

Spojení 1. A 2. věty termodynamické



Samovolný a rovnovážný děj v soustavě (sledujeme pouze přenos tepla)

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

> Samovolný děj v soustavě

= Rovnovážný děj

Za konstantního objemu
platí:

$$dq_V = dU$$

pak

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

$$TdS \geq dU$$

$$dU - TdS \leq 0$$

Za konstantního tlaku platí:

$$dq_p = dH$$

pak

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

$$TdS \geq dH$$

$$dH - TdS \leq 0$$

**Zavedení nových
termodynamických funkcí A a G**

$$dA \geq 0 \text{ tj. } \Delta A \geq 0$$

$$dG \geq 0 \text{ tj. } \Delta G \geq 0$$

Použití Helmholtzovy a Gibbsovy energie

V=konst

$$d\tilde{U} - TdS \leq 0$$

$$d\tilde{U} - TdS = dA$$

$$\Delta\tilde{U} - T\Delta S = \Delta A$$

$$\tilde{U} - TS = A$$

p=konst

$$dH - TdS \leq 0$$

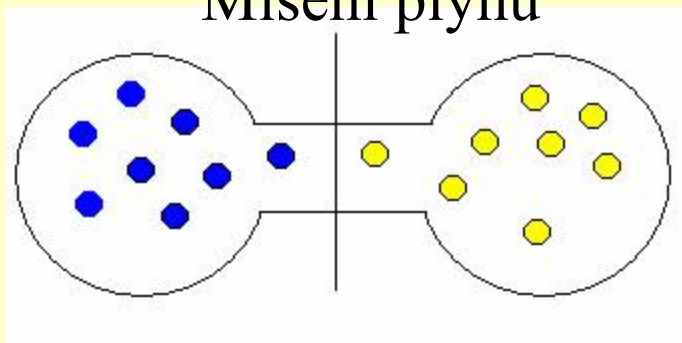
$$dH - TdS = dG$$

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

$$H - TS = G$$

Předpokládejme T=konst

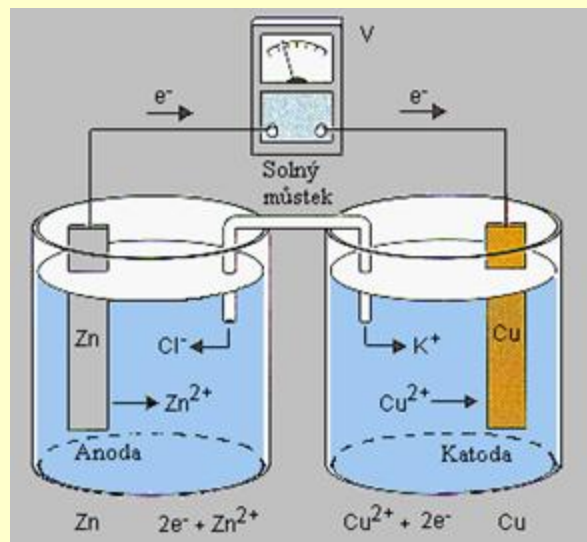
Míšení plynů



$$\Delta U = 0 \quad -\Delta S = R(x_a \ln(x_a) + x_b \ln(x_b))$$

Samovolnost

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



Samovolnost

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

Danielův článěk

Standardní molární reakční 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:

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

$$\Delta S_{E(SER)}^0 = \sum \nu_i S_m^\ominus$$

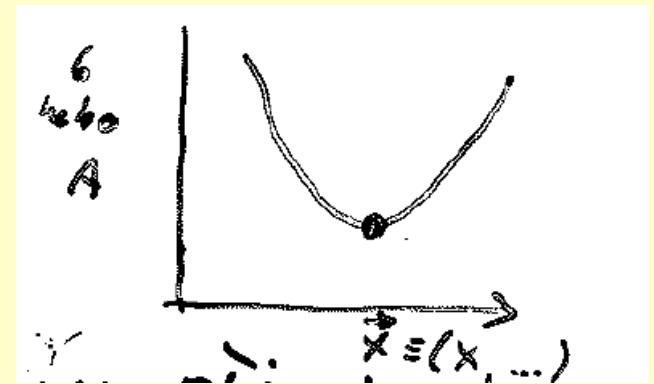
Pak:

