

Termodynamika I

Jeden z ústředních cílů teoretického výzkumu v kterékoliv oblasti vědění je nalezení pohledu, z něhož se předmět jeví v největší jednoduchosti.

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.

Josiah Willard Gibbs
(1839 – 1903)

5.

**Termodynamické závislosti,
teplotní závislost vnitřní energie,
adiabatická expanze.**

**Popis směsí,
míšení,**

**parciální molární veličiny,
Gibbs-Duhemova rovnice.**

TERMODYNAMIKA

$$T, U, S$$

0. věta: teplota & rovnováha

1. věta: $dU = dq + dw$ $H = U + pV$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$; $dw = -pdV$; termochemie: $\Delta_r H = \sum_J \nu_J \Delta_f H_J$; $\Delta_r C_p$

2. věta: $dS \geq \frac{dq}{T}$ " = "... rov " > "... irev; absolutní $S(T) = \int_0^{T_t} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_p^{(g)}}{T} dT$

$$G = H - TS, \quad (dG \leq 0)_{T,p}, \quad -\Delta G = w'_{\max}$$

3. věta: $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

složka ve směsi:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, n_{k \neq j}} = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j \quad dG = \sum_j \mu_j dn_j \quad \text{pro } dp = dT = 0$$

reakce:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \xrightarrow{\text{rovnováha: } \Delta_r G = 0} \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

1. + 2. věta:

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$dA = -SdT - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ODVOZOVÁNÍ TERMODYNAMICKÝCH VZTAHŮ

$$dU = dq + dw \quad \dots \quad \text{uzavřený systém o stálém složení} \quad \dots \quad dU(S, V) = TdS - pdV$$

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots \quad \text{nebo: } U(p, V); \quad U(T, p);$$

$$H = U + pV \quad \dots \quad dH(S, p) = TdS + Vdp$$

$$H = H(T, p) \Rightarrow dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

vhodnost volby proměnných je dána definicí tepelných kapacit (snadno měřitelné veličiny):

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

FUNKCE VÍCE PROMĚNNÝCH (spojité, se spojitou první i druhou derivací)

příklady: rovnice plochy v 3D, nadmořská výška, stavová rovnice pro konstantní množství plynu

$$z = z(x, y); \quad x = x(y, z); \quad y = (x, z); \quad \text{např. } p, V, T$$

$$\text{další funkce } f: \quad f(x, y); \quad f(x, z); \quad f(y, z); \quad \text{např. } U(p, V); \quad U(p, T); \quad U(V, T)$$

parciální derivace funkce dvou proměnných $z = z(x, y)$:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{z(x + \Delta x, y) - z(x, y)}{\Delta x} = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y; \quad \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{\Delta z}{\Delta y} = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x; \quad \text{konstantní } y \text{ vytne z plochy křivku}$$

úplný (totální) diferenciál funkce dvou proměnných $z = z(x, y)$:

$$dz = \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}_{dz_x} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}_{dz_y} dy \quad \dots \text{ na změně } z \text{ se podílí právě dvě proměnné; } dz_x \mid dz_y \text{ není úplný diferenciál}$$

$$\text{také: } dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz; \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz; \quad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy; \dots$$

z definice parciální derivace \Rightarrow

$$\boxed{\text{R1}} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1; \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1;$$

$y = konst.$ řeže v ploše křivku;

u (slušné) křivky je směrnice tečny v bodě $\left(\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\operatorname{cotg} \alpha} \right)$

převrácenou hodnotou směrnice tečny inverzní funkce ($\operatorname{cotg} \alpha$)

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy; \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz; \quad dz \leftarrow dx; \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz:$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy =$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}_{1} dz + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = dz + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \right]}_0 dy; \quad dy \neq 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \xrightarrow{\boxed{\text{R1}}} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

$$\boxed{\text{R2}} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

x
 $\downarrow \swarrow$
 $y \rightarrow z$

nebo

 $\uparrow \searrow$
 $y \leftarrow z$

výměna proměnných: $f(x, y) \rightarrow f(x, z)$ při $z = (x, y)$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy; \quad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz; \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy;$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \right] =$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\boxed{\text{R3}} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

$$\boxed{\text{R4}} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\boxed{\text{R5}} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad \text{Cauchyho podmínka pro úplný diferenciál}$$

