

## DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

Vzemimo dve telesi z različnima temperaturama, ki se med seboj dotikata. S stališča 1. zakona ni neobičajno, da ostaneta ti dve telesi z različnima temperaturama različna tudi, če sta v stiku daljši čas. To ni v nasprotju s prvim zakonom. Kot pa vemo iz prakse, se bosta temperaturi obeh teles izenačili. To izenačevanje skupne temperature je **ireverzibilna sprememba**, t.j. sprememba, ki poteka sama od sebe, **spontano**. Drugi zakon govori o tej reverzibilnosti, medtem ko jo prvi zakon sploh ne omenja.

Vemo, da lahko delo pretvorimo v toploto s primerno napravo. Prvi zakon nas uči, da sta toplota in delo dve različni obliki izmenjane energije. **Medtem, ko lahko delo popolnoma pretvorimo v toploto, obratna smer ni mogoča.**

Sadi Carnot (1796 - 1832) je intenzivno proučeval osnovne razloge za to naravno mejo učinka.

## TRDITEV DRUGEGA ZAKONA TERMODINAMIKE

Drugi zakon lahko izrazimo na različne načine. Pri tem moramo upoštevati dve dobro znani trditvi. Prva govori o **ireverzibilnosti narave**, druga pa o **učinku pretvorbe toplote v delo**:

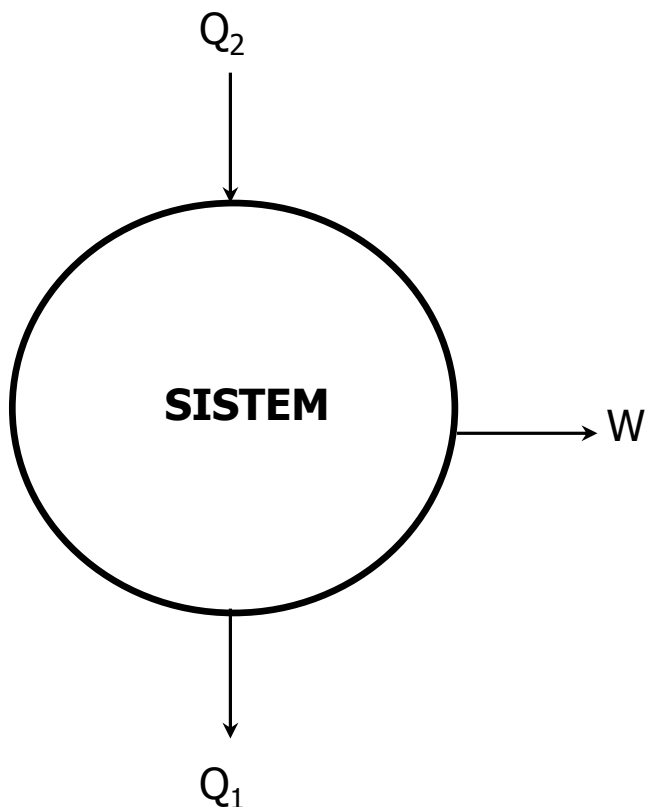
1. CLAUSIUSOVA TRDITEV O DRUGEM ZAKONU: \*
2. TRDITEV KELVINA IN PLANCKA O DRUGEM ZAKONU: \*

## UČINEK TOPLOTNEGA STROJA

**Toplotni stroj** je naprava, ki pretvarja toploto v delo. Uporablja delovno snov (idealni plin, realni plin, paro, itd.), ki se imenuje **sistem**. Ta sistem gre skozi serijo procesov, ki tvorijo skupaj nek krog oz. cikel.

Toplotni stroj bo med enim delom ciklusa absorbiral toploto, pretvoril delež le-te v delo, ostanek pa odstranil med drugim delom ciklusa. **Noben toplotni stroj nima 100 % učinka, ker se del absorbirane toplote (čeprav majhen) vedno izloči.** Učinek toplotnega stroja je:

$$\eta = \frac{\text{opravljeno delo}}{\text{absorbirana toplota}} = -\frac{W}{Q_2}$$



Negativni predznak zagotavlja, da je  $\eta > 0$ , ker sta  $W_{\text{net}} = W$  in  $Q_2$  vedno nasprotnega predznaka.

$$U_{\text{cikl}} = W + Q = 0 \quad \rightarrow \quad W = -Q$$

Glede na prvi zakon termodinamike velja za ciklični proces, kjer je  $\Delta U_{\text{cikl.}} = 0$ , naslednji izraz:

$$W = Q_2 - Q_1$$

- $Q_2$  pozitivna, ker to toploto sistem absorbira (sprejme),
- $Q_1$  pa negativna, ker jo sistem odda (izloči)

$$\eta = -\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

## CARNOTEV KROŽNI PROCES

\* Zelo pomemben je **Carnotev krožni proces** (opisal ga je Sadi Carnot leta 1824). **Celotni krog je sestavljen iz dveh reverzibilnih adiabatских stopenj in iz dveh reverzibilnih izotermnih stopenj:**

