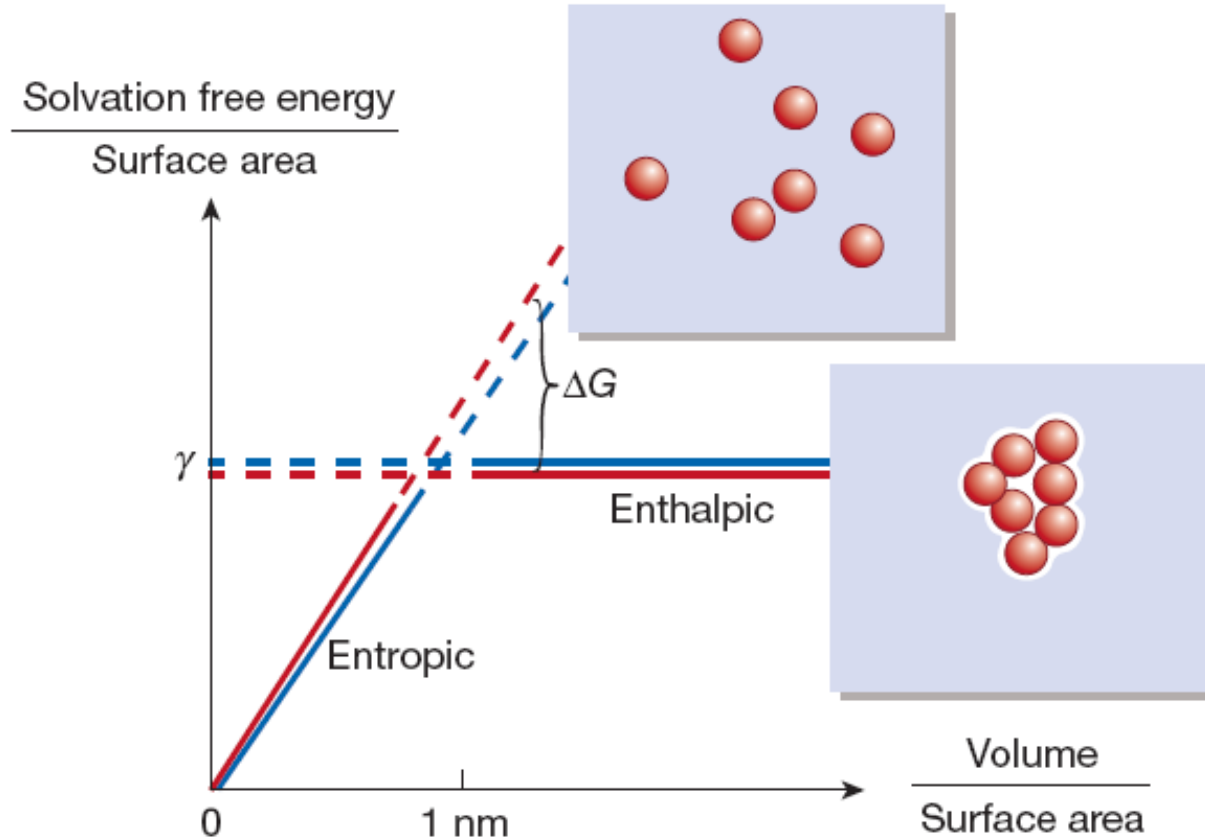


Chemické a biologické procesy

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

- Většina reakcí realizována pro $\Delta H < 0$ (uvolnění tepla)
- ALE občas je teplo spotřebováno a v té chvíli je důležitá entropická složka

Hydrofobní efekt



Rozdíl v hydrataci
malého hydrofobního tělesa a
velkého hydrofobního tělesa²

[1] Chandler, *Nature*, **2005**, 437:640-647

[2] Lum *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103 (22):4570–4577

Skládání proteinů (folding)

Proteiny velmi málo stabilní

- Pro 100 aa protein:

$$\Delta H \approx 400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

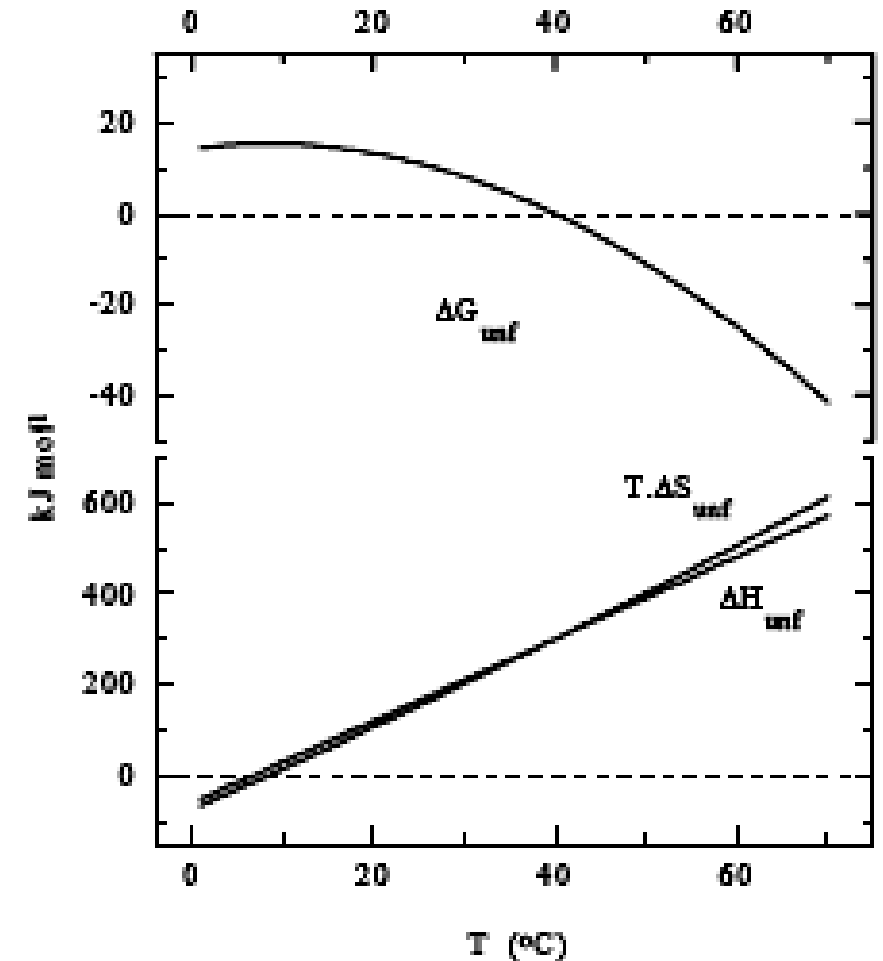
$$T\Delta S \approx 400 \text{ kJ mol}^{-1}$$

tep. pohyb 2.5 kJ.mol^{-1} /stupeň volnosti

stupňů volnosti $3 \cdot 100$

$$\Delta G \approx -10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Dochází k enthalpicko-entropické kompenzaci (nekovalentní komplexy)



Shrnutí Gibbsovy energie

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

- Je to energie odpovídající za neobjemovou práci
-> chemické děje
- Určuje složení rovnovážné směsi