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow dp = \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{\downarrow} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}_{\downarrow} dV =$$
$$dp = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV$$

druhé smíšené parciální derivace:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nR}{V} \right) = -\frac{nR}{V^2}$$
$$\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{V^2} \right) = -\frac{nR}{V^2}$$

TEPLOTNÍ ZÁVISLOST U

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = ?$$

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad | \times \left(\frac{1}{dT}\right)_p \quad \text{nebo } \boxed{\text{R3}} (f \rightarrow U, x \rightarrow T, y \rightarrow p, y \rightarrow V)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

izobarický koeficient objemové roztažnosti: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \alpha V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \text{obecná [(g), (l), (s)], přesná rovnice pro uzavřený systém o konstantním složení}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \text{termodynamická stavová rovnice}$$

TERMODYNAMICKÁ STAVOVÁ ROVNICE

$$1.+2. \text{ věta: } dU = TdS - pdV \quad | \times \left(\frac{1}{dV} \right)_T$$

$$\text{nebo } \boxed{\text{R3}} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z \quad U(V, T) \rightarrow U(V, S)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}_{-p} \dots \quad f = U, \quad x = V, \quad y = T, \quad z = S$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad \leftarrow \quad dA = -SdT - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$\text{id.(g): } pV = nRT \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V} - p = \frac{nRT}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$$

vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu (ani na tlaku; závisí jen na teplotě)

ADIABATICKÁ EXPANZE PLYNU

práce při expanzi? $w = -\int_P^k p_{\text{ex}} dV$; rev.: $p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} = p$;

id(g): $p = \frac{nRT}{V} = p(V, T)$

$dq = 0 \Rightarrow T = T(V)$... převést na výpočet stavové funkce po vhodné cestě

$dq = 0: dU = dw + dq \xrightarrow{dq=0} dU = dw \Rightarrow \Delta U = w = -\int_P^k p dV$

$dU = C_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0 \text{ pro id(g)}} dV \xrightarrow{\text{id(g)}} dU = C_V dT$

pro plyny závisí C_V na T málo $\xrightarrow{C_V \neq C_V(T)} w = C_V \Delta T$

(IRREVERZIBILNÍ ADIABATICKÁ EXPANZE)

$$w = C_V \Delta T$$

$$p_{\text{ex}} = 0:$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV \Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

adiabatická expanze plynu do vakua je izotermická

$$p_{\text{ex}} = \text{konst} \neq 0 \quad (dp = 0):$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV \xrightarrow{dp=0} w = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

$$\Delta T = \frac{w}{C_V} = -\frac{p_{\text{ex}} \Delta V}{C_V}$$

REVERZIBILNÍ ADIABATICKÁ EXPANZE id(g)

$$p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} = p \quad (p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} + dp; \quad dp > 0); \quad pV = nRT \quad (\text{platí kdykoliv})$$

$dq = 0 \Rightarrow$ jen jedna z proměnných p, V_m, T se může měnit nezávisle

$$dU = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV = C_V dT \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

pro $C_V \neq C_V(T)$ [přesně paltí pro ideální monoatomický plyn]:

$$C_V \int_p^k \frac{dT}{T} = -nR \int_p^k \frac{dV}{V} \Rightarrow C_V \ln \frac{T_k}{T_p} = -nR \ln \frac{V_k}{V_p} \quad \left[\int \frac{dx}{x} = \ln|x| \right]$$

$$c = \frac{C_V}{nR} = \frac{C_{V,m}}{R} \rightarrow \ln \left(\frac{T_k}{T_p} \right)^c = -\ln \frac{V_k}{V_p} \Rightarrow V_k T_k^c = V_p T_p^c \Rightarrow T_k = \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{1}{c}} T_p$$