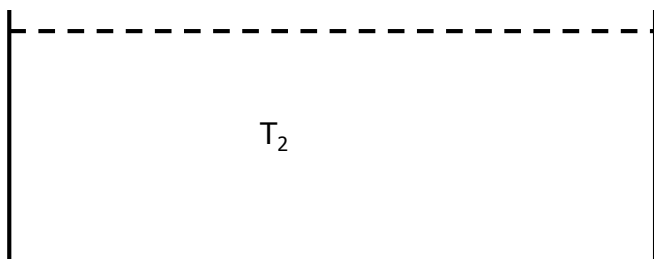


idealni plin

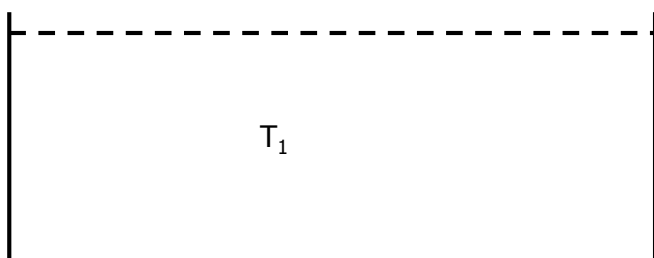
a) valj z batom (sistem)



b) izolacija bata

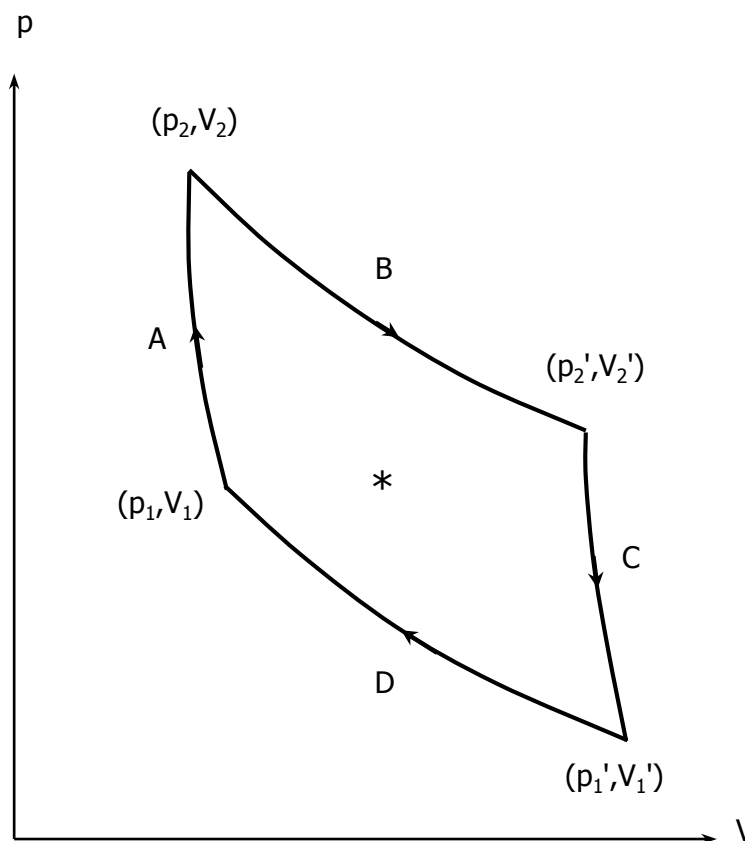


c) visokotemperaturni hranik



d) nizkotemperaturni hranik

Sistem: **1 mol** idealnega plina zaprtega v valju s pomičnim batom (brez trenja).



Visokotemperaturni hranik: telo z izredno veliko toplotno kapaciteto pri temperaturi  $T_2$ . Nekaj toplote (npr.  $Q_2$ ) lahko vzamemo iz hranika, vendar se pri tem njegova temperatura ne spremeni zaradi velike toplotne kapacitete.

Nizkotemperaturni hranik: telo z izredno veliko toplotno kapaciteto pri temperaturi  $T_1$ , kjer je  $T_1$  manjša od  $T_2$ . Nekaj toplote se lahko doda temu hraniku, vendar se njegova temperatura ne spremeni zaradi velike toplotne kapacitete.

**STOPNJA A:** začetno termodinamično stanje sistema je podano s spremenljivkami  $p_1, V_1,$  in  $T_1$ . Valj je izoliran, plin pa stisnjen adiabatno (bat je vstavljen v izolacijo) in reverzibilno, dokler ne postane temperatura enaka  $T_2$ . Spremembe v tej stopnji so naslednje:

$$Q_A = 0 \text{ (adiabatski proces),} \quad U = f(V, T)$$

$$dU_A = \left[ \frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \cdot dT + \left[ \frac{\partial U}{\partial V} \right]_T \cdot dV$$

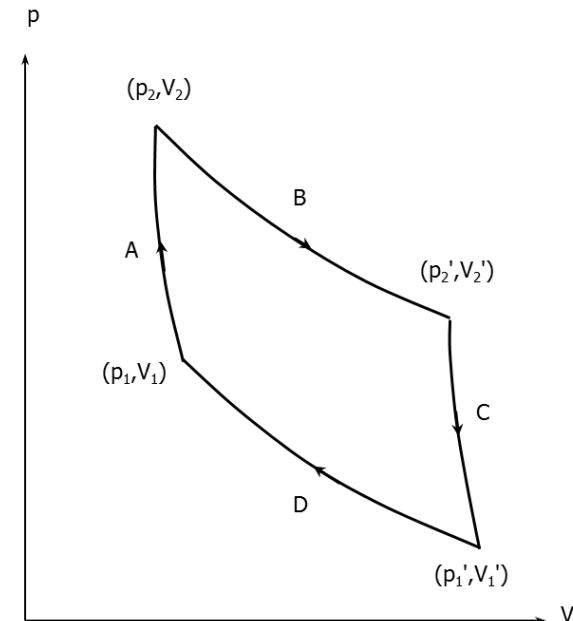
Idealni plin:  $\left[ \frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = 0$

$$dU_A = \left[ \frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \cdot dT = c_V \cdot dT$$

