

TERMODYNAMIKA I

{ Přednáška 5

= Nauka o přeměnách? Energie!

5.1 Osm zakládajících škol termodynamiky

<u>École Polytechnique</u>	<u>Glasgow school</u>	<u>Berlin school</u>	<u>Edinburgh school</u>
			
<u>Sadi Carnot</u> (1796-1832)	<u>William Thomson</u> (1824-1907)	<u>Rudolf Clausius</u> (1822-1888)	<u>James Maxwell</u> (1831-1879)
<u>Vienna school</u>	<u>Gibbsian school</u>	<u>Dresden school</u>	<u>Dutch school</u>
			
<u>Ludwig Boltzmann</u> (1844-1906)	<u>Willard Gibbs</u> (1839-1903)	<u>Gustav Zeuner</u> (1828-1907)	<u>Johannes der Waals</u> (1837-1923)



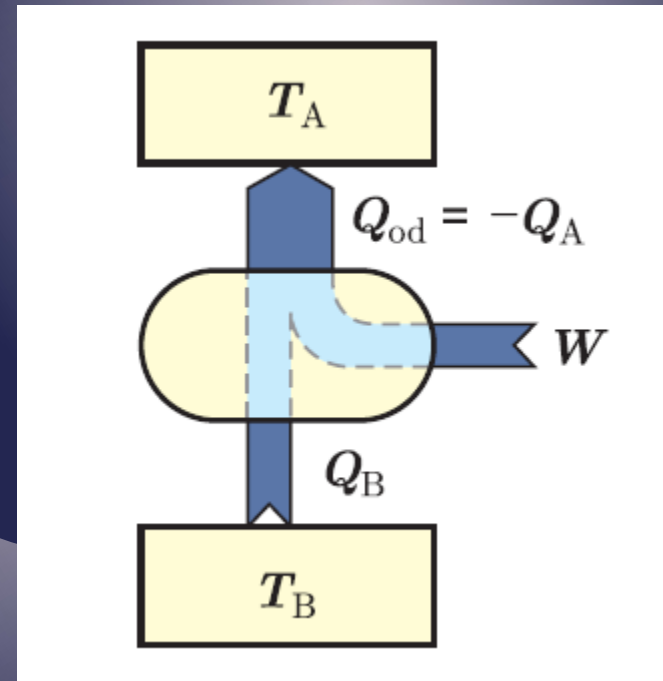
5.1 Osm zakládajících škol termodynamiky

École Polytechnique



Sadi Carnot
(1796-1832)

- Francouzský vojenský inženýr
- Účinnost tepelných strojů



Osmdesát let základních škol termodynamiky

- Německý F a M
- Navrhl pojem „Entropie“

Berlin school



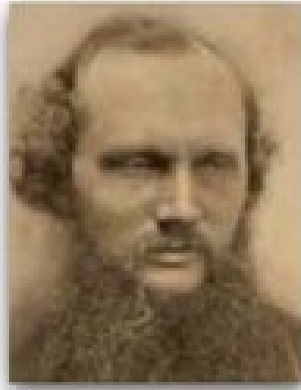
Rudolf Clausius
(1822-1888)

