

G7501 Fyzikální geochemie

3. Gibbsova funkce

Josef Zeman

Celková změna entropie

e22

Proces

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

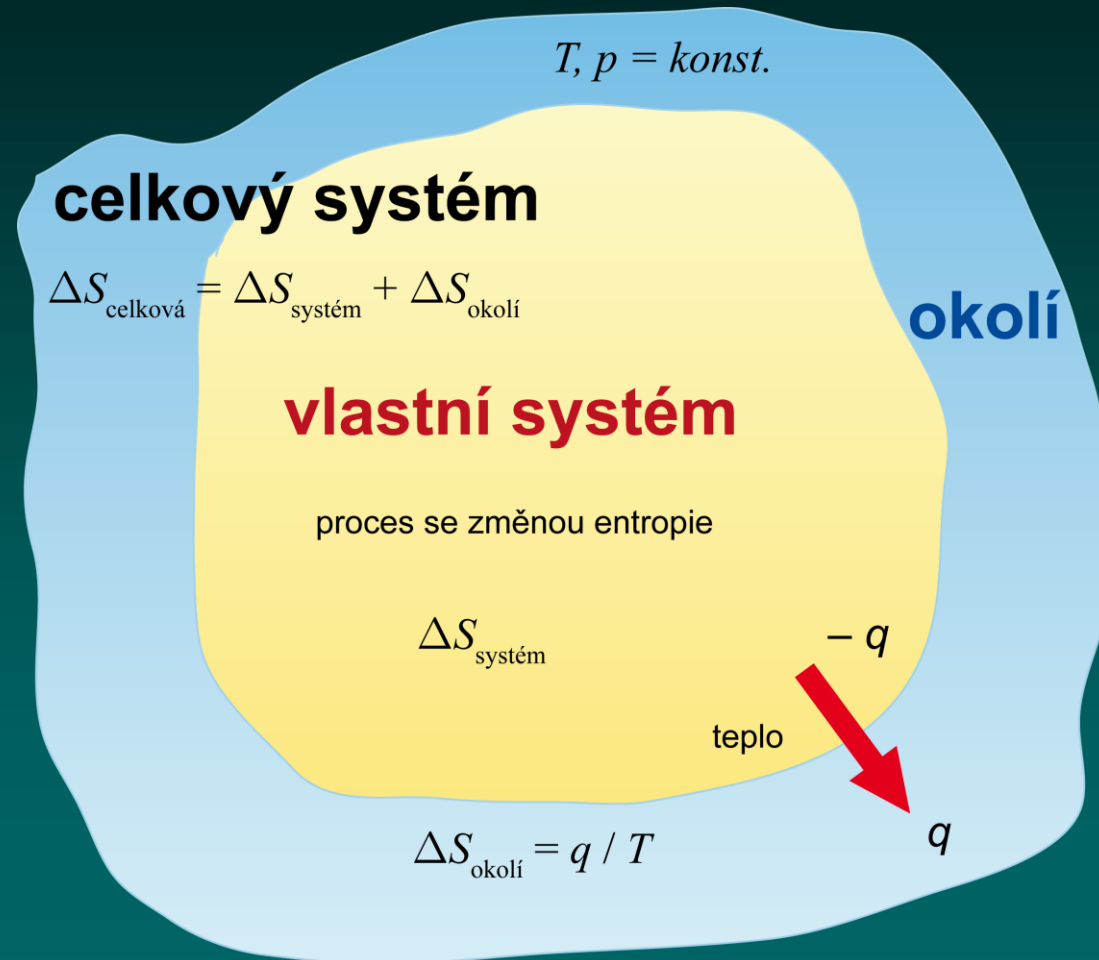
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}} > 0$$

