

Audio test:



Opakování



VŠB, září 2014

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek

Vnitřní energie

1. Vnitřní energie: zahrnuje: kin. energie jader, elektronů, energie kmitů, příspěvky gravitace, el. pole, atd... \Rightarrow nelze měřit absolutně
 lze určovat pouze změny neboť platí:

$$\Delta U = Q + W = U_B - U_A$$

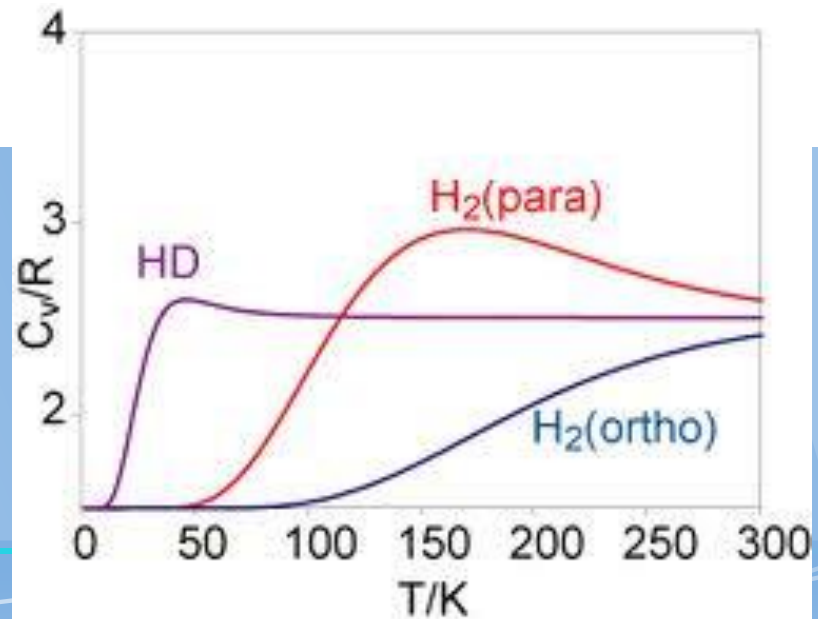
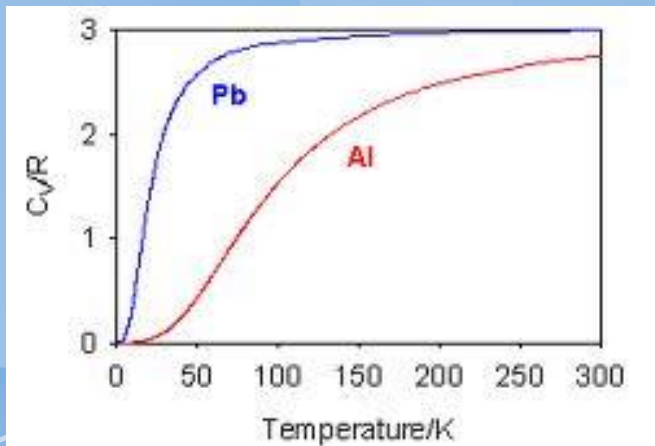
\uparrow \nwarrow
 dodané teplo vykonaná práce

vlastnosti: $\oint dU = 0$ \swarrow změna nezávisí na cestě

závislost na T :

$$dU = -n C_V^m dT$$

$$C_V^m = A + B \cdot T + C \cdot T \ln T + D \cdot T^2 + \dots$$



Entalpie

2. Entalpie:

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + dpV$$

závislost - na T ($n = \text{konst.}$)
- na n

$$\oint dH = 0$$

hodnota entalpie je měřitelná pokud zavedeme standardní stav $H_{\text{ref}} = 0$

$$dH = n C_p^m dT$$

$$dH = dU + dpV(n)$$

$$C_p^m = A + B \cdot T + C T \ln T + D \cdot T^2 \dots$$

z stavové rovnice
(např. pro id.
plyn)
 $nV = nRT$

doplňující vztahy:

$$C_p - C_v = \left[n + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_n$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

aplikace na ideální plyn:

$$C_p^m - C_v^m = R$$

- izotermický děj ($T = \text{konst.}$):

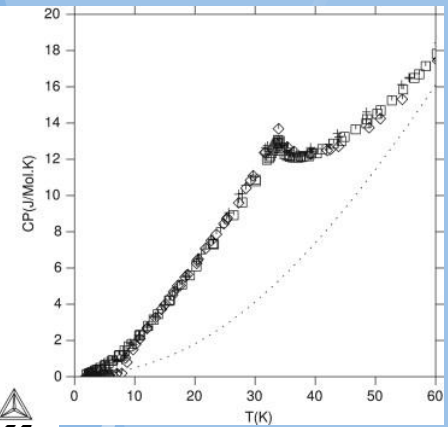
$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- izobarický děj ($p = \text{konst.}$):

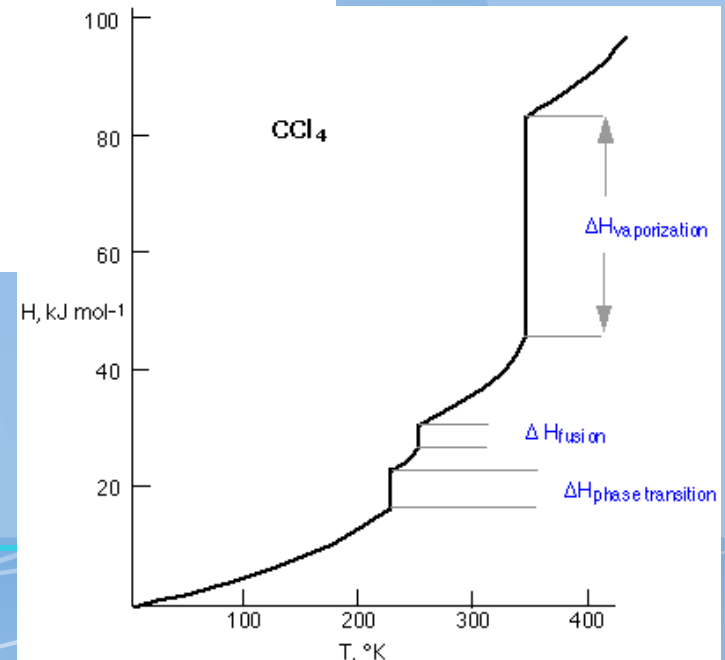
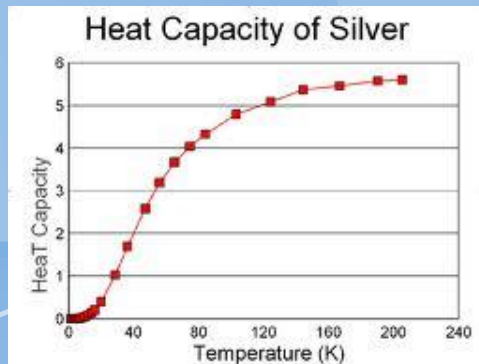
$$W = -p \Delta V$$

- adiabatický děj ($Q = 0$):

$$-W = \Delta U = -C_v \cdot \Delta T$$



Mag. Příspěvek



Entropie

3. Entropie

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

vlastnosti: $\oint dS = 0$

-kritérium samovolnosti procesu $dS \geq 0$ ← nevratný děj
← vratný

-je možné vypočítat absolutní hodnotu

S z 3. věty termodyn.

závislost na T :

