Základy termodynamiky

Principy

- Celá termodynamika vychází ze dvou empiricky zjištěných principů, které není možné odvodit ze žádných „základnějších“ vztahů nebo zákonů. Není zřejmé, proč tomu tak je, proč „Příroda“ tyto principy dodržuje.
- Tyto dva principy, označované jako zákony, jsou formulovány následovně:
  - energie systému zůstává konstantní pokud není změněna prací nebo přenosem tepla (princip „konzervace“ nebo „zachování“ energie)
  - celková neuspořádanost v průběhu procesů roste

Základní pojmy

- *Práce* je vykonávána nějakým procesem v případě, kdy může být v principu tento proces použit pro změnu výšky závaží.

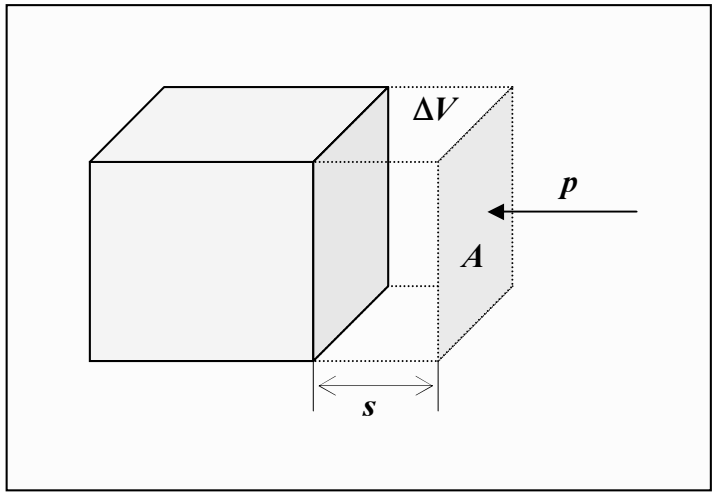
- *Energie* systému je jeho potenciální schopnost konat práci.

- Energie systému může být změněna nejen prací. Pokud se změní energie systému tokem *tepla* mezi systémem a jeho okolím v důsledku rozdílu jejich teplot, pak byla energie přenesena v podobě tepla.

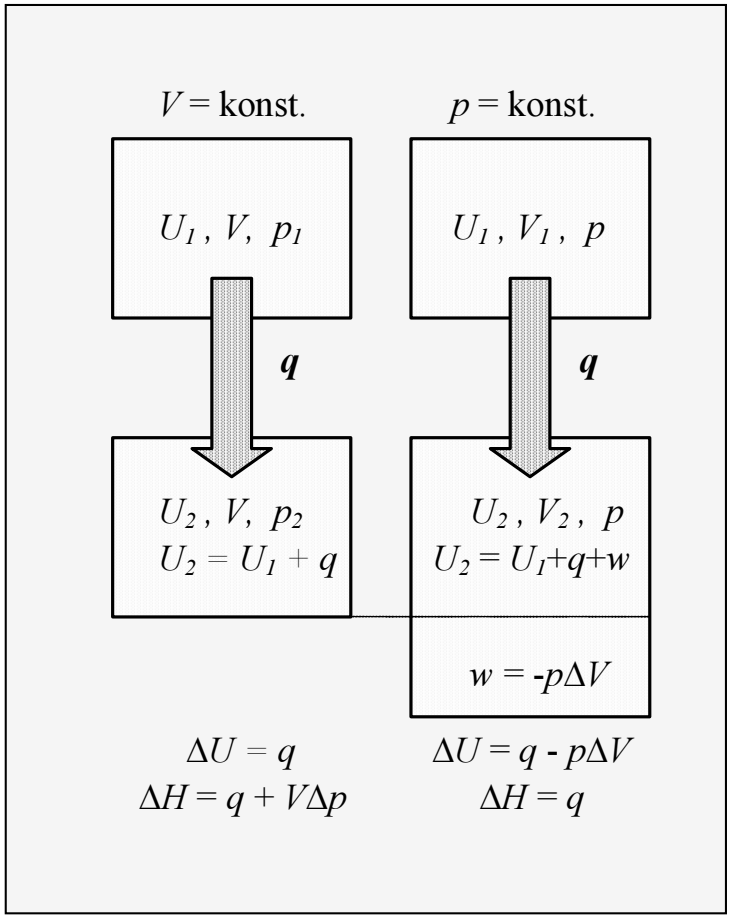
Vnitřní energie

- $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$
- $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\,\mathrm{d}V$

- Objemová práce
- $w = F \times s = p \times A \times s = p \times \Delta V$
- $F = p \times A$
- $\Delta V = A \times s$