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

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 $(n, T) = \text{konst}$ (kapř. elektrickou) (rev. děj)
- kritérium stability soustavy za (n, T)

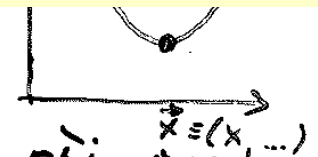
5. Helmholtzova energie (volná vnitřní energie)

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - Tds$$

vlastnosti: $\oint dA = 0$

- max. množství práce při ději za $(V, T) = \text{konst.}$ a revet. 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 tot. Diferenciál G (za konst p a T) pro soustavu s obj. prací:

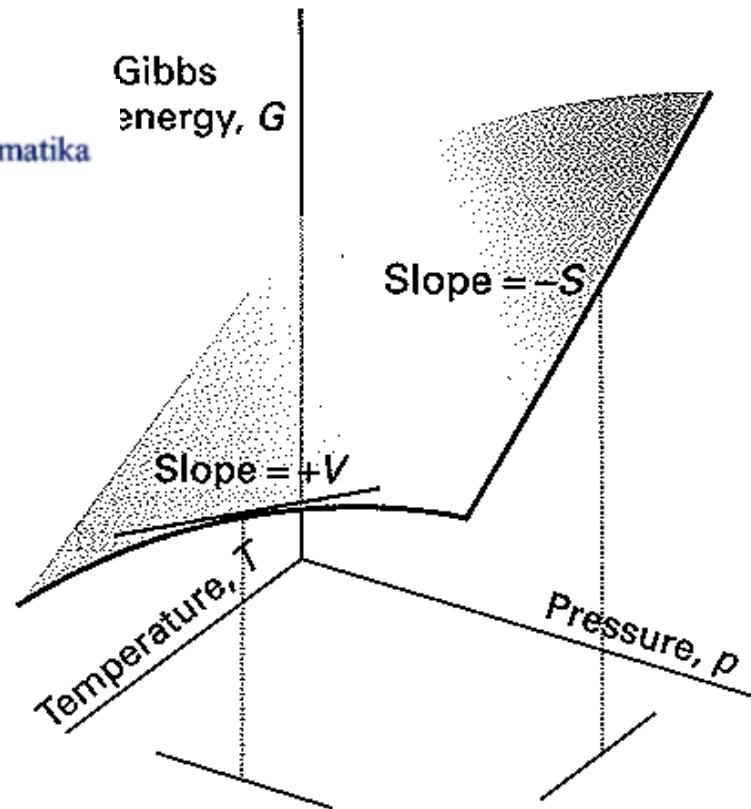
$$dG(T, p) = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_V dp \quad \dots \text{matematika}$$

Kde platí:

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

pak:

$$dG = Vdp - SdT$$



Závislost Gibbsovy energie na tlaku

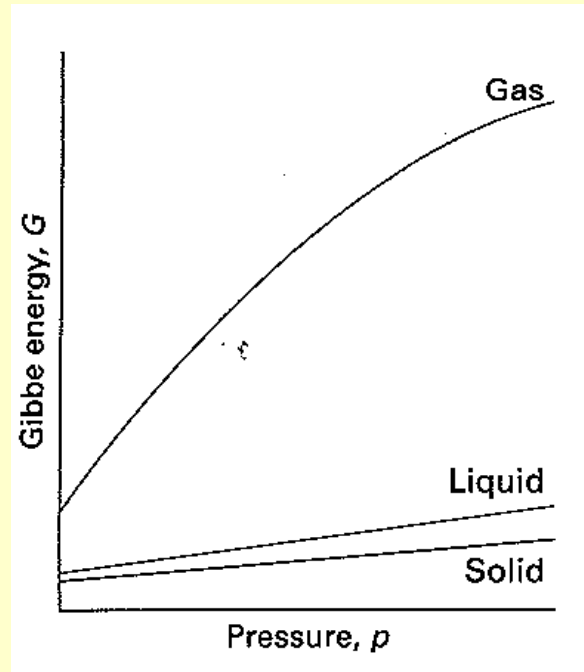
Použijeme:

$$dG = Vdp - SdT \quad dT = 0$$

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

Resp:

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



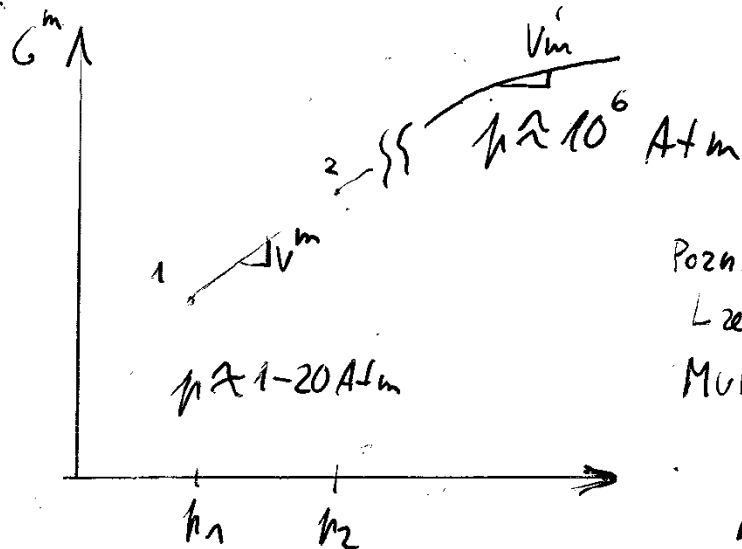
Pro malé tlaky a malou stlačitelnost (tj. kapaliny a tuhé látky):

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

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

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

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



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

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

$$G_{\text{press}} = \text{složité vztah} = f(V_0, \alpha, \kappa, T, p) \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Praktický výpočet

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

(p): Murnaghanova rov.:

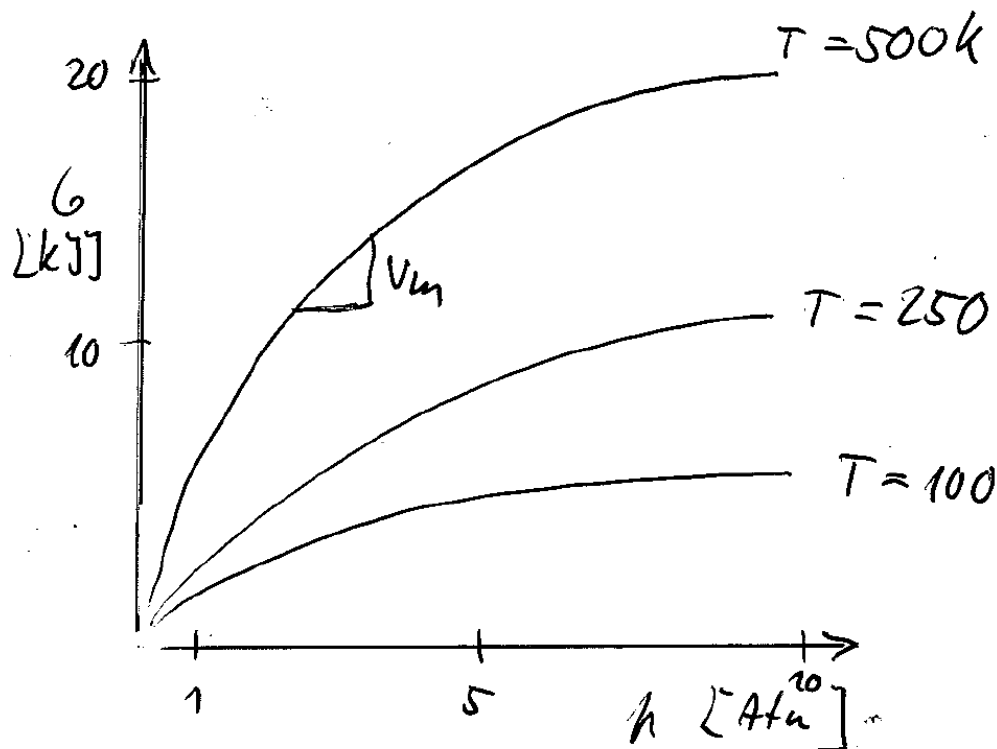
$$G_{\text{pres}} = A \cdot \exp \left\{ a_0 T + a_1 T^2/2 + a_2 T^3/3 + a_3 T^4 \right\} \cdot$$