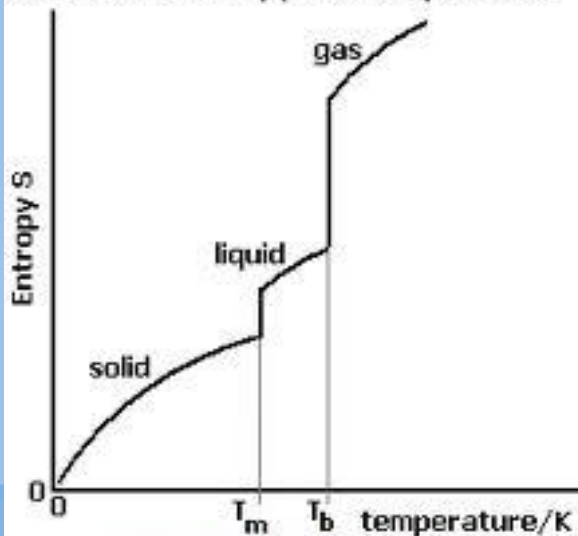
$$dS = \frac{n C_p^m}{T} dT$$

$$S(T \rightarrow 0) = 0$$

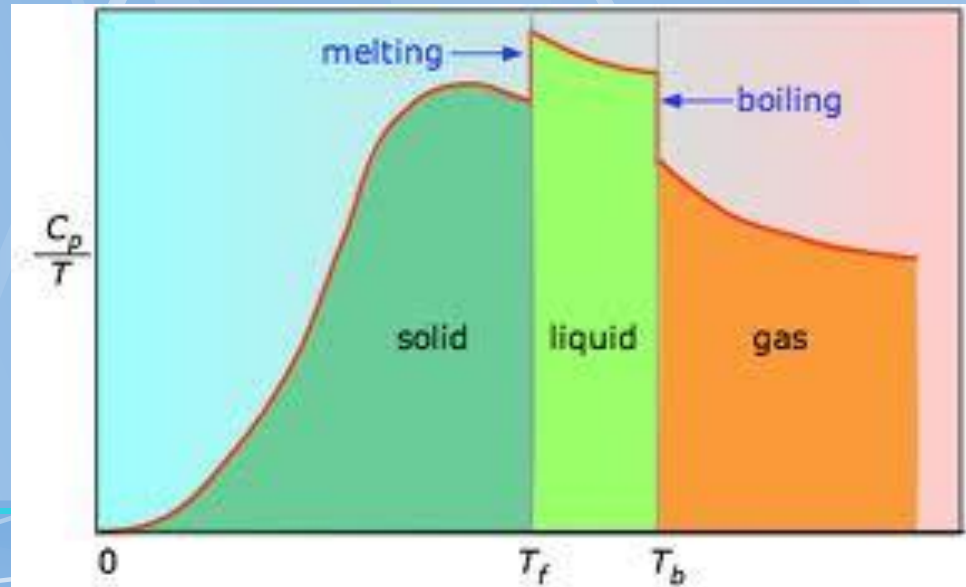
$$S(T) = n \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

-fázový přechod: $\Delta S = \frac{\Delta H_{f \rightarrow g}}{T}$

Variation of entropy with temperature



(c) doc b at www.docbrown.info



Gibbsova energie

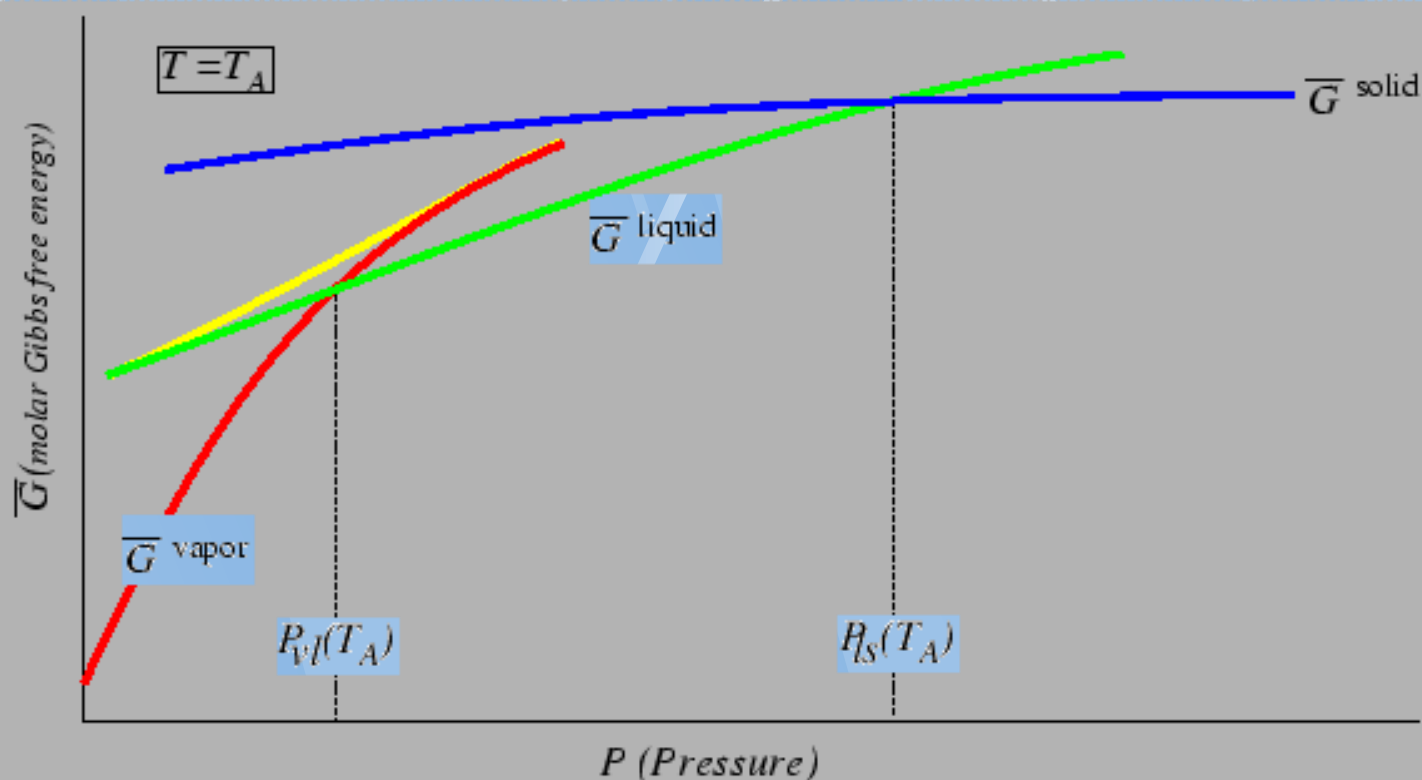
4. Gibbsova energie (volná entalpie)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - Tds$$

vlastnosti: $\oint dG = 0$

- udává max. získatelnou práci
za $(n, T) = \text{konst}$ (např. elektrickou) (rev. děj)
- kritérium stability soustavy za $(n, T) = \text{konst.}$



Změna termodynamických funkcí při fázové přeměně

Určení Gibbsovy energie z exp. dat

$$G = H - TS$$

\uparrow
 viz výše

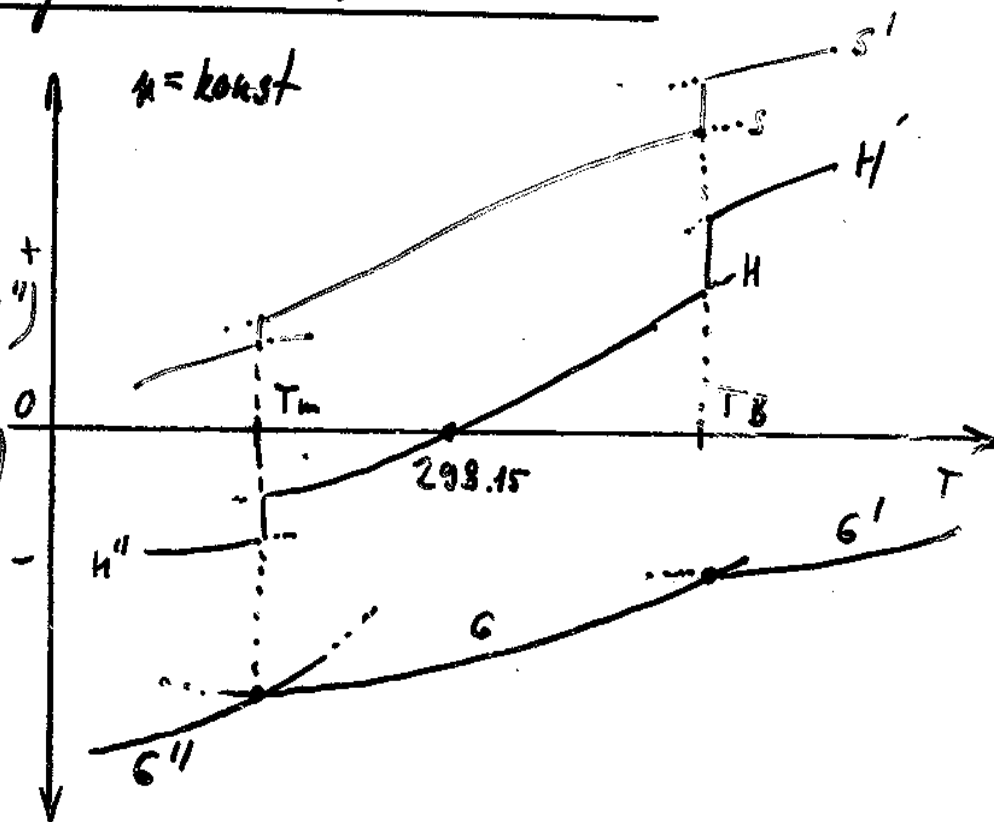
stabilita:

$\mu = \text{konst}$

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

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

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

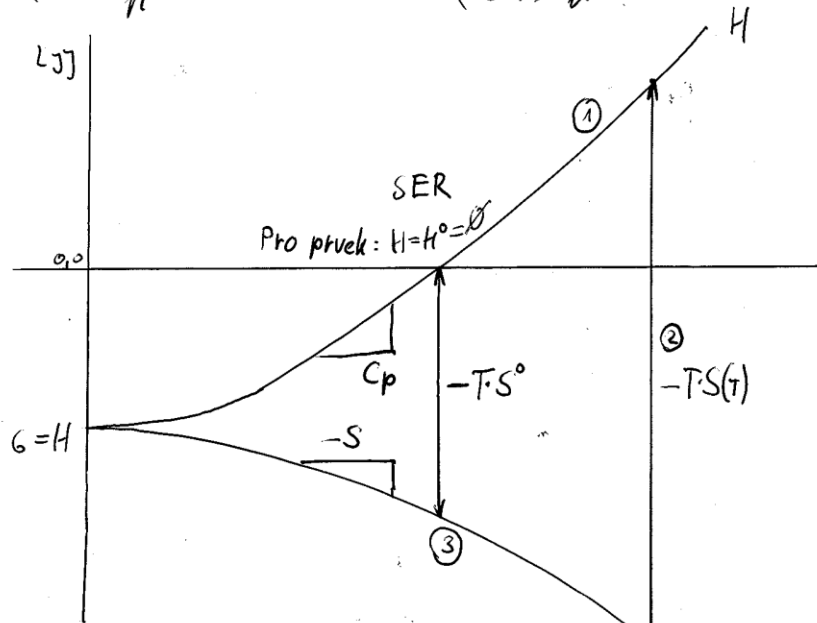


Grafická souvislost TD funkcí

II Závislost Gibbsovy en. na teplotě

Maxwellovy vztahy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (6) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (7)$$



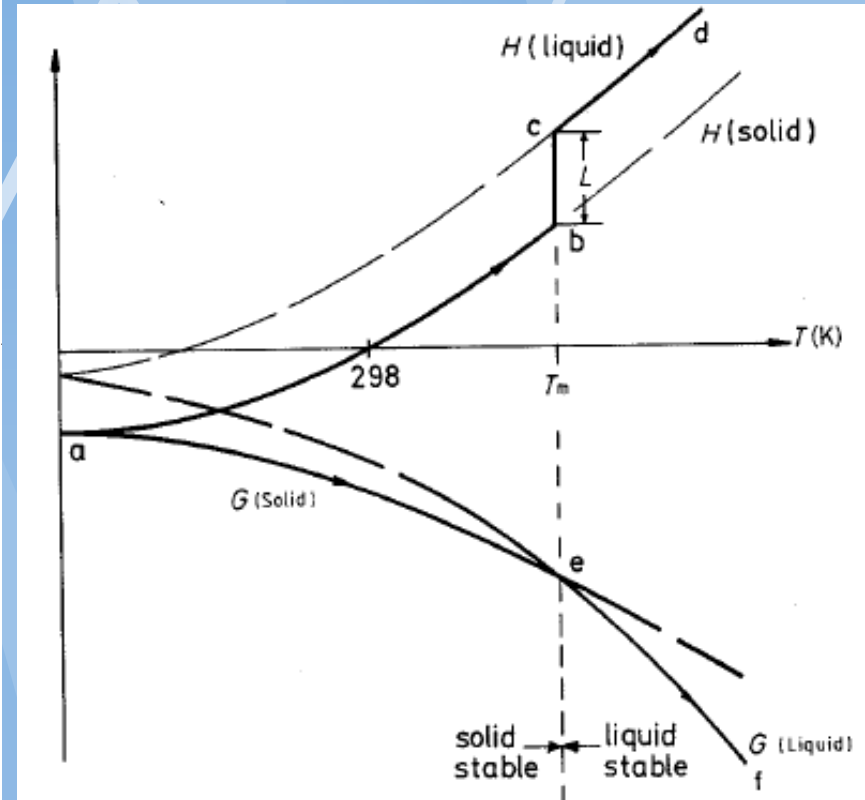
$$\textcircled{1} dH = n \cdot C_p^m \cdot dT \Rightarrow H(T) = H^0 + n \int_{T^0}^T C_p^m(T) dT \quad G = H - TS$$

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

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

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

Fázová přeměna



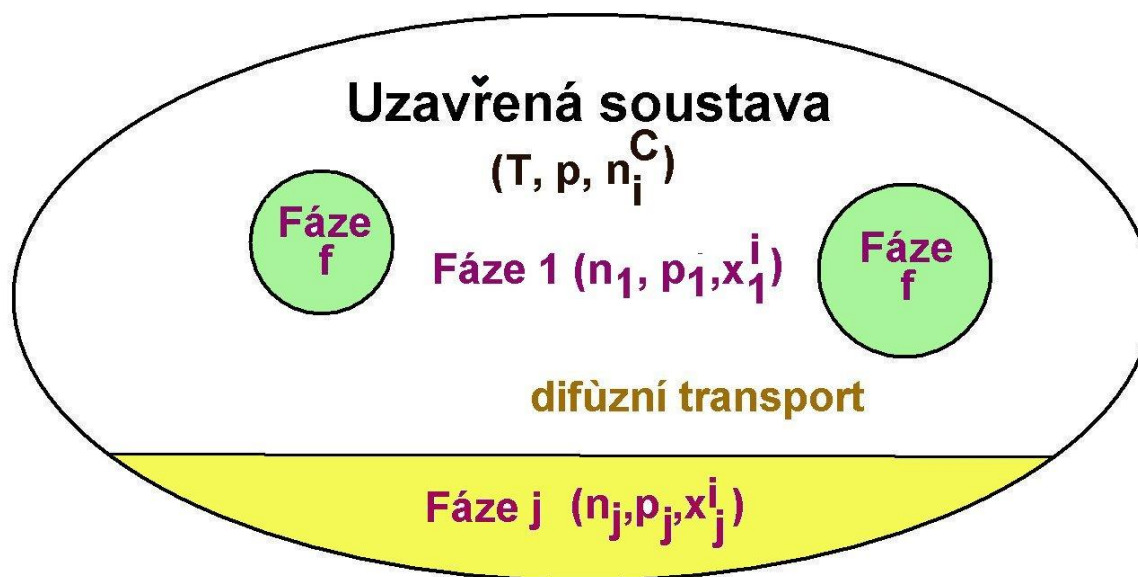
Soustava a transport hmoty

$$T_{\text{ex}}=T$$
$$p_{\text{ex}}=p$$
$$dn_i=0$$

$j=1,\dots,f$ (fáze)

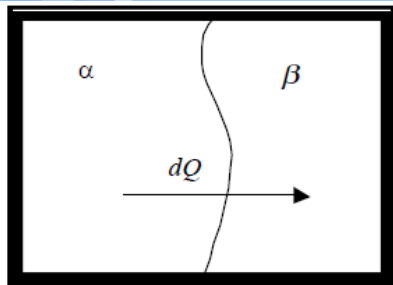
Okolí

$i=1,\dots,s$ (složky)



Rovnováha v soustavě (s fázemi)

Termická
(izolovaná soustava)