Entalpie

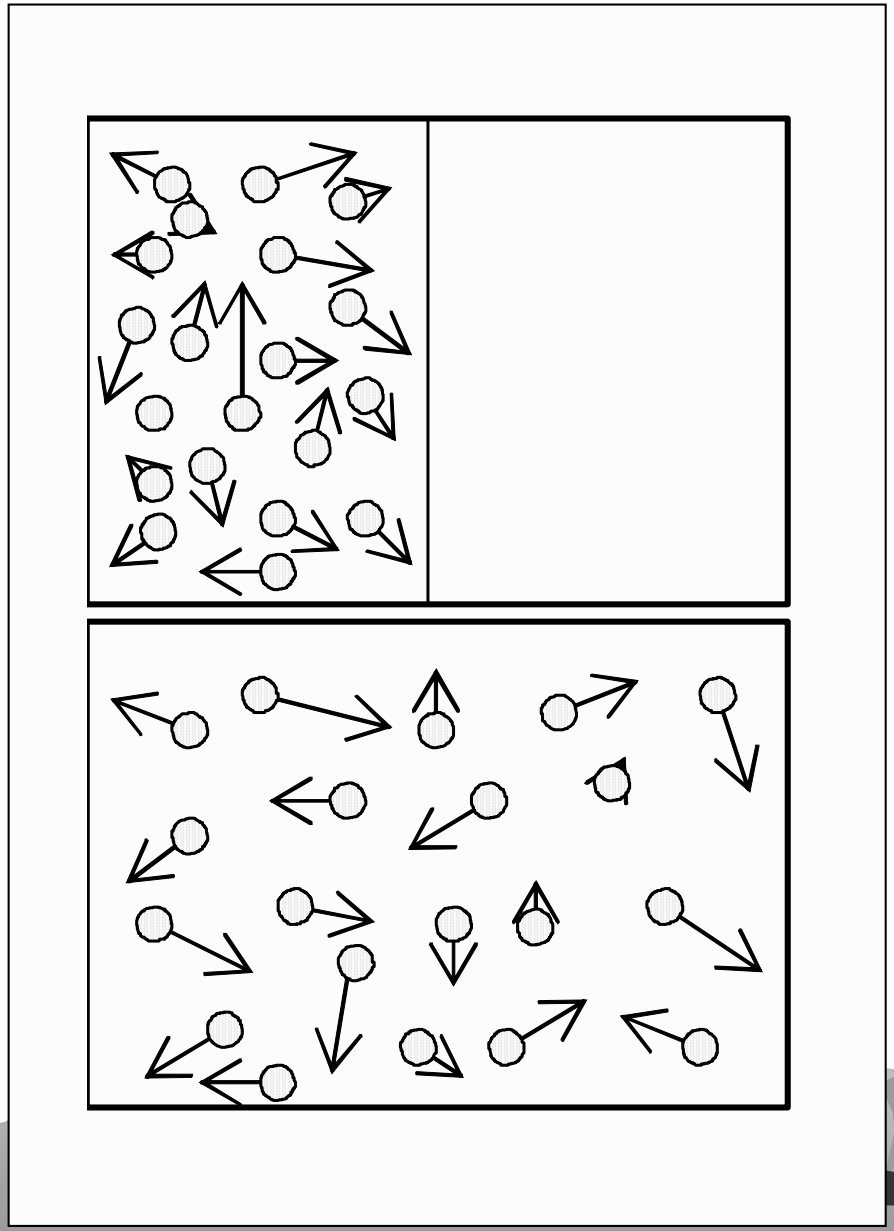


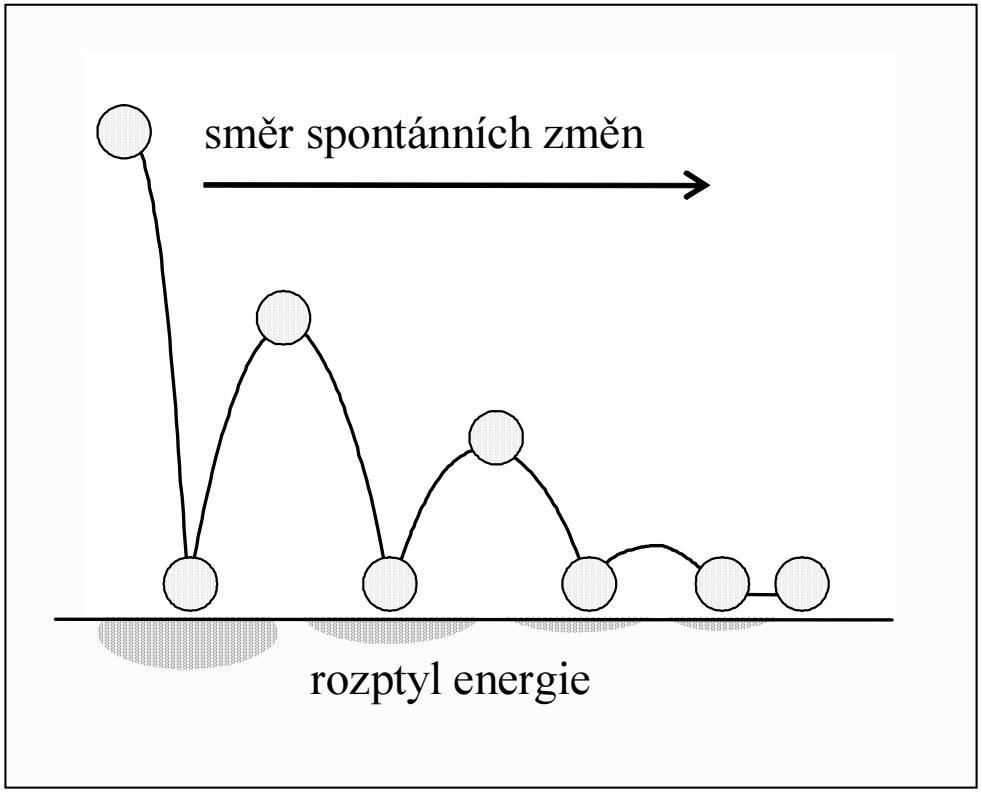
- $dU = dq + dw$
- $dU = dq - p\,dV$

- Entalpie
- $H = U + p\,V$
- $dH = dU + d(pV) = dU + p\,dV + V\,dp$
- $dH = dU + p\,dV$ (p = konst.)

- Dosazením za vnitřní energii
- $dH = dU + p\,dV = (dq - p\,dV) + p\,dV = dq$ (p = konst.)
- $dH = dq_p$

