

Spojení 1. A 2. věty termodynamické



Samovolný a rovnovážný děj v soustavě (pouze přenos tepla)

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

> Samovolný děj v soustavě
= Rovnovážný děj

Za konstantního objemu:

$$dq_V = dU$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dU$$

$$dU - TdS \leq 0$$

Za konstantního tlaku:

$$dq_p = dH$$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dH$$

$$dH - TdS \leq 0$$

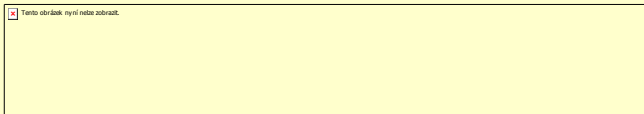
Zavedení nových termodynamických funkcí

Definice Helmholtzovy a Gibbsovy energie

V=konst

$$dU - TdS \leq 0$$

$$dU - TdS = dA$$



$$U - TS = A$$

p=konst

$$dH - TdS \leq 0$$

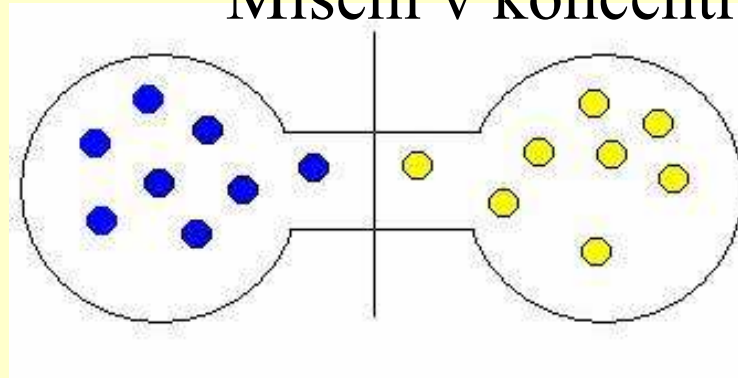
$$dH - TdS = dG$$

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$H - TS = G$$

Předpokládejme T=konst

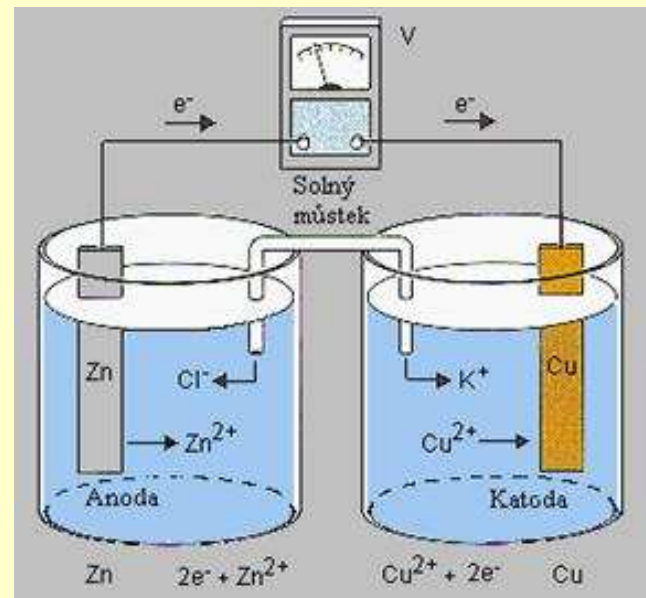
Míšení v koncentračních člancích



Samovolnost

$$A_2 - A_1 = \Delta A < 0$$

Viz koncentrační článek



Samovolnost

$$G_2 - G_1 = \Delta G < 0$$

Danielův článek

Standardní molární Gibbsova energie

Platí:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu S_m^\ominus$$

Pro prvky v standardním stavu
(SER) při 1 bar za jakékoliv teploty:

$$\Delta H_{SER.}^0 = 0$$

$$\Delta S_{El(SER.)}^0 = \textit{viz tabulky}$$

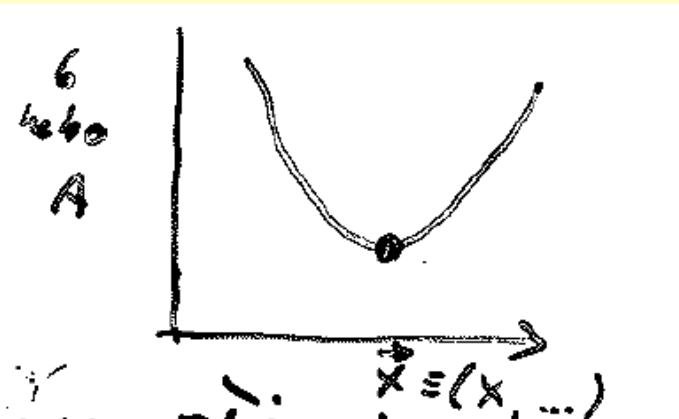
Pak:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Neboli:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

G a A energie



4. Gibbsova energie

(volná entalpie)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - Tds$$

vlastnosti: $\oint dG = 0$

- udává max. získatelnou práci za $(p, T) = \text{konst}$ (kapř. elektrickou) (rev. ději)
- kritérium stability soustavy za (p, T)

