Entropija

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

(ponavljanje!!)

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Promjena entropije od početnog (1) do konačnog stanja procesa (2) jednaka je

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

bez obzira je li proces reverzibilan ili ireverzibilan.

Međutim, samo za reverzibilne procese

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Za ireverzibilne procese

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{irev}}{T}$$

Entropija se "stvara (generira)" tijekom ireverzibilnog procesa

Do promjene entropije dolazi zbog prijenosa topline i ireverzibilnosti

Pri dovođenju topline sustavu entropija sustava raste

Pri odovođenju topline iz sustava entropija sustava se smanjuje

Ireverzibilnost-porast entropije

Ako se ista količina topline prenosi na sustav s višom i nižom temperaturom promjena entropije bit će veća za sustav s nižom temperaturom.

Promjena entropije je obrnuto proporcionalna temperaturi na kojoj se prijenos događa.

Promjena entropije idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q_{rev}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

$$Q_{rev} = -W_{rev}$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{W_{rev}}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

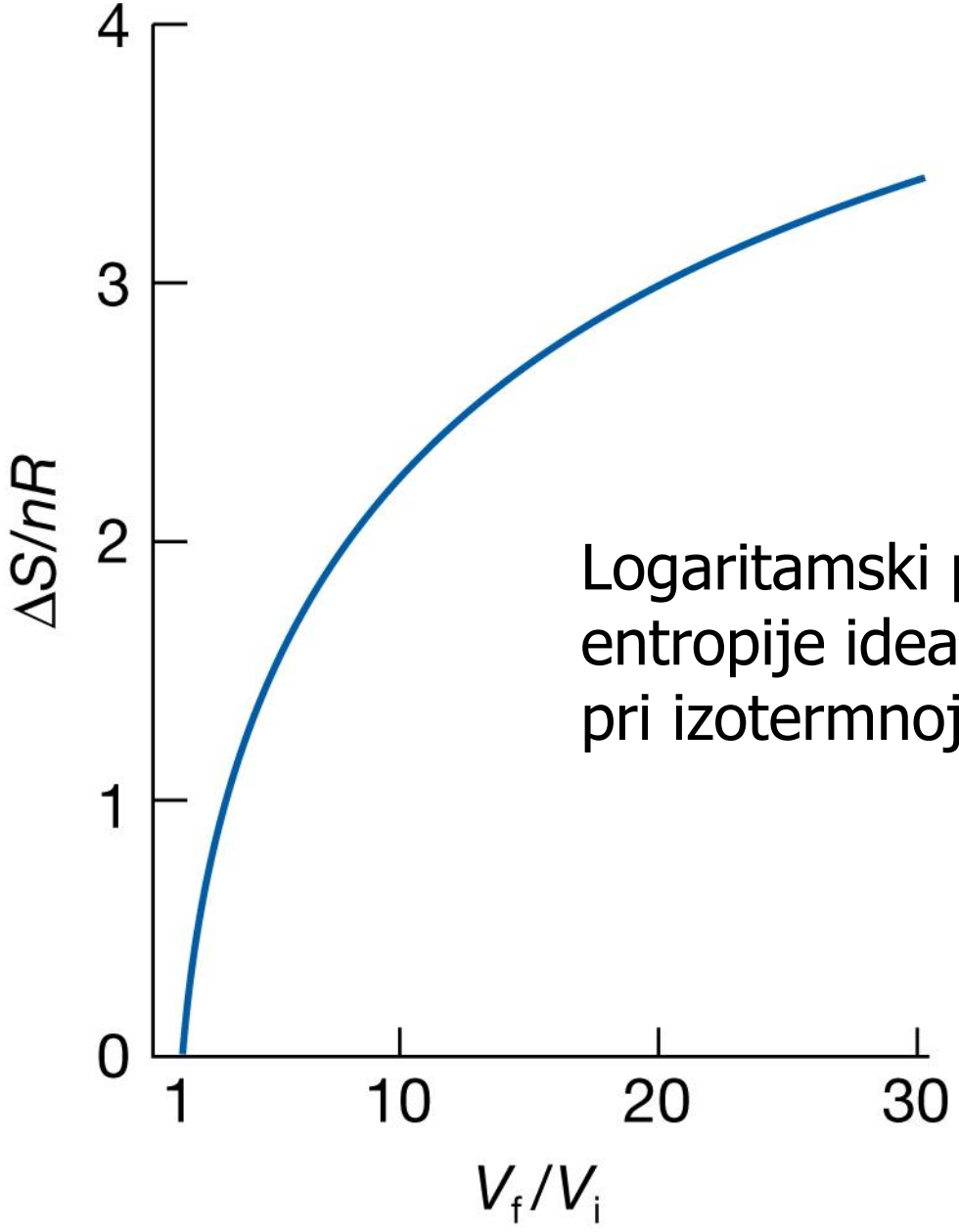
$$n = 1 mol$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$\Delta S = 1 mol \cdot 8{,}314 \, J mol^{-1} K^{-1} \cdot \ln 2 = +5{,}76 \, J K^{-1}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$