Univerzita Palackého
v Olomouci



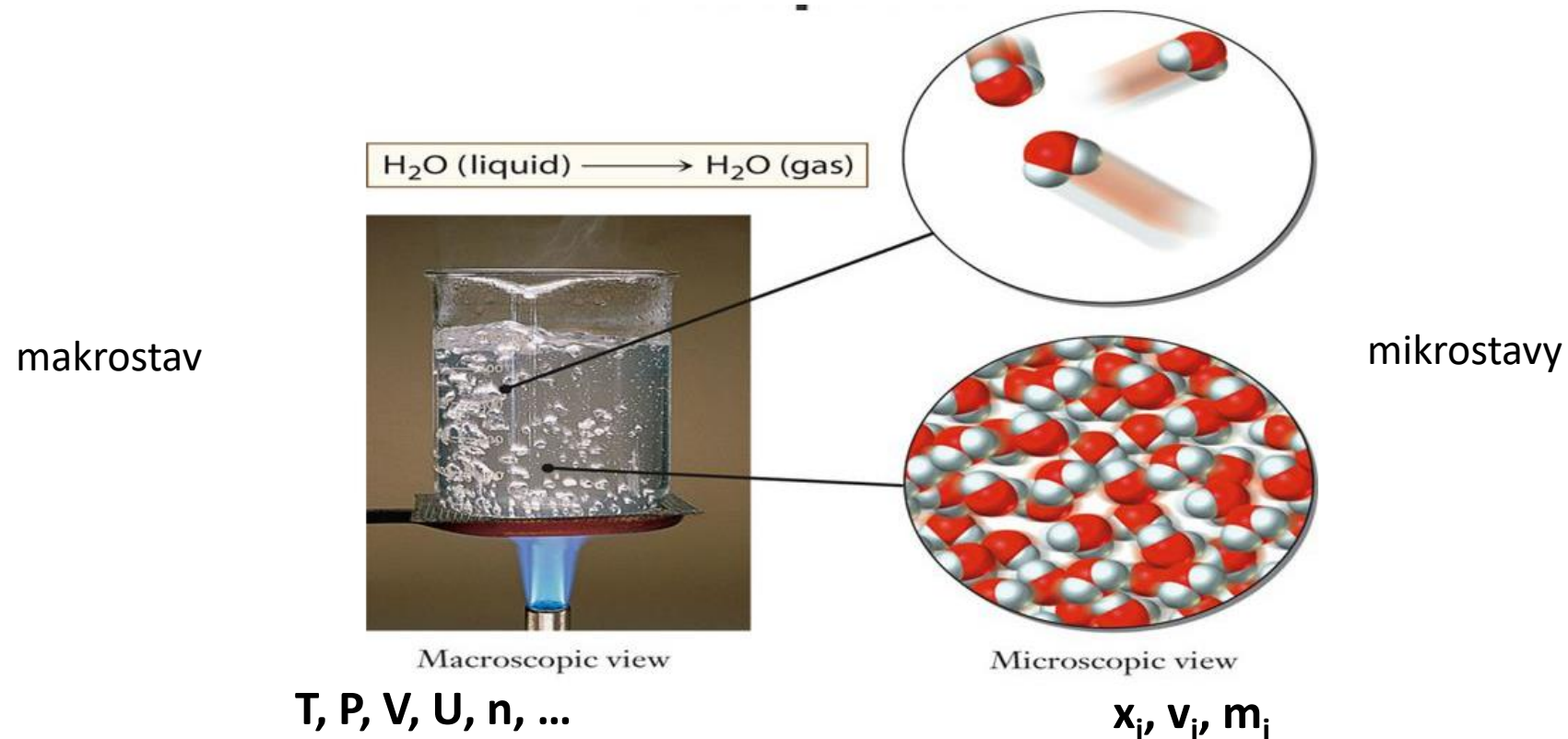
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Statistická termodynamika

Spojnice mezi mikroskopickým složením a makroskopickým stavem

Statistická Termodynamika

- spojovací článek mezi mikroskopickými a makroskopickými vlastnostmi hmoty



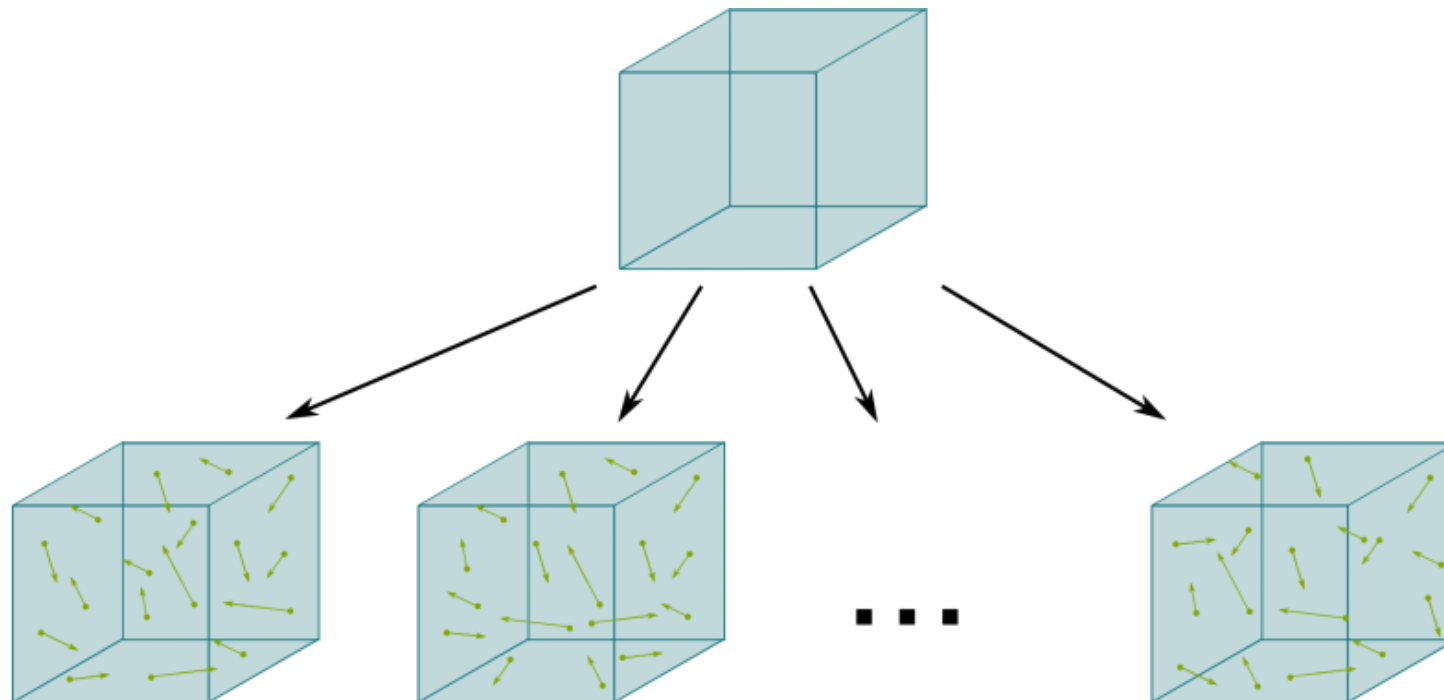
Statistická TMD

molekulární vlastnosti ► termodynamické vlastnosti souboru
(vlastnosti souboru = průměrné chování velkého souboru molekul)