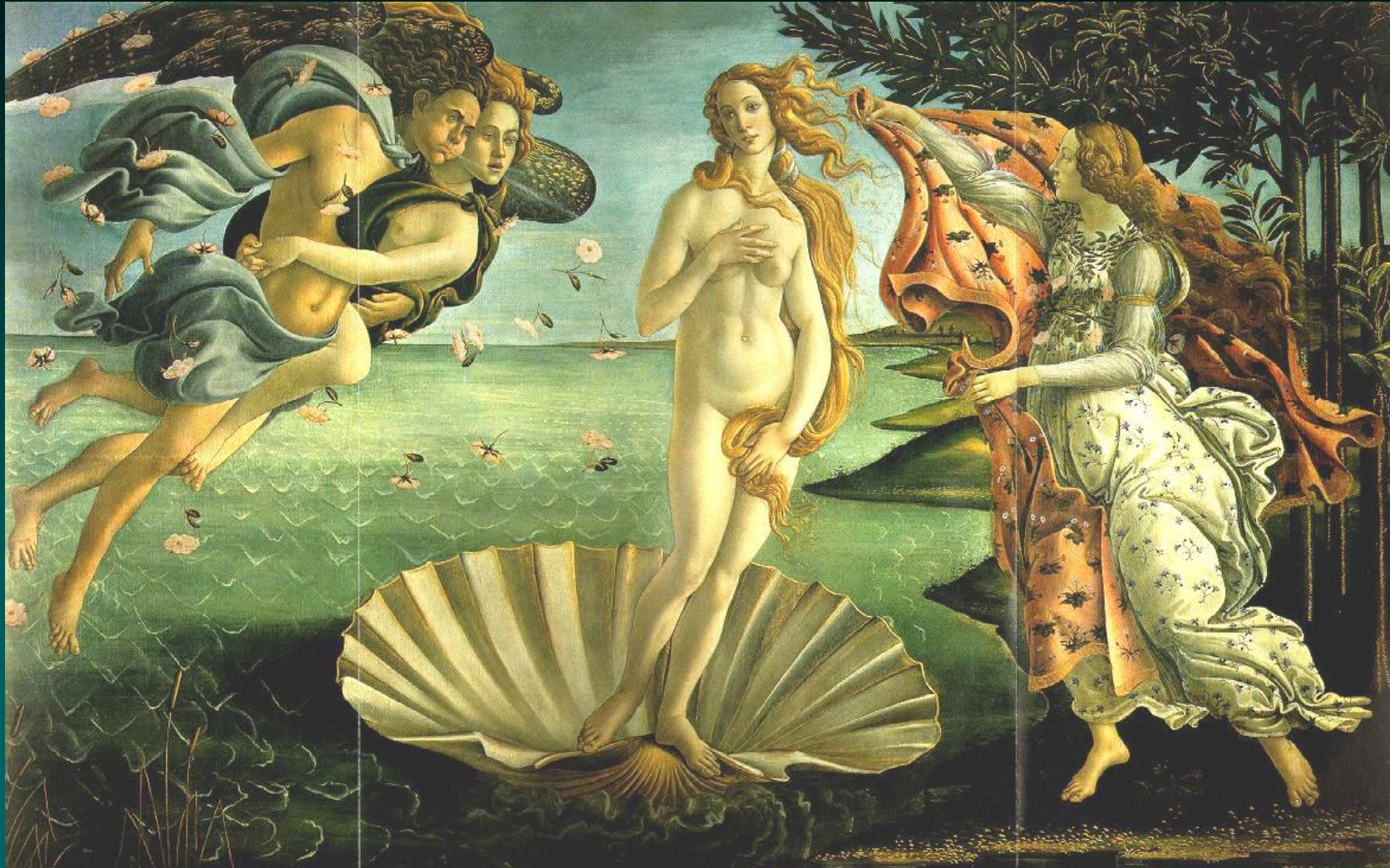
e23

Rovnováha

$$dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}} = 0$$



Vznik uspořádaných stavů



014

Dokonale uspořádaný a nádherný hmotný objekt (uprostřed) může v přírodě vznikat z nepořádku a chaosu (vlevo a vpravo). To rozpoznal už Sandro Botticelli ve svém obraze Zrození Venuše.

Sandro Botticelli (Alessandro di Mariano Filipepi, 1444/5-1510), Zrození Venuše (kolem roku 1485), tempera na plátně, rozměry 172,5x278,5 cm, uloženo v Galleria degli Uffizi, Florencie, Itálie.