Logaritamski porast entropije idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji

IZRAČUNAVANJE ΔS

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$$

p=konst., T=konst.

(isparavanje,kondenzacija, taljenje, sublimacija)

$$dS = \frac{dH}{T} \qquad / \int$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Promjena entropije

pri faznim prijelazima

$$H_2O(l) \Leftrightarrow H_2O(g)$$

$$\Delta H_{isp}{}^{\theta}(373{,}15) = 40670\ Jmol^{-1}$$

$$\Delta S_{isp} = \frac{\Delta H_{isp}}{T_V} = \frac{40670\ Jmol^{-1}}{373{,}15K} \approx 109\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

Isparavanje: povećanje "nereda" u sustavu ($\Delta S>0$)

T≠konst, p=konst.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$$

$$H = f(T)$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d\ln T \qquad / \int$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) d\ln T$$

T≠konst, V=konst.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} = C_V d \ln T$$

Za kemijsku reakciju

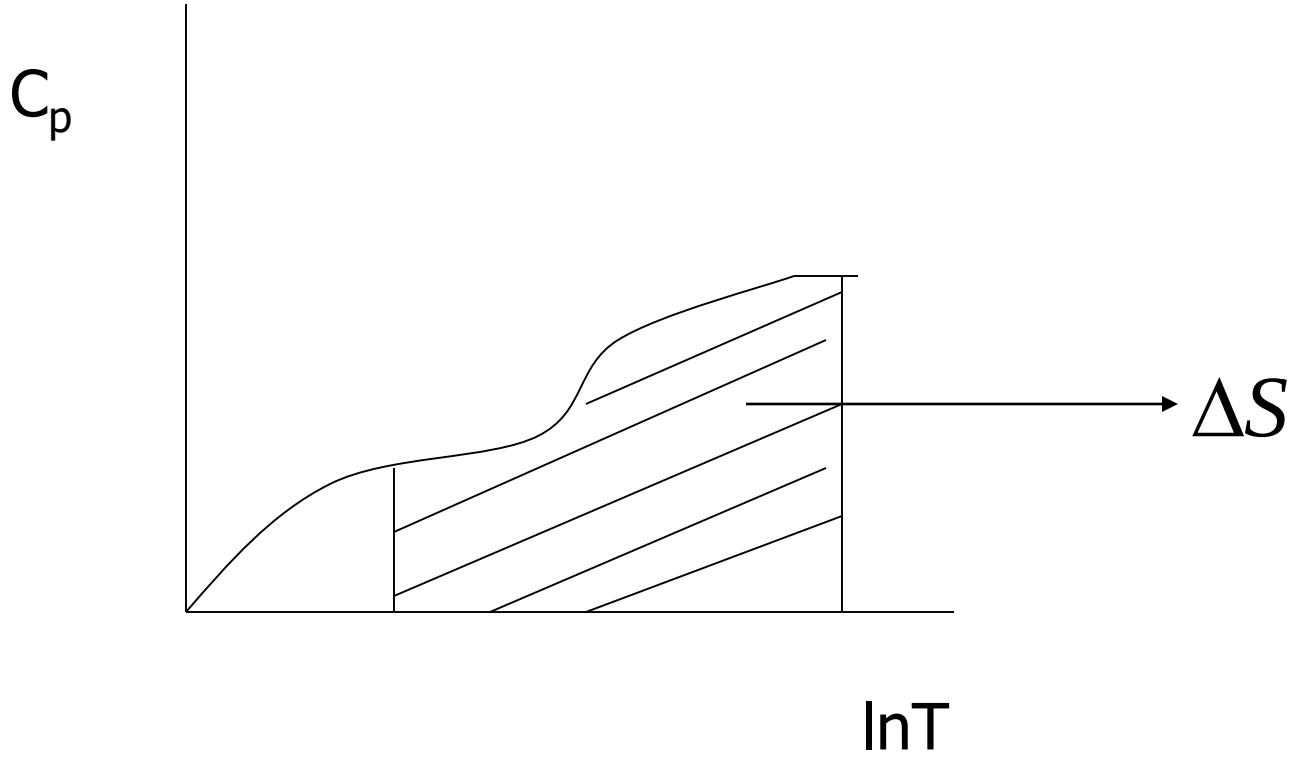
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, d \ln T$$