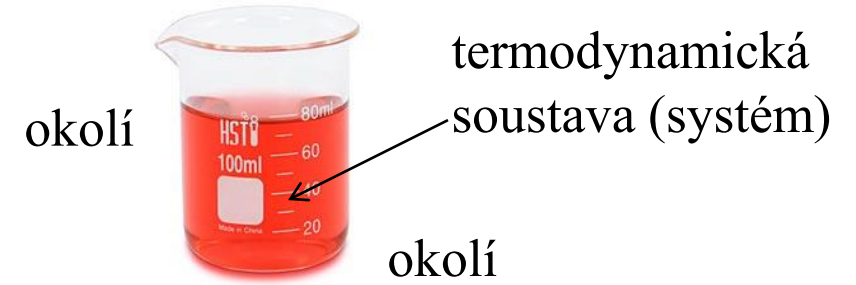
Energie je kvantovaná ► omezená na určité diskrétní hladiny
(energetické hladiny – rotace, vibrace, přechody elektronů)

Macrostate

Microstates

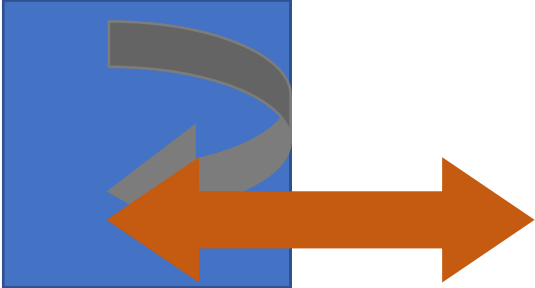


Termodynamické soustavy



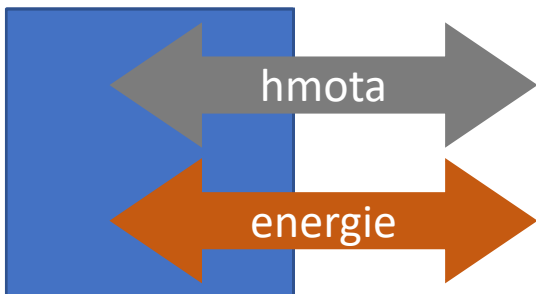
izolovaná

mikrokanonický soubor
stejně N, V, E



uzavřená

kanonický soubor
stejně N, V, T



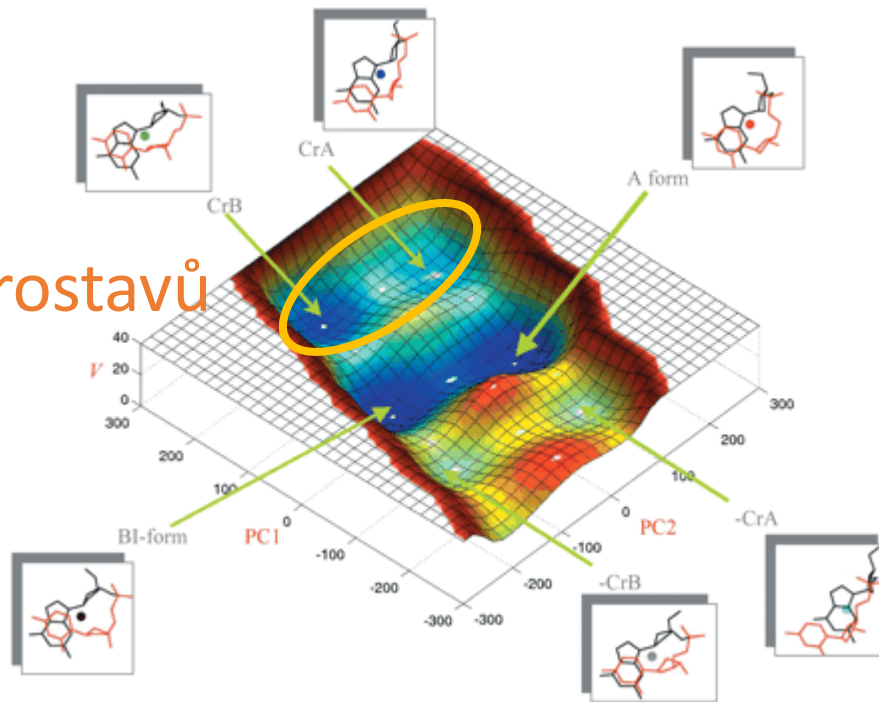
otevřená

grandkanonický soubor
stejně μ, V, T

Mikrostav

- Mikrostav molekuly – bod ve fázovém prostoru (PES+hybnost)

- Makrostav
 - soubor mikrostavů



$$E = E(x_1, \dots, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$$

Dimenze molekulární PES
 $3N$, ($3N-6$ popř. $3N-5$ vibrací)

Dimenze celé PES:

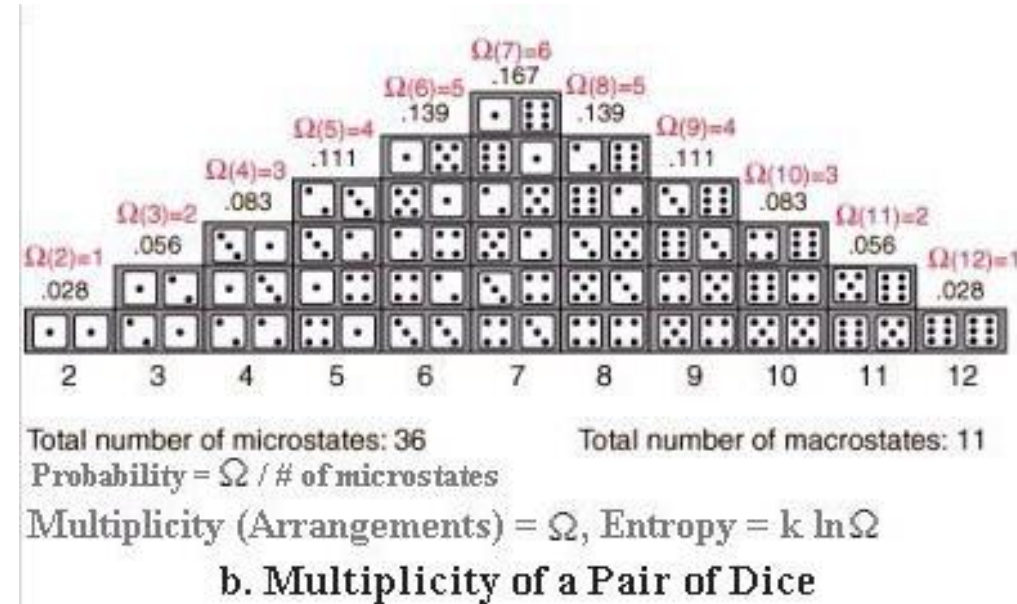
$$3N \cdot n \cdot N_A$$

Počet atomů v molekule Avogadrova konstanta
 látkové množství

- Konfigurační prostor:
- Mikrostavy celé soustavy – $n \cdot N_A$ částic/molekul

Rozdělení molekulových stavů

- Jak je energie rozdělena mezi jednotlivé molekuly?
 - izolovaný systém – **N molekul**, celková energie (**E**) konstantní
 - můžeme sledovat **populaci** stavů – průměrný počet molekul, které se v daném stavu nacházejí – n_i molekul ve stavu s diskretními energiemi ϵ_i
 - v daném okamžiku **N_0** molekul ve stavu s energií ϵ_0 , **N_1** molekul ve stavu s energií ϵ_1 , atd.
 - množina populací $\{N_0, N_1, \dots\}$ určuje okamžitou **konfiguraci** systému



obecnou konfiguraci $\{N_0, N_1, \dots\}$ můžeme dostat W různými způsoby, kde **W** se nazývá **váha konfigurace**

$$W = \frac{N!}{(N_0! N_1! N_2! \dots)}$$

váha konfigurace je počet způsobů, jakým je možno molekuly rozmístit do dostupných stavů (počet mikrostavů v daném makrostavu)