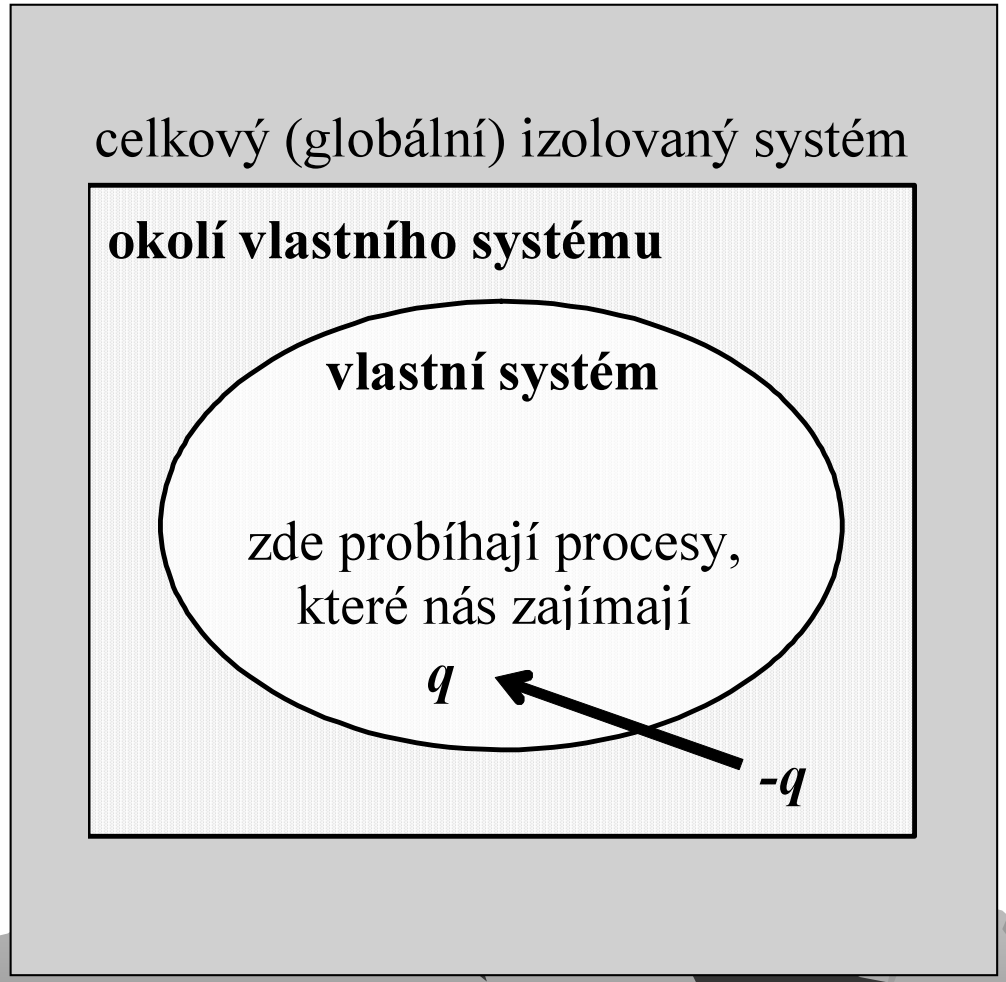
Druhý zákon





Entropie

Systém a jeho okolí



$\Delta S_{celk} > 0$

$$dS_{ok} \;\mu\; dq_{ok}$$

$$dS_{ok} \;\mu\; \frac{1}{T_{ok}}$$

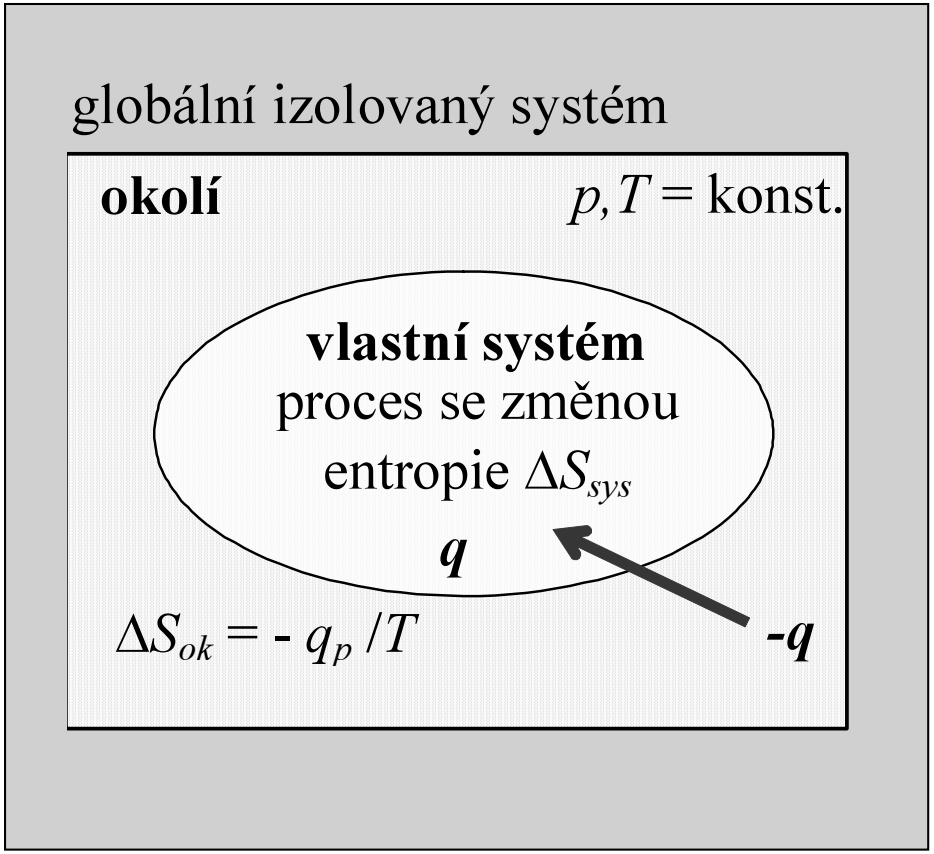
$$dS_{ok} \equiv \frac{dq_{ok}}{T_{ok}}$$

$$\Delta S_{ok} \equiv \frac{q_{ok}}{T_{ok}}$$

Celková změna entropie

- Proces
- $dS_{celk} > 0$
- $dS_{celk} = dS_{sys} + dS_{ok}$
- $dS_{sys} + dS_{ok} > 0$

- Rovnováha
- $dS_{sys} + dS_{ok} = 0$



Gibbsova funkce

$$\mathrm{d}q_{\mathrm{p,sys}} = \mathrm{d}H_{\mathrm{sys}}$$

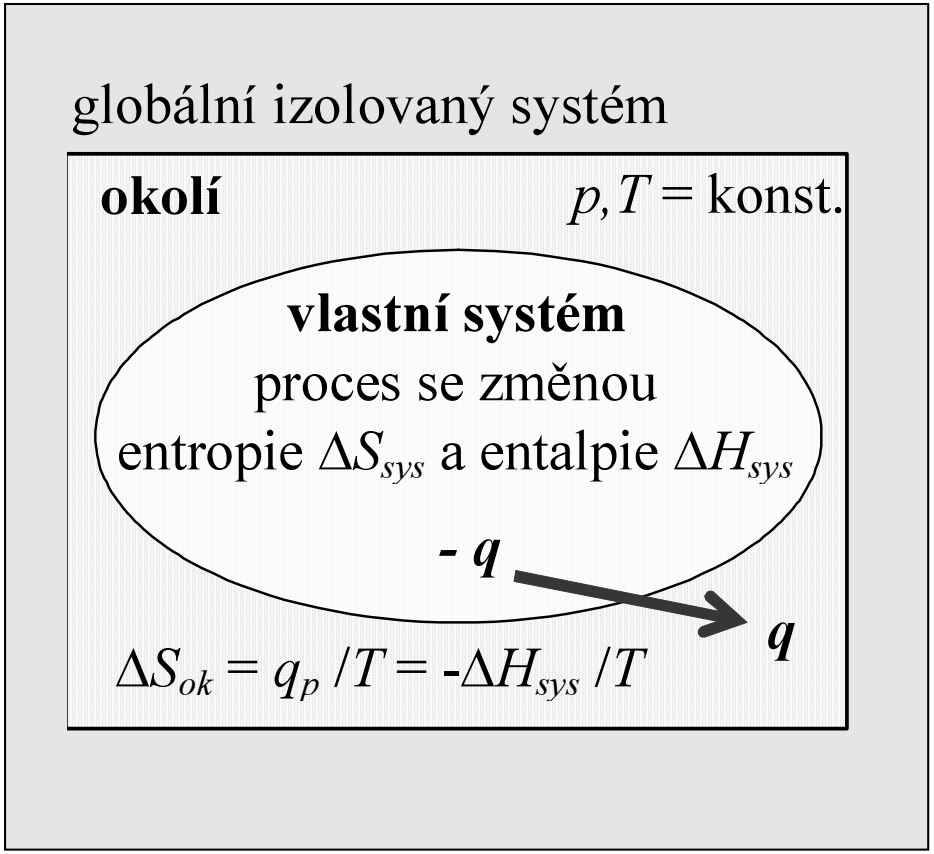
$$\mathrm{d}q_{\mathrm{p,ok}} = -\,\mathrm{d}q_{\mathrm{p,sys}} = -\,\mathrm{d}H_{\mathrm{sys}}$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{celk}} = \mathrm{d}S_{\mathrm{sys}} + \mathrm{d}S_{\mathrm{ok}}$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{ok}} \equiv \frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{ok}}}{T_{\mathrm{ok}}}$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{celk}} \equiv \mathrm{d}S_{\mathrm{sys}} + \frac{\mathrm{d}q_{\mathrm{ok}}}{T_{\mathrm{ok}}}$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{celk}} \equiv \mathrm{d}S_{\mathrm{sys}} - \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{sys}}}{T_{\mathrm{ok}}}$$



Gibbsova funkce

$T\,\mathrm{d}S_{celk} = T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}H > 0$

$-T\,\mathrm{d}S_{celk} = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S$

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S$

$\mathrm{d}G < 0$

Termodynamická rovnováha

$\mathrm{d}G = 0$

Gibbsova funkce

$G = H - TS$

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$ (p = konst.)