Gibbsova funkce

e24

$$dq_{p,\text{systém}} = dH_{\text{systém}}$$

$$dq_{p,\text{okolí}} = -dq_{p,\text{systém}} = -dH_{\text{systém}}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

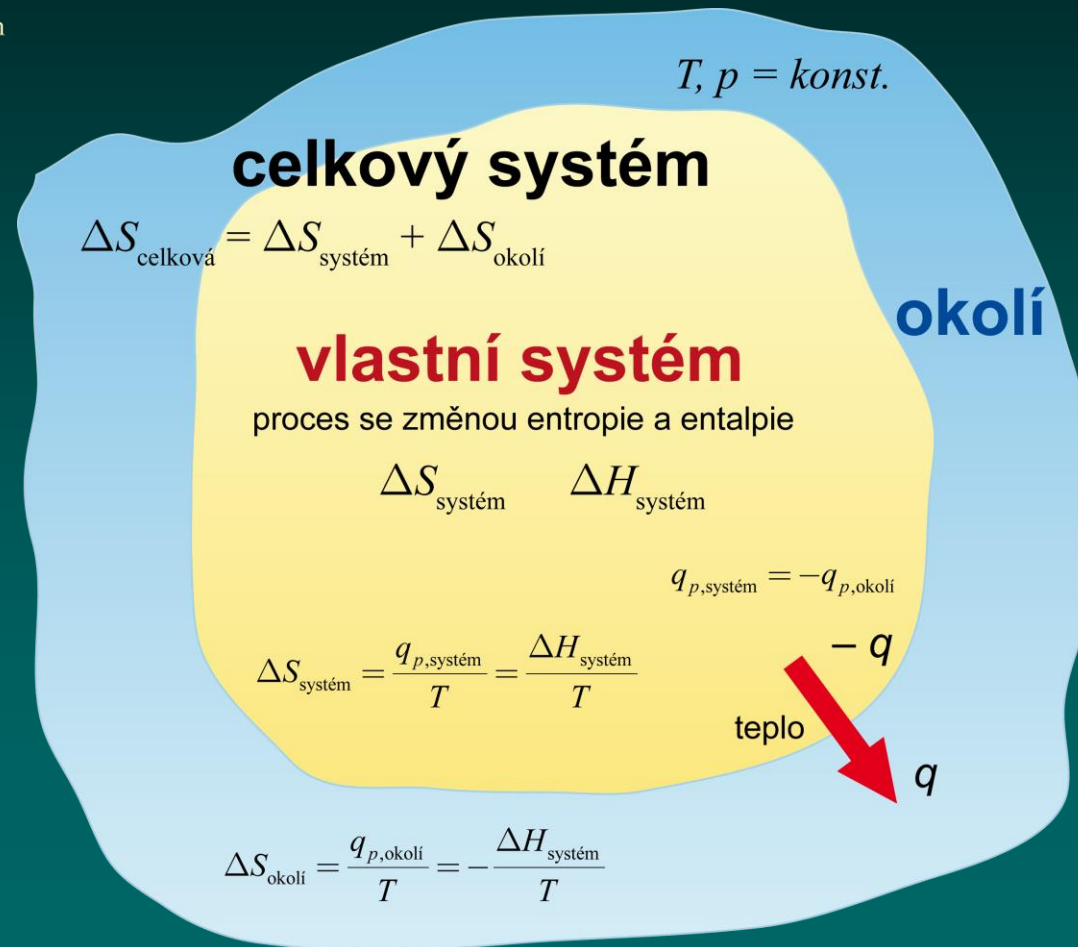
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

změna entropie systému
a okolí vyjádřena pomocí
termodynamických veličin,
vztahujících se k systému

e25

o15



Gibbsova funkce

e26

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

$$TdS_{\text{celková}} = TdS_{\text{systém}} - dH_{\text{systém}}$$

$$-TdS_{\text{celková}} = dH_{\text{systém}} - TdS_{\text{systém}}$$

$$dG_{\text{systém}} = -TdS_{\text{celková}}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dS_{\text{celková}} = -\frac{dG_{\text{systém}}}{T}$$

Gibbsova funkce

e28

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (p = \text{konst.})$$

$$dG = dH - TdS \quad (T = \text{konst.})$$

Přirozený proces

e27

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dG < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$dG = 0$$

e27a

J. W. Gibbs

„One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity.“

„Jedním z hlavních předmětů teoretického výzkumu v každém oboru vědění je nalezení pohledu, ze kterého se předmět jeví jako nejjednodušší.“

Gibbsova funkce

e29

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - pdV$$

$$dq = TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

e30

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \quad e31$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad e32$$