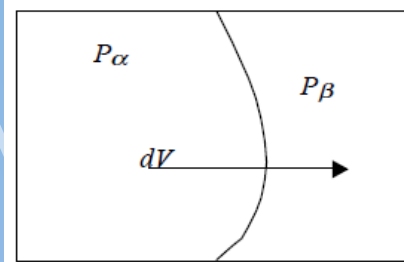


$$dS_{\alpha} + dS_{\beta} \geq 0$$

$$-\frac{dQ}{T_{\alpha}} + \frac{dQ}{T_{\beta}} \geq 0$$

$$T_{\alpha} \geq T_{\beta}$$

Mechanická (za $V_c, T = \text{konst.}$)



$$-p_{\alpha}dV + p_{\beta}dV \leq 0$$

$$p_{\alpha} \geq p_{\beta}$$

$$dF_{\alpha} + dF_{\beta} \leq 0$$

$$dF = -pdV - SdT \quad (SdT=0)$$

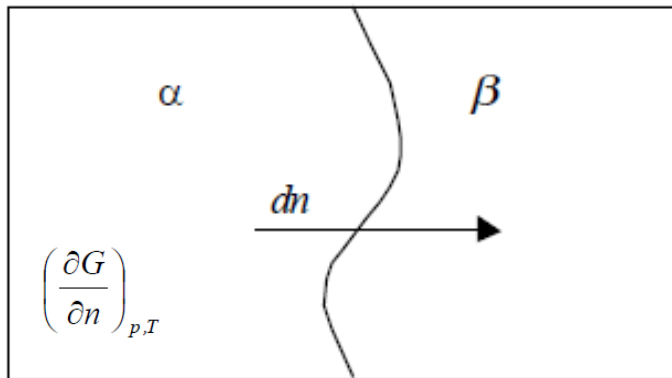
Gradienty tlaku mizí. V rovnováze je všude tlak stejný. Volná energie $F=A$ nabyla minima.

V průběhu je výhodné sledovat lokální:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T}$$

Gradienty teploty mizí. Entropie roste. V rovnováze je všude teplota stejná, celková entropie nabyla maxima.

Chemická rovnováha



Intenzita látkového přenosu se snižuje k nule. V rovnováze jsou koncentrace ve fázích všude stejné. Volná entalpie (Gibbsova energie) nabyla minima.

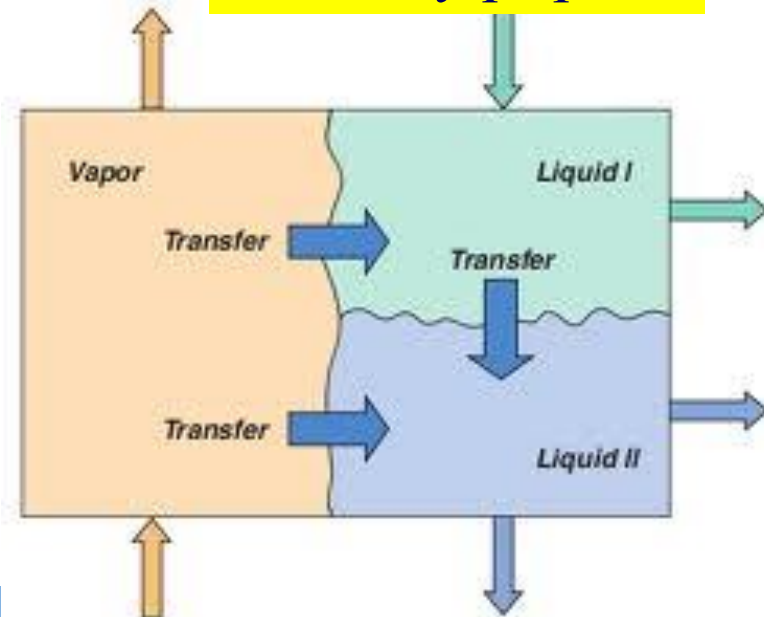
$$dG_{\alpha} + dG_{\beta} \leq 0$$

Obecně: $dG = vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$

P, T. konst.: $-\mu_i^{\alpha} dn_i + \mu_i^{\beta} dn_i \leq 0$

$$\mu_i^{\alpha} \geq \mu_i^{\beta}$$

Obecný případ



Chemické potenciály pro různé soustavy

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,S}$$

Rovnováha
nastane když
jsou lokální
potenciály
všude stejné



Stupeň
volnosti = 0

H₂O za trojného bodu
(273,16K, 610,6 Pa)

Standardní stav

Table 1 Standard thermodynamic functions for selected substances at 298.15 K

Substance	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Ar (g)	0	0	154.84	20.79
Br ₂ (l)	0	0	152.23	75.69
C (graphite)	0	0	5.74	8.53
C (g)	716.68	671.26	158.10	20.84
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31

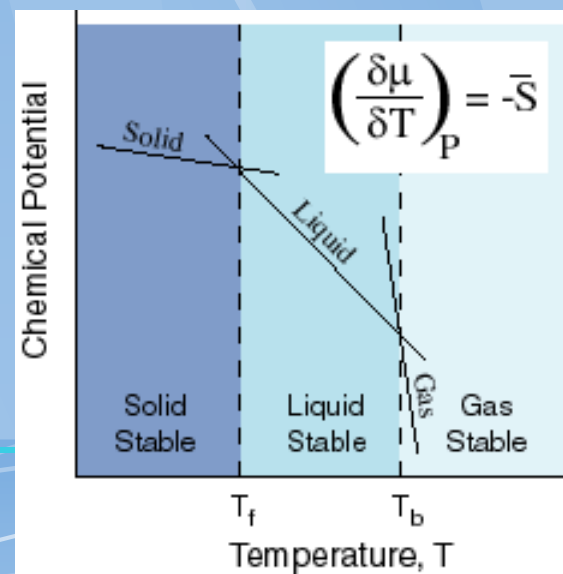
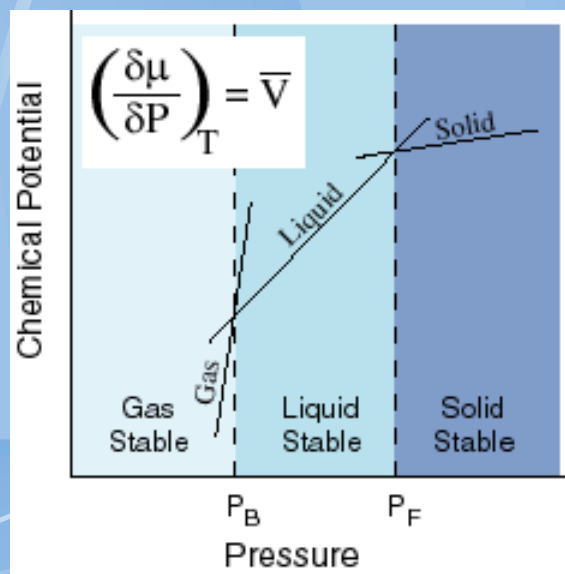
Chemický potenciál čistá látka za konst p, T

