

7. Ideální a reálné systémy

- Platón & termodynamika
- Premier (zlatá deska)... *kopat hroby byl můj ideál*
- volba tvaru **kvantitativních** rovnic na základě reálného, mezního chování
- **ideální je mezní, správný** (souhlasný se skutečností) **popis**
- nejjednodušší mezní chování
- na úrovni molekul působí odklon od ideality **mezimolekulové interakce**, čím jsou větší, tím je odklon větší
- základním krokem v termodynamickém popisu reálných systémů je přechod **od tlaku k fugacitě** a **od koncentrací k aktivitě** pro účely vyjádření termodynamických funkcí
- kvantitativní popis reálných systémů je mnohem složitější než u systémů ideálních (zvláště ve statistické termodynamice), je však možný

I. + II. VĚTA

$$dU = dq + dw = dq - pdV \quad \text{I. věta}$$

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow dq_{\text{rev}} = TdS \quad \text{II. věta}$$

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad \text{I. + II. věta}$$

$$H = U + pV \quad (\text{definice})$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = \\ &= \underbrace{TdS - pdV + pdV}_{dU} + Vdp \end{aligned}$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \text{I. + II. věta}$$

I. + II. VĚTA – vhodná volba proměnných

$$A = U - TS \quad (\text{definice})$$

$$\begin{aligned} dA &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = \\ &= \underbrace{-pdV + \cancel{TdS} - \cancel{TdS}}_{dU} - SdT \end{aligned}$$

$$dA = -pdV - SdT \quad \text{I. + II. věta}$$

$$G = H - TS \quad (\text{definice})$$

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = dH - TdS - SdT = \\ &= \underbrace{Vdp + \cancel{TdS} - \cancel{TdS}}_{dH} - SdT \end{aligned}$$

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp} \quad \text{I. + II. věta}$$

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě a tlaku

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{I. + II. věta}$$

$$dG = -S dT + V dp \quad \dots \text{fyzika}$$

$$dG(T, p) = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_V dp \quad \dots \text{matematika}$$

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

teplotní závislost

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

koncentrační závislost

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \xrightarrow{dT=0} dG = Vdp$$

$$\Delta G = G_k - G_p = \int_p^k V dp = \int_p^k V(p) dp$$

$$pV = nRT \Rightarrow V(p) = \frac{nRT}{p} \quad \text{id(g)}$$

$$\Delta G = G_k - G_p = \int_p^k V(p) dp = \int_p^k \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p_p}^{p_k} \frac{1}{p} dp = nRT \ln \frac{p_k}{p_p}$$

$$\Delta G = G_k - G_p = nRT \ln \frac{p_k}{p_p} \quad \text{id(g)}$$

tlak je mírou koncentrace; ideální rovnice

cesta k chemickému potenciálu...

$$\Delta G = G_k - G_p = nRT \ln \frac{p_k}{p_p}$$

"p" ... standardní (srovnávací) stav: $p_p = p^\ominus$

"k" ... jakýkoliv tlak: $p_k = p$

$$G_k - G_p = nRT \ln \frac{p_k}{p_p} = G(p) - G^\ominus = nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

- *což takhle vydělit rovnicí n a získat intenzivní veličinu?*
- *což takhle použít rovnici i pro reálné plyny?*

CHEMICKÝ POTENCIÁL PLYNU

(pro čistou složku – molární Gibbsova funkce)

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\mu = \frac{G}{n} \quad \text{chemický potenciál} \quad \dots \quad [\text{obecně pro čistou složku}]$$

$$\mu(p) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad \dots \quad \text{id(g)}$$

$$\mu(p) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{f}{p^\ominus} \quad \dots \quad \text{reálný (g)} \quad \dots \quad [\text{definice fugacity}]$$

$$f = \gamma p \quad \dots \quad [\text{definice fugacitního koeficientu}]$$

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \dots \quad S > 0 \Rightarrow G \text{ klesá s } T$$