5. Helmholtzova energie

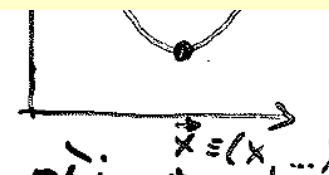
(volná vnitřní energie)

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - Tds$$

vlastnosti: $\oint dA = 0$

- max. množství práce při ději za $(V, T) = \text{konst.}$ a revetz. procesech
- kritérium rovnováhy za $(V, T) = \text{konst.}$



Pozn.: funkce $(U, H, S, G, A = X)$ mohou být vztaženy na 1 mol látky (x^m) stejně jako (c_p, c_v) . $X = n \cdot x^m$

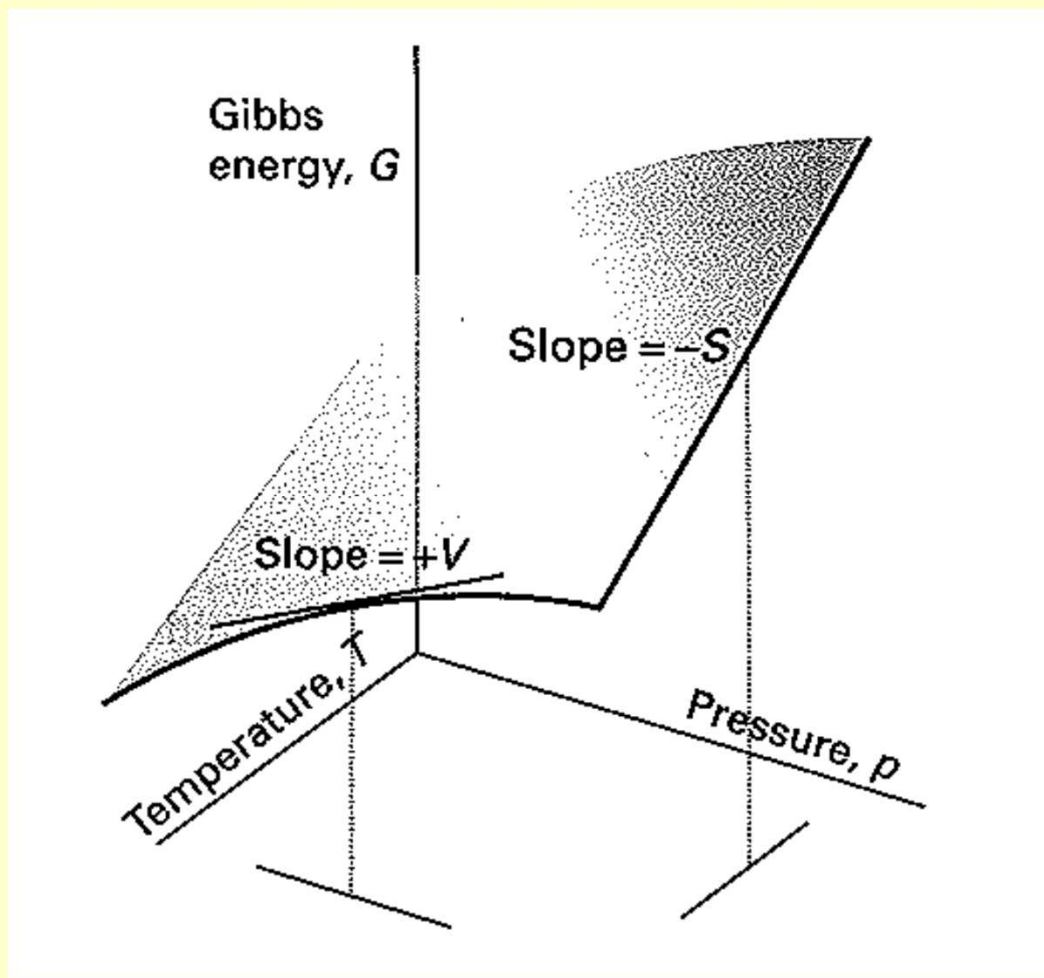
Vlastnosti Gibbsovy energie

Lze odvodit že pro soustavu s obj. prací::

$$dG = Vdp - SdT$$

Kde:

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



Závislost Gibbsovy energie na tlaku

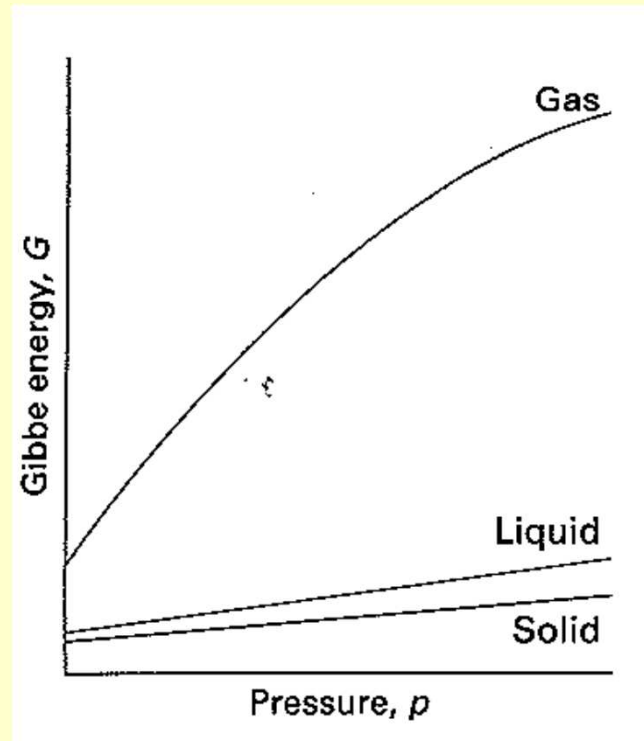
$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Resp:

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

Pro malé tlaky a malou
stlačitelnost:

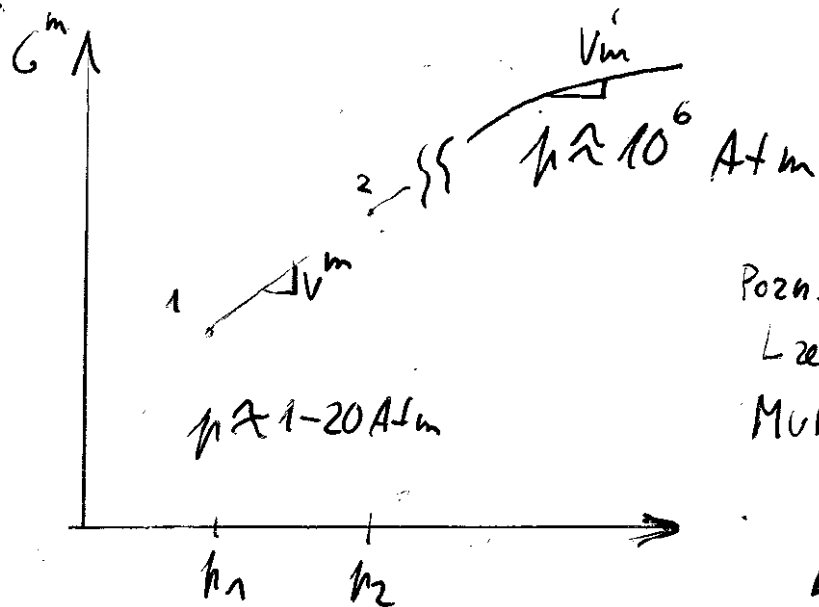
$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$



A, Kondenzovaný stav (s, l) neboť: $V \neq f(p, T)$
 pokud p není velký z (3) plyne

$$G_2 = G_1 + V \cdot (p_2 - p_1) \leftarrow G_{\text{press}}$$

pro 1 mol: $\mu_2 = G_2^m = G_1^m + V^m \cdot (p_2 - p_1)$



Pozn.: G_{press}
 lze vyjádřit např.:
 Murnaghanovou t-čí:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$G_{\text{press}} = \text{složité vztah} = f(V, \kappa, \alpha, \kappa, T, p)$

Praktický výpočet

Tuhé látky a kapaliny: Změny tlaku za konst. P nevyvolávají (za běžných podmínek) velké změny ΔG

(p): Murnaghanova rov.:

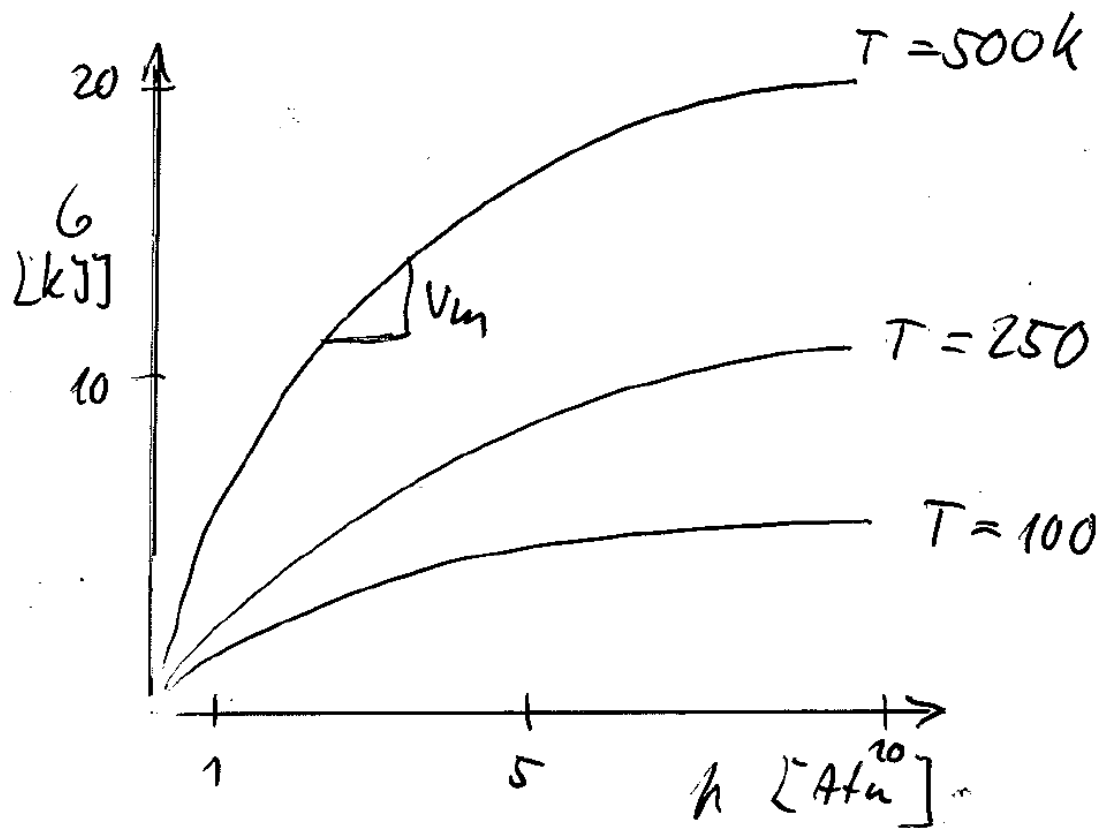
$$G_{\text{pres}} = A \cdot \exp \left\{ a_0 T + a_1 T^2/2 + a_2 T^3/3 + a_3 T^4 \right\}$$