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

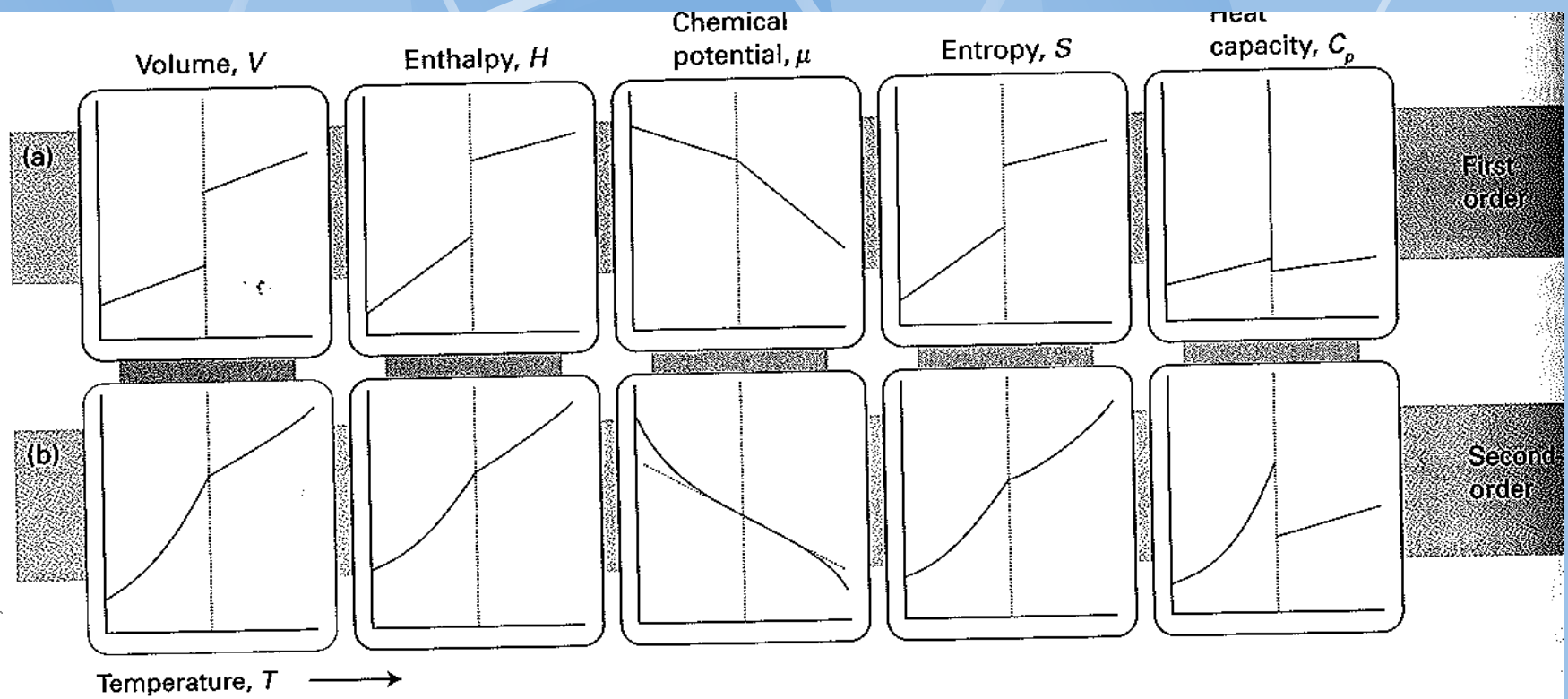
Platí celkově i ve fázích
koexistujících v
rovnováze

$$\mu = \left(\frac{\delta F}{\delta n} \right)_{p,T} = G_m$$

Aktivita čisté složky ve standardním stavu (tj. za 1Bar) $a = 1$



Klasifikace fázových přechodů

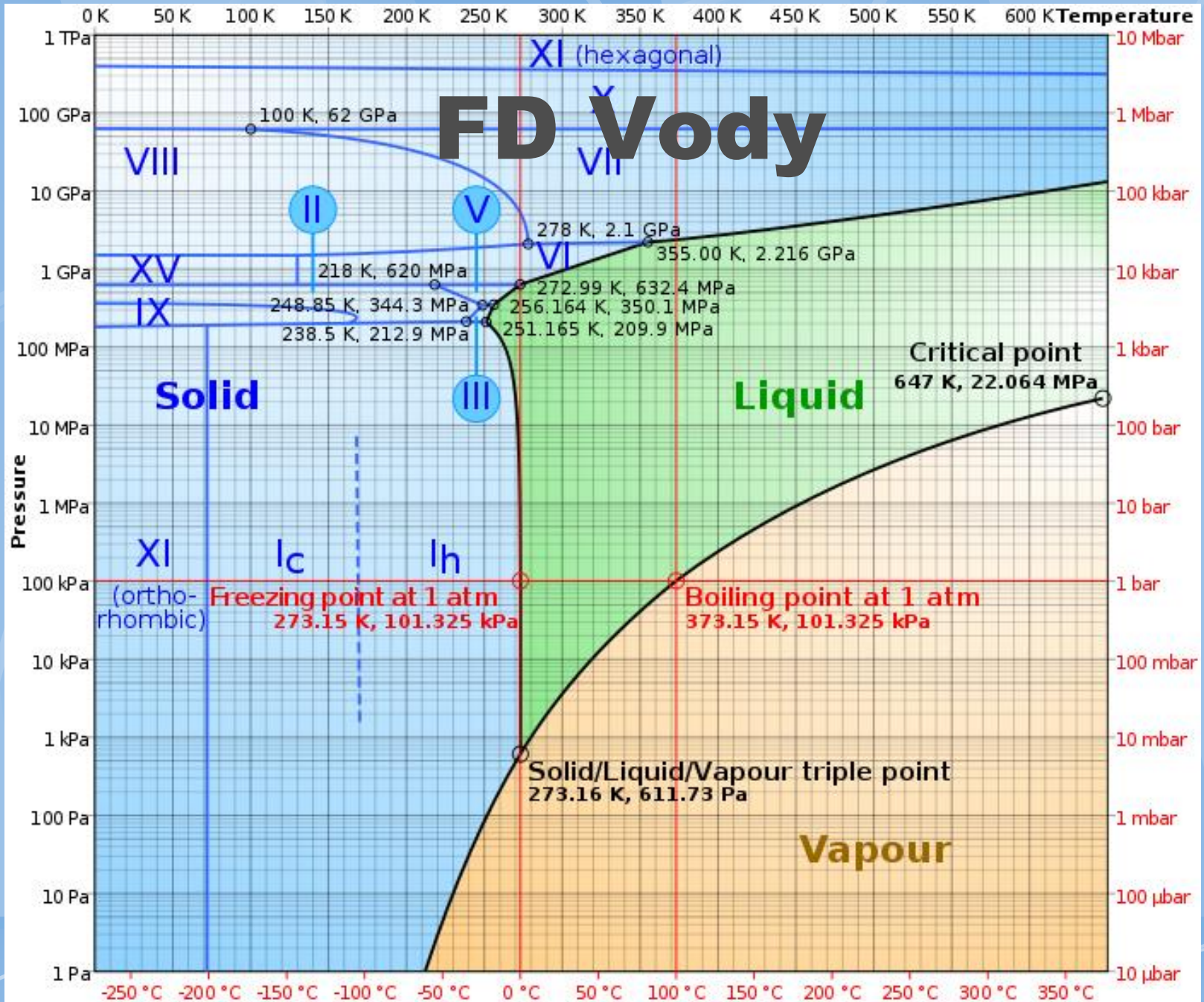


TD Kritérium:

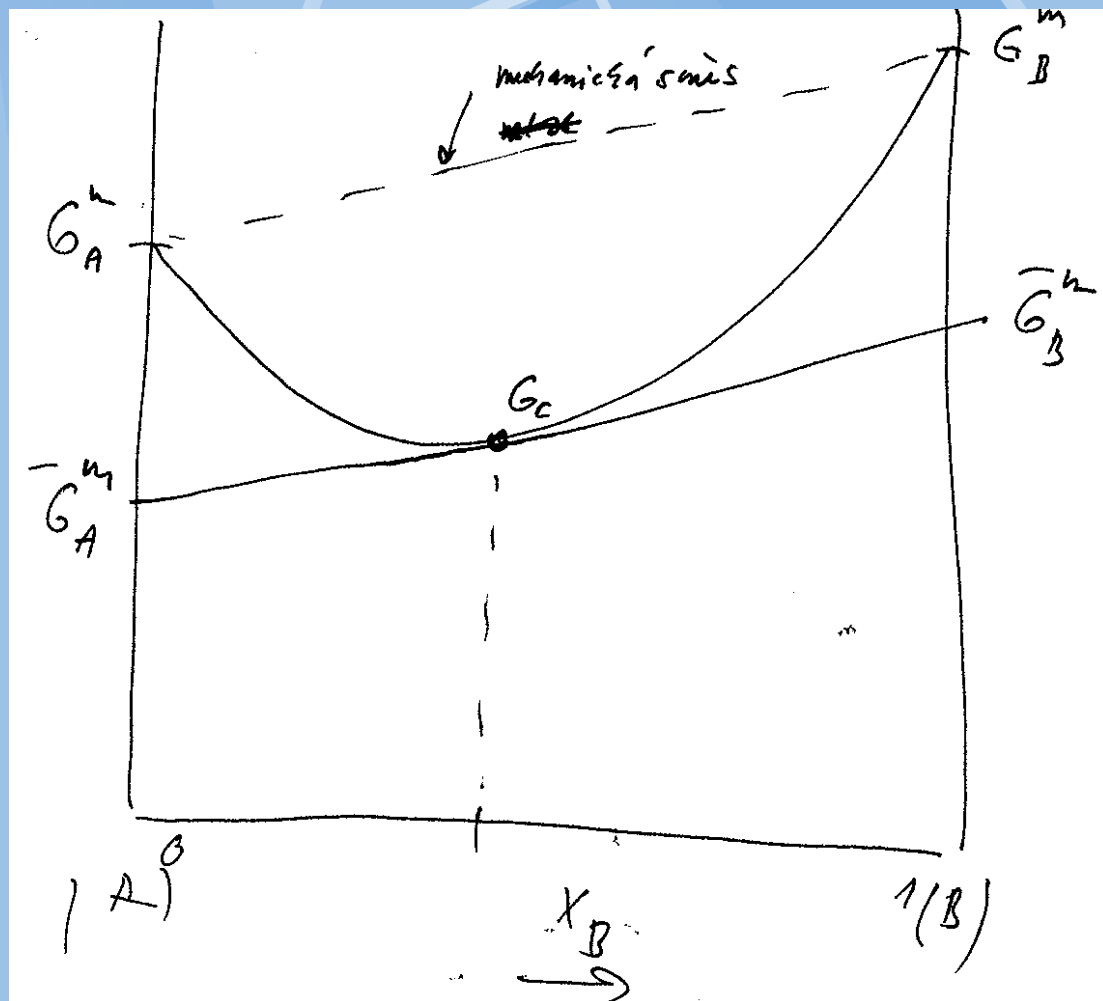
$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial p} \right)_T = V_m(\beta) - V_m(\alpha) = \Delta_{\text{trs}} V$$