Z integracijo dobimo:  $\Delta U_A = c_V \cdot (T_2 - T_1)$

Opravljen del je:  $W_A = \Delta U_A = c_V \cdot (T_2 - T_1)$

Nadalje velja za adiabatni proces:  $\frac{T_2}{T_1} = \left[ \frac{V_1}{V_2} \right]^{\kappa-1}$



**STOPNJA B:** toplotna izolacija je odstranjena, sistem pa je postavljen v stik z visokotemperaturnim hranikom pri  $T_2$ . Pride do izotermne in reverzibilne ekspanzije. Med ekspanzijo sistem absorbira toploto, na okolico pa se opravi koristno delo.

$$\Delta U_B = 0 \quad (\text{idealni plin})$$

$$W_B = W_2 = RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_2'}$$

$$Q_B = Q_2 = -W_B = -W_2 = RT_2 \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2}$$

**STOPNJA C:** sistem ni več v stiku z visokotemperaturnim hranikom in je izoliran. Ekspandira adiabatsko in reverzibilno, dokler ne pade temperatura sistema na  $T_1$ .

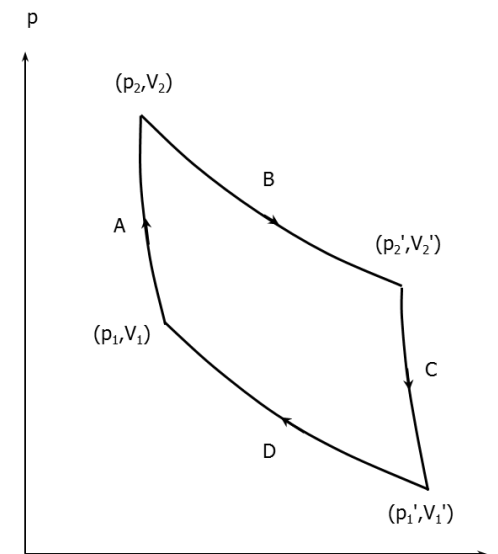
$$Q_C = 0, \quad \Delta U_C = c_V \cdot (T_1 - T_2) \quad \text{in} \quad W_C = \Delta U_C = c_V \cdot (T_1 - T_2),$$

$$T_2 \cdot V_2'^{\kappa-1} = T_1 \cdot V_1'^{\kappa-1}$$

**STOPNJA D:** izolacija je odstranjena, sistem pa je v stiku z nizkotemperaturnim hranikom pri  $T_1$ . Sistem je nato izotermno in reverzibilno stisnjem (kompresija), dokler ne doseže začetnega stanja.  $\Delta U_D = 0$

$$W_D = W_1 = RT_1 \cdot \ln \frac{V_1'}{V_1}$$

$$Q_D = Q_1 = RT_1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_1'}$$



**Za celoten krog velja:**  $\oint dU = \Delta U_A + \Delta U_B + \Delta U_C + \Delta U_D = 0$

Neto delo bo:

$$W_{net} = W_A + W_B + W_C + W_D = c_V \cdot (T_2 - T_1) + RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_2'} + c_V \cdot (T_1 - T_2) + RT_1 \cdot \ln \frac{V_1'}{V_1}$$

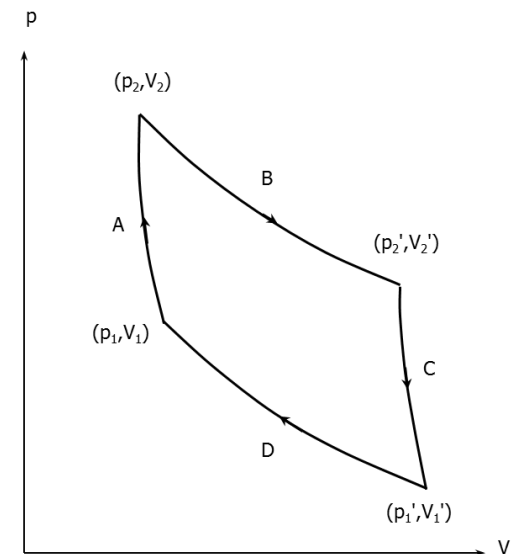
$$W_{net} = W_B + W_D = W_2 + W_1 = RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_2'} + RT_1 \cdot \ln \frac{V_1'}{V_1}$$

$$W_{net} = W_2 + W_1 = -RT_2 \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2} + RT_1 \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2} = R \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2} \cdot (T_1 - T_2)$$

$$W_{net} = -(Q_1 + Q_2) \quad \rightarrow \quad -W_{net} = Q_1 + Q_2$$

$$* \eta = -\frac{W_{net}}{Q_2} = -\frac{R \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2} \cdot (T_1 - T_2)}{R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_2'}{V_2}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$



Negativni predznak zagotavlja, da je  $\eta$  vedno pozitiven, ker sta  $W_{net}$  in  $Q_2$  nasprotnega predznaka.

Popolna pretvorba toplote v delo je možna le teoretično, ko je  $T_1 = 0 \text{ K}$ .