$$\cdot \left(\left(1 + n P (K_0 + K_1 T + K_2 T^2) \right)^{(1-1/n)} - 1 \right) / (n-1) / (K_0 + K_1 T + K_2 T^2)$$

a_0, a_1, a_2, a_3 - tepel. roztažnost, K_0, K_1, K_2 - kompresibilita

B, PLYNNÝ stav (i.g.) $V = \frac{nRT}{p}$

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



Plyny: Změny tlaku za konst. P vyvolávají velké změny ΔG

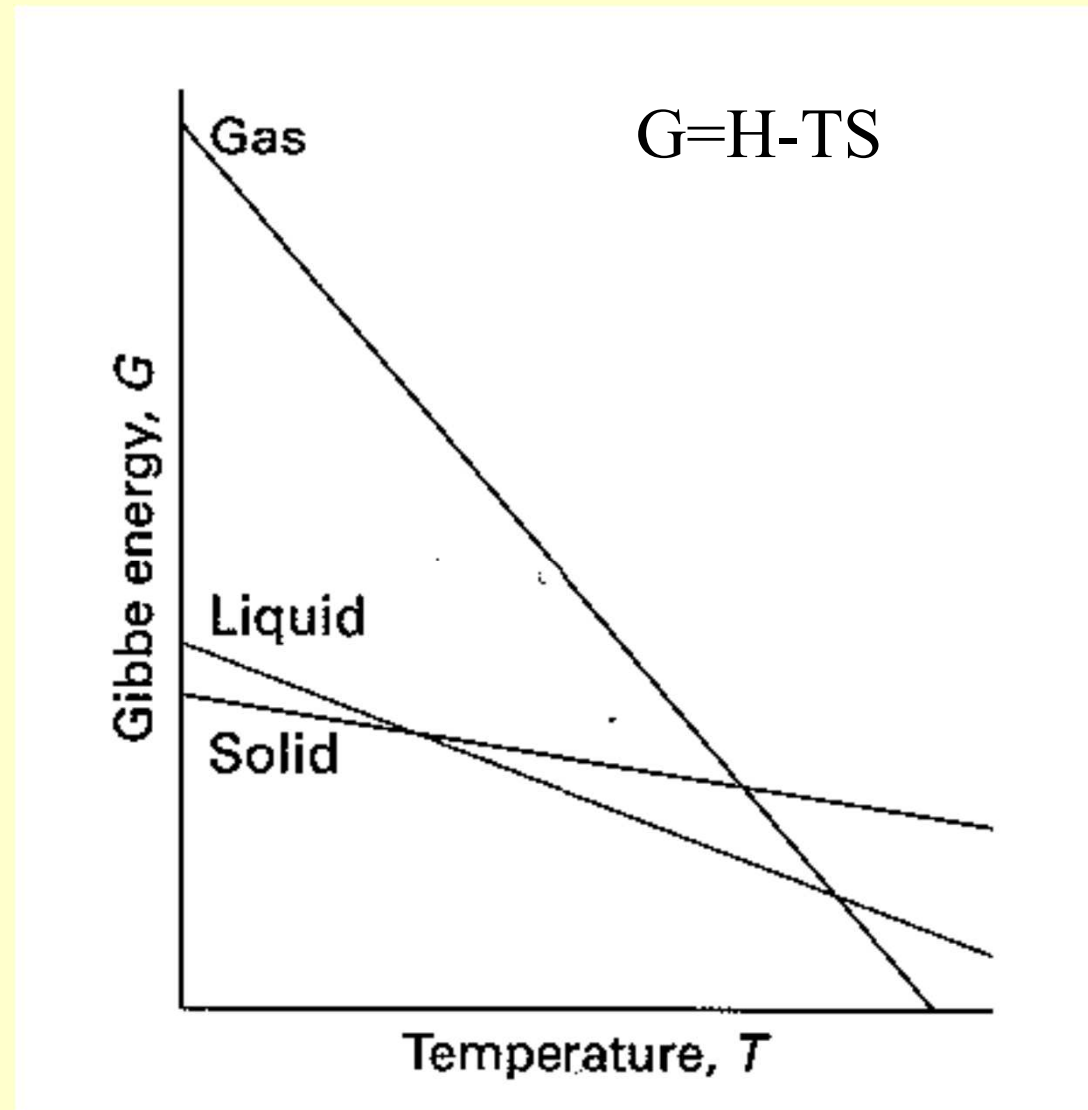
Závislost Gibbsovy energie na teplotě

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

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

Platí Gibbsova –
Helmholzova rovnice:

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

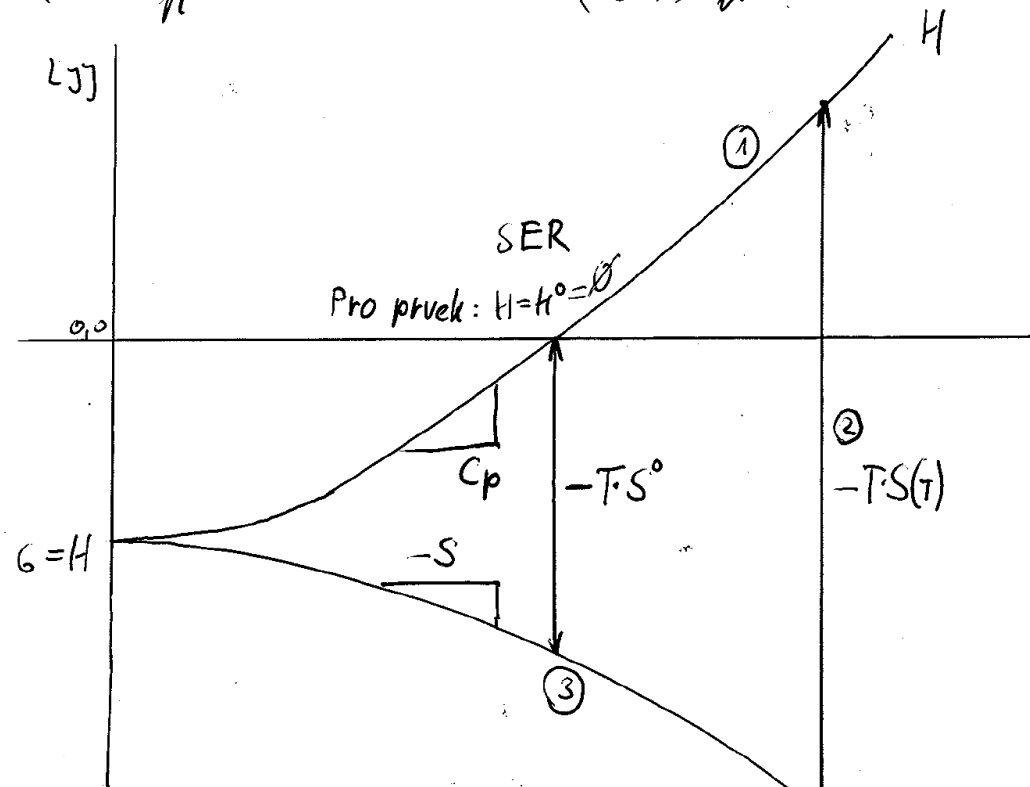


(Viz příklad s H₂O)

Maxwellovy vztahy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (7)$$



$$\textcircled{1} \quad dH = n \cdot C_p^m \cdot dT \Rightarrow H(T) = H^0 + n \int_{T^0}^T C_p^m(T) dT \quad G = H - TS$$

$$\textcircled{2} \quad dS = \frac{n C_p^m}{T} dT \Rightarrow S(T) = S^0 + n \int_{T^0}^T \frac{C_p^m(T)}{T} dT$$

$$\textcircled{3} \quad G(T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

$$\nabla \quad C_p^m = f(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{d}{T^2} + \frac{e}{T^3} + g \cdot T^6 + h \cdot T^{-10}$$

Standardní stavy TD funkcí

Standardní stav složky SER

nahno určit SER neboť je možné mu přiřadit $H^\circ = 0$

SER stav: čistá složka ve fázové struktuře nejstabilnější
při 25°C a $p = 1\text{atm}$ pak platí: $H^{\text{SER}}(298,15\text{K}) = 0$

$$\Rightarrow H(T) = H^{\text{SER}} + \int_{T^{\text{SER}}}^T c_p dT \quad (\text{Kirchhoffova rovnice})$$