= pro vratný děj

> pro nevratný děj

Osmdesátá škola termodynamiky

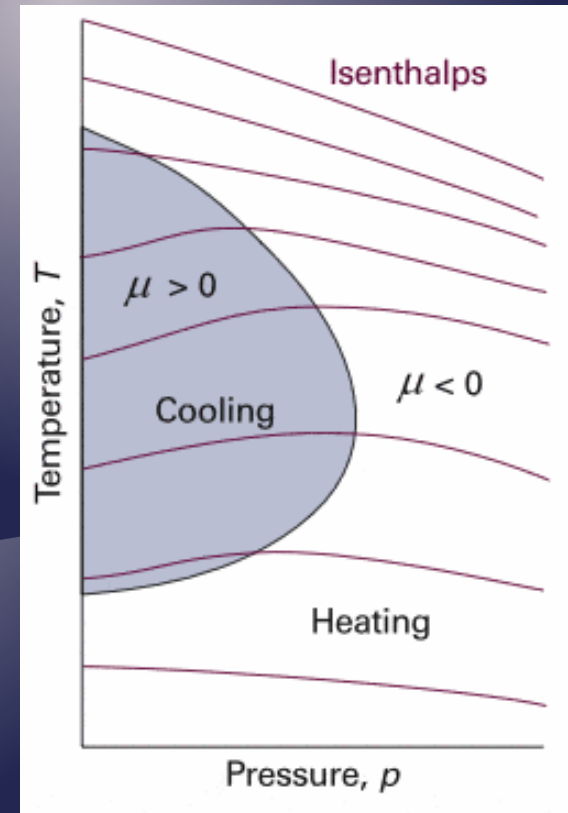
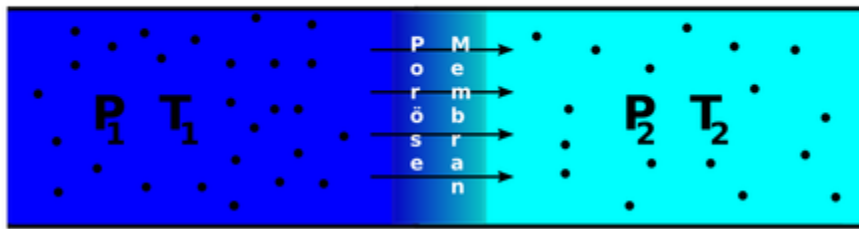
Glasgow school



William Thomson
(1824-1907)

- = lord Kelvin
- Skotský F
- Změna T při izoenthalpické expanzi plynu

Joule-Thomson-Effekt



Osm zakládajících škol termodynamiky

Josiah Willard Gibbs

- Americký F, Ch a M
- Práce o aplikacích TD se staly základem pro přeměnu tehdejší FCH v rigorózní deduktivní vědu
- S L. Boltzmannem a J. Maxwellem zformulovali statistickou TD.

Vienna school



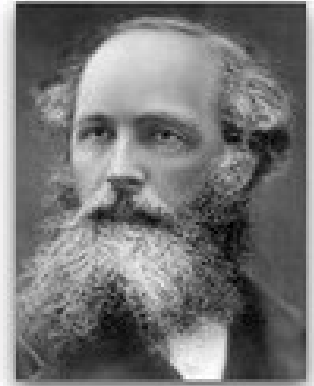
Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Gibbsian school

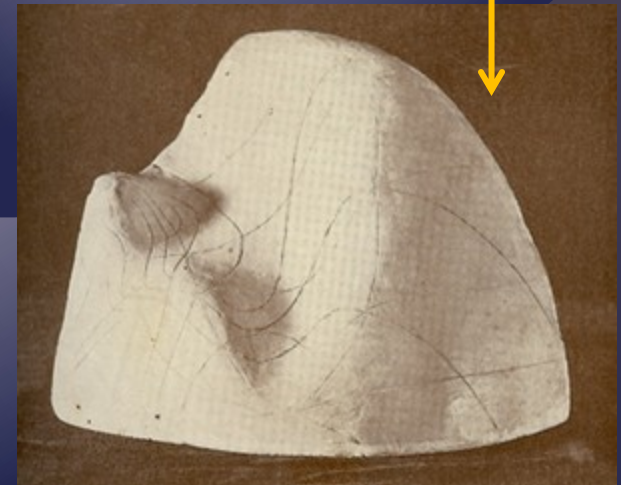


Willard Gibbs
(1839-1903)