## ENTROPIJA

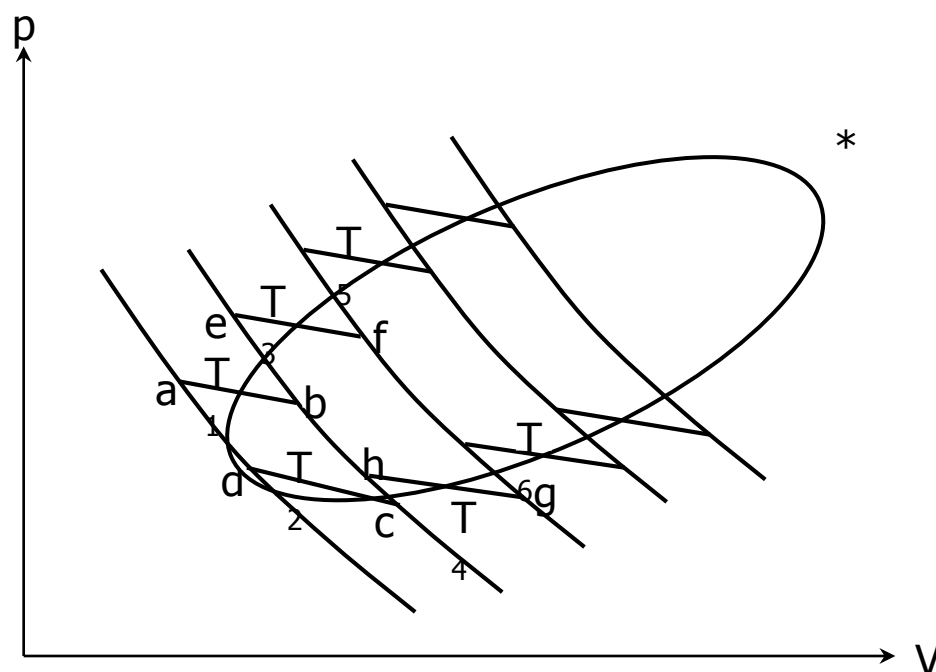
Učinek Carnotevega stroja, ki deluje med temperaturama  $T_2$  (vroč hranik) in  $T_1$  (hladen hranik)

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \sum \left( \frac{Q_{i,r}}{T_i} \right) = 0$$

Za celoten krožni proces:  $\sum_{krog} \frac{\delta Q_{i,r}}{T_i} = 0 \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  **FUNKCIJA STANJA**

Tako prištevamo količino  $\delta Q/T$  k lastnostim stanja. Njena vrednost se v krožnem (cikličnem) procesu ne spreminja. Vsaka sprememba med procesom je neodvisna od poti procesa ter zavisi le od začetnega in končnega stanja sistema. Količino  $\delta Q/T$  označujemo kot  $dS$ , kjer je  $S$  nova termodinamična količina, ki se imenuje **entropija**.

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$



**Entropija je merilo za nerazpoložljivo energijo, ki je vključena v strukturo sistema. Z njo ni mogoče opraviti dela.**

## SPREMEMBA ENTROPIJE IZOLIRANIH SISTEMOV

\* Sprememba entropije za reverzibilni proces in je enaka:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$        $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}$

Za vrednotenje spremembe entropije pri ireverzibilnem procesu je potrebno poiskati ustrezen reverzibilni proces, ki izhaja iz istega začetnega stanja  $T_1$  ter prehaja v stanje  $T_2$ .

Pri popolnoma izoliranem sistemu (adiabatski proces) ni prenosa toplote.

$$\delta Q = 0 \quad \text{in} \quad dS = \delta Q/T = 0$$

**S = konstanta**



**SPREMEMBE ENTROPIJE PRI TIPIČNIH REVERZIBILNIH PROCESIH****Reverzibilni adiabatni proces**

Začetno stanje:  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{V}_1, \mathbf{T}_1)$ , končno stanje:  $(\mathbf{p}_2, \mathbf{V}_2, \mathbf{T}_2)$

Ker je sistem izoliran, ni izmenjave toplote med sistemom in okolico:

$$\delta Q_r = 0 \quad \text{in} \quad \Delta S = 0$$

**Reverzibilni izotermni proces – idealni plin**

Začetno stanje:  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{V}_1, \mathbf{T})$ , končno stanje:  $(\mathbf{p}_2, \mathbf{V}_2, \mathbf{T})$

$d\mathbf{T} = 0$  (izotermni proces), zato je:  $d\mathbf{U} = c_v \cdot d\mathbf{T} = 0$

$$\delta Q = -\delta W = p \cdot dV = RT \cdot \frac{dV}{V}$$

enačbo integriramo v mejah od  $\mathbf{V}_1$  do  $\mathbf{V}_2$ :

$$Q_{r,iz} = -\delta W = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{r,iz}}{T} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

**Reverzibilni izohorni (izovolumski) proces**

Začetno stanje:  $(p_1, V_1, T_1)$ , končno stanje:  $(p_2, V_1, T_2)$

V tem procesu ni opravljeno delo, izmenjana toplota pa je:  $\delta Q_r = dU - \delta W = dU = c_v \cdot dT$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = c_v \cdot \frac{dT}{T} = c_v \cdot d \ln T$$

$$\Delta S = \int dS = \int c_v \cdot d \ln T$$

Če je  $c_v$  neodvisna od temperature, je:

$$\Delta S = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## Reverzibilni izobarni proces

Znano je, da je izmenjana toplota pri tem procesu enaka spremembi entalpije :

$$\mathbf{H = U + pV,} \quad \text{ena\u010dbo diferenciramo:}$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = \delta Q_r + \delta W = \delta Q_r - pdV$$