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

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

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

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



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

Závislost Gibbsovy energie na teplotě

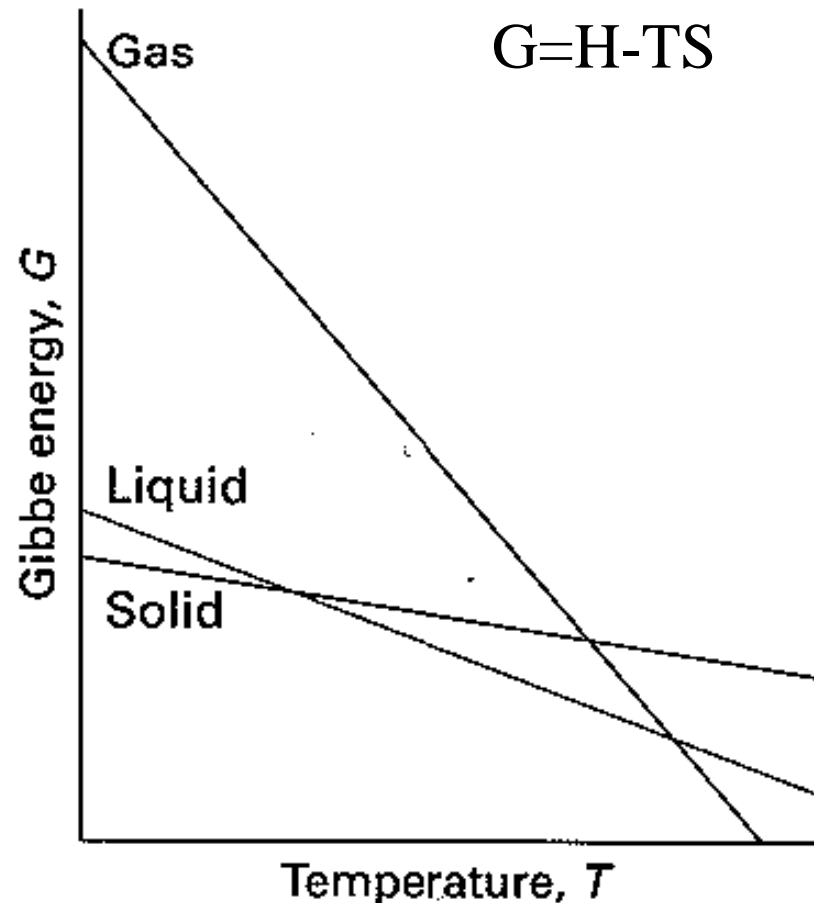
$$dG = Vdp - SdT \quad dp = 0$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S,$$