Edinburgh school

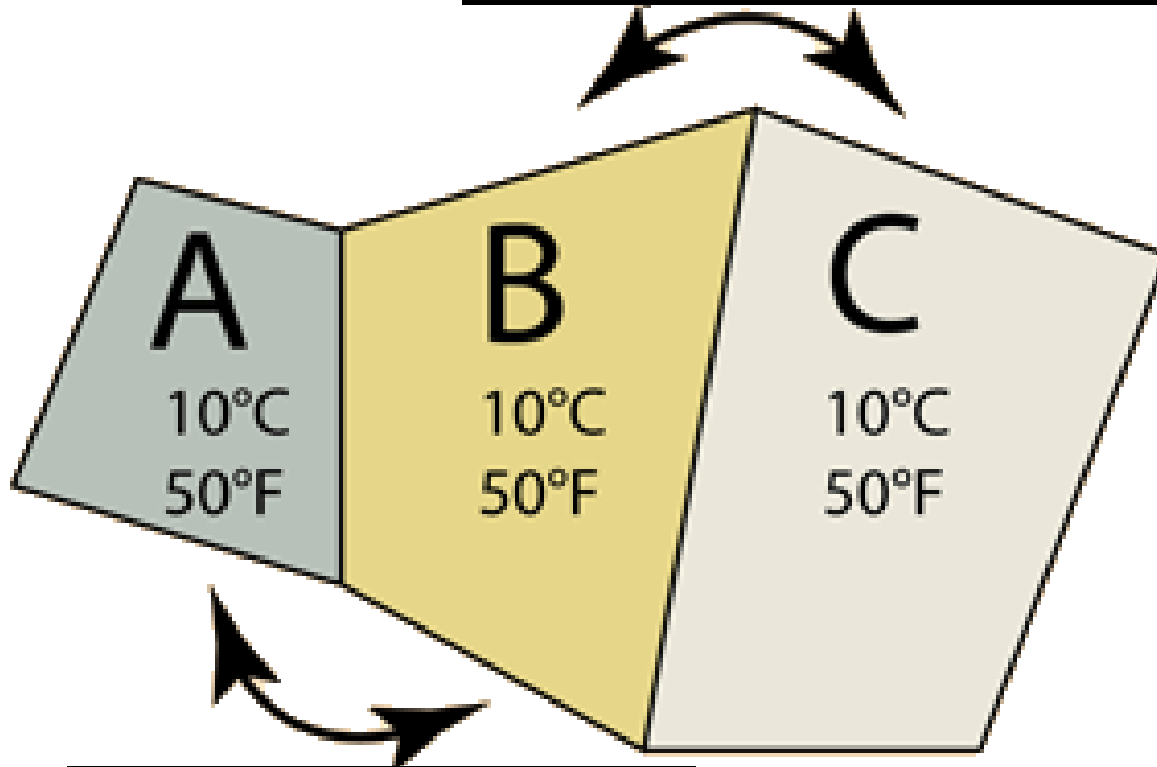


James Maxwell
(1831-1879)



Nultá věta termodynamiky

Tepelná rovnováha $B \leftrightarrow C$



Tepelná rovnováha $A \leftrightarrow B$

Platí: A a C jsou v tepelné rovnováze tj. Kdyby se dostaly do kontaktu, nedocházelo by k přenosu tepla.