Konvence umožňuje určit ostatní termodyna. funkce

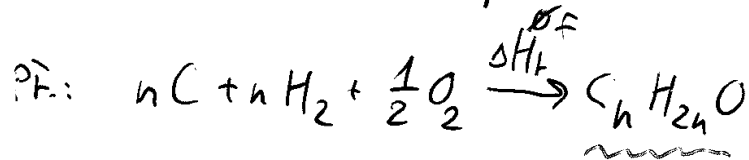
G a A

Standardní stavy sloučenin

Výpočet stand. termod. f-cí pro sloučeniny

H_{sl}° (SER):

platí:



$$\Delta H_r^{of} = H_{prod}^{\circ} - \sum_{vych.} \nu_{vych.} \cdot H_{vych.}^{\circ}$$

(ve stand stavu)

$$\Rightarrow \boxed{H_{slouč.}^{\circ} = H_{prod}^{\circ} = \Delta H_r^{of}}$$

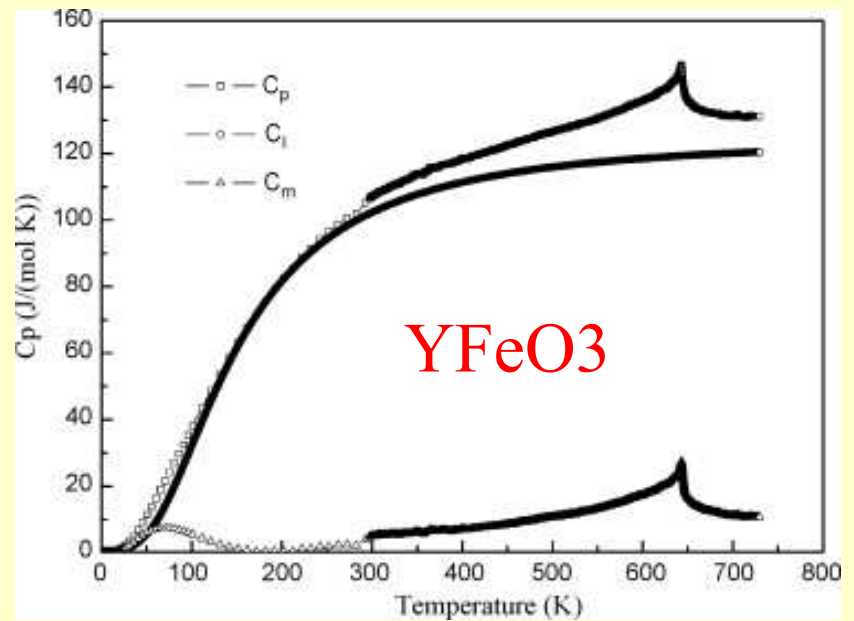
S_{sl}° (SER)

$$\Delta S_r^{of} = S_{prod}^{\circ} - \sum_{vych.} \nu_{vych.} \cdot S_{vych.}^{\circ}$$

viz tabulace
2 3. V. T.

$$\Rightarrow \boxed{S_{slouč.}^{\circ} = S_{prod}^{\circ} = \Delta S_r^{of} + \sum_{vych.} \nu_{vych.} \cdot S_{vych.}^{\circ}}$$

Magnetický příspěvek k G



Zjednodušeně: $G = A \cdot P \cdot (1 + a_0 T + a_1 T^2/2 + a_2 T^3/3 + a_3 T^{-1})$

magnet. příspěvek: Hillert, Jarl, Inden:

$$G_{\text{mag.}} = R \cdot T \cdot \ln(B_0 + 1) \cdot g(\tau) \quad \text{--- } \tau = T/T_c$$