---

$$dH = \delta Q_r - pdV + pdV + Vdp = \delta Q_r + Vdp \quad \rightarrow \quad dp = 0$$

$$\delta Q_r = dH = c_p dT \quad \text{sledi:}$$

$$dS = \delta Q_r/T = c_p \cdot d \ln T$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot d \ln T$$

$$\Delta S = a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + b \cdot (T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \cdot (T_2^{-2} - T_1^{-2})$$

## Skupna trditev prvega in drugega zakona termodinamike

Pri infinitezimalni spremembi stanja zaprtega sistema je prvi zakon termodinamike naslednji:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Če se vrši proces reverzibilno, sledi iz drugega zakona:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{ali:} \quad \delta Q = T \cdot dS$$

Edino delo je mehansko delo sistema proti zunanjemu tlaku okolice, zato je (ekspanzija):

$$\delta W = - p \cdot dV$$

S kombinacijo obeh zakonov dobimo naslednjo enačbo, ki velja za reverzibilni proces:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

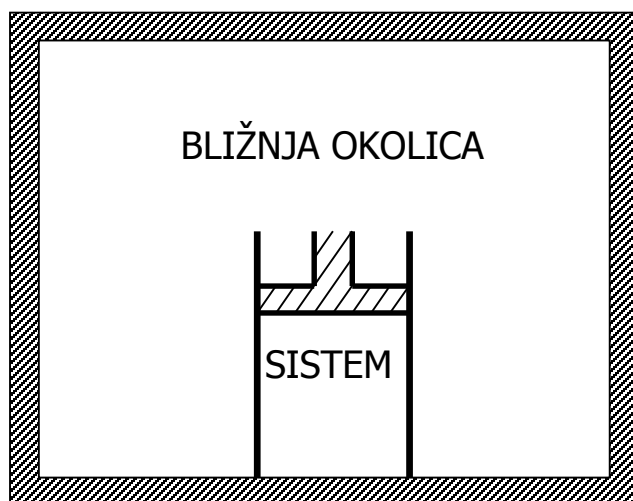
\*

## HELMHOLTZOVA IN GIBBSOVA PROSTA ENERGIJA

Obstoj procesov, ki se vrše spontano oz. ireverzibilno ter poznavanje  $\Delta H$  vodi do kompleksnega izraza sestavljenega iz dveh energij, t.j. proste energije  $\Delta G$  in vezne energije  $T \cdot \Delta S$ .

**Tako pridemo do spoznanja, da je sprememba proste energije resnično in pravo merilo za kemijsko afiniteto oz. kriterij za napoved možnosti reakcij, ker je le-ta tisti del energije, ki je sposoben opraviti delo.**

Pokazali smo že, da je pri reverzibilnem procesu sprememba entropije sistema in okolice, ki skupaj tvorita izoliran sistem, enaka nič ter pozitivna pri spontanih procesih. Ni posebno primerno, da računamo entropijo  $S$  za sistem in okolico, temveč je priporočljivo, da imamo gotove termodinamične funkcije za sam sistem, ki naj povedo, če je ta sistem potencialno spontan. Namreč le za izoliran sistem velja, da je  $\Delta S \geq 0$ . Izoliranih sistemov pa zaradi pogoja adiabatских sten (idealni toplotni izolator) ne moremo narediti. Zato poiščemo brez večjih problemov podoben kriterij pri pogojih, kot sta  $V, T$  ali  $p, T$ , ki ju držimo stalne (konstantne) za sistem. Taka funkcija obstoji in se imenuje **Gibbsova prosta energija**.



Izoliran sistem, ki je sestavljen iz samega sistema in bližnje okolice.

Za spontan ali ireverzibilni proces je sprememba celotne entropije enaka:

$$dS_{\text{sistem}} + dS_{\text{okolica}} > 0$$

Čeprav se vrši proces spontano (ireverzibilno), se glede na drugi zakon toplota lahko prenaša na okolico reverzibilno:

$$dS_{\text{sistem}} > -dS_{\text{okolica}}$$

Če sistem toploto oddaja, okolica pa jo absorbira, je:

$$dS_{sistem} = -\frac{\delta Q}{T} \longleftrightarrow dS_{okolica} = \frac{\delta Q}{T}$$

Če pa sistem absorbira toploto, pri čemer jo okolica oddaja, je:

$$dS_{sistem} = \frac{\delta Q}{T} \longleftrightarrow dS_{okolica} = -\frac{\delta Q}{T}$$

S kombinacijo obeh enačb (sistem toploto absorbira) dobimo:

$$dS_{sistem} > \frac{\delta Q}{T}$$

Pri izobarnih pogojih, ko je **p = konst.**, je  **$\delta Q = dH$** :

$$dS_{sistem} > \frac{dH}{T} \quad | \cdot T$$

$$T \cdot dS_{sistem} > dH$$

$$T \cdot dS_{sistem} - dH > 0 \qquad dH - T \cdot dS_{sistem} < 0$$

Enačba kaže, da je pri spontanah reakcijah razlika med spremembo entalpije sistema in produktom  $T \cdot dS_{sistem}$  negativna vrednost. Podobno velja tudi za reakcije v ravnotežju:

$$dH - T \cdot dS_{sistem} = 0$$

Pri procesu, ki ne more potekati, pa velja:

$$dH - T \cdot dS_{sistem} > 0$$

Pri **p = konst.** torej velja:  $dH - T.dS_{sistem} \geq 0$

Če pa postavimo še pogoj, da je:  $d(TS) = T.dS$  in pišemo, da je **p, T = konst.**

$$dH - d(TS) = 0$$

$$d(H - TS) = 0$$

Izraz **(H - TS)** definiramo kot **G**. Odtod sledi:  $dG_{p,T} \leq 0$ . Vidimo torej, da predstavlja količina **(dH - T·dS)** neko merilo, ki pove, ali je proces spontan, ali ne. Pri tem smo se izognili rabi izraza  $dS_{okolica}$ . V bodoče bomo torej uporabljali le izraz  $S_{sistem}$  in ne več  $S_{okolica}$ .