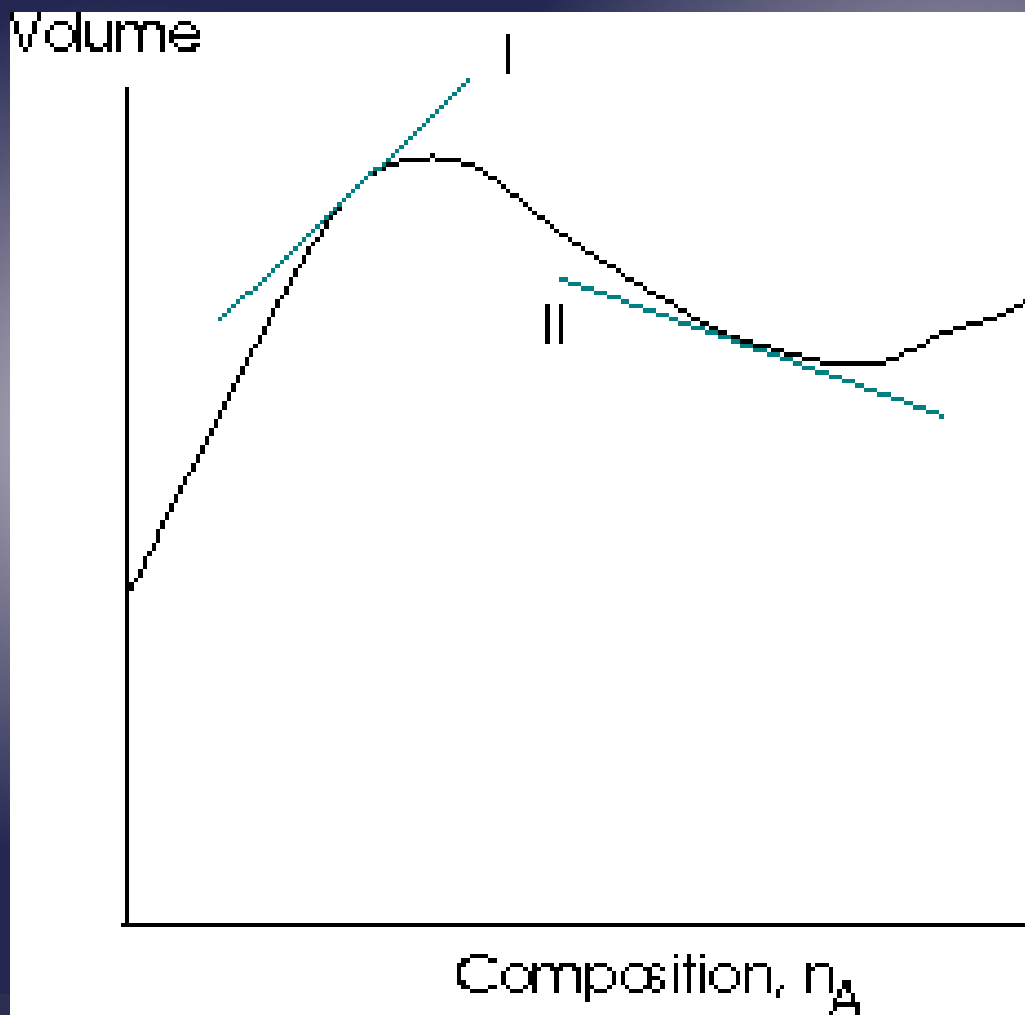
Je nultá věta termodynamiky triviální?

Led ↔ vlhký vzduch
v rovnováze
- žádná (de)sublimace ?