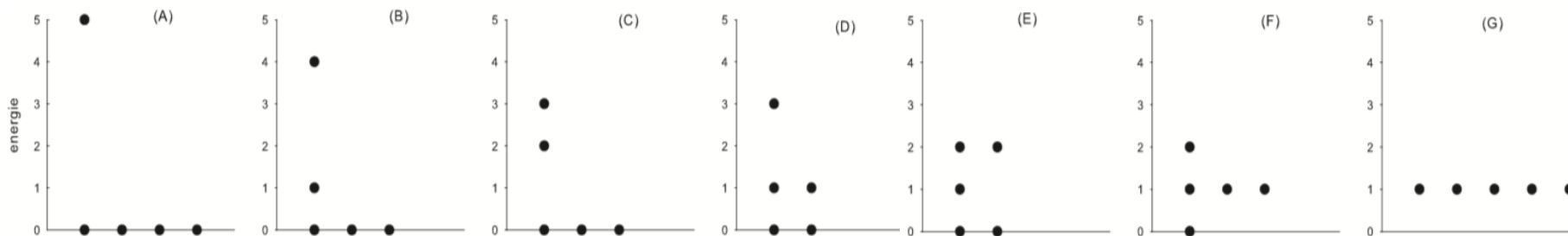
$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

Rozdělení molekulových stavů

5 částic, 5 kvant energie

kombinace s opakováním:

$$C(k, n) = \binom{n + k - 1}{k} \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{(n - k)! k!}$$



$$W_A = 5, W_B = 20, W_C = 20, W_D = 30, W_E = 30, W_F = 20, W_G = 1$$

celkový počet všech možných rozdělení 5 kvant mezi 5 částic:

$$W = \binom{N + n - 1}{n} = \binom{(5 + 5 - 1)!}{5! (5 - 1)!} = 126$$

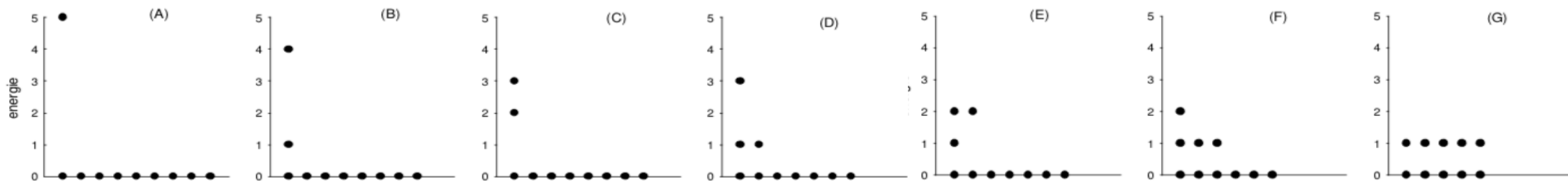
126 mikrostavů (možností rozdělení energetických kvant)

pravděpodobnost jevů:

$$p_G = \frac{1}{126} = 0.0079 \sim 0.8 \%, p_A = \frac{5}{126} = 0.039 \sim 4 \%, p_D = \frac{30}{126} = 0.24 \sim 24 \%$$

Rozdělení molekulových stavů

10 částic, 5 kvant energie



$$W_A = 10, W_B = 90, W_C = 90, W_D = 360, W_E = 360, W_F = 840, W_G = 252$$

- celkový počet mikrostavů rychle roste s počtem částic v systému
- s rostoucím počtem částic se některý z multistavů stává dominantní

N	W_{tot}	$W_{\text{max}}/W_{\text{tot}}$
5	126	0.24 (0.48)
10	2002	0.42
50	3.16×10^6	0.67
1,000	8.42×10^{12}	0.98
1,000,000	8.33×10^{27}	0.99998

- pro velký počet částic (reálný systém) a kvant energií bude jedno rozdělení (jeden multistav) dominantní takovým způsobem, že všechna ostatní rozdělení lze ignorovat

Boltzmannovo rozdělení

Atkins 15



- konstantní celková energie, konstantní celkový počet molekul
- populace stavů v konfiguraci s maximální váhou závisí na energii stavu podle **Boltzmannova rozdělení**:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}$$

kde, $\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \dots$

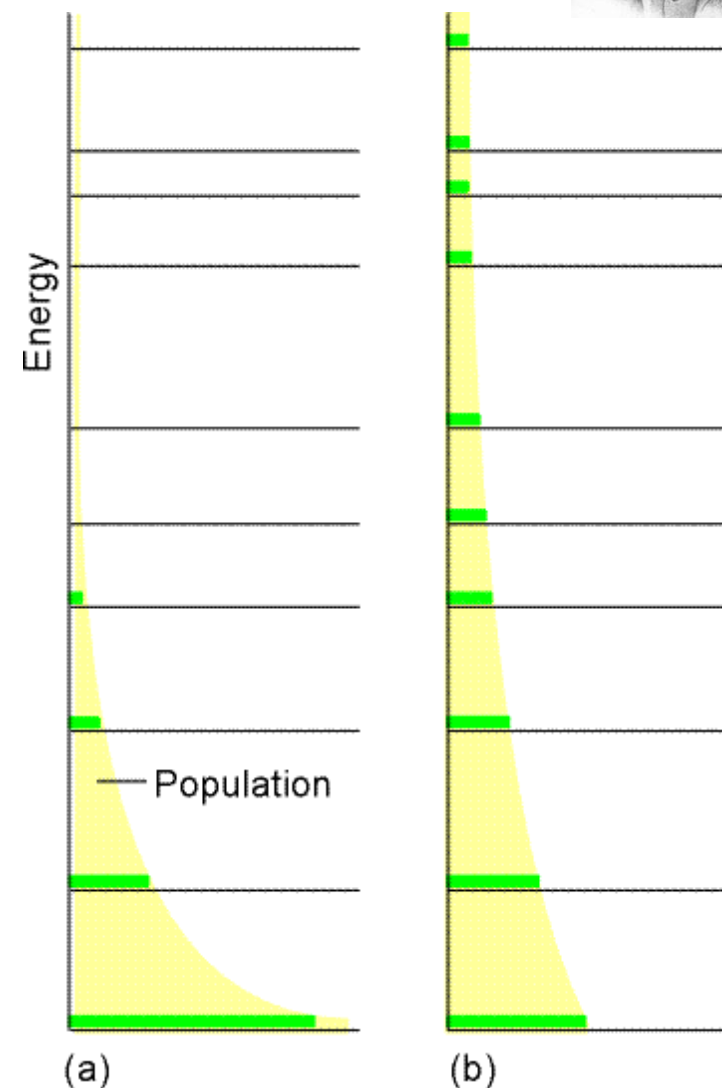
- nejpravděpodobnější konfiguraci určuje jediný parametr, β

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

- T je termodynamická teplota, k_B je Boltzmannova konstanta
- **termodynamická teplota určuje nejpravděpodobnější populaci stavů systému v tepelné rovnováze**