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\,\mathrm{d}S$ (T = konst.)

$-T\,\mathrm{d}S_{celk} = \mathrm{d}G$

$\mathrm{d}S_{celk} = -\,\mathrm{d}G/T$

aby

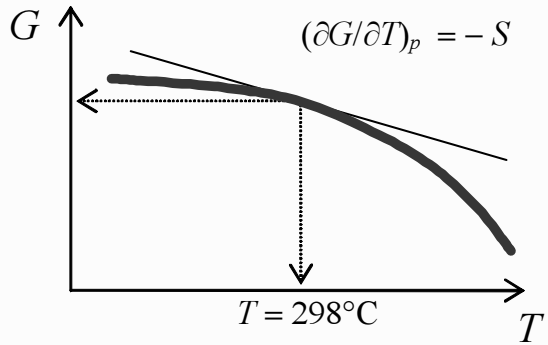
$\mathrm{d}S_{celk} > 0$

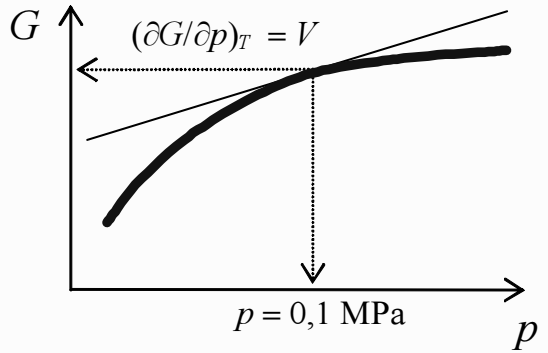
musí být

$\mathrm{d}G < 0$

Gibbsova funkce

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T$$





$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Závislost Gibbsovy funkce na složení

$$\mathrm{d}G_\mathrm{A} = V_\mathrm{A}\,\mathrm{d}p - S_\mathrm{A}\,\mathrm{d}T + \mu_\mathrm{A}\,\mathrm{d}n_\mathrm{A}$$

Ideální

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T + \mu\,\mathrm{d}n$$

$$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\circ + RT \ln X_\mathrm{A}$$

Reálné

$$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\circ + RT \ln a_\mathrm{A}$$

$$f_\mathrm{A} = \gamma_\mathrm{A}\, p_\mathrm{A}$$

$$a_\mathrm{A} = \gamma_\mathrm{A}\, X_\mathrm{A}$$

Souhrn

- **pokud systém nevyměňuje s okolím teplo a práci, zůstává jeho energie konstantní (zachování energie)**
- **při všech samovolných procesech celková entropie systému roste**

Energie

$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$

$dw = p\,dV$

$dU = dq - p\,dV$

$dH = dq_p$

Entropie

$\mathrm{d}S = \mathrm{d}q \,/\, \mathrm{T}$

$dS = \mathrm{d}H \,/\, T$

Gibbsova funkce

$G = H - T \times S$

$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}n$

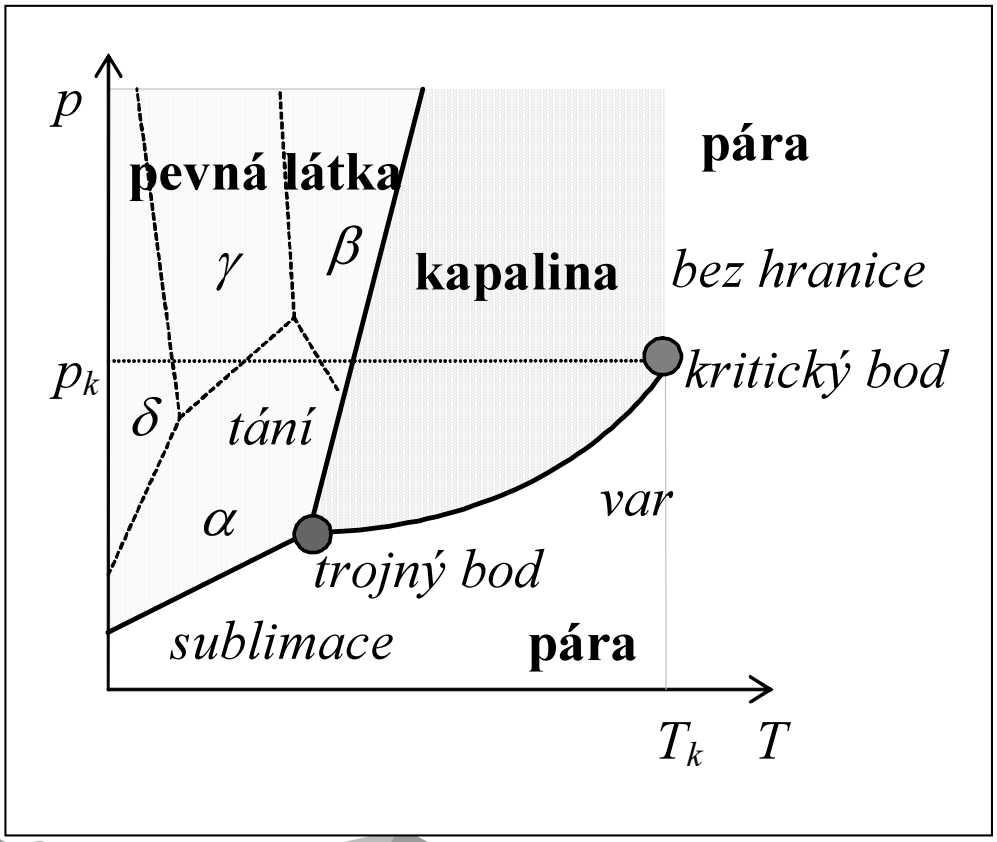
$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$

Procesy

Fáze × skupenství
Fáze: relativně homogenní fyzikální a chemické vlastnosti; oddělená od jiných fází ostrým rozhraním (mechanicky separovatelná)
Skupenství: plynné, kalpalné, pevné

Složka: skutečná nebo fiktivní látka, pomocí které popisujeme složení fází

Fázový diagram



Fázové přeměny čistých látek

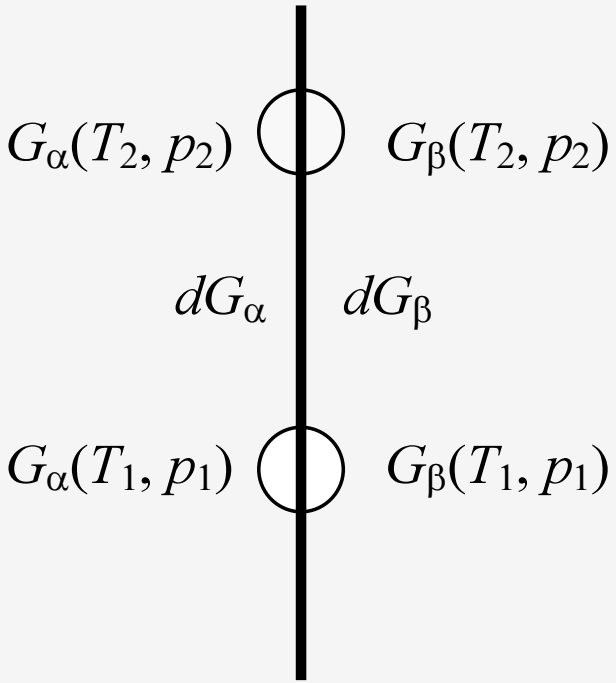
Tání
Var
Sublimace
Polymorfní přeměny

Fázové hranice

$\mu_\alpha(T_1, p_1) = \mu_\beta(T_1, p_1)$

$$\mathrm{d}\overline{G}_\alpha = -\overline{S}_\alpha \mathrm{d}T + \overline{V}_\alpha \mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}\overline{G}_\beta = -\overline{S}_\beta \mathrm{d}T + \overline{V}_\beta \mathrm{d}p$$