Led ↔ voda v
rovnováze
- žádné tání ani
zamrzání

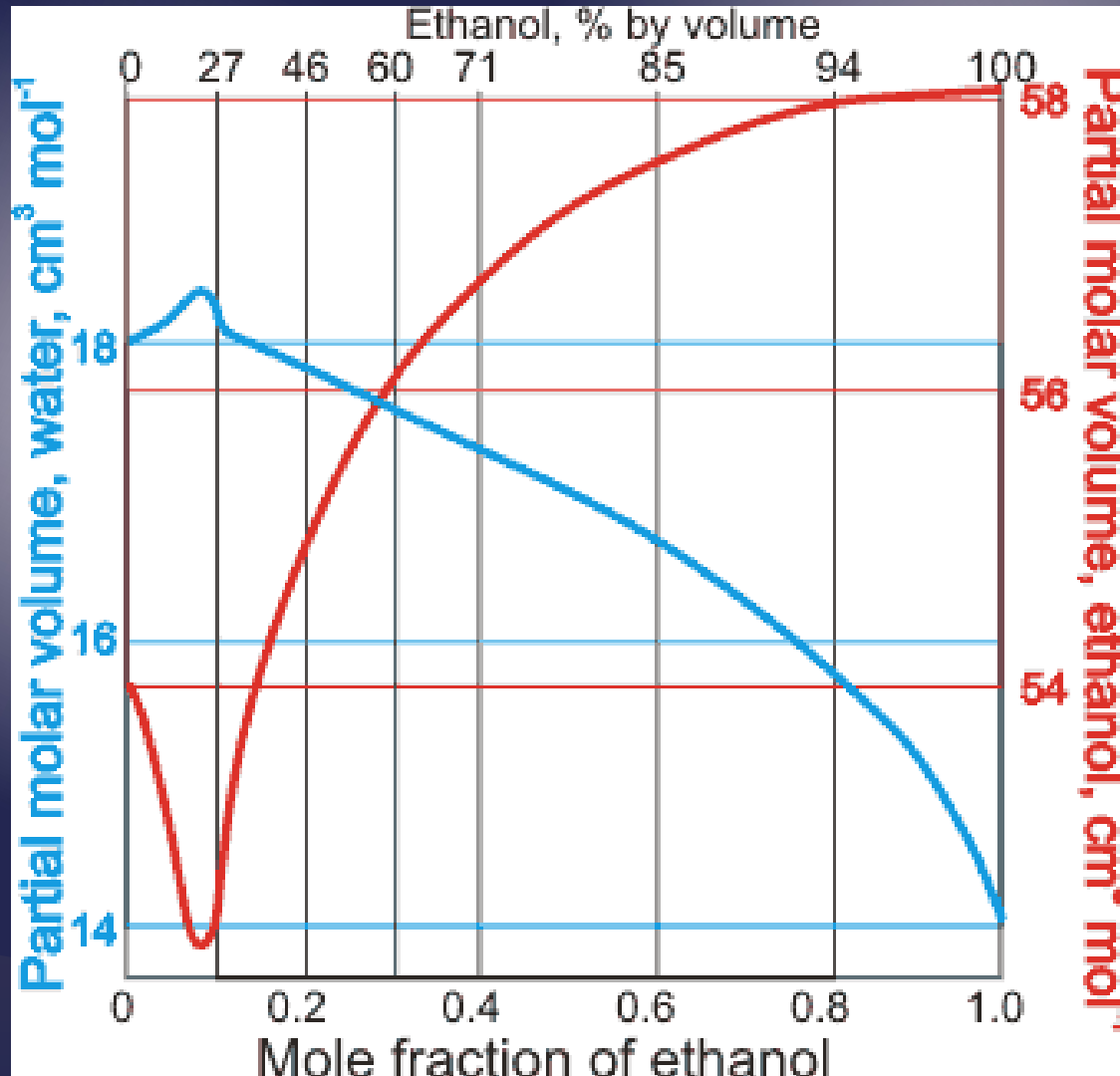
Díra v ledu ... nedojde k odpařování ani kondenzaci vody!

Parciální molární objem látky = směrnice tečny
k objemu jako funkci složení



DÍLČÍ, ČÁSTEČNÝ

Parciální molární objem



25 °C

Molární objem vždy > 0

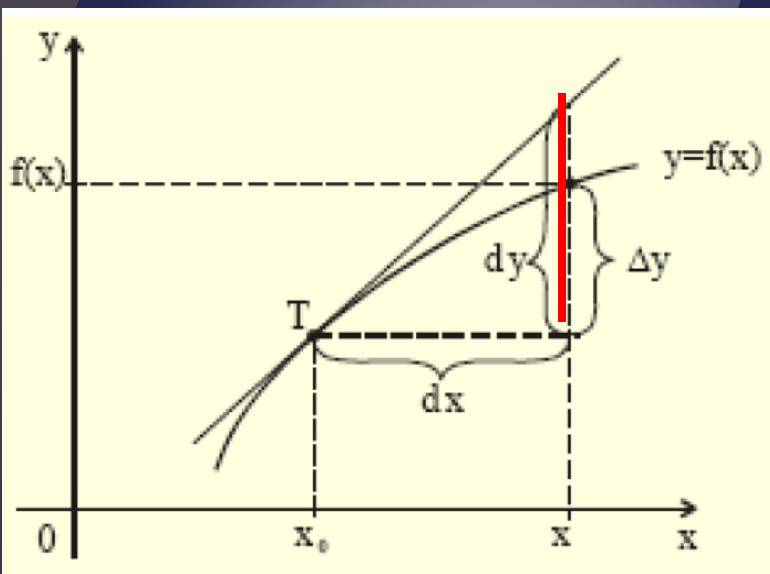
Parciální molární objem látky
ve směsi může být < 0 ,
(např. roztok MgSO_4 ve vodě)

Co to fyzikálně znamená a
jak je to možné?