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T} \right)_p = -S_m(\beta) + S_m(\alpha) = -\Delta_{\text{trs}} S = -\frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

FD Vody



Molární Gibbsova energie



$$\mu_A = \bar{G}_A^m = G_c + \left(\frac{dG_c}{dX_{B,T}} \right) \cdot X_A$$

$$= \mu_A^0 + RT \ln X_A$$

reál. míra

$$= \mu_A^0 + RT \ln (f_B \cdot X_B)$$

$$\mu_B = \bar{G}_B^m = G_c + \left(\frac{dG_c}{dX_A} \right) \cdot X_B$$

reál. míra

$$= \mu_B^0 + RT \ln X_B$$

reál. míra

$$= \mu_B^0 + RT \ln (f_A \cdot X_A)$$

Pro ideální plyn:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

Chemický potenciál

= je totéž co parciální molární Gibbsova energie

$$\mu_A = \bar{G}_A = \left(\frac{\partial G_{\text{celk}}}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_i \neq A} \stackrel{\cdot \frac{1}{n_c}}{\stackrel{\cdot \frac{1}{n_c}}{=}} \left(\frac{\partial G_{\text{celk}}^m}{\partial X_A} \right)_{T, p, X_i \neq A} \quad (*)$$

Aplikace:

a, Čistá látka:

$$\mu_A^i = G_{A,j}^m \leftarrow \begin{matrix} \text{molární} \\ \text{struktura fáze } j \end{matrix}$$

b, Směs id. plynů:

$$\begin{aligned} G_{\text{celk}}^m &= \sum_i x_i G_i^0 = T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \\ &= \sum_i x_i G_i^0 + RT \cdot \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned}$$

Viz klasická
termodynamika

dle vztahu (*)

$$\mu_A^g = \mu_A^0 + RT \ln X_A$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_c}$$

c, Neideální směs

$$a_A = f_A \cdot X_A$$

$$\mu_A^i = \mu_A^0 + RT \ln f_A \cdot X_A$$

Video:

<http://vimeo.com/30381577>

Termodynamická aktivita

$$\mu_i^j = \mu_{SER} - RT \ln(a_i^j)$$

i...složka, j...fáze

Co to je?

Ideální plyn

$$a_i = f_i = \frac{p_i}{p_0}$$

Hodnota rovná tlaku plynu v Atm

Reálný plyn

$$a_i = f_i = \frac{p_i}{\gamma_i p_0}$$

Pro nízké tlaky

$$\gamma_i \rightarrow 1$$

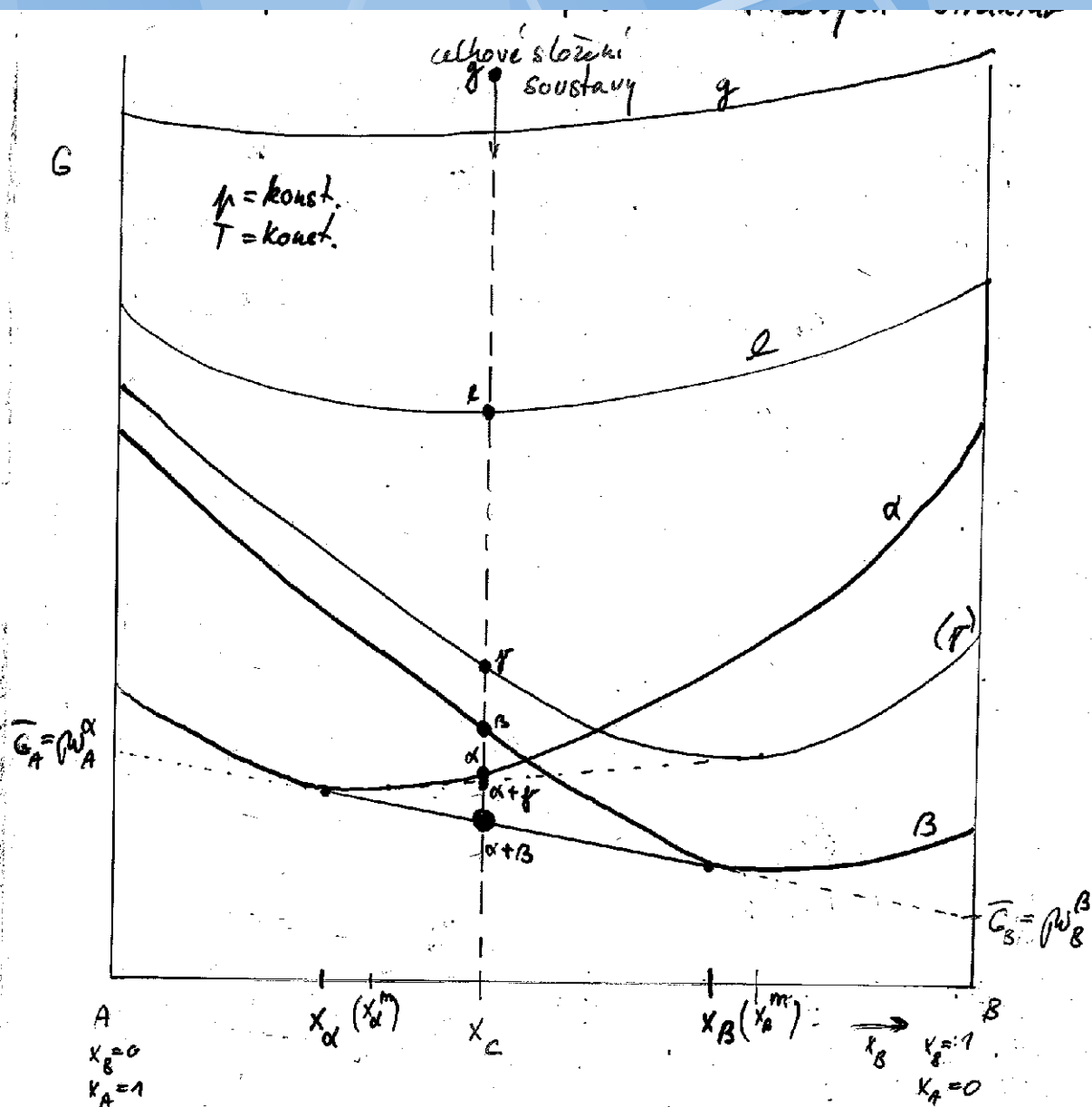
Čistá látka

$$a = 1$$

Tuhý roztok

$$a_i^j = x_i^j \cdot \gamma_i^j$$

Proč vzniká fázová rovnováha?



K získání řešení používáme:

- integrální podmínku FR (min. Gcelk)
- Diferenciální podmínku FR (rovnost chem. pot.)