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

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right\} \quad \text{derivace součinu}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{– Gibbs - Helmholtzova rovnice}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots \quad \frac{\Delta G}{T} \rightarrow \text{chemické rovnováhy}$$

Změna složení – chemický potenciál v soustavě s více složkami

dosud konstantní látková množství (složení)

$$G(p, T); \quad dn_J = 0 \quad \rightarrow \quad G(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_k) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_J} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_J} dp +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{J \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{J \neq k}} dn_k$$

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_k) = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_J}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_J}}_V dp + \sum_{J=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T, p, n_{I \neq J}} dn_J$$

$$G(p, T); dn_J = 0 \rightarrow G(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$$

$$dG(T, p, n_1, \dots, n_k) = -SdT + Vdp + \sum_{J=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T, p, n_{I \neq J}} dn_J$$

definice: $\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T, p, n_{I \neq J}}$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{J=1}^k \mu_J dn_J$$

$$dG = \sum_{J=1}^k \mu_J dn_J \quad \text{pro} \quad dT = dp = 0$$

Změna složení – plynné směsi

$$dG = \sum_{J=1}^k \mu_J dn_J \quad \text{pro} \quad dT = dp = 0$$

$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln \frac{p_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{id(g)}$$

$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln \frac{f_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{reálný (g)} \quad [\text{definice fugacity}]$$

$$p_J = x_J p \quad [\text{definice parciálního tlaku}]$$

$$f_J = \gamma_J p_J \quad [\text{definice fugacitního koeficientu}]$$

$$\frac{f_J}{p^\ominus} = a_J \quad [\text{definice aktivity plynu}]$$

Formulace podmínky rovnováhy pomocí intenzivních veličin

druhá věta: $dG \leq 0$

rov.: $dG = 0$

podmínka rovnováhy při změně látkových množství (složení):