B_0 - průměrný mag. moment na 1 atom

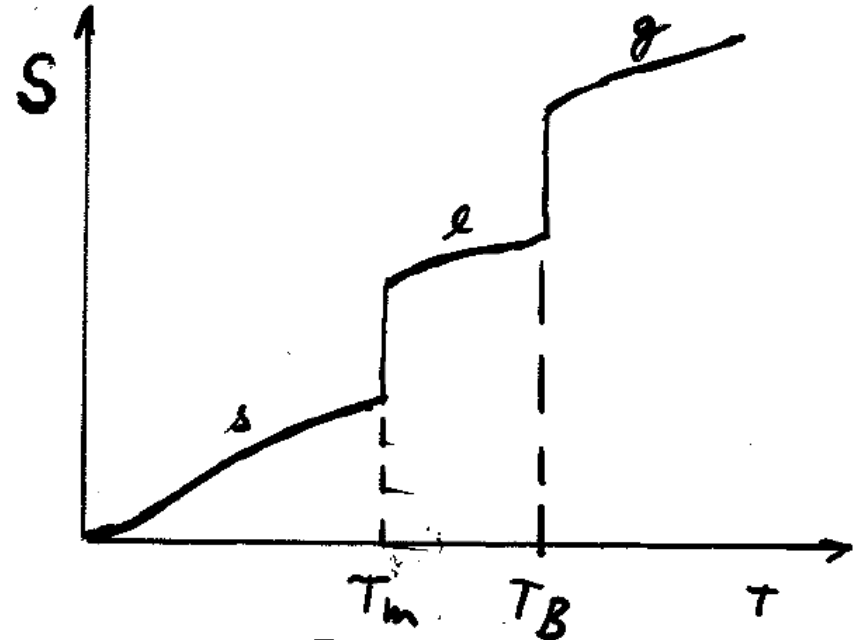
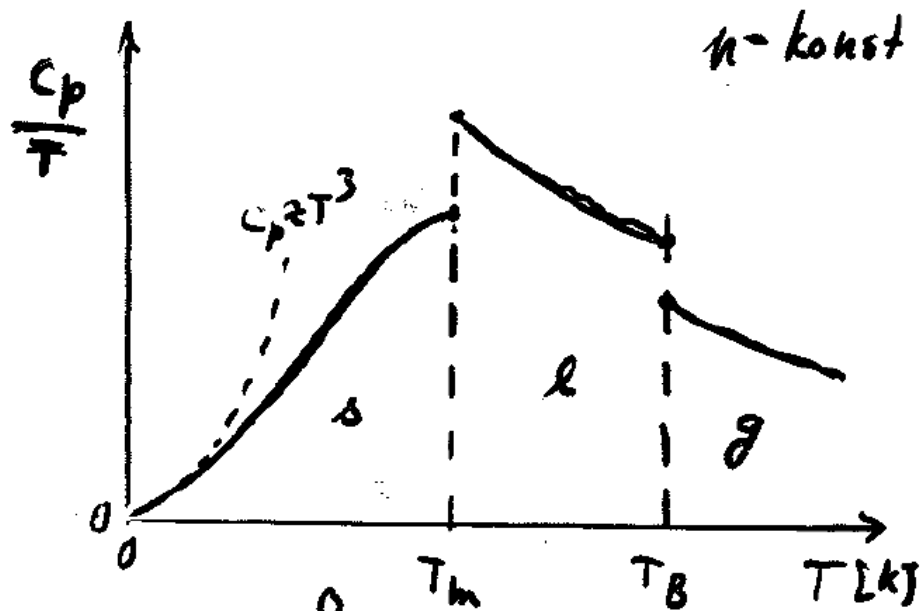
$$g(\tau) = -(\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500)/D \quad \tau > 1$$

$$g(\tau) = 1 - (79/\tau/(140 \cdot p) + 0.953722((1/p) - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600))/D \quad \tau \leq 1$$

$$p_{\text{bcc}} = 0,40, D_{\text{bcc}} = 1,55828482 \parallel p_{\text{ostatní}} = 0,28, D_{\text{ostatní}} = 2,34245652$$

Experimentální stanovení entropie

$n = \text{konst.}$



$$S(T) - S(0) = \int_0^{T_m} \frac{C_p^s}{T} dT + \frac{\Delta H^{s-l}}{T_m} + \dots + \frac{\Delta H^{l-g}}{T_B} + \int_{T_B}^T \frac{C_p^g}{T} dT = \sum \Delta S_i$$

Pozn: $S(T=298.15, 1 \text{ atm})$ se tabuluje

Experimentální stanovení entalpie

$$H(T) = H^{\text{SER}} + \sum \Delta H_i$$

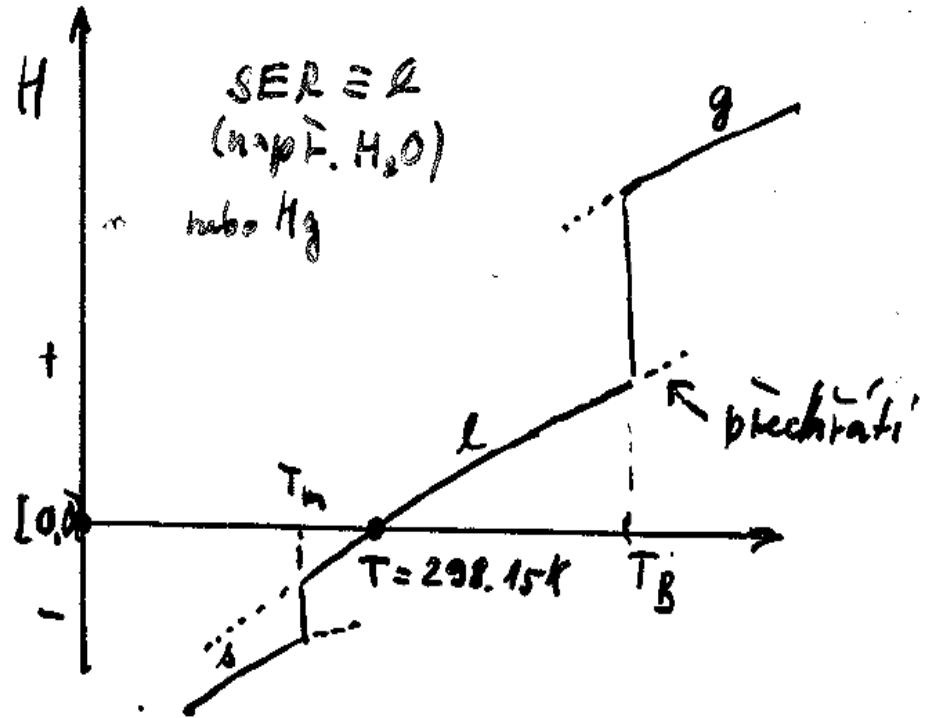
||
0

fázová přeměna: $\Delta H^{1 \rightarrow 2} = -Q_{\text{lat}}$

změna teploty: $\Delta H(T_1 \rightarrow T_2) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