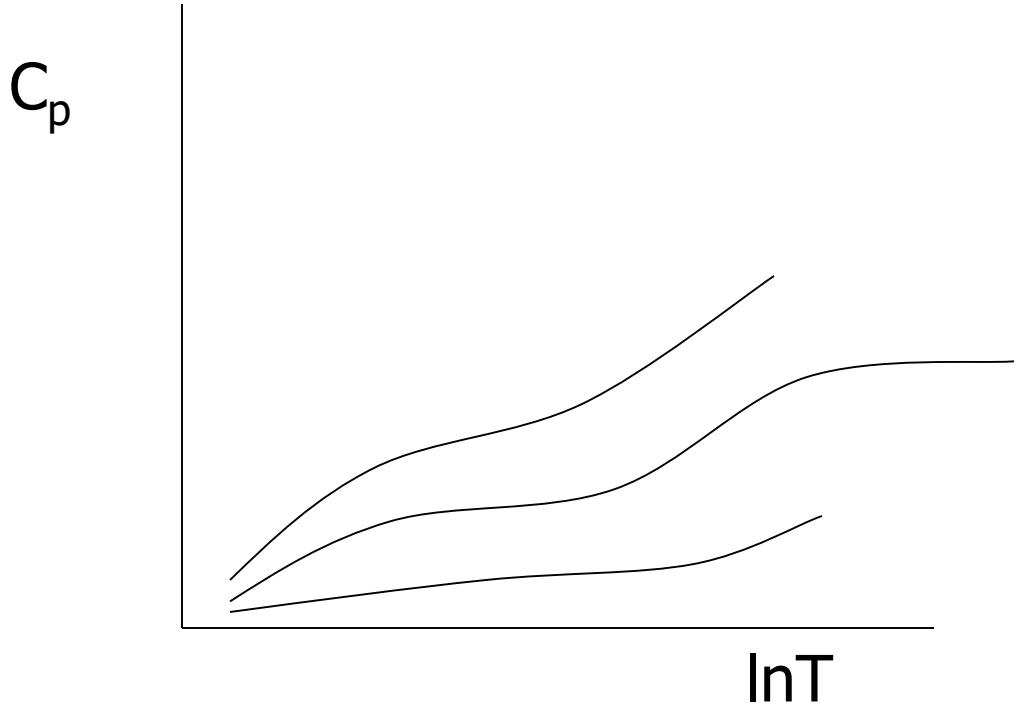
$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}$$

$$\Delta a = \sum_{produkti} \nu a - \sum_{reaktanti} \nu a$$

$$\Delta b =$$

$$\Delta c =$$


C_p
ΔS
lnT



M. Planck

W.Nernst

Nernst-ov teorem:

Promjena entropije koja prati bilo koju fizikalnu ili kemijsku transformaciju približava se nuli kako se temperatura približava 0 K ako su sve tvari koje pritom sudjeluju savršeno uređene (perfektni kristali)

$$T \to 0 \qquad C_p \to 0 \qquad S \to 0$$

Pri temperaturi T=0 K sva energija toplinskog gibanja je "zamrznuta"

Dogovorno:

Vrijednost entropija elemenata u njihovom savršeno kristalnom obliku pri T=0 K jednaka je nuli

Svi savršeno kristalni spojevi imaju S=0 pri T= 0 K

(entropija formiranja spojeva=0)

TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih savršeno kristalnih tvari jednaka je nuli pri T=0 K.

TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

daje mogućnost izračunavanja APSOLUTNE VRIJEDNOSTI ENTROPIJE (kod bilo koje temperature-ako znamo ovisnost $C_p=f(T)$)

$$S_2 = \int_o^{T_2} C_p(T) d \ln T$$

Toplinske kapacitete u blizini apsolutne nule je teško odrediti.