$T = 0 \blacktriangleright$ populován jen nejnižší stav

$T = \infty \blacktriangleright$ všechny stavy populovány stejně



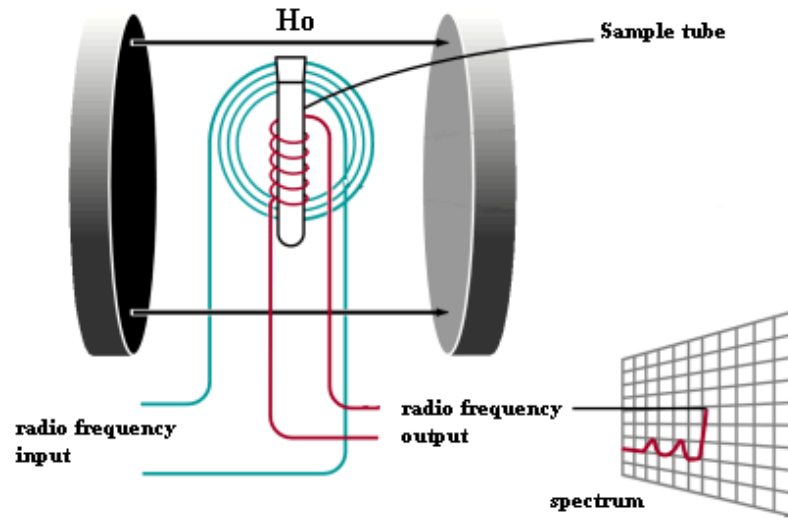
Boltzmannův distribuční zákon

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\frac{-(E_i - E_j)}{kT}}$$

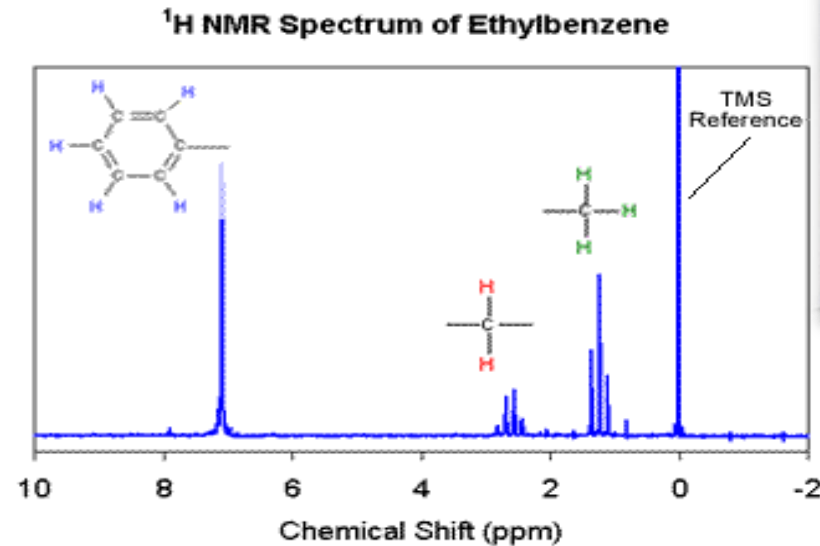
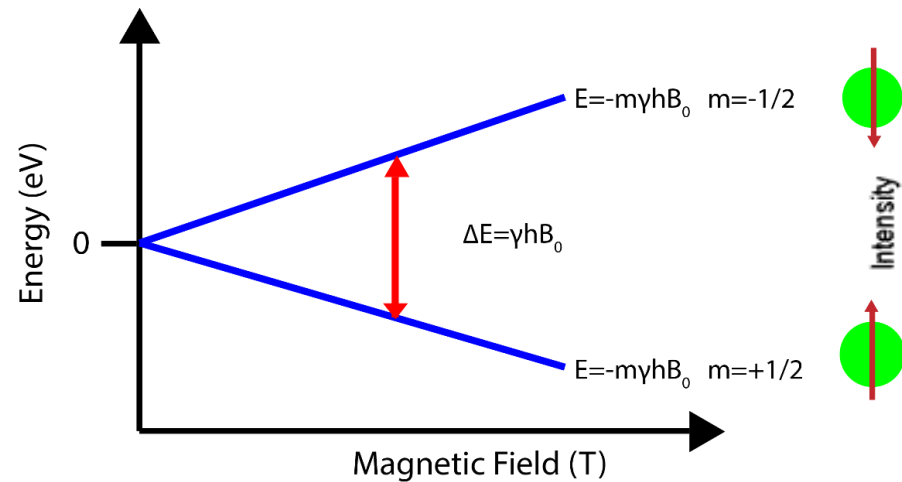
Poměry pro rozdíly energií:

děj	ΔE	N_i/N_j
Excitace	$\sim 3\text{eV}$ (300 kJ/mol)	298 K $\rightarrow e^{-120}$ (10^{-53}) 10000 K $\rightarrow 1/100$
Vibrace	~ 10 kJ/mol	298 K $\rightarrow 1/60$
Rotace	ještě menší	298 K $\rightarrow$ mnoho

NMR – využití rozdílu energie



$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$



Partiční funkce – Q, Z

$$Q = Q(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

Q - indikuje průměrný počet stavů dosažitelných při T

K určení Q musíme znát energie hladin i jejich obsazení => dává TMD funkce

$\lim Q(T \rightarrow 0) = 1$ ► degenerace základního stavu

$\lim Q(T \rightarrow \infty) = \infty$ ► všechny stavy populovány stejně

Pravděpodobnost obsazení stavu $P_s = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_s}$

(Q je tak normalizační faktor – $\sum_s P_s = \frac{1}{Q} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Q} Q = 1$)

(starší značení Z - *Zustandssumme*, „sum over states“)

Molekulární partiční funkce

- Stavy molekul

- Translační
- Elektronové
- Vibrační
- Rotační

- Energie

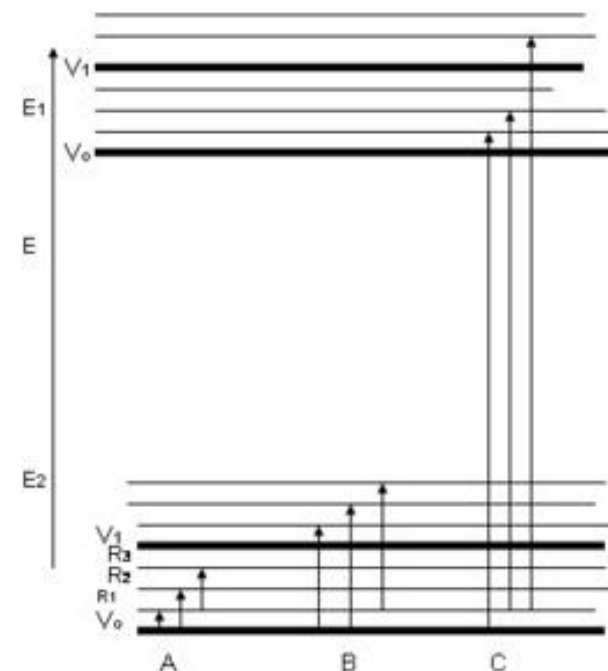
$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\hat{H}\Psi = E_{el}\Psi$$