$$dG = \sum_{J=1}^k \mu_J dn_J = 0 \quad dp = dT = 0$$

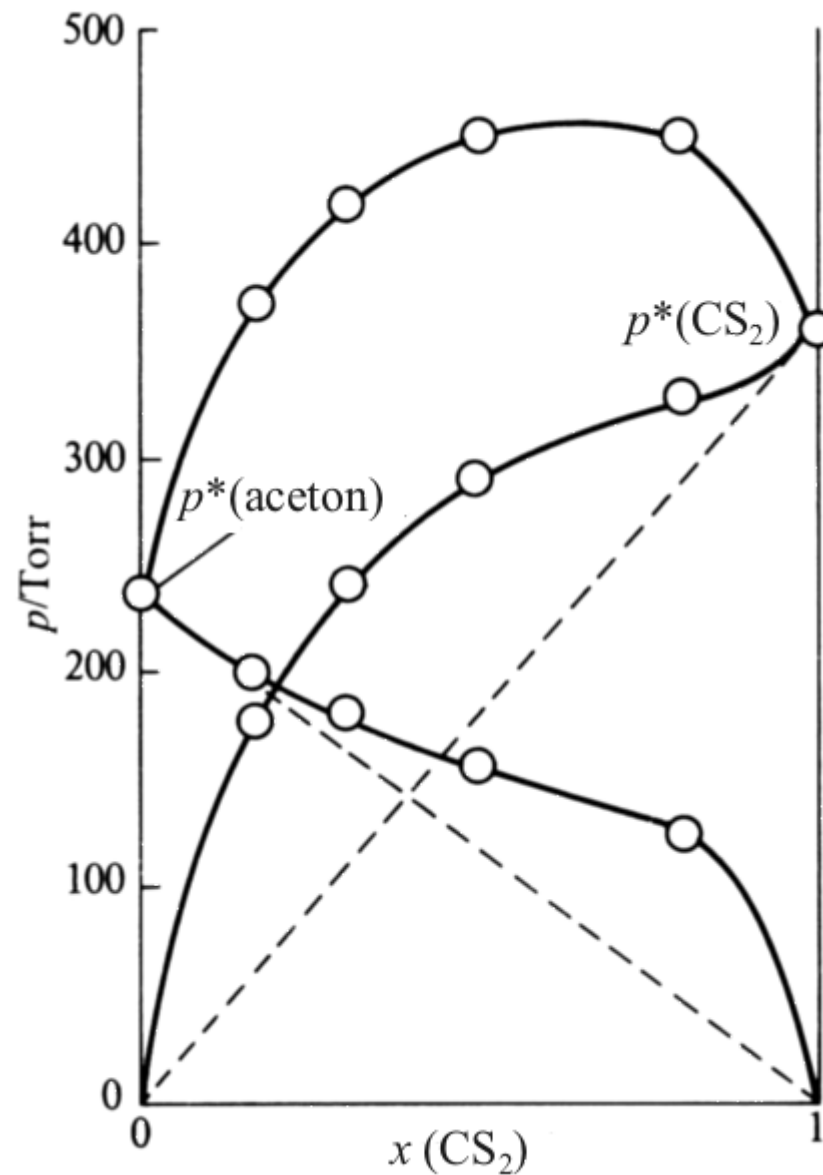
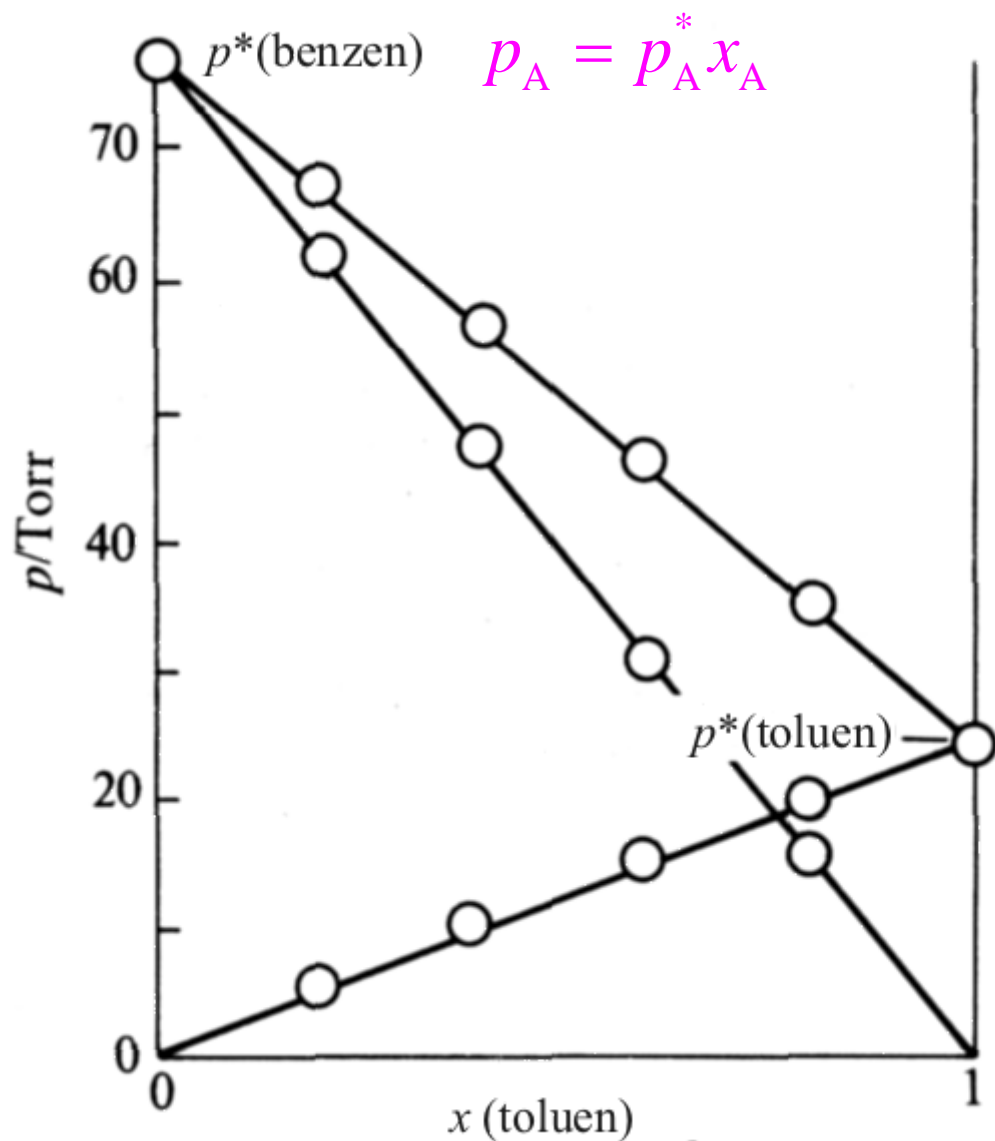
REKAPITULACE ideí