Debye-ova ekstrapolacija:

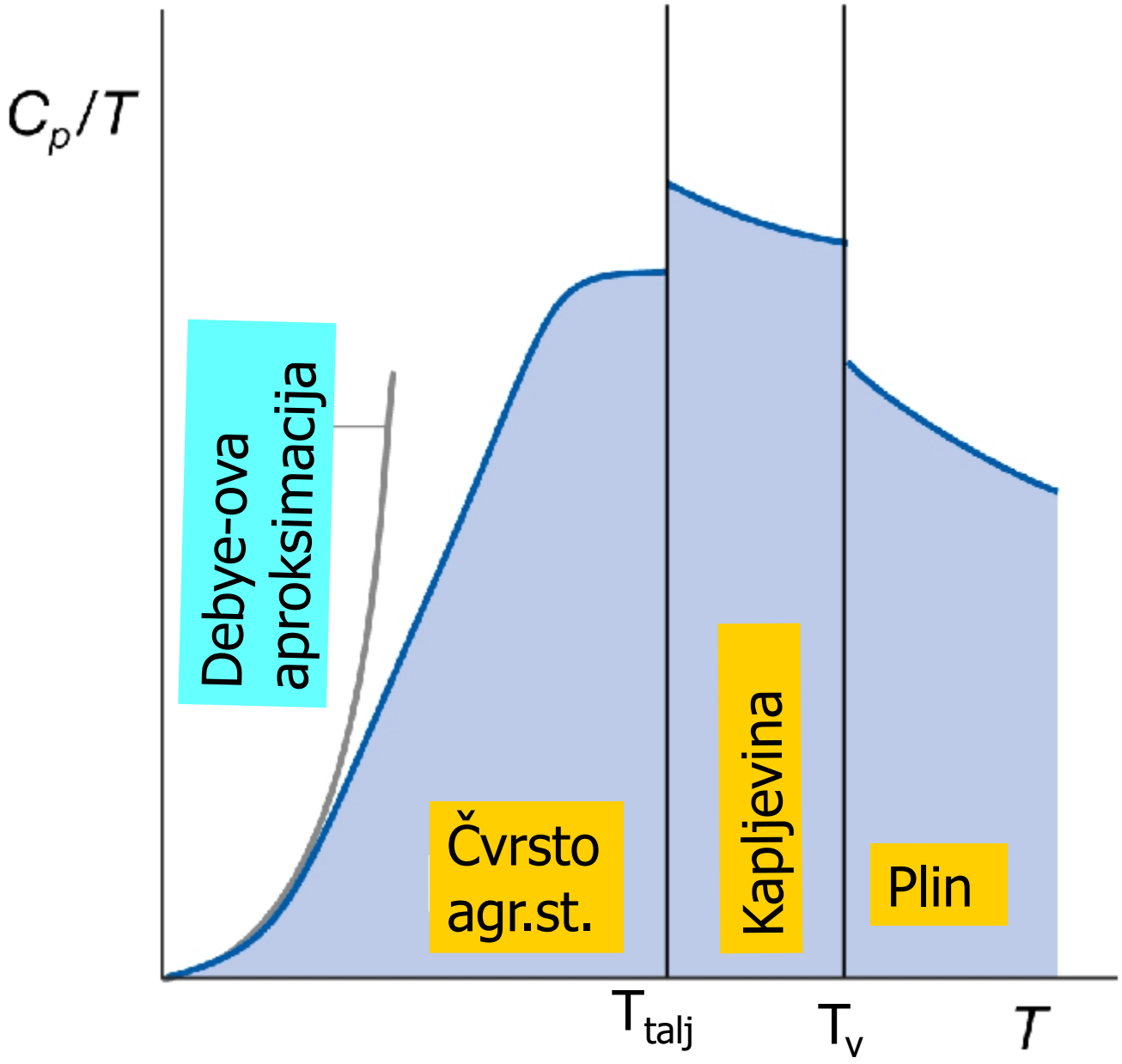
$$C_p = aT^3$$

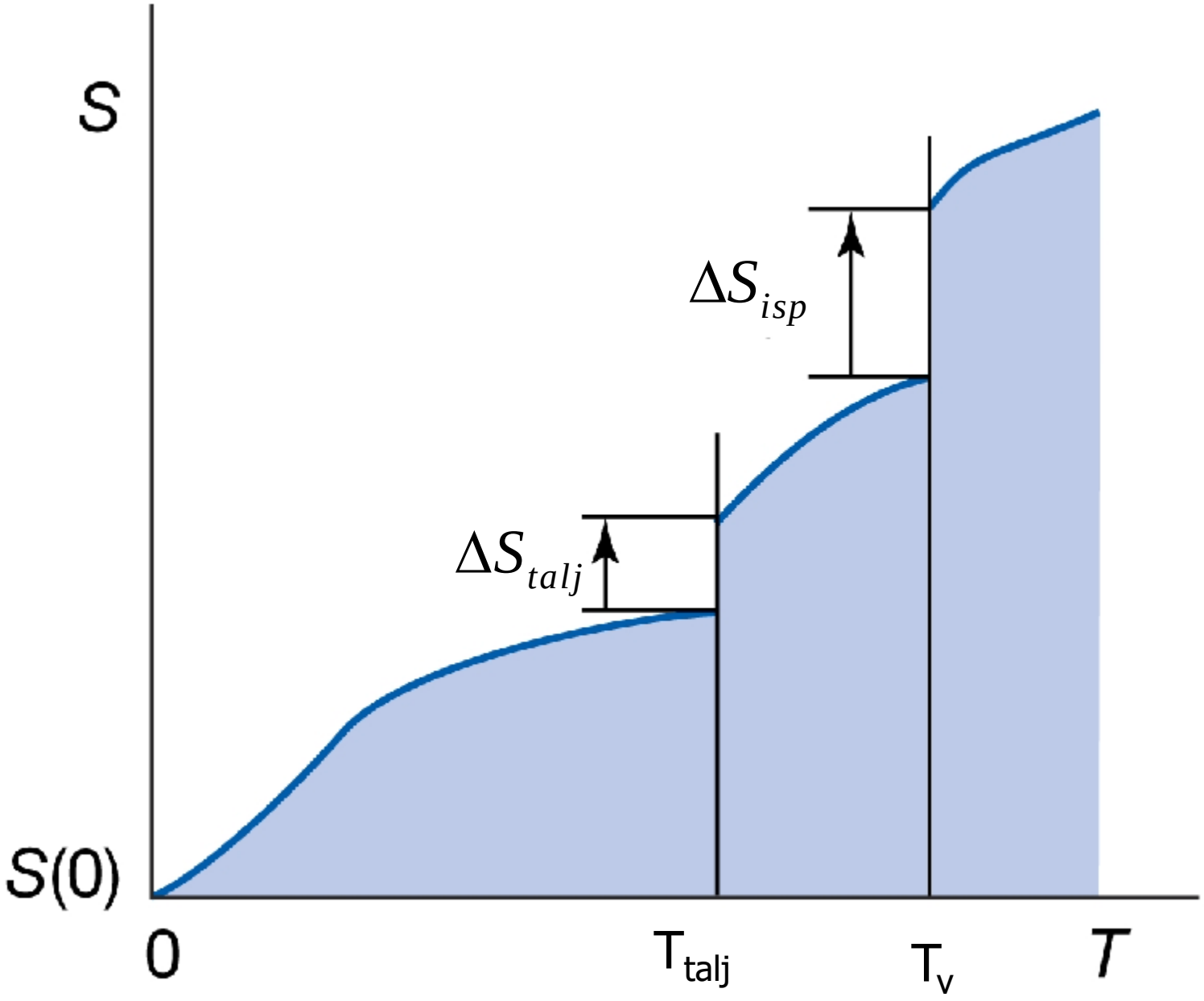
(C_p se mjeri do što je moguće nižih temperatura, podaci se "fitiraju" na krivulju $C_p = a\,T^3$, određuje se a, i pretpostavlja da izraz $C_p = a\,T^3$ vrijedi do T=0K)

Pri izračunavanju APSOLUTNE VRIJEDNOSTI ENTROPIJE kod određene temperature moraju se uzeti u obzir i entropije faznih prijelaza do kojih dolazi između T=0K i željene temperature.