Izraz **(dH - T·dS)** se imenuje **Gibbsova prosta energija** in jo označujemo z **G** oz. z **dG** v diferencialni obliki. Tako je:

$$G = H - T \cdot S \quad \text{oz. pri } T = \text{konst.}$$

$$dG = dH - T \cdot dS$$

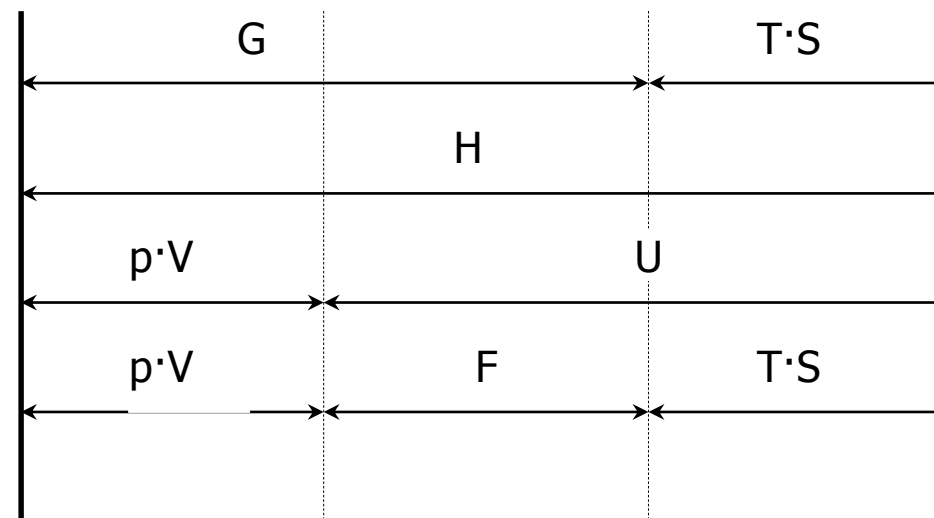
Podobno lahko definiramo **Helmholtzovo prosto energijo** z naslednjima izrazoma (pri konstantni prostornini, ko je:  $\delta Q = dU$ ):

$$F = U - T \cdot S$$

oz. pri **T = konst.**

$$dF = dU - T \cdot dS$$

**Medsebojne odvisnosti med termodinamičnimi funkcijami lahko prikažemo z naslednjo shemo:**



Torej poleg notranje energije **U** in entalpije **H**, ki imata dimenzijo energije [**J**], smo tako definirali še dve dodatni funkciji, ki imata iste dimenzije:

Gibbsova prosta energija:

$$\mathbf{G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S}$$

Helmholtzova prosta energija:

$$\mathbf{F = U - T \cdot S}$$

***Obe funkciji imata važno vlogo v termodinamiki.***



## ENAČBA PROSTE ENERGIJE V DIFERENCIALNI OBLIKI

**Z diferenciranjem enačbe ( $F = U - T \cdot S$ ) dobimo:**  $dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$

S kombinacijo prvega in drugega zakona pa dobimo pri reverzibilni ekspanziji naslednji odnos:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W_m + \delta W_{nr} = T \cdot dS - p \cdot dV + \delta W_{nr}$$

$\delta W_{nr}$  --- nemehansko delo sistema v reverzibilnem procesu

Iz gornje enačbe sledi:  $T \cdot dS = dU + p \cdot dV - \delta W_{nr}$

dobimo:  $dF = dU - (dU + p \cdot dV - \delta W_{nr}) - S \cdot dT$

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT + \delta W_{nr}$$

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT$$

\*

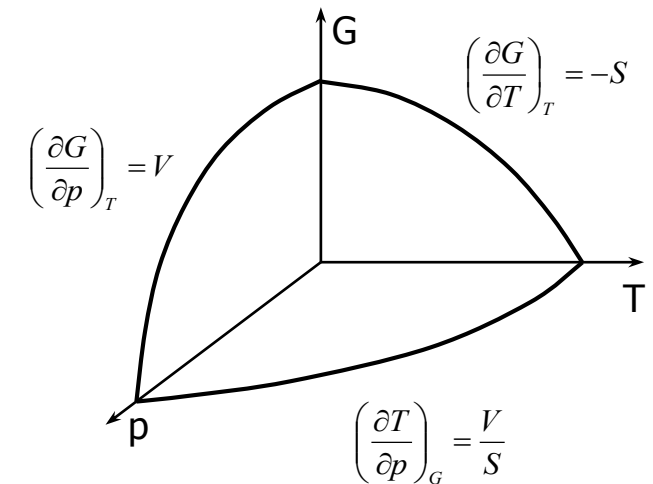
**Diferenciacija enačbe ( $G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S$ ):**

$$dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - S \cdot dT - T \cdot dS$$

$$dG = dU + p \cdot dV + V \cdot dp - S \cdot dT - (dU + p \cdot dV - \delta W_{nr})$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \delta W_{nr}$$