$$\overline{G}_\alpha(T_1, p_1) = \overline{G}_\beta(T_1, p_1)$$

$$\overline{G}_\alpha(T_2, p_2) = \overline{G}_\beta(T_2, p_2)$$

$$\overline{G}_\alpha(T_1, p_1) + \mathrm{d}\overline{G}_\alpha = \overline{G}_\beta(T_1, p_1) + \mathrm{d}\overline{G}_\beta$$

$$\mathrm{d}\overline{G}_\alpha = \mathrm{d}\overline{G}_\beta$$

$$-\overline{S}_\alpha \mathrm{d}T + \overline{V}_\alpha \mathrm{d}p = -\overline{S}_\beta \mathrm{d}T + \overline{V}_\beta \mathrm{d}p$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{S}_\beta - \overline{S}_\alpha}{\overline{V}_\beta - \overline{V}_\alpha} = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}}$$

Fázové hranice

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i$$

$$\overline{H}_\alpha - T_r\overline{S}_\alpha = \overline{H}_\beta - T_r\overline{S}_\beta$$

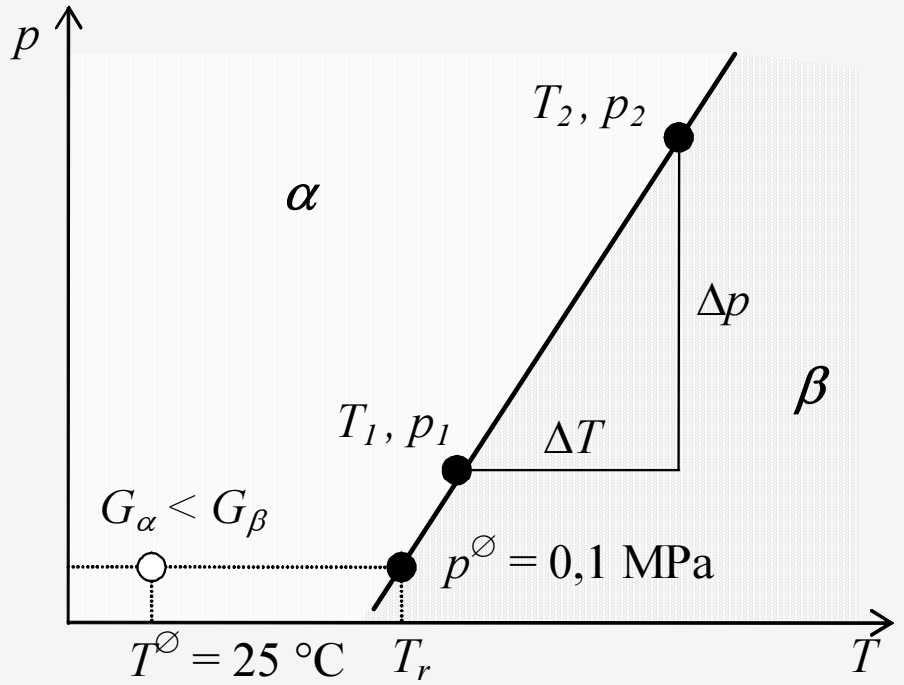
$$T_r = \frac{\overline{H}_\beta - \overline{H}_\alpha}{\overline{S}_\beta - \overline{S}_\alpha} = \frac{\Delta\overline{H}}{\Delta\overline{S}}$$

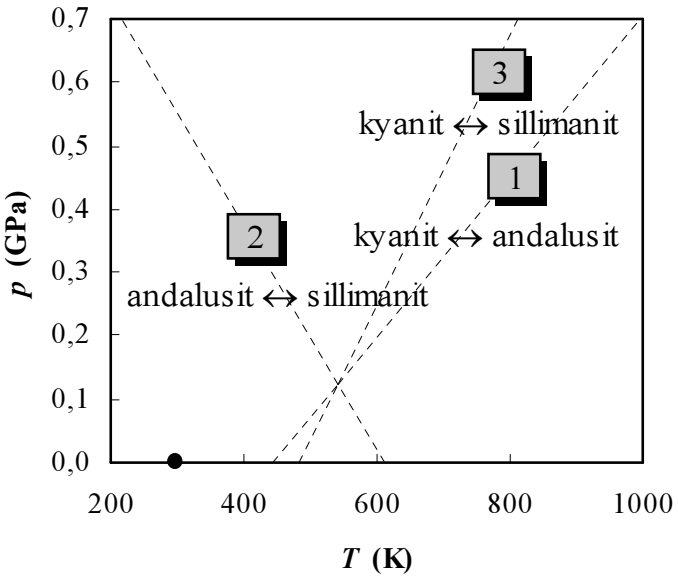
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}}$$

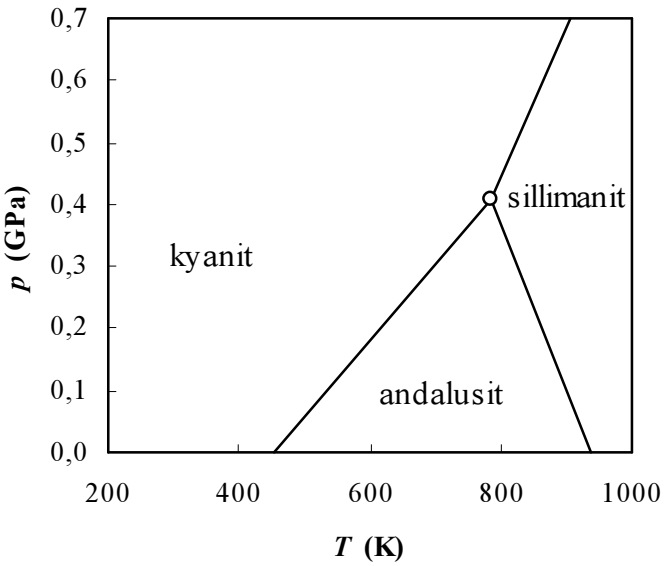
$$\mathrm{d}p = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}}\mathrm{d}T$$