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě

e33

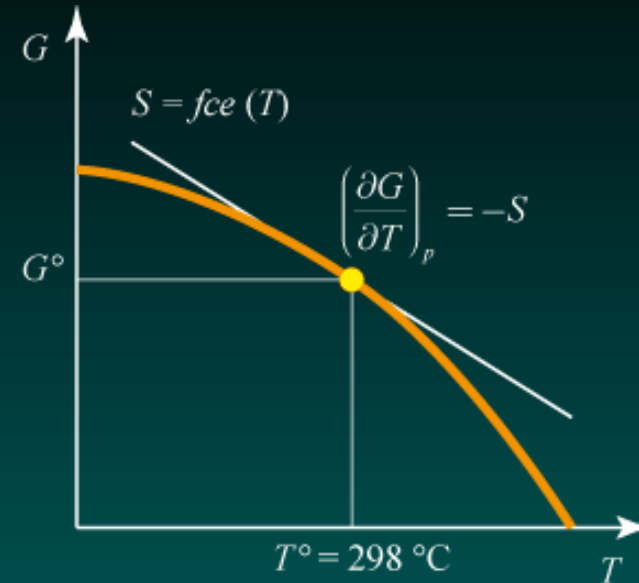
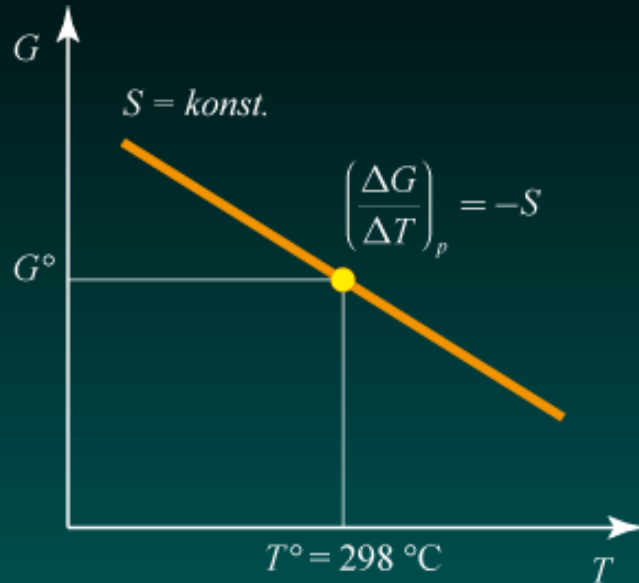
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dG = SdT$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

$$G_2 - G_1 = S(T_2 - T_1)$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



e34

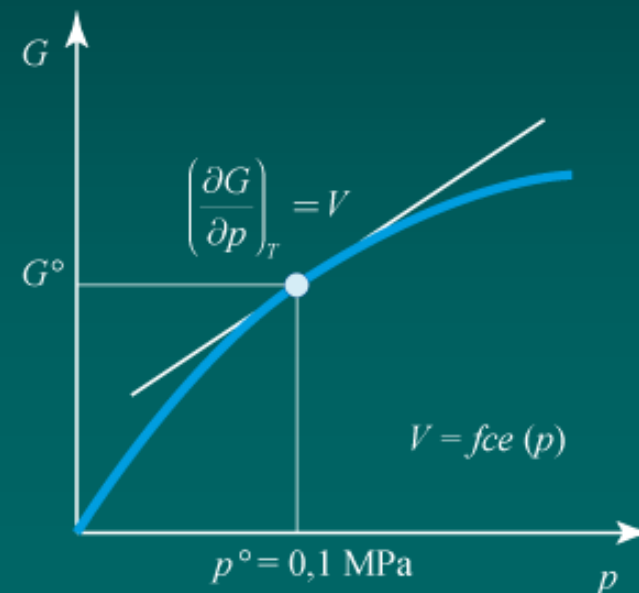
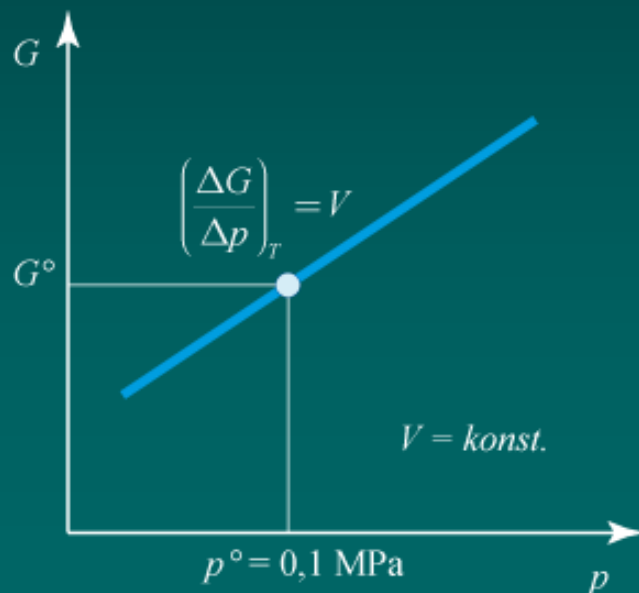
$$\Delta G_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta G_{T_1}^{\beta-\alpha} - \Delta S^{\beta-\alpha} (T_2 - T_1)$$