- termodynamika posuzuje samovolnost a rovnováhu pomocí G
- chemii zajímá změna složení – vliv složek na G ,
- koncentrační (tlaková) závislost G je nejjednodušší u ideálního plynu
- G (extenzivní) \rightarrow μ (intenzivní);
$$dG = \sum_{J=1}^k \mu_J dn_J$$
- pro reálné plyny se zachová funkční tvar závislosti chemického potenciálu za cenu definice fugacity (efektivního tlaku)
- zobecnění na systém o více složkách
- jak kvantitativně vyjádříme závislost G vícesložkového kapalného roztoku na koncentracích?
- co je ideální roztok? (jaké je limitní chování roztoku?)

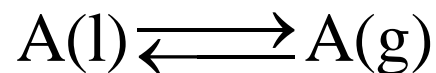
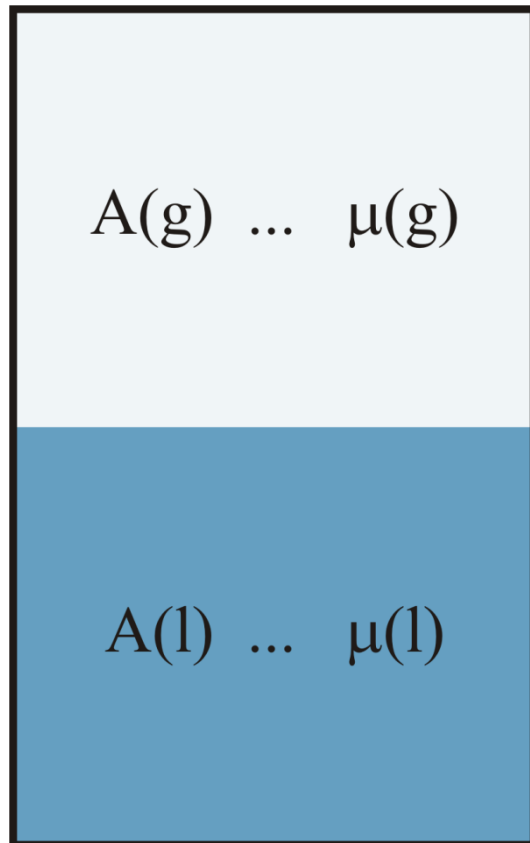
Roztoky

- Raoultův a Henryho zákon
- ideální roztok
- chemický potenciál složky roztoku
- aktivita složky roztoku

Závislost rovnovážného tlaku nad roztokem na složení roztoku (experiment pro 2 složky a 2 fáze)