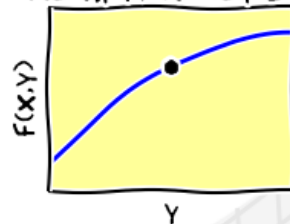
Diferenciál funkce: měřítko rychlosti změny funkce v daném bodě

Funkce 1 proměnné

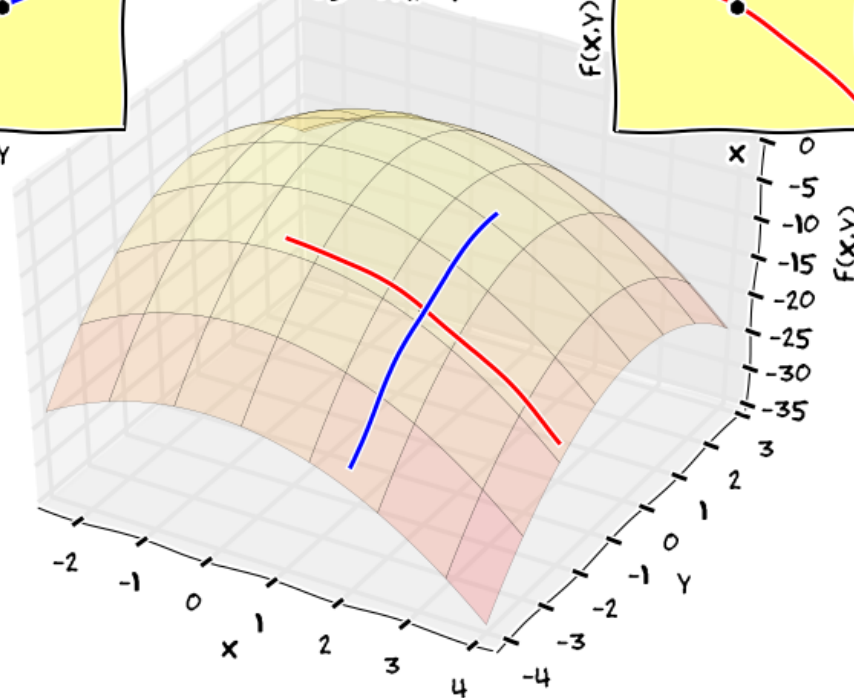
Funkce 2 proměnných



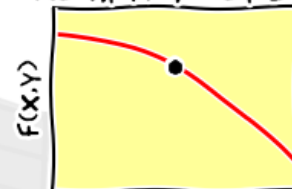
ROVINA $x=\text{KONST.}$



3D GRAF:



ROVINA $y=\text{KONST.}$



Přírůstek funkce na tečně,
tzv. diferenciál

Přírůstek funkce na tečné rovině,
tzv. totální (úplný) diferenciál:

Gibbs-Duhemova rovnice

=

↓
Změna G díky změně **složení**

↓
Změna G díky změně **teploty**

↓
Změna G díky změně **tlaku**

Chemické potenciály složek ve směsi se nemohou měnit nezávisle.

Příklad užití Gibbs-Duhemovy rovnice

Experimentální hodnota parciálního molárního objemu $K_2SO_4(aq)$ při 298 K je dána výrazem

$$\text{—————} = 32.280 + 18.216 b^{1/2}$$

kde b je numerická hodnota molality K_2SO_4 .

Použijte Gibbs-Duhemovu rovnici k odvození rovnice pro parciální molární objem vody V_A v roztoku.

Molární objem čisté H_2O při 298 K je $18.079 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