Pri konstantni temperaturi in tlaku velja:  $dG_{p,T} = \delta W_{nr}$  oziroma:  $\Delta G_{p,T} = W_{nr}$  \*



Molska prosta energija G kot funkcija temperature in tlaka

## SPREMEMBA PROSTE ENERGIJE ZA IDEALNI PLIN

### Izotermni proces

Za sistem, ki nima nemehanskega dela  $W_n$ , velja:

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad \text{pri izotermnih pogojih je:} \quad dF = -p \cdot dV \quad \text{ker je: } p = nRT/V$$

$$dF = -\frac{nRT}{V} \cdot dV = -nRT \cdot d \ln V$$

Za celoten proces je:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \cdot d \ln V \quad \longrightarrow \quad \Delta F = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Sprememba Gibbsove proste energije pri izotermnem procesu, kjer ni mehanskega dela, pa je enaka:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad \rightarrow \quad dG = V \cdot dp$$

Ker je  $V = nRT/p$ , sledi:

$$dG = nRT \cdot \frac{dp}{p} = \int_{p_1}^{p_2} nRT \cdot d \ln p = nRT \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Za idealni plin pri izotermnem procesu velja:  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$  oziroma:  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$

$$\Delta F = \Delta G = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = W_{nr} \quad *$$

## Adiabatski proces pri reverzibilnih pogojih

Pri reverzibilnem adiabatskem procesu je entropija sistema konstantna ( $S = \text{konst.}$ ):

$$\delta Q = 0 \\ T \cdot dS = 0 \quad \rightarrow \quad dS = 0 \quad \rightarrow \quad S = \text{konst.}$$

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV - S \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT \quad W_{ad} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa - 1}$$

$$\Delta F = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} - S \cdot (T_2 - T_1)$$

Ob upoštevanju prvega zakona in enačbe  $c_V \cdot dT = - p \cdot dV$ , je:

$$\delta W_{ad} = dU = - p \cdot dV = c_V \cdot dT \quad \rightarrow \quad W_{ad} = c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$W_{ad} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\kappa - 1} = c_V \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta F = (c_V - S)(T_2 - T_1)$$

\*

Sprememba Gibbsove proste energije za idealni plin pri reverzibilnem adiabatskem procesu je:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT \quad \text{za 1 mol idealnega plina je: } p \cdot V = R \cdot T$$

Enačbo diferenciramo:  $p \cdot dV + V \cdot dp = R \cdot dT$  po preureditvi enačbe je:

$$V \cdot dp = R \cdot dT - p \cdot dV \longleftrightarrow dG = -p \cdot dV + (R - S) \cdot dT$$

V enačbo vstavimo enačbo ( $c_V \cdot dT = -p \cdot dV$ ) in dobimo:

$$dG = (c_V + R - S) \cdot dT = (c_V + c_p - c_V - S) \cdot dT = (c_p - S) \cdot dT$$

Gornjo enačbo integriramo in dobimo naslednji odnos:  $\Delta G = (c_p - S)(T_2 - T_1)$

## TERMODINAMIČNI POTENCIALI

V infinitezimalnem procesu sta spremembi Helmholtz-ove in Gibbs-ove proste energije naslednji:

$$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad \text{in} \quad dG = V \cdot dp - S \cdot dT$$

Gornjima enačbama lahko dodamo še enačbi, ki podajata spremembo notranje energije in spremembo entalpije pri reverzibilni ekspanziji:

$$dU = \delta Q + \delta W = T \cdot dS - p \cdot dV$$

$H = U + p \cdot V$  enačbo diferenciramo:

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = T \cdot dS - p \cdot dV + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$$

\* Eksplicitno izražene funkcije stanja so:

$F = F(V, T)$	$dF = -p \cdot dV - S \cdot dT$
$G = G(p, T)$	$dG = V \cdot dp - S \cdot dT$
$U = U(S, V)$	$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$
$H = H(S, p)$	$dH = T \cdot dS + V \cdot dp$

Popolni diferencial **dF** je: 
$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \cdot dT$$

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

Podobno lahko ugotovimo, da je:

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

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

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

## GIBBS – HELMHOLTZOVA ENAČBA

### Vpliv temperature na prosto Gibbssovo energijo

-med Gibbsovo prosto energijo  $G$  in entalpijo  $H$  je zelo koristen in uporaben odnos:

$$G = H - T \cdot S \quad \Rightarrow \quad dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \Rightarrow \quad -S = \frac{G - H}{T}$$

$$\downarrow$$

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

\* Z diferenciranjem gornje enačbe dobimo:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{G}{T} \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left[ G \cdot \frac{1}{T} \right]_p = \frac{1}{T} \cdot \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_p + G \cdot \left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_p = \\ &= \frac{1}{T} \cdot (-S) - G \cdot \frac{1}{T^2} = -\frac{TS}{T^2} - \frac{G}{T^2} = \frac{-TS - G}{T^2} = \frac{-(TS + G)}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

Izraz  $G = H - TS$  lahko spremenimo v naslednjo obliko:  $H = -(G + TS)$  in ga vstavimo v gornjo enačbo:

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

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\left(\frac{1}{T^2}\right) \cdot dT \quad \Rightarrow \quad dT = -T^2 \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{-T^2 \cdot \partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\left[ \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_p = \Delta H}$$

**Gibbs-Helmholtzovi enačbi**, ki veljata za izobarne spremembe zaprtega sistema in določene sestave.

V diagramu, kjer je predstavljena odvisnost med  $\left( \frac{\Delta G}{T} \right)$  in  $\left( \frac{1}{T} \right)$  je naklon krivulje enak  $\Delta H$ .