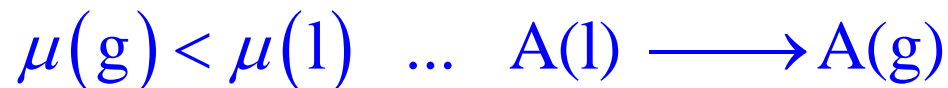
Podmínka fázové rovnováhy pro jednu složku ve dvou fázích



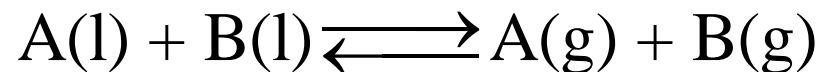
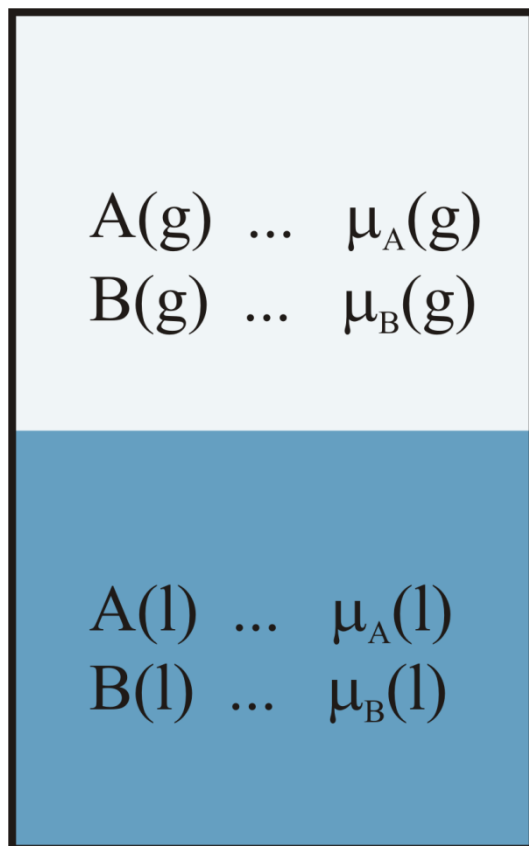
$$dG = \mu(l) dn(l) + \mu(g) dn(g)$$

$$dn(l) = -dn(g) = dn$$

$$dG = [\mu(l) - \mu(g)] dn \leq 0$$



Podmínka fázové rovnováhy pro dvě složky ve dvou fázích



$$dG = \mu_A(1) dn_A(1) + \mu_A(g) dn_A(g) + \\ + \mu_B(1) dn_B(1) + \mu_B(g) dn_B(g)$$

$$dn_A(1) = -dn_A(g) = dn_A$$

$$dn_B(1) = -dn_B(g) = dn_B$$

$$dG = [\mu_A(1) - \mu_A(g)] dn_A + \\ + [\mu_B(1) - \mu_B(g)] dn_B \leq 0$$

ROVNOVÁHA $\mu_A(1) = \mu_A(g)$

$$\mu_B(1) = \mu_B(g)$$

pouze A:

(1)
pro plynnou fázi
známe závislost
chemického potenciálu
na tlaku (koncentraci)

$$\mu_A^*(1) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

$$\Rightarrow \mu_A^\ominus = \mu_A^*(1) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

roztok:

(2)
za rovnováhy musí být
chemický potenciál
každé složky
ve všech fázích stejný

$$\begin{aligned} \mu_A(1) &= \mu_A(g) = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \\ &= \underbrace{\mu_A^*(1) - RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}}_{\mu_A^\ominus} + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} = \\ &= \mu_A^*(1) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \end{aligned}$$

Ideální chování

$$\mu_A(1) = \mu_A(g) = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\mu_A(1) = \mu_A(g) = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_A(1) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad [\text{jen veličiny v (1)}]$$

$$\text{Raoultův zákon: } p_A = p_A^* x_A$$

[ideální chování v limitě čistého rozpouštědla]

Reálné chování

$$\mu_J(1) = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J$$

$$a_J = \gamma_J x_J$$