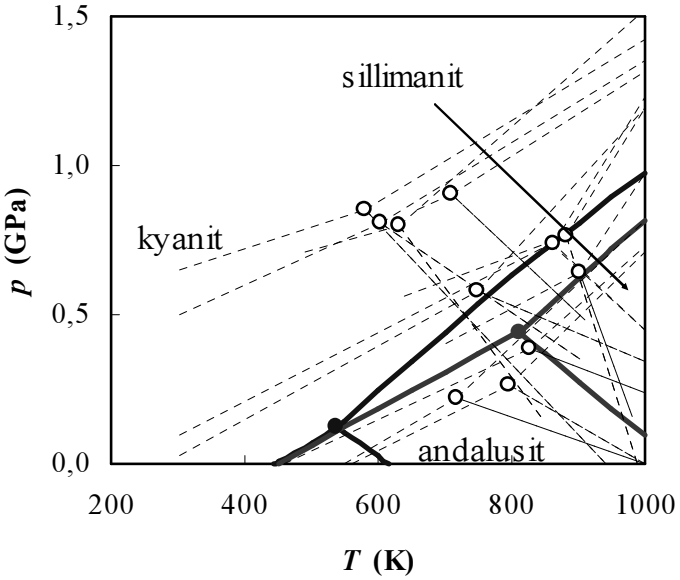
$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}}(T_2 - T_1)$$

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta S}{\Delta V}(T_2 - T_1)$$




0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
p (GPa)
200
400
600
800
1000
T (K)
3
kyanit ↔ sillimanit
1
kyanit ↔ andalusit
2
andalusit ↔ sillimanit


0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
p (GPa)
200
400
600
800
1000
T (K)
sillimanit
kyanit
andalusit


1,5
1,0
0,5
0,0
p (GPa)
200
400
600
800
1000
T (K)
sillimanit
kyanit
andalusit

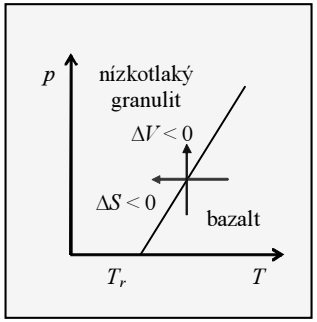
Konstrukce

Přeměny bazaltu

Hranice mezi bazaltem a nízkotlakým granulitem

(1) $3Mg_2SiO_4 + 2CaSi_2Al_2O_8 = 4MgSiO_3 + CaMgSi_2O_6 + CaAl_2SiO_6 + MgAl_2O_4$

forsterit anortit enstatit diopsid Ca-Al pyroxen spinel



mezi nízkotlakým a vysokotlakým granulitem

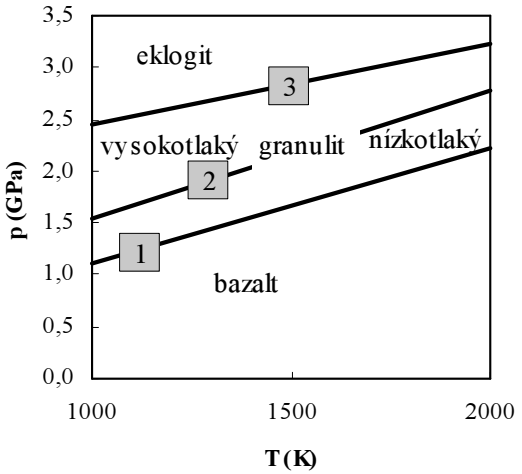
(2) $CaSi_2Al_2O_8 + 2MgSiO_3 = CaMg_2Al_2Si_3O_{12} + SiO_2$

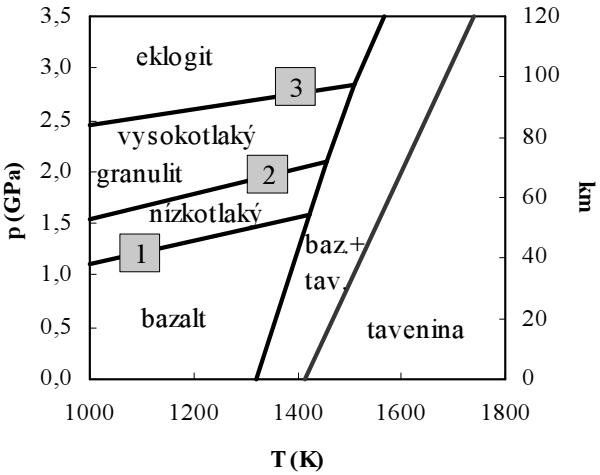
anortit enstatit granát křemen

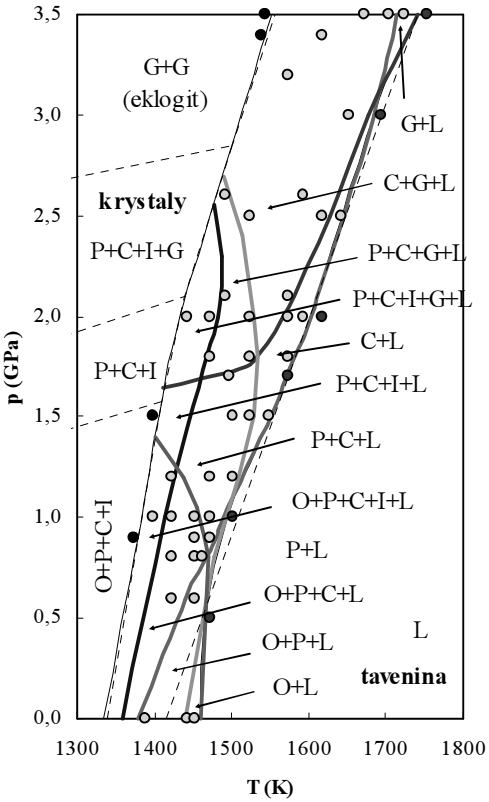
a mezi vysokotlakým granulitem a eklogitem

(3) $CaSi2Al2O8 = CaAl_2SiO_6 + SiO_2$

anortit Ca-Al pyroxen křemen







Systémy s proměnlivým složením fází

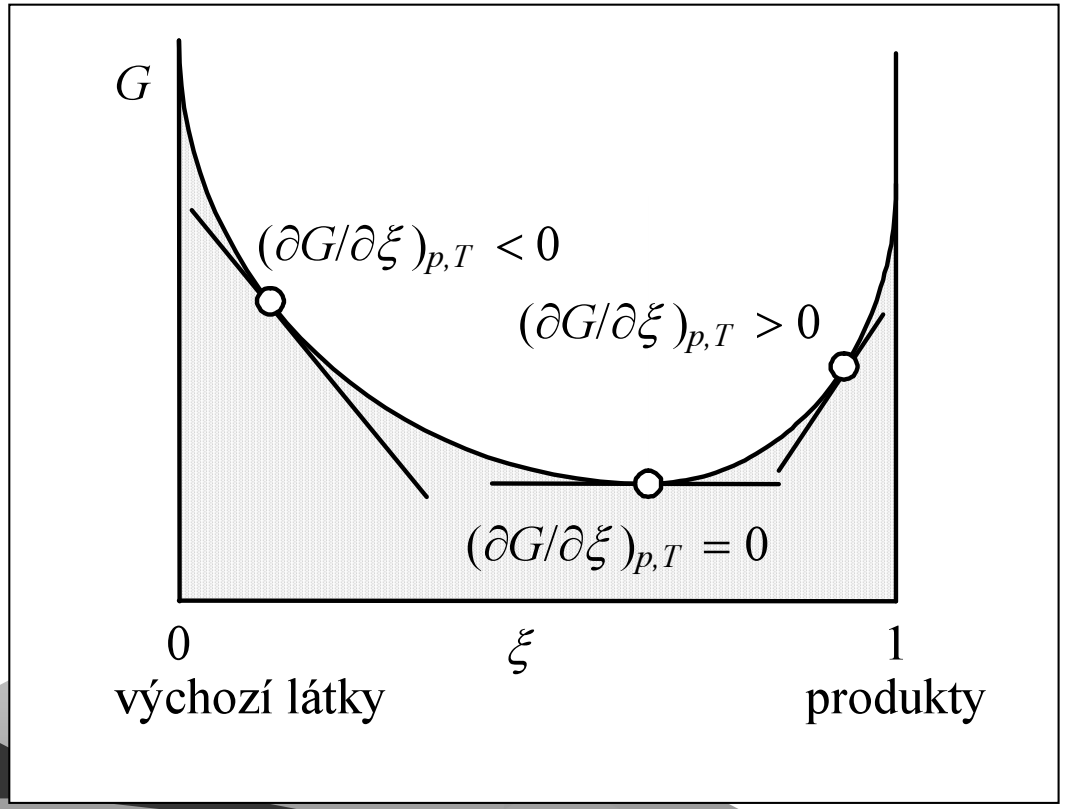
- chemické reakce
- pevné, kapalné a plynné roztoky

