3.3 SPOJENÍ 1. a 2. ZÁKONA TD

3.3.1 Fund. r. pro U

$$dU = \underbrace{dq}_{TdS} + \underbrace{dw_{rev}}_{-pdV}$$

$\rightarrow$ vlast. sys

T sys

kdy?

rev

kdy?

- vratný děj
- uzavř. systém
- jen obj. práce

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

Fund. rovnice (pro U)

PŘESTOŽE ODVOZENO POUZE PRO VRATNÝ DĚJ, LZE POUŽÍT I PRO NEVRATNÝ DĚJ V UZ. SYSTÉMU S POUZE OBJEMOVOU PRACÍ

Fund. rovn. ch TD

3.3.3.1 Anb jak závisí G na T a p → teorie

$d(H-TS)$

$dG = dH - d(TS) =$

$= dH - TdS - SdT$

$dH = d(U+pV) =$

$= dU + d(pV) =$

$dU + pdV + Vdp$

tj. $dG = dU + pdV + Vdp -$

$TdS - SdT$

FR

$= \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$

$- T\cancel{dS} - SdT$

FRCHT

kdyby by G byla fce jen T

$\S$.: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ změna G s p a jsou T

3.3.3 Vlastnosti G

Závislost G na T, p ve výp. praxi

Motivace

$\frac{dG}{dT} = -S$

n-butan → izobutan

↓

molární zlomek izobutanu

↓

G směsi pro akt. složení

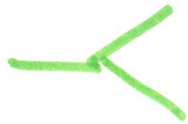
Co vyčteme z grafu?

TABULE

A: $G^{\ominus}$ 1 molec  ← n-butan

CLICK: POLOŽÍME SI PRACOVNĚ = 0

TABULE

B: $G^{\ominus}$ 1 molec  ← izobutan

C: T $\Delta_r G^{\ominus}$ pro přeměnu 

? (1) ~~Suma~~ $G^\ominus$ butanu + $G^\ominus$ izobutanu

~~čistého~~ ~~mn~~ aktuálního množství ~~množství~~ aktuál. mn.

v čist. sodě:

$G^\ominus$ pro 0.286 mol n-but

$X_n = 0.286$

$X_{iso} = 0.771$

$+ G^\ominus$ pro 0.771 mol izobut.

v oddel. nádobách!

(2) Rozdíl červená vs. zelená čára

ΔG_{mix}

$\Delta_a G_{mix}$

0.286 mol n +0.771 mol izo

(3) $G^\ominus$ rovn. směsi

rovn. slož. směsi ... rovn. konst. K

lze přímo určit z $\Delta_r G^\ominus$ a T!

Tj. $\Delta_r G^\ominus$ nutně potř. znát → záv. na T

při jiném tlaku .... taky

3.3.3.2 G-H rovnice

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

$$G = H - TS$$

$$S = \frac{H - G}{T}$$

chci se zbavit

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

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

GIBBS-HELMHOLTZOVA ROVNICE: DIFERENCIÁLNÍ TVAR

(odův. 3.5 - ukáže se později)

Speciální tvar G-H rovnice pro $\Delta_r G^{\ominus}$:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}$$

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}$$

Ide o derivaci tohoto celého

$\Downarrow$

neurčitý $\int$: $\boxed{\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{T} = \int \frac{-\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}\, dT}$ Seminární úloha 2

určitý $\int$:

$$\left[\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T)}{T}\right]_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^{\ominus}}{T^2}\, dT$$

předpokládáme malou změnu s T

nemohu vytknout – závislost na teplotě!

$$\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^{\ominus}(T_1)}{T_1} = -\Delta_r H^{\ominus}\left(\frac{-1}{T_2} - \frac{-1}{T_1}\right)$$

Tedy (po zjednodušení „–"):

$$\frac{\Delta_r G^\ominus(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^\ominus(T_1)}{T_1} = \Delta_r H^\ominus \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Použití: známe-li

- $\Delta_r H^\ominus$ (a to málo závisí na T)
- T_1 a T_2
- $\Delta_r G^\ominus(T_1)$

pak mohu vypočíst $\Delta_r G^\ominus(T_2)$

3.3.3.3 G vs p

Záv. na p:

$$dG = V\,dp - \cancel{S\,dT} \qquad T = konst$$

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V\,dp$$

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m\,dp =$$

$$= G_m(p_i) + RT\int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p}\,dp =$$

$$= G_m(p_i) + RT\ln\frac{p_f}{p_i} \quad (*)$$

$$\boxed{G_m(p) = G_m^{\ominus} + RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \quad * \quad \text{integrál } G \text{ id. g.}}$$

Definuji-li $\mu = \frac{G}{n}$ chemický potenciál čisté látky

PAK:

$$\mu(p) = \mu^{\ominus} + RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \quad \text{id g} \qquad \mu(p) = \mu^{\ominus} + RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}} \quad \text{reál. g.}$$