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

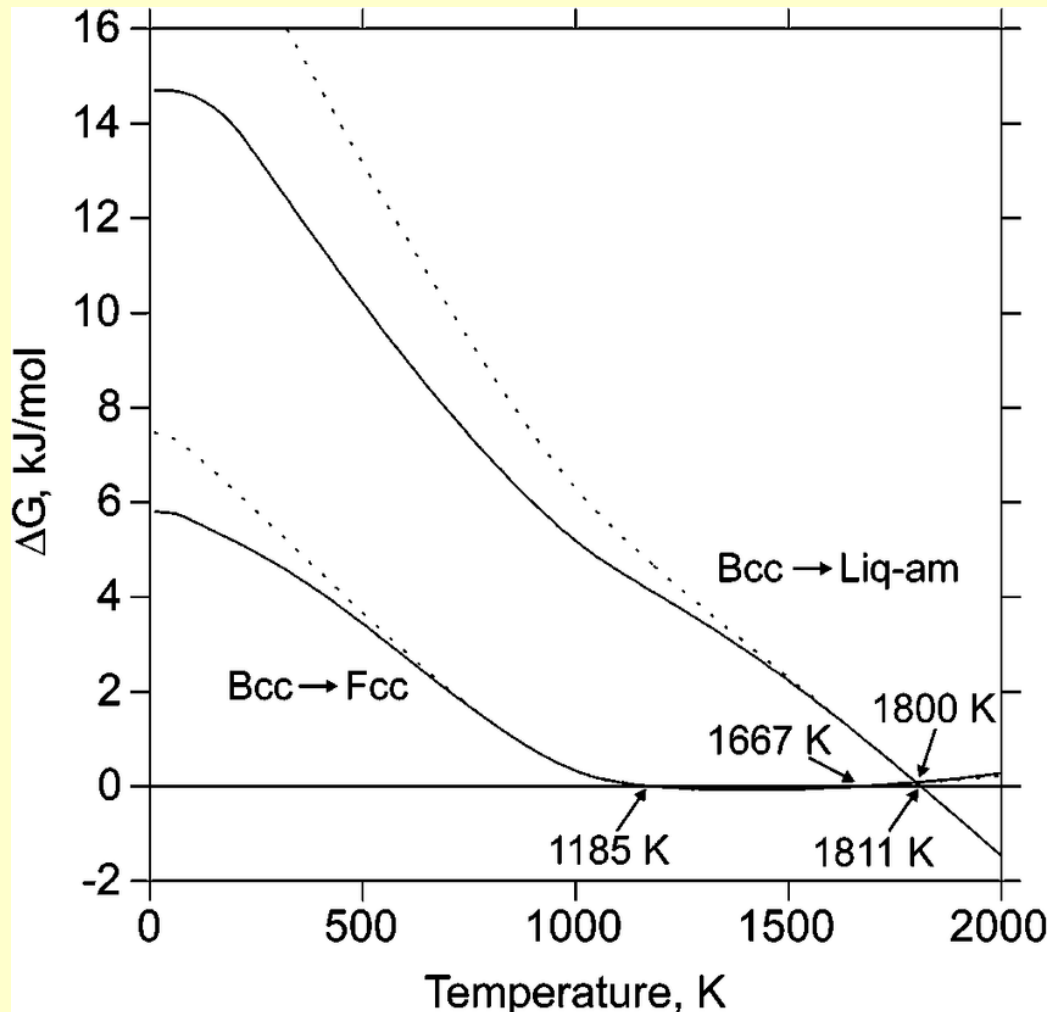
Platí Gibbsova –
Helmholzova rovnice:

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



(Viz příklad s H₂O)

Experiment pro Fe



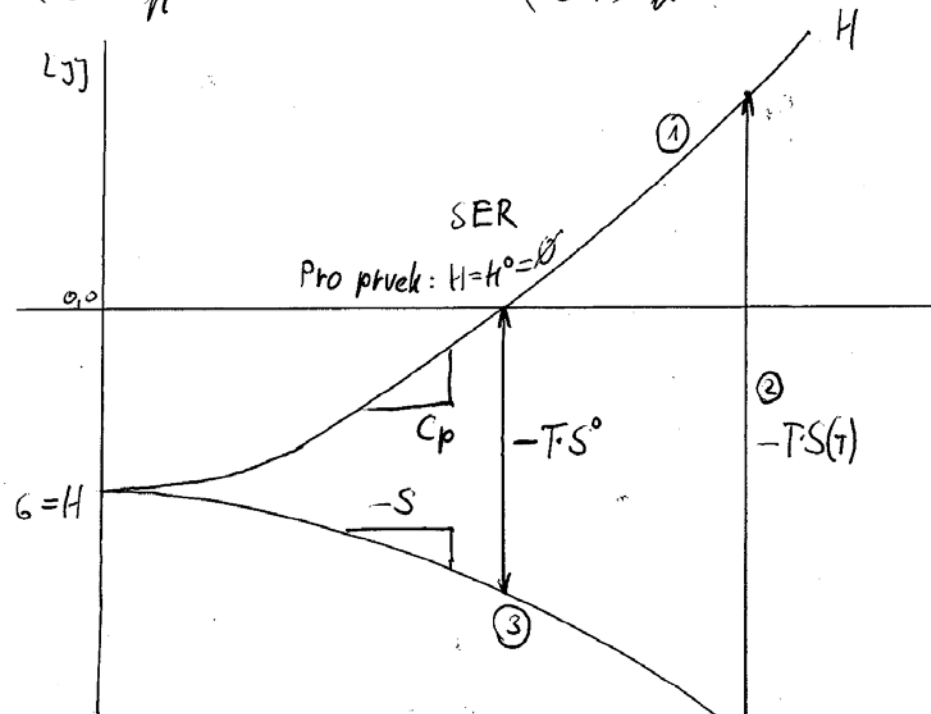
https://www.researchgate.net/figure/Comparison-between-the-calculated-and-experimental-data-Fig-12-The-enthalpy-and-Gibbs_fig14_227187303