Při hledání řešení dodržujeme:

- zákon zachování hmoty
- Stechiometrii fází
- zachování náboje

Diferenciální podmínka FR

Spočítáme chemický potenciál
každé složky v jednotlivých
fázích popsaných TD modelem

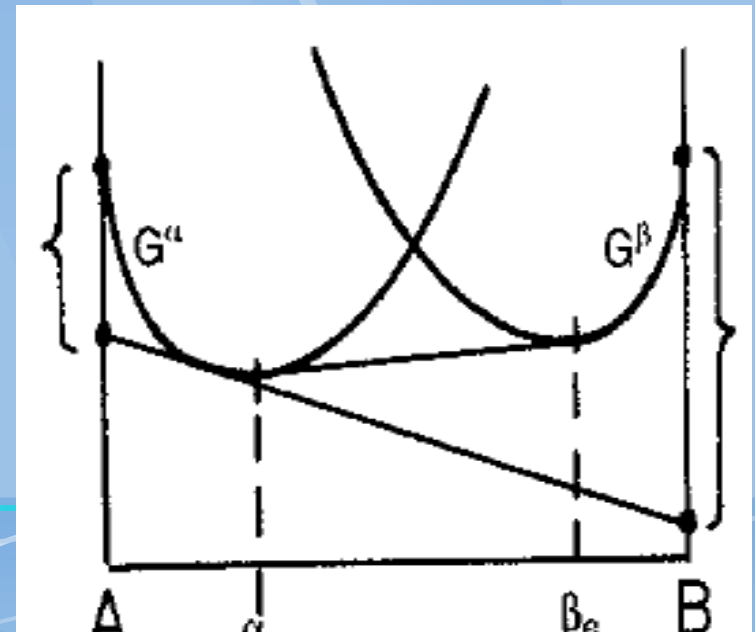
$$\mu_i^j = \left(\frac{\partial G^j}{\partial n_i} \right)_{p, T, x_{j \neq i}}$$

! Sestavíme rovnice pro
zákony zachování

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^f \\ &\vdots \\ \mu_s^I &= \mu_s^{II} = \dots = \mu_s^f \end{aligned}$$

Stejně i za použití aktivit

Řešíme soustavu
nelineárních rovnic s
lineárními okrajovými
podmínkami pro
proměnné.



Integrální podmínka FR

Spočítáme Gibbsovu energii
každé fáze dle modelu

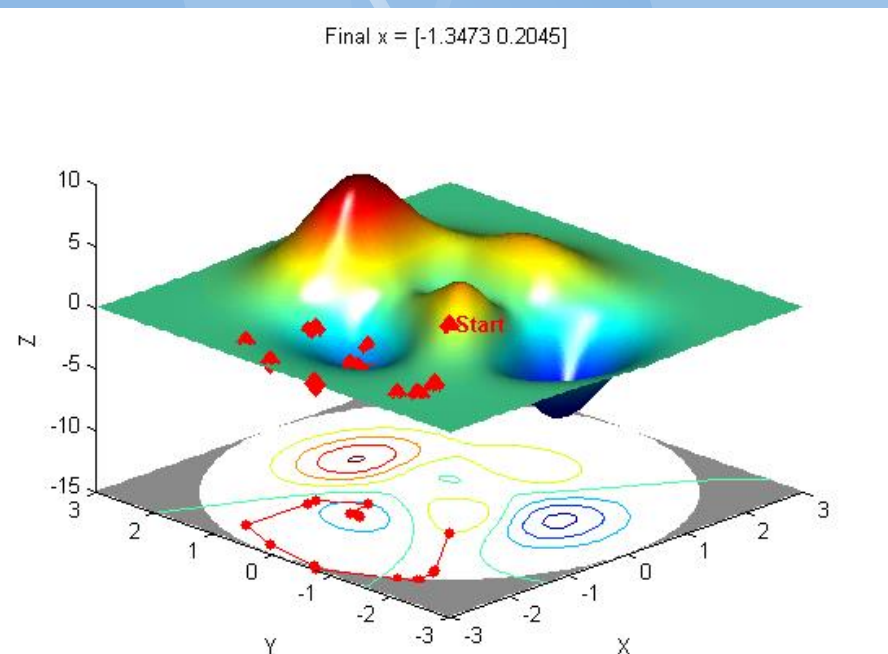
$$G = f(T, p, x^i)$$

Vypočteme celkovou
Gibbsovu energii soustavy:

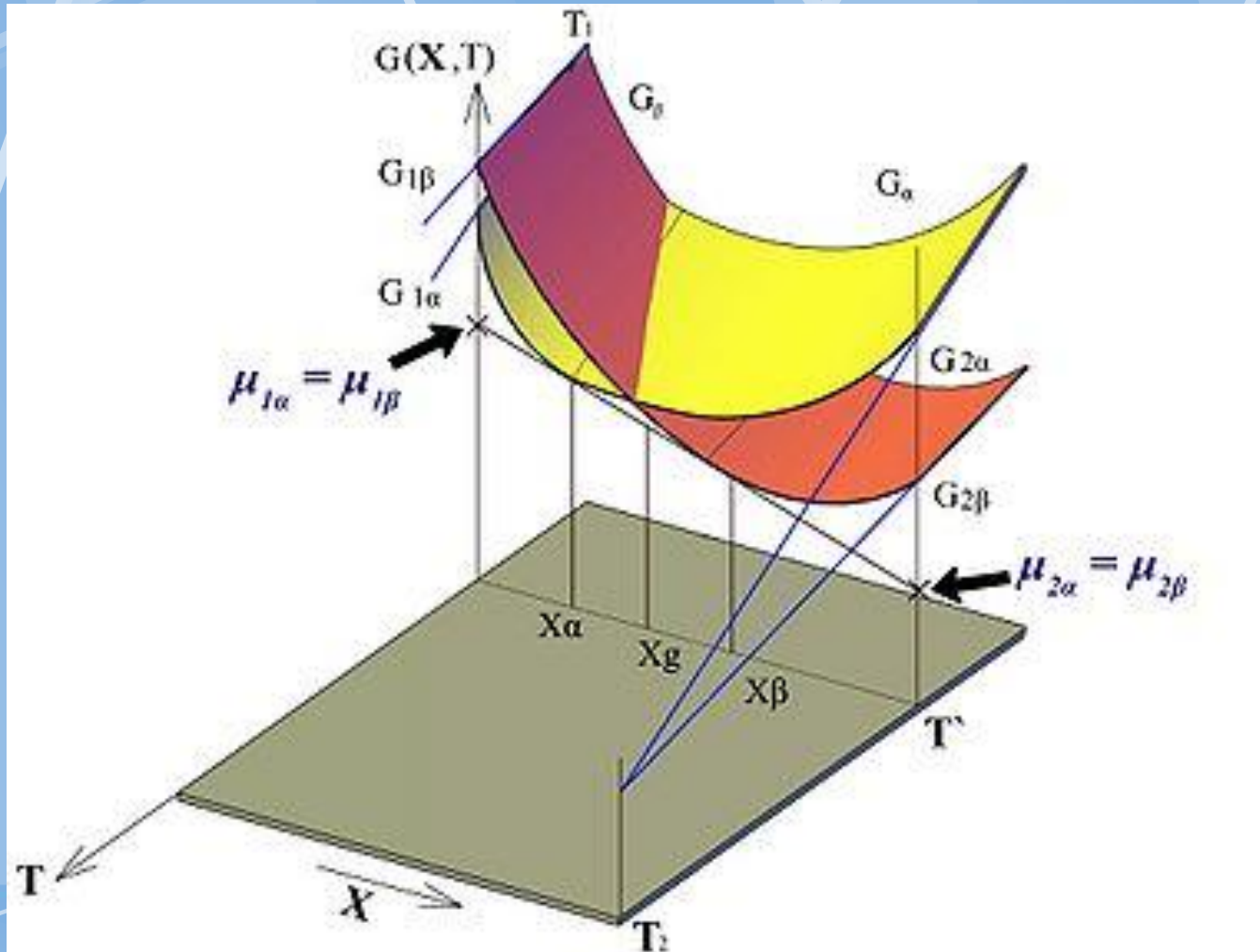
$$G = \sum_j G_j(T, p, x^i)$$

Hledáme globální
minimum G^C a přitom
držíme vztahy zachování
mezi proměnnými.