A + 2B ↔ 3C + 2D

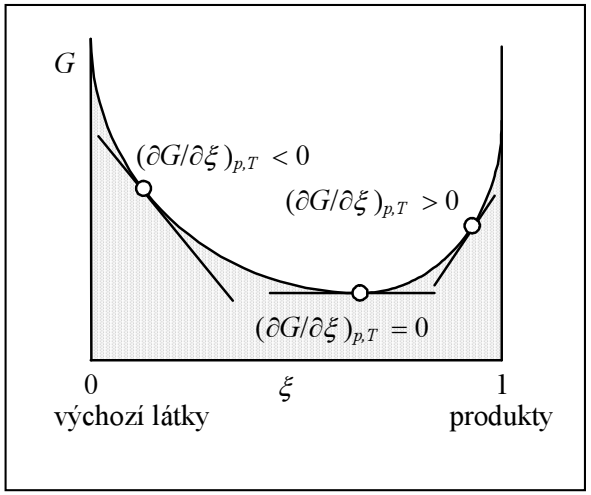
změna v množství látky A $dn_A = -d\xi$

změna v množství látky C $dn_C = +3\,d\xi$

ξ – rozsah (pokročilost) reakce



$A + 2B \leftrightarrow 3C + 2D$



$$G = G_A + 2\,G_B + 3G_C + 2G_D$$

$$G = G^\circ_A + RT \ln a_A + 2\,(G^\circ_B + RT \ln a_B) + 3\,(G^\circ_C\, RT \ln a_C) + 2\,(G^\circ_D + RT \ln a_D)$$

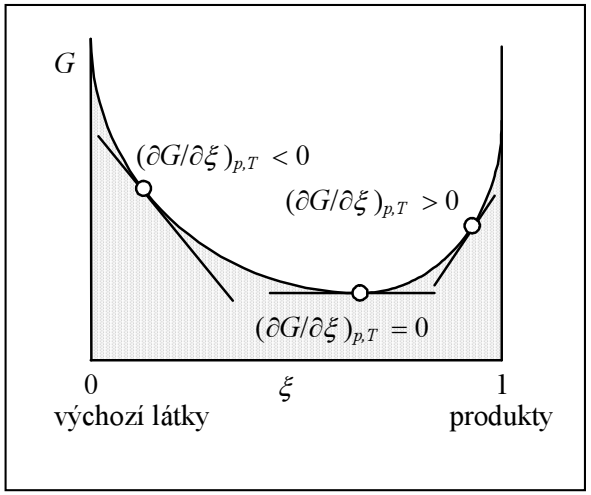
$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B + \mu_C\, dn_C + \mu_D\, dn_D$$

$$dG = -\mu_A\, d\xi - 2\,\mu_B\, d\xi + 3\,\mu_C\, d\xi + 2\,\mu_D\, d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$

A + 2B ↔ 3C + 2D

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} > 0$$ *z leva do prava*

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0$$ *z prava do do leva*

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0$$ *rovnováha*

$A + 2B \leftrightarrow 3C + 2D$

Reakční Gibbsova funkce

$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

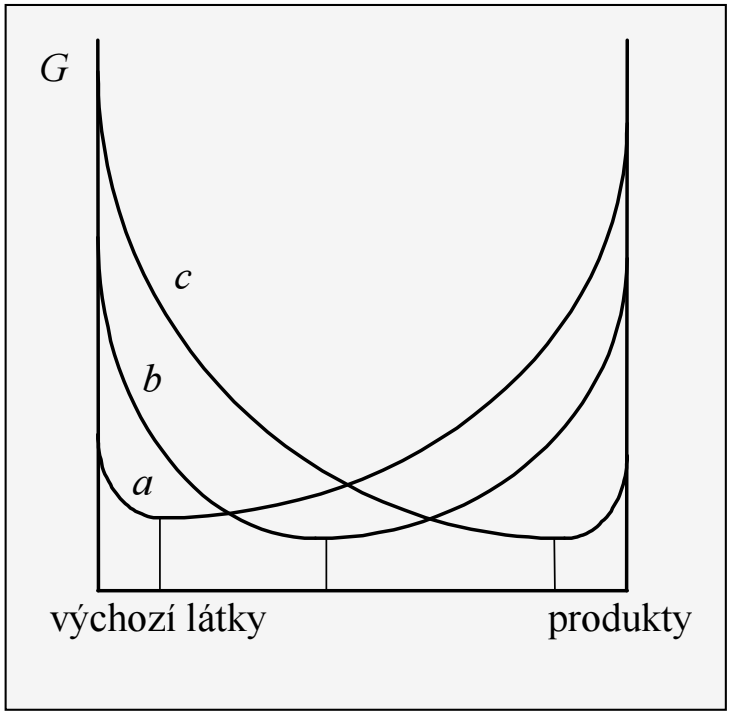
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3\left(\mu^\circ_{\mathrm{C}} + RT\ln a_{\mathrm{C}}\right) + 2\left(\mu^\circ_{\mathrm{D}} + RT\ln a_{\mathrm{D}}\right) - \left(\mu^\circ_{\mathrm{A}} + RT\ln a_{\mathrm{A}}\right) - 2\left(\mu^\circ_{\mathrm{B}} + RT\ln a_{\mathrm{B}}\right)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3\mu^\circ_{\mathrm{C}} + 2\mu^\circ_{\mathrm{D}} - \mu^\circ_{\mathrm{A}} - 2\mu^\circ_{\mathrm{B}} + RT\ln a_{\mathrm{C}}^3 + RT\ln a_{\mathrm{D}}^2 - RT\ln a_{\mathrm{A}} - RT\ln a_{\mathrm{B}}^2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3G^\circ_{\mathrm{C}} + 2G^\circ_{\mathrm{D}} - G^\circ_{\mathrm{A}} - 2G^\circ_{\mathrm{B}} + RT\ln\frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta G^\circ_{\mathrm{r}} + RT\ln\frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2}$$