S podobnim računom kot za Gibbsovo prosto energijo dobimo odnos za F in U:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

## TRETJI ZAKON TERMODINAMIKE

\*

Sprememba Gibbsove proste energije  $\Delta G$  za izotermno reakcijo:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

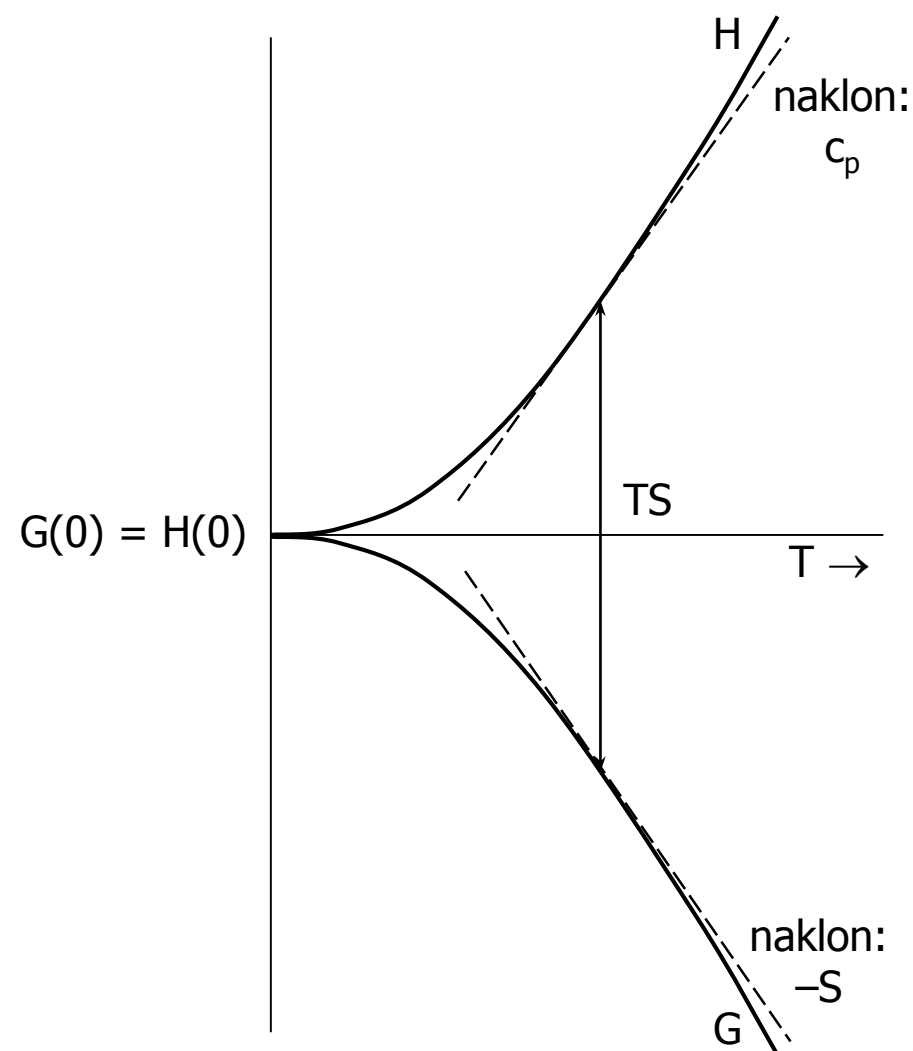
Richards je ugotovil, da se pri dani reakciji in pri nizkih temperaturah približujeta vrednosti  $\Delta G$  in  $\Delta H$  druga drugi. Nernst pa je dokazal, da sta poleg medsebojnega približevanja vrednosti  $\Delta G$  in  $\Delta H$  v bližini absolutne ničle vrednosti  $(\partial \Delta H / \partial T)_p$  in  $(\partial \Delta G / \partial T)_p$  enaki nič. Tako je:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

Čeprav se razlika med  $\Delta G$  in  $\Delta H$  nagiba k nič, to še ne pomeni, da se tudi  $\Delta G$  in  $\Delta H$  bližata k nič pri absolutni ničli.

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

**Osnovne enačbe Nernstove trditve o tretjem zakonu termodinamike.**





Glede na Kirchoff-ov zakon lahko pišemo enačbo v naslednji obliki:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta c_p) = 0$$

To dejansko pomeni, da je za kemijsko reakcijo  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$  molska toplotna kapaciteta enaka:  $\Delta c_p = c_{p,B} - c_{p,A}$  in postane nič pri absolutni ničli.

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

\*

Čeprav velja Nernstova trditev za vse kondenzirane snovi, obstojajo tudi izjeme in sicer neurejene trdne (ali tekoče) raztopine ter steklaste snovi. Trdna (ali tekoča) raztopina ima v stanju nerada določeno vrednost pozitivne entropije, ki je enaka tvorbeni entropiji raztopine, celo pri absolutni ničli.

Darken in Gurry sta uspešno razširila Nernst-ovo trditev:

**Za vsako homogeno snov, ki je v popolnem notranjem ravnotežju, lahko predpostavimo, da je absolutna entropija nič pri 0 K.**

Primer take homogene snovi, ki je v popolnem notranjem ravnotežju, je popolnoma urejena kristalizirana snov.