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}$$

$$E_{rot} = J(J + 1)hcB$$

$$Q = \prod_{mol} q_{mol} = q_{mol}^N$$



$$E = E_{kin} + E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

$$Q = \sum_{stavy} e^{-\frac{E_{kin}+E_{el}+E_{vib}+E_{rot}}{k_B T}} = \sum_{kin} e^{-\frac{E_{kin}}{k_B T}} \sum_{el} e^{-\frac{E_{el}}{k_B T}} \sum_{vib} e^{-\frac{E_{vib}}{k_B T}} \sum_{rot} e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T}} = Q_{kin} Q_{el} Q_{vib} Q_{rot}$$

Vnitřní energie U

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$R = k_B N_A$$

- Průměrná energie soustavy
 - bez kinetické energie celkové translace a rotace
 - kcal/mol, kJ/mol popř. eV/particle, hartree/particle

$$N_i = N Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = N Q^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Počet mikrostavů s energií ε_i

$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = Q^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

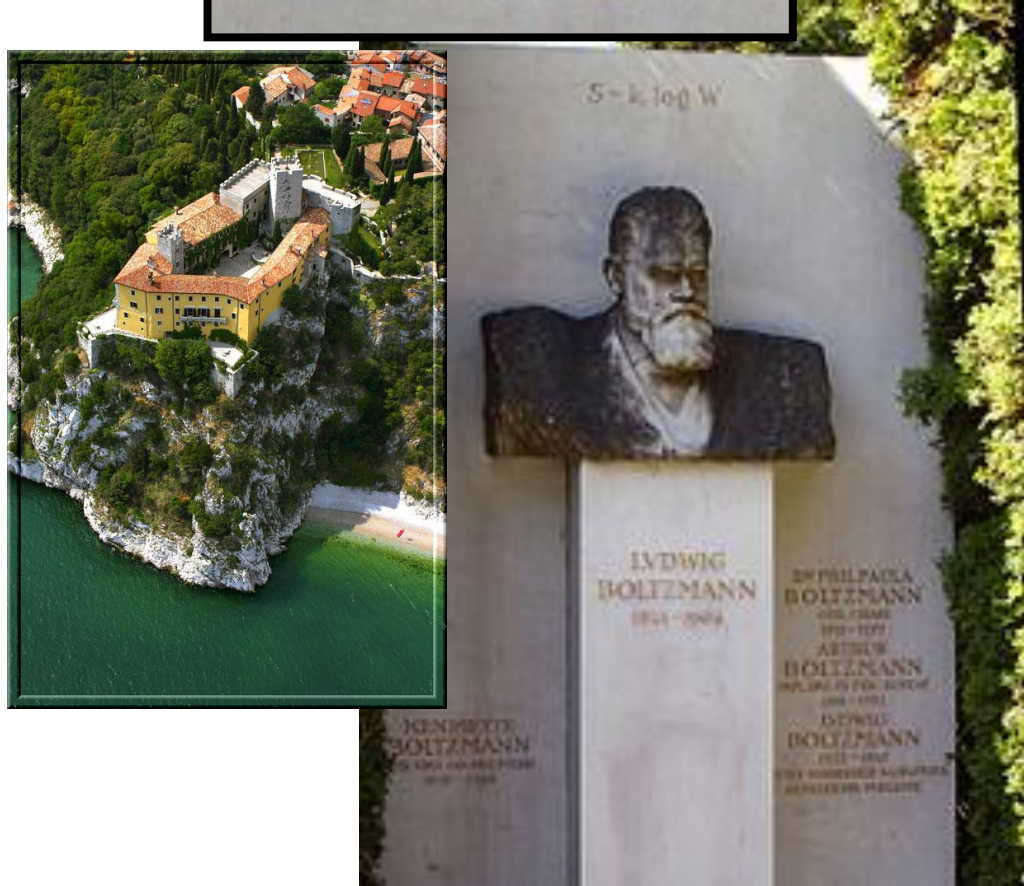
Pravděpodobnost mikrostavů s energií ε_i

$$E(T) = \sum_i p_i \varepsilon_i = \sum_i Q^{-1} \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = -Q^{-1} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

$$U = E(T) + U(0) = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + U(0)$$

Entropie

$$S = k \cdot \log W$$



- W – počet mikrostavů v makrostavu [1]
- S – entropie [kcal/mol·K]
- Mikrokanonický soubor, izolovaná soustava

$$S = k_B \cdot \ln W$$

- Celková energie je konstantní
- Soustava spěje do maxima entropie, tj. maximum mikrostavů $\Leftrightarrow$ nejpravděpodobnější stav
- Zobecnění pro kanonický soubor

$$S = -k_B \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

- suma přes energetické hladiny,
 p_i – pravděpodobnost obsazení i -té hladiny

Boltzmannova konstanta,
 $k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Entropie

$$S = -k_B \sum_i p_i \cdot \ln p_i \quad p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = Q^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$


$$S = \sum_i \frac{p_i \varepsilon_i}{T} + k_B \sum_i p_i \ln Q = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q$$

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

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(T) = \text{max}$$

$$S = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q$$

Pravděpodobnost mikro/makro-stavů

pravděpodobnost mikrostavu

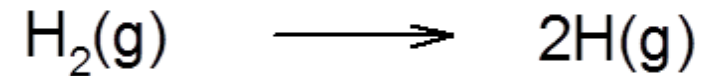
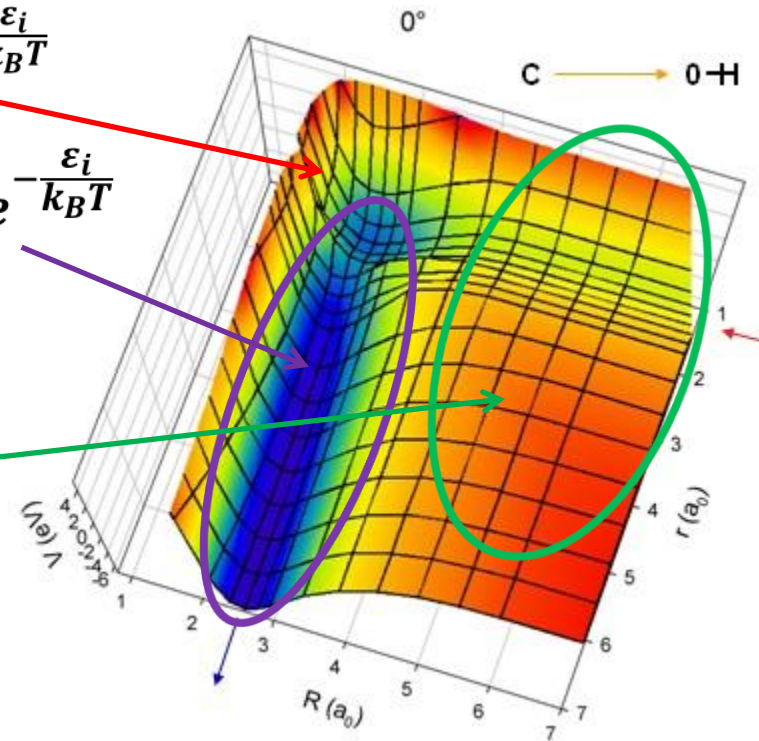
$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

pravděpodobnost makrostavu

$$p_{H_2} = Q^{-1} \sum_{H_2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$p_{2H} = Q^{-1} \sum_{2H} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$K = \frac{N_{2H}}{N_{H_2}} = \frac{\sum_{2H} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_{H_2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}} = \frac{Q_{2H}}{Q_{H_2}} = e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}$$