při

$$H(T) - H^{\text{SER}} = H^{\text{SER}} + \int_{T^{\text{SER}}}^{T_B} C_p^{\text{L}} dT + \Delta H_{\text{L} \rightarrow \text{g}} + \int_{T_B}^T C_p^{\text{g}} dT$$



Určeni' Gibbsovy energie z exp. dat

$$G = H - TS$$

\uparrow \nearrow
 viz výše

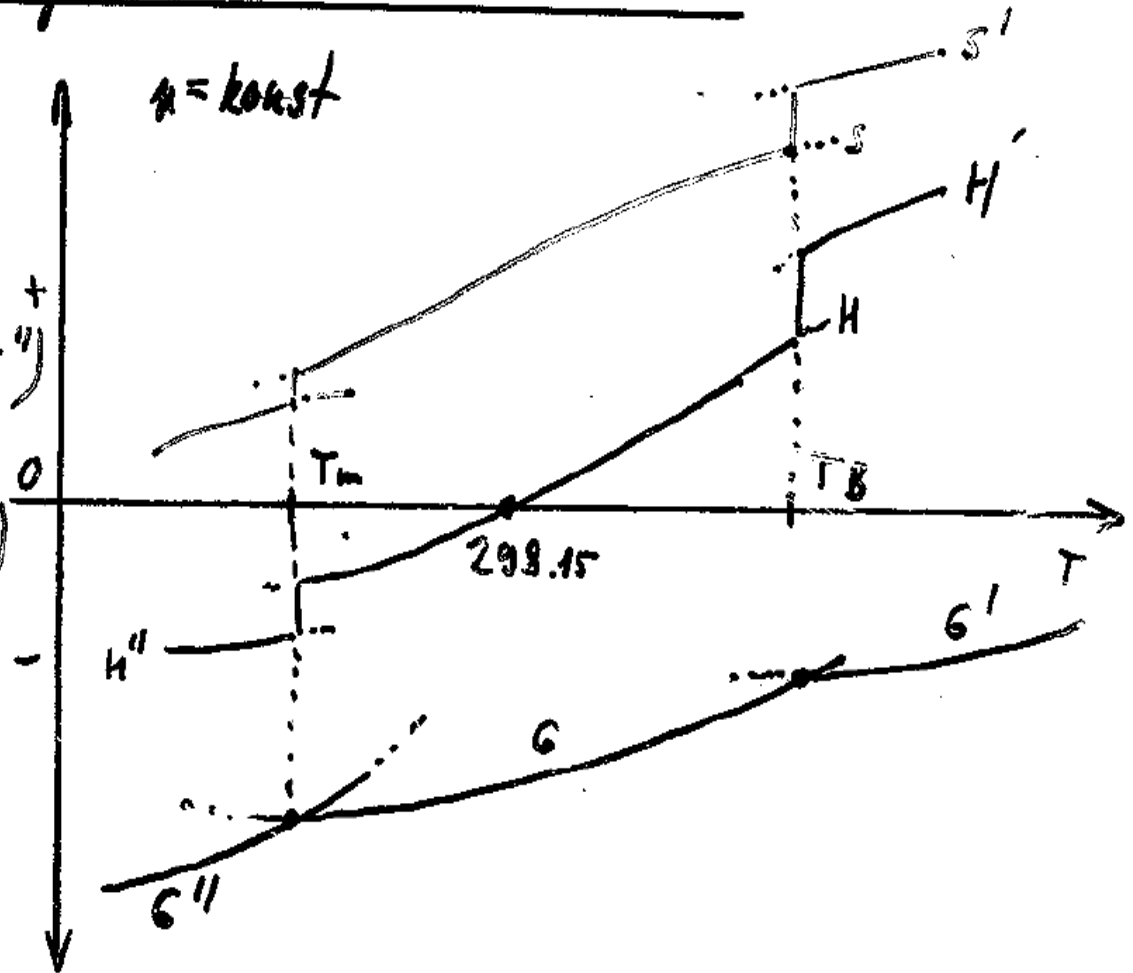
shnutí:

$n = \text{konst}$

$$T = T_m : G = G'' \quad (H + T_m S = H'' + T_m S'')$$

$$T = T_B : G = G' \quad (H + T_B S = H' + T_B S')$$

$$G = G_T + G_{\text{mag}} + G_{\text{phs.}}$$



Diskuse

Pionýři termodynamiky

<http://www.eoht.info/page/Thermodynamics+pioneers>