Općenito, ako se tvar tali pri temperaturi T_{talj} i vrije pri temperaturi T_v entropija pri temperatuti $T > T_v$ je:

$$S_T = \int_o^{T_{talj}} C_p(s)\, d\ln T + \frac{\Delta H_{talj}}{T_{talj}} + \int_{T_{talj}}^{T_V} C_p(l)\, d\ln T + \frac{\Delta H_{isp}}{T_V} + \int_{T_v}^{T} C_p(g)\, d\ln T$$


C_p/T
Debye-ova aproksimacija
Čvrsto agr.st.
Kapljevina
Plin
T_{talj}
T_v
T


S
ΔS_{isp}
ΔS_{talj}
S(0)
0
T talj
T v
T

Primjer: Klormetan, CH_3Cl

Kolika je entropija, S, pri 298 K?

0 K do 175,44 K u čvrstom agregatnom stanju

175,44 K do 248,94 K -kapljevina

>248,94 K -plin

$$\Delta_{talj}H(175{,}44K) = 6430{,}81\ Jmol^{-1}$$

$$\Delta_{isp}H(248{,}94K) = 21535{,}05\ Jmol^{-1}$$

Doprinos ukupnoj entropiji	$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$
0 do 10 K , Debye-ova ekstrapolacija	0,314
Zagrijavanje od 10 K do 175,44 K	76,994
Taljenje, $\Delta S_{talj} = \Delta H_{talj}/T_{talj}$=6430,81/175,44	36,665
Zagrijavanje kapljevine od 175,44 K do 248,94 K	26,104
Isparavanje, $\Delta S_{isp} = \Delta H_{isp}/T_V$=21535,05/248,94	86,507
Zagrijavanje plina od 248,94 K do 298 K	6,987
Korekcija za odstupanje plina od idealnog ponašanja	0,498
$S_{298}/Jmol^{-1}K^{-1}$	234,069

Kada su tvari u njihovom standardnom stanju na temperaturi T ,standardna entropija se označava

$$S^{\theta}\ (T)$$

	$S_m^{\theta}(298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
C, dijamant (s)	2,377
C, grafit (s)	5,740
S, rompski (s)	31,80
Fe (s)	27,28
Ag (s)	42,55
NaCl (s)	72,13
Hg (l)	76,02
H_2O (l)	69,92
CH_3OH(l)	126,78
C_2H_5OH(l)	160,68
C_6H_6(l)	173,30

	$S_m^{\theta}(298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
$CH_3Cl(g)$	234,07
$O_2(g)$	205,138
$H_2(g)$	130,684
$CO_2(g)$	213,74
$NH_3(g)$	192,45
$CH_4(g)$	186,26
He (g)	126,15

Standardna reakcijska entropija

$$S_r^{\theta}\ (T)$$

$$\Delta_r S^{\theta} = \sum_{produkti} \nu S_m^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu S_m^{\theta}$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta_r S^{\theta}=S_m^{\theta}(H_2O,l)-\left[S_m^{\theta}(H_2,g)+\frac{1}{2}S_m^{\theta}(O_2,g)\right]=$$

	$S_m^{\theta}(298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
C, dijamant (s)	2,38
C, grafit (s)	5,74
S, rompski (s)	31,80
Fe (s)	27,28
Ag (s)	42,55
NaCl (s)	72,13
Hg (l)	76,02
H_2O (l)	69,92
CH_3OH(l)	126,78
C_2H_5OH(l)	160,68
C_6H_6(l)	173,30

	$S_m^{\theta}(298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
$CH_3Cl(g)$	234,07
$O_2(g)$	205,14
$H_2(g)$	130,68
$CO_2(g)$	213,74
$NH_3(g)$	192,45
$CH_4(g)$	186,26
He (g)	126,15

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta_r S^\theta = S_m^\theta(H_2O,l)-\left[S_m^\theta(H_2,g)+\frac{1}{2}S_m^\theta(O_2,g)\right]=$$

$$=69{,}92\ -\left[130{,}68+\frac{1}{2}205{,}14\right]=$$

$$=-163{,}33\ \ Jmol^{-1}K^{-1}$$

Kolika je promjena entropije kad metanol nastaje iz elemenata?

$$C(grafit) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$$

$$\Delta_r S^{\theta} = -242,6 J / molK$$

Standardna entropija i entalpija reakcije mogu se kombinirati radi dobivanja

Standardne Gibbsove energije reakcije

$G_r^{\theta}(T)$

$$\Delta_r G^{\theta} = \Delta_r H^{\theta} - T\Delta_r S^{\theta}$$