e35

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

$$G_2 - G_1 = -S(T_2 - T_1) \quad (S = konst.)$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$S = \frac{H - G}{T} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \text{e36}$$

e37

$$T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T} \quad \text{e41}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T} \quad \text{e38}$$

Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p \quad \text{e39}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{e42}$$

$$T \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_p = T \left(\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G}{T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} \quad \text{e40}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S_{\text{celk}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{e43}$$

Závislost Gibbsovy funkce na tlaku

e44

Pevné látky a kapaliny

$V \sim$ konstantní

$$dG = V dp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1) \quad (V = \textit{konst.})$$

$$G_2 = G_1 + V(p_2 - p_1)$$

e45

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT$$

Stavová rovnice ideálního plynu

$$V = \frac{nRT}{p}$$

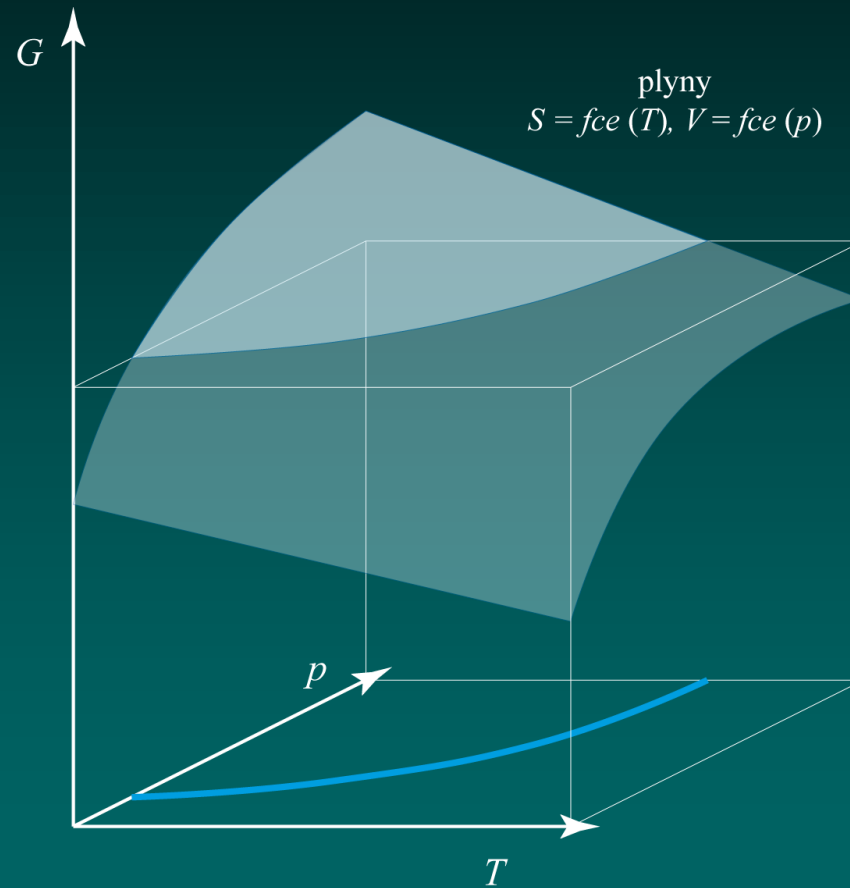
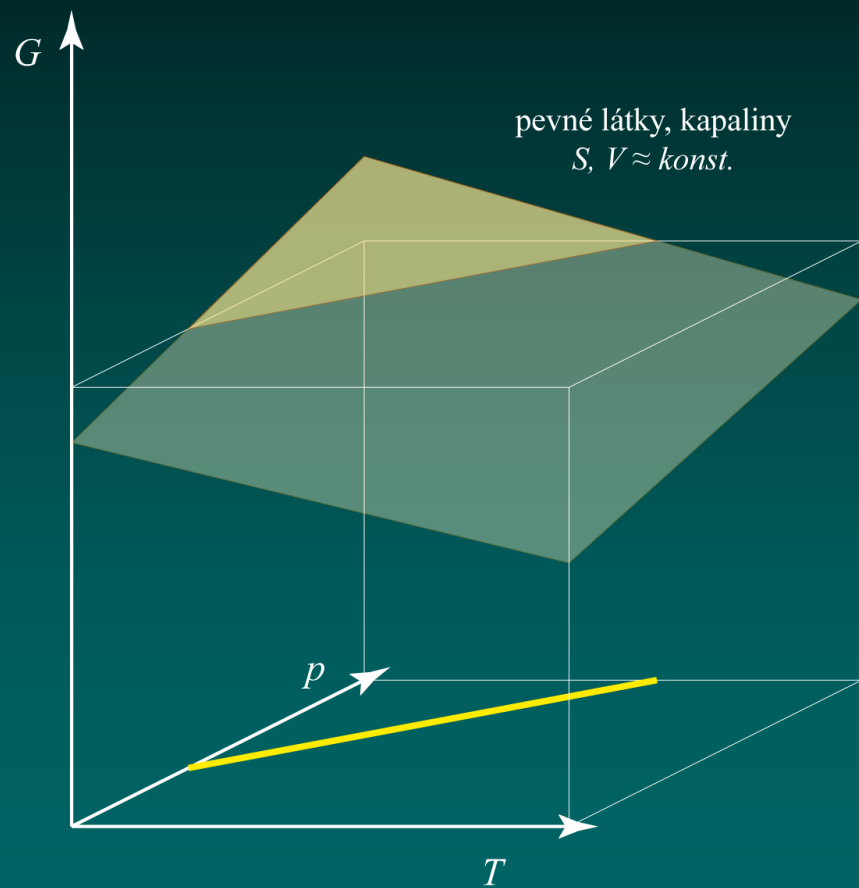
$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{p_1}^{p_2} d \ln p$$