Comparison between the calculated and experimental data Fig. 12 The enthalpy and Gibbs energy difference between bcc on the entropy difference between bcc and fcc iron 1000 to 1200 and fcc iron over the entire temperature range K. The dotted line is from [1985Gui]. The dashed line is from a preliminary assessment where the magnetic contribution was taken the same as in [1985Gui], but the preferred transformation enthalpy value at 1185 K was adopted. The solid line is obtained with the adjusted magnetic model given in the Appendix of this study

Maxwellovy vztahy

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

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



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

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

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

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

Standardní stavy TD funkcí

Standardní stav složky SER

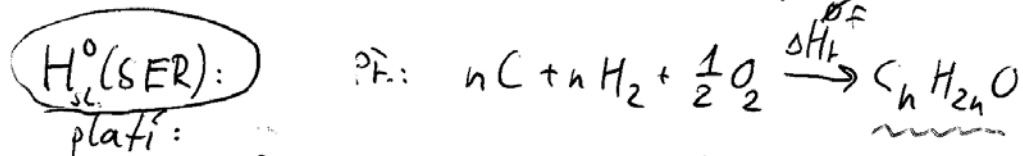
nahno určit SER neboť je možné mu přiřadit $H^\circ = 0$
SER stav: čistá složka ve fázové struktuře nejstabilnější
při 25°C a $p = 1\text{atm}$ pak platí: $H^{\text{SER}}(298,15\text{K}) = 0$

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

Konvence umožňuje určit ostatní termodyn. funkce
 G a A

Standardní stavy sloučenin

Výpočet stand. termod. f-cí pro sloučeniny



platí:

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

" (ve stand. stavu)

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



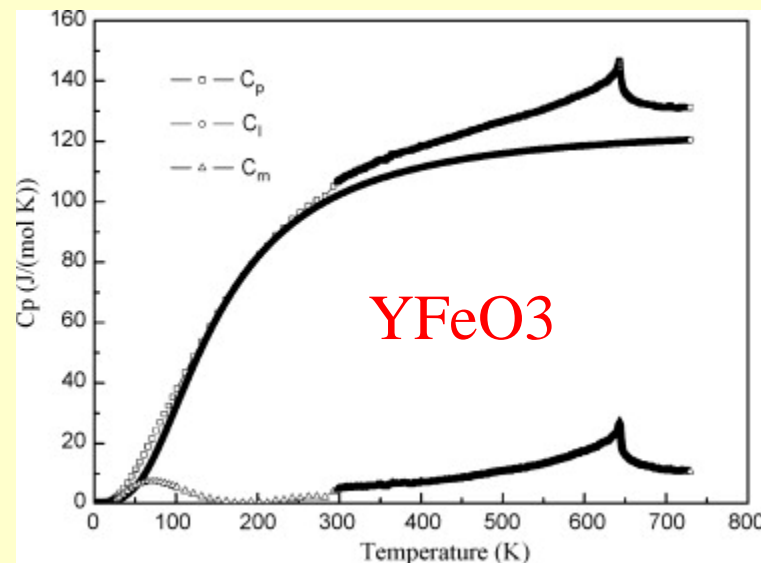
$$\Delta S_r^{of} = S_{prod}^{\circ} - \sum_{v_{\text{vych.}}} \nu_{\text{vych.}} \cdot S_{v_{\text{vych.}}}^{\circ}$$

viz tabulace

2 3. V. T.