REVERZIBILNÍ ADIABATICKÁ EXPANZE id(g) - výpočet práce

$$c = \frac{C_V}{nR} = \frac{C_{V,m}}{R} \rightarrow \ln \left(\frac{T_k}{T_p} \right)^c = -\ln \frac{V_k}{V_p} \Rightarrow V_k T_k^c = V_p T_p^c \Rightarrow T_k = \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{1}{c}} T_p$$

$$w = C_V \Delta T = C_V (T_k - T_p) = C_V \left\{ \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{1}{c}} T_p - T_p \right\} = C_V T_p \left\{ \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{1}{c}} - 1 \right\}$$

$$c = \frac{C_V}{nR} \rightarrow \frac{1}{c} = \frac{nR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

$$w = C_V \Delta T = C_V T_p \left\{ \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\gamma-1} - 1 \right\} \quad [\text{bez integrace } dw]$$

ADIABATICKÁ IZOTERMA id(g)

$$V_k T_k^c = V_p T_p^c \Rightarrow T_k = \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\frac{1}{c}} T_p = T_k = \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\gamma-1} T_p$$

$$c = \frac{C_V}{nR} \rightarrow \frac{1}{c} = \frac{nR}{C_V} = \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

stavová rovnice: $\frac{p_p V_p}{p_k V_k} = \frac{T_p}{T_k}$

$$\frac{p_p V_p}{p_k V_k} = \left(\frac{V_k}{V_p} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{p_p}{p_k} = \left(\frac{V_k}{V_p} \right)^{\gamma}$$

$$p_p V_p^{\gamma} = p_k V_k^{\gamma} \quad pV^{\gamma} = \text{konst}$$

$\gamma > 1$ pro všechny plyny (statistika $\gamma = 5/3$ pro monoatomický plyn)

reverzibilní expanze ($V_p \rightarrow V_k$... stejná změna objemu; různá změna tlaku $p_p \rightarrow p_k$)

adiabatická: $p \propto \frac{1}{V^\gamma}$... strmější

izotermická: $p \propto \frac{1}{V}$... rezervoár udržuje teplotu - tlak klesá pomaleji

$w_{\text{adiabatická}} < w_{\text{izotermická}}$ (koná se práce i na úkor rezervoáru)

... práce pomocí tlaku:

$$\frac{p_p}{p_k} = \left(\frac{V_k}{V_p} \right)^\gamma \Rightarrow \left(\frac{V_p}{V_k} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p_p}{p_k} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow w = C_V T_p \left\{ \left(\frac{p_p}{p_k} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right\}$$

SMĚSI

MÍŠENÍ (je samovolné: $\Delta_{\text{mix}} G < 0$)

n_A molů A(g) + n_B molů B(g); $p_A = p_B = p$; $dT = 0$; id(g)

před smísením: $G_p = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right\}$

po smísení: $p_A + p_B = p$; $G_k = n_A \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right\}$

$\Delta_{\text{mix}} G = G_k - G_p = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$; $n_j = x_j n$; $\frac{p_j}{p} = x_j$

$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ id(g)

ve směsi $x_j < 1 \Rightarrow \ln x_j < 0$ $\Delta_{\text{mix}} G < 0$

MÍŠENÍ - termodynamické funkce

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{id(g)}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_{p, n_j} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{id(g)}$$

$$dT = 0: \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \text{id(g)}$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p} \right)_{T, n_j} = 0 \quad \text{id(g)}$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H - p \Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad \text{id(g)}$$

pro reálné plyny: $\Delta_{\text{mix}} H \neq 0$; $\Delta_{\text{mix}} V \neq 0$; $\Delta_{\text{mix}} U \neq 0$; $\Delta_{\text{mix}} G < 0$

PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ FUNKCE – ADITIVITA

40 obj. % EtOH ... 34 hm. % ... 17 mol. %

	OBJEM / dm ³	HMOTNOST / kg	HUSTOTA / g cm ⁻³	<i>n</i> / kmol
H ₂ O	6000	6000	1.00	333
EtOH	4000	3120	0.78	67.8
celkem	9600	9120	0.95	

? DEFICIT = 400 dm³ ?

na 1 mol H₂O 0.203 mol EtOH

(A) KE SMĚSI PŘIDÁME:

(1) 1.00 mol H₂O (18.0 cm³ ... 18.0 g)

$$V = 9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3 + V_m(\text{H}_2\text{O}) \times 1.00$$

a změříme přírůstek objemu

$$V_m(\text{H}_2\text{O}) \times 1.00 \neq 18.0 \text{ cm}^3$$

(2) 0.203 mol EtOH (12.0 cm³ ... 9.34 g)

$$V = 9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3 + V_m(\text{H}_2\text{O}) \times 1 + V_m(\text{EtOH}) \times 0.203$$

a změříme přírůstek objemu

$$V_m(\text{EtOH}) \times 0.203 \neq 12.0 \text{ cm}^3$$

$V_m(\text{H}_2\text{O})$, $V_m(\text{EtOH})$ jsou měřitelné

$$V_m(\text{H}_2\text{O}) \times 1 + V_m(\text{EtOH}) \times 0.203 \dots 27.34 \text{ g}$$

ZE SMĚSI ODEBEREME 27.34 g

nebo:

(B) PŘÍMÝM SMÍCHÁNÍM:

+ 1.00 mol H₂O (18.0 cm³ ... 18.0 g)

+ 0.203 mol EtOH (12.0 cm³ ... 9.34 g)

$$V = V_m(\text{H}_2\text{O}) \times 1 + V_m(\text{EtOH}) \times 0.203$$

pro objem 27.34 g směsi platí stejná rovnice,
objem je stavová funkce – nezáleží na způsobu vytvoření směsi

PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ FUNKCE - ADITIVITA

$$V_{\text{směsi}} = n_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{EtOH}} V_m(\text{EtOH}) \neq V(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{EtOH})$$

požadavek (\Rightarrow definice):

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} V_{m,\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}} V_{m,\text{EtOH}} \rightarrow V = \sum_{\text{J}} n_{\text{J}} V_{m,\text{J}} \rightarrow (SV) = \sum_{\text{J}} n_{\text{J}} (SV)_{m,\text{J}}$$

$$\text{A} + \text{B}: dV = V_{\text{A}} dn_{\text{A}} + V_{\text{B}} dn_{\text{B}} \quad \text{pro} \quad V_{\text{A}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{A}}} \right)_{p,T,n_{\text{B}}}, \quad V_{\text{B}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{B}}} \right)_{p,T,n_{\text{A}}}$$

$$\text{složky J: } dV = \sum_{\text{J}} V_{m,\text{J}} dn_{\text{J}} \quad \text{pro} \quad V_{\text{J}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{J}}} \right)_{p,T,n_{\text{K} \neq \text{J}}} \quad \dots \text{parciální molární objem}$$

molární objem > 0 vždy; parciální molární objem může být < 0

Př: MgSO_4 (-1.4 cm^3) ... "rozbíjení" struktury vody, hydratace

PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ FUNKCE - ADITIVITA

jakákoliv stavová veličina:

$$(SV) = \sum_J n_J (SV)_{m,J} \quad \dots \quad (SV)_{m,J} = \left(\frac{\partial (SV)}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{K \neq J}}$$

chemický potenciál je parciální molární veličina

$$G = \sum_J n_J G_{m,J} = \sum_J n_J \mu_J \quad \dots \quad \mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n_{K \neq J}}$$

GIBBS - DUHAMova rovnice

$$G = \sum_J n_J \mu_J; \quad dG = \sum_J \mu_J dn_J \quad \dots \quad \mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p, T, n_{K \neq J}}$$

I. + II. věta: $dG = -SdT + Vdp + \sum_J \mu_J dn_J$... fyzika

$G = \sum_J n_J \mu_J \Rightarrow dG = \sum_J \mu_J dn_J + \sum_J n_J d\mu_J$... matematika

$$\Rightarrow -SdT + Vdp - \sum_J n_J d\mu_J = 0 \quad (\text{Gibbs - Duham})$$

$dT = dp = 0: \sum_J n_J d\mu_J = 0$... vazná podmínka

chemické potenciály ve směsi se nemohou měnit nezávisle