$$G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Závislost Gibbsovy funkce na tlaku a teplotě



Závislost Gibbsovy funkce na složení

obecná závislost G na podmínkách

e46

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

chemický potenciál

e47

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

chemický potenciál pro látku A

e48

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial n_A \bar{G}_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \bar{G}_A$$

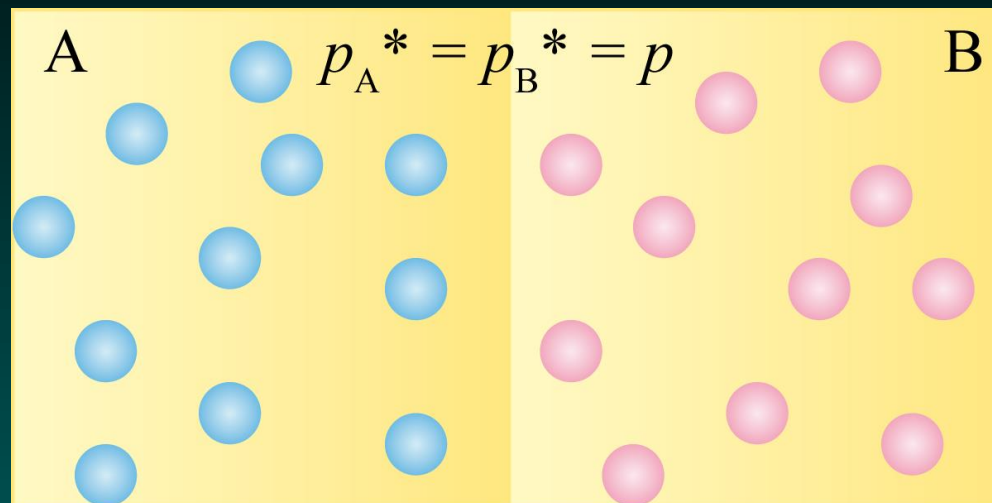
závislost G na p , T a složení

e49

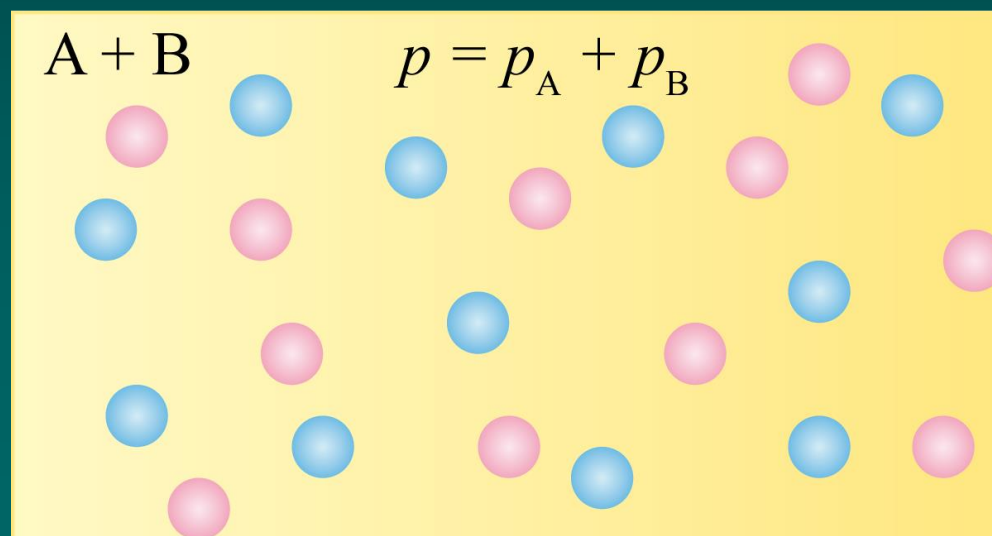
$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

Závislost Gibbsovy funkce na složení

Plyny oddělené



Plyny smíšené



Závislost Gibbsovy funkce na složení

e50

e51

závislost G na p

$$G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

G při jiném p než standardním

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e52

pro n molů plynu A

$$G_A = n_A \bar{G}_A = n_A \left(\bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) = n_A \bar{G}_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e53

pro n molů plynu A před smíšením

$$G_A = n_A \bar{G}_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

pro n molů plynu B před smíšením

$$G_B = n_B \bar{G}_B^\circ + n_B RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e54

e55

pro n molů plynu A po smíšení

$$G_{A, \text{sm}} = n_A \bar{G}_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ}$$

pro n molů plynu B po smíšení

$$G_{B, \text{sm}} = n_B \bar{G}_B^\circ + n_B RT \ln \frac{p_B}{p^\circ}$$

e56

Chemický potenciál