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

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, Jundén:

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

B_0 - průměrný mag. moment na 1 atom

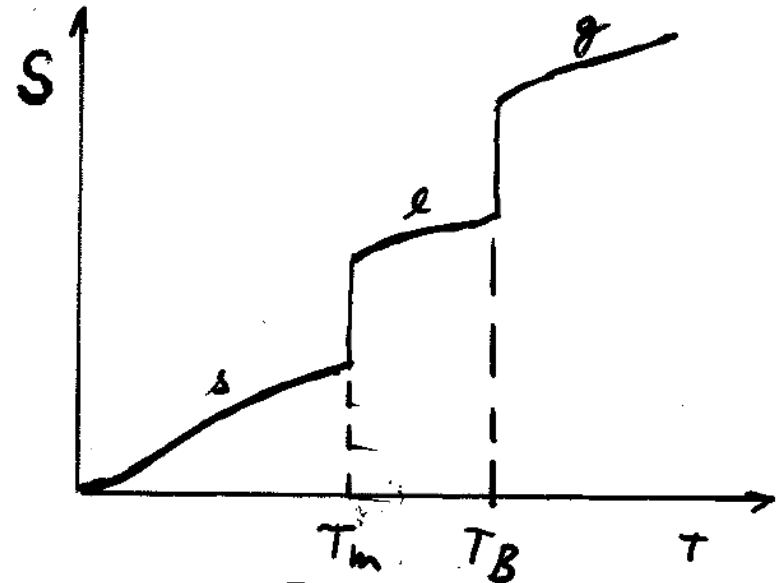
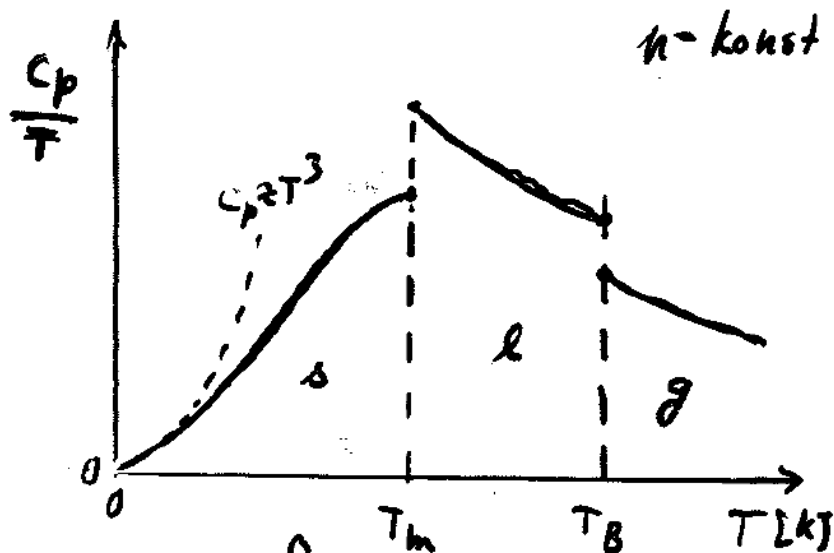
$$g(\tau) = -(\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500)/D \quad \tau > 1$$