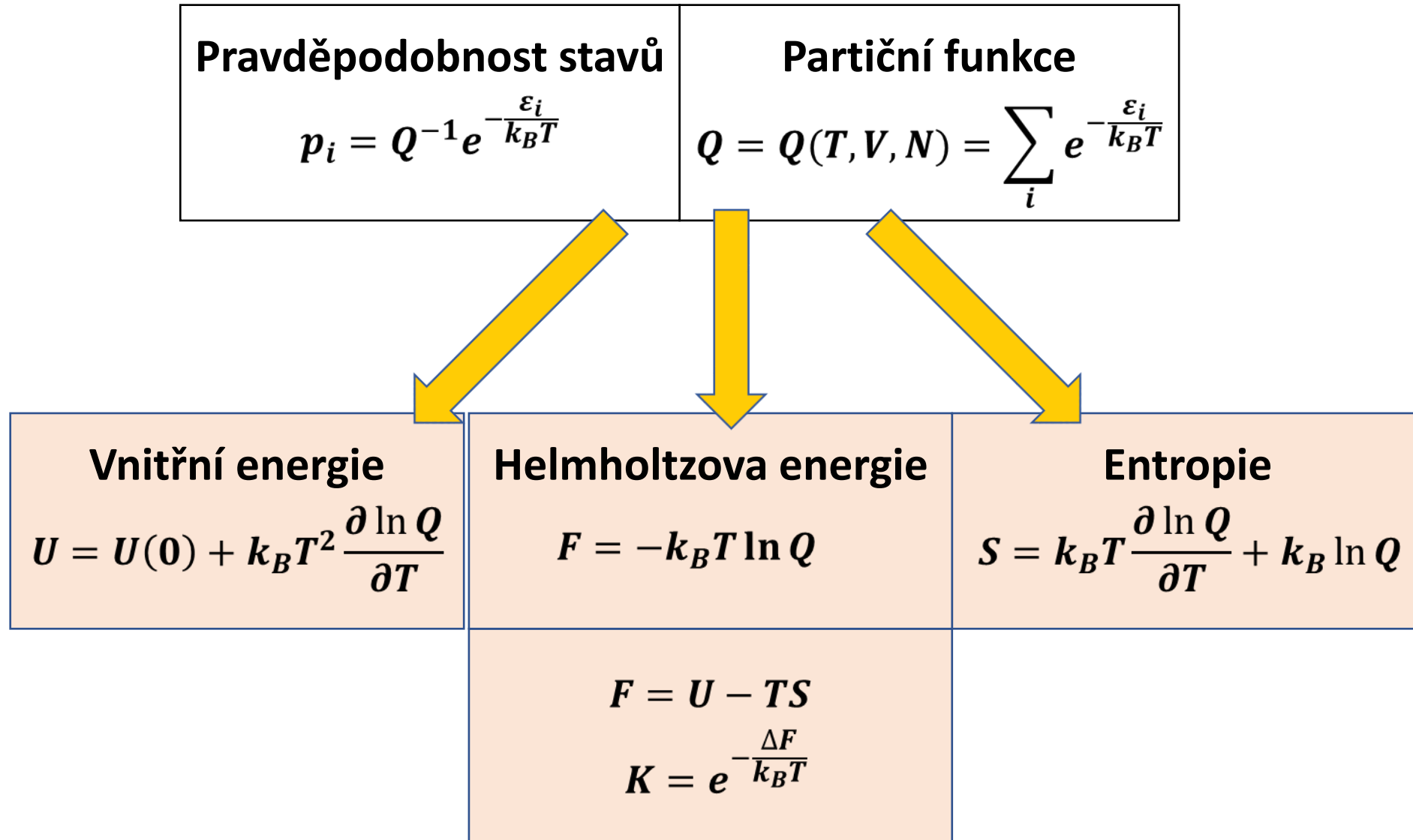
$$N_{H_2} = N p_{H_2}$$

$$N_{2H} = N p_{2H}$$

Helmholtzova energie

$$F = -k_B T \ln Q$$

Statistická termodynamika - shrnutí





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Shrnutí

Shrnutí

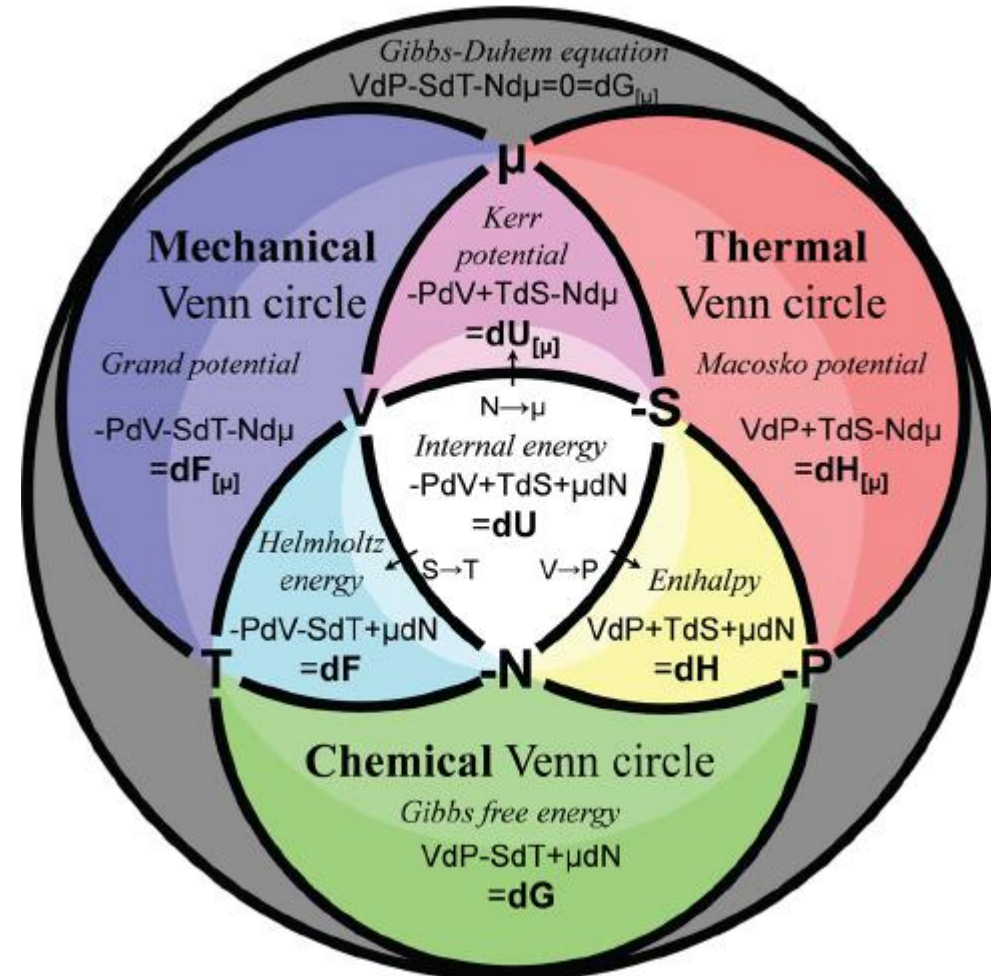
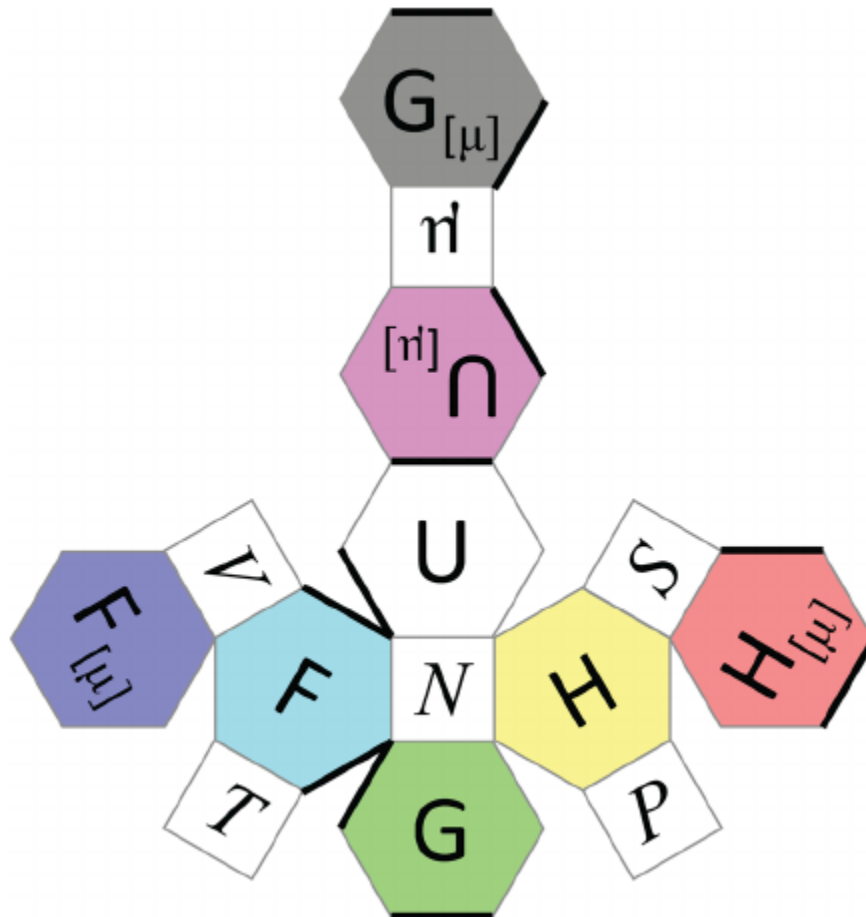
- 1. + 2. zákon TMD
 $dU = TdS - pdV$
- Termodynamické potenciály – Maxwellovy relace
- Gibbsova a Helmholtzova energie – max. (neobjemová) práce
 - $dG = dH - TdS$
 - $dF = dU - TdS$
 - Vztah k rovnováze a entropii
- Chemický potenciál a aktivita
- Statistická termodynamika
 - Vztahy mezi mikrostavy a makrostavy
 - Boltzmannovo rozdělení
 - Partiční funkce