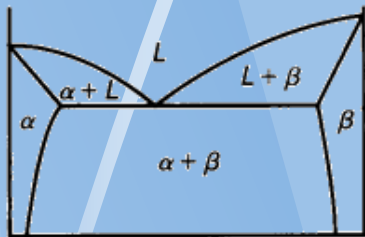
! Sestavíme rovnice pro
zákony zachování



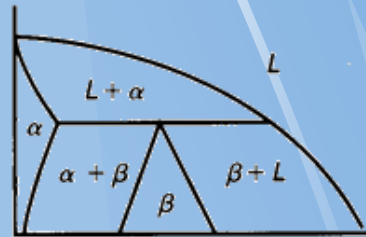
Projekce ploch G_j pro dvě fáze



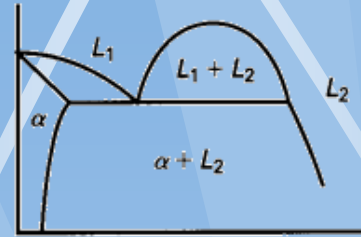
Základní fázové reakce



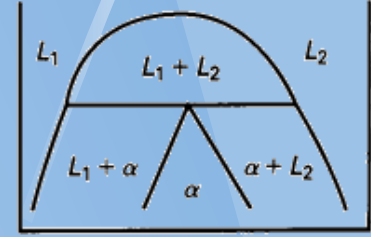
Eutectic
($L \rightarrow S_1 + S_2$)



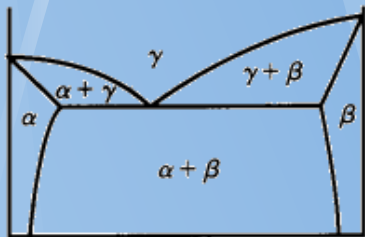
Peritectic
($L + S_1 \rightarrow S_2$)



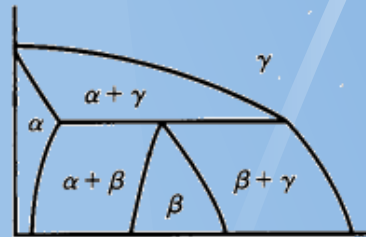
Monotectic
($L_1 \rightarrow S_1 + L_2$)



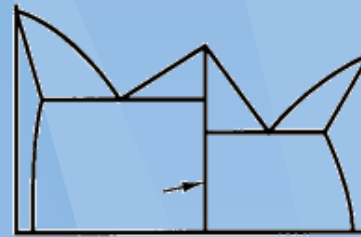
Syntectic
($L_1 + L_2 \rightarrow S_1$)



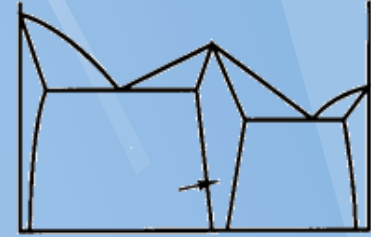
Eutectoid
($S_1 \rightarrow S_2 + S_3$)



Peritectoid
($S_1 + S_2 \rightarrow S_3$)

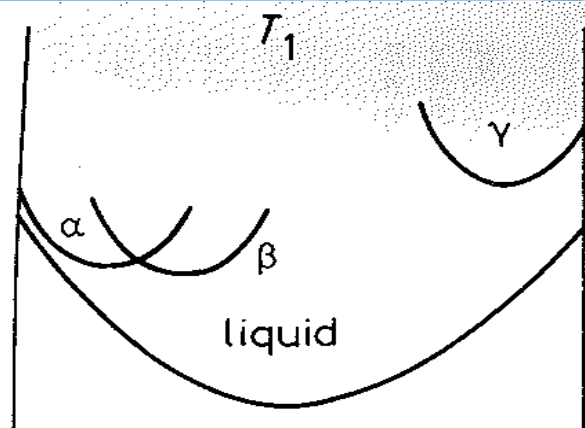


Stoichiometric
intermetallic compound

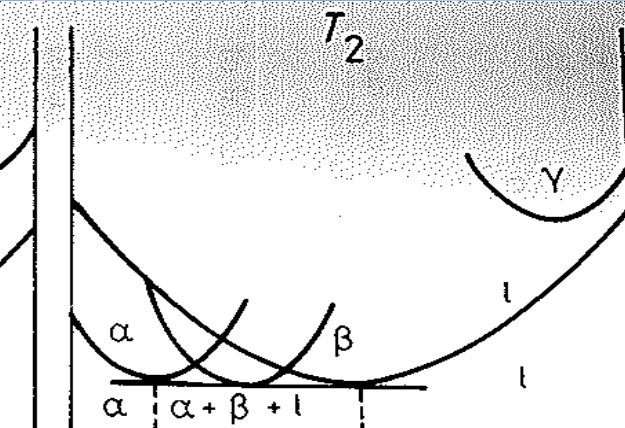


Non-stoichiometric
intermetallic compound

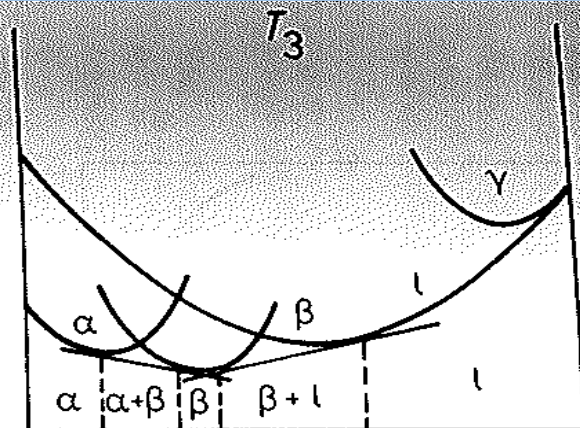
Peritektikum a eutektikum



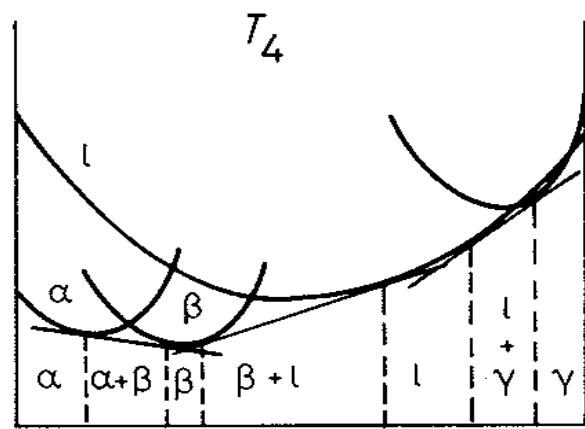
(a)



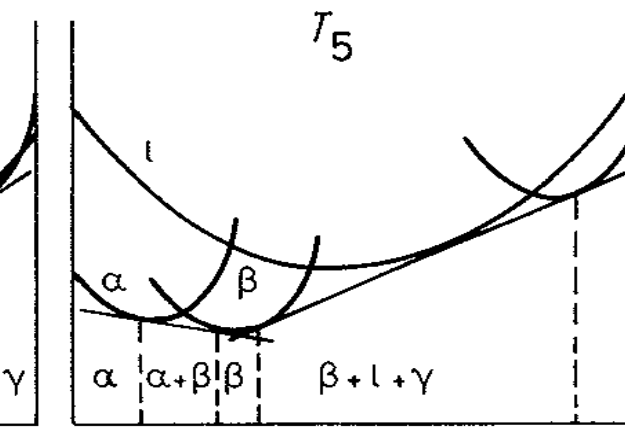
(b)



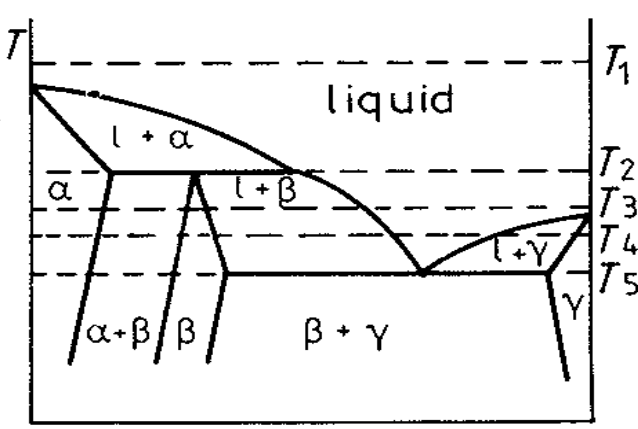
(c)



(d)



(e)



(f)

Diskuse je to fázový diagram ?