rozdíl Gibbsovy funkce plynu A ve směsi a čistého plynu A při stejných T a p

e57

$$\Delta G_{A, \text{mís}} = G_{A, \text{sm}} - G_A = n_A \bar{G}_A^\circ + n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} - n_A \bar{G}_A^\circ - n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

e58

$$\Delta G_{A, \text{mís}} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} - n_A RT \ln \frac{p}{p^\circ} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \frac{p^\circ}{p} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p}$$

e59

změnila se pouze koncentrace plynu A a B (T , p , n_A a n_B zůstaly stejné)

e60

$$\Delta \bar{G}_{A, \text{mís}} = RT \ln \frac{p_A}{p} \quad \bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + \Delta \bar{G}_{A, \text{mís}} = \bar{G}_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p}$$

John Dalton

$$p_A = X_A p \quad \rightarrow \quad X_A = \frac{p_A}{p} \quad X_A = \frac{n_A}{n}$$

e61

e62

e63

závislost G na složení pro plynné roztoky

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln X_A$$

e64

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial n_A \bar{G}_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \bar{G}_A$$

Závislost Gibbsovy funkce na podmínkách

závislost na teplotě, tlaku a složení

e46

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

e49

$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

závislost chemického potenciálu na koncentraci

e63

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln X_A$$

e65

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

e66

$$G_{A,T_2,p_2,X_{A,2}} = n_A \left(\bar{G}_{A,T_1,p_1,X_{A,1}} + d\bar{G}_A \right)$$