Příště

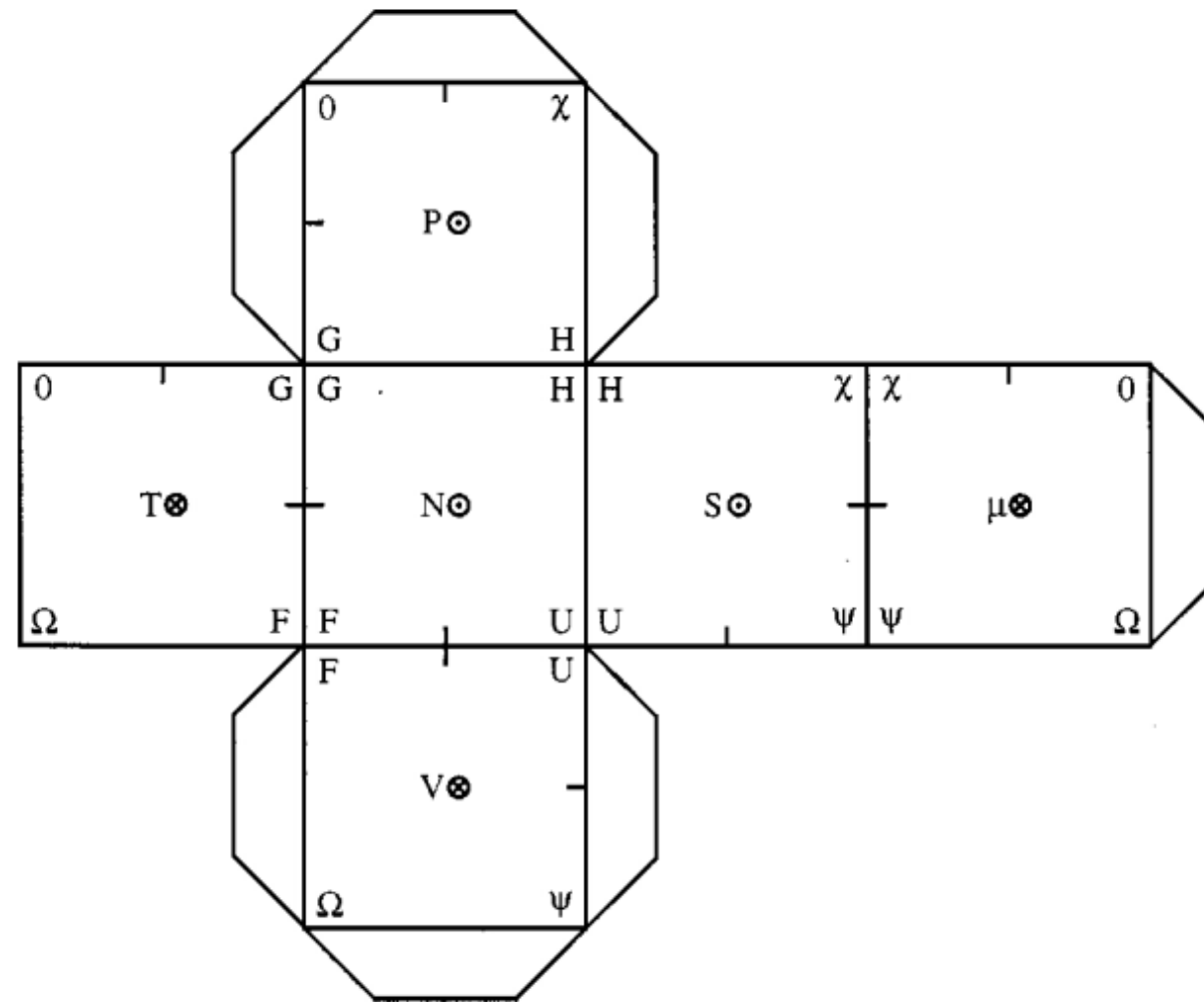
Posvítíme si na rovnováhy

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln K$$

Vztahy mezi TMD veličinami



[W. C. Kerr](#), [J. C. Macosko](#): **Thermodynamic Venn diagrams: Sorting out forces, fluxes, and Legendre transforms.** American Journal of Physics **79**, 950 (2011); <https://doi.org/10.1119/1.3599177>



[S. F. Pate](#): **The thermodynamic cube: A mnemonic and learning device for students of classical thermodynamics** American Journal of Physics **67**, 1111 (1999); <https://doi.org/10.1119/1.19093>