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

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

Experimentální stanovení entropie

$n = \text{konst.}$



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

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

Experimentální stanovení entalpie

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

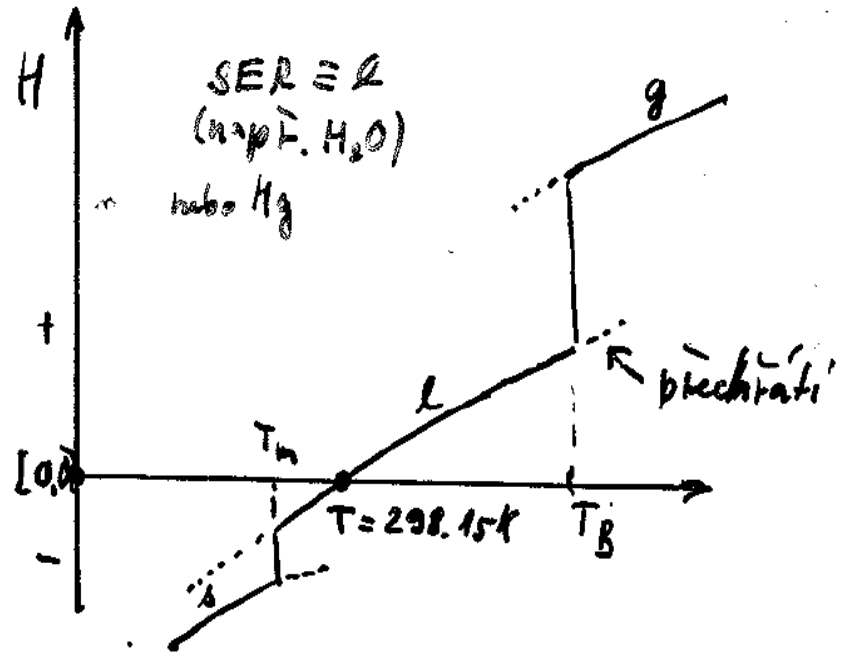
SER = 0

fázové 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 0 SER 0

$$H(T) - H^{\text{SER}} = H^{\text{SER}} + \int_{T^{\text{SER}}}^{T_B} C_p^L dT + \Delta H_{L \rightarrow g}^{T_1} + \int_{T_B}^T C_p^g dT$$



Určení Gibbsovy energie z exp. dat

$$G = H - TS$$

\uparrow \nearrow
 viz výše

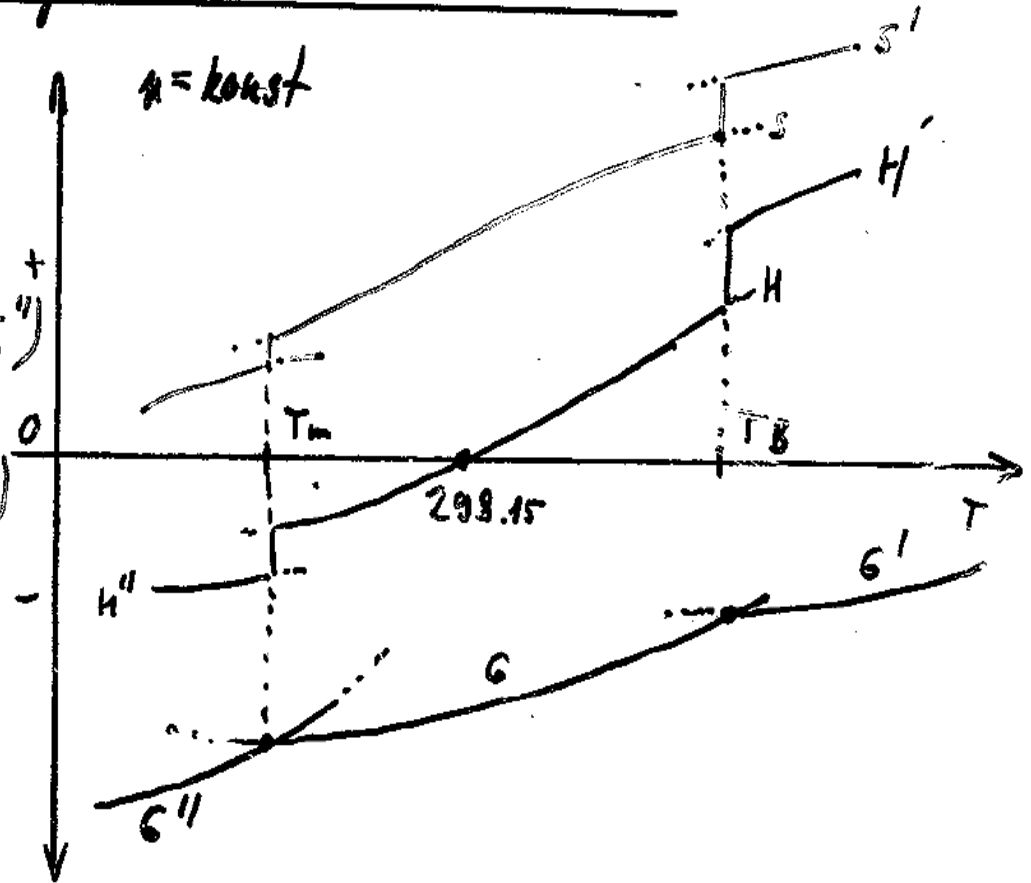
shnutí:

$n = \text{konst}$

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

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

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



Diskuse

Pionýři termodynamiky

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