Za rovnováhy

$$0 = \Delta G^\circ_{\mathrm{r}} + RT\ln\frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2} \qquad \ln K = \frac{-\Delta G^\circ_{\mathrm{r}}}{RT}$$



Důležité rovnovážné konstanty

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ_{\mathrm{r}}}{RT}$$

Konstanty kyselosti

$HA(aq) + H_2O(l) \leftrightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

$$K = \frac{a_{\mathrm{H_3O^+}} a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{HA}} a_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{a_{\mathrm{H_3O^+}} a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{HA}}} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{HA}}} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$$

Konstanty

Iontový součin vody (autoprotolýza)

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H^+][OH^-]$$

Distribuční koeficient

Fe (olivín) ↔ Fe (pyroxen)

$$K_D = \frac{[\mathrm{Fe(pyroxen)}]}{[\mathrm{Fe(olivín)}]}$$

Součin rozpustnosti

$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3(s)]} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Oxidačně-redukční reakce

$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$

$\Delta G = -nFE$

$$\Delta G_r = \Delta G°_r + RT \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

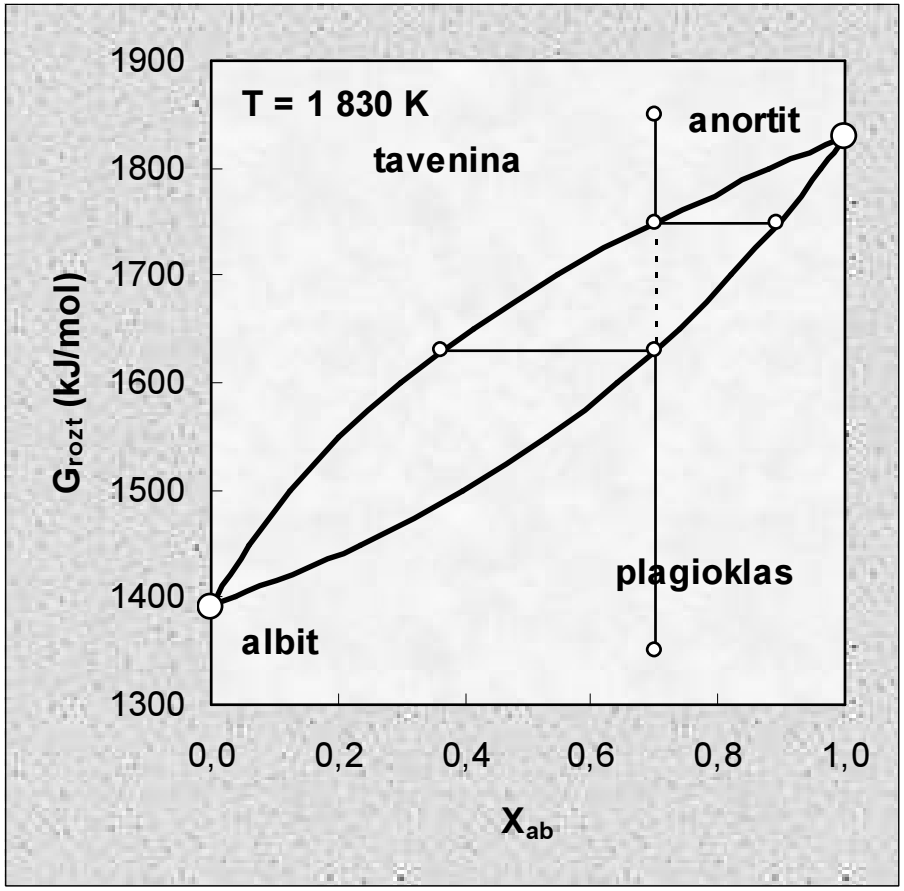
$$Eh = Eh° - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$Eh = Eh° + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

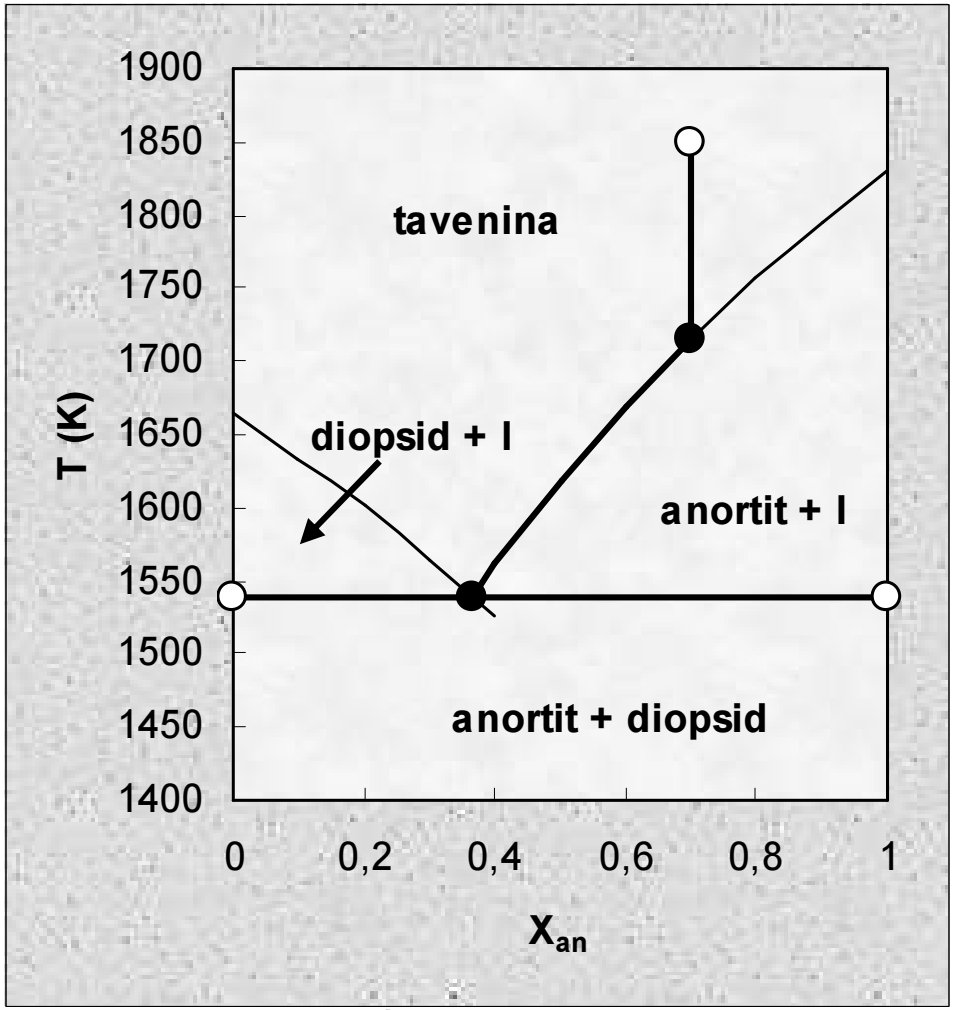
Konstanta komplexity

$Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrow Fe(OH)^{2-}$

$$K_s = \frac{[Fe^{3+}][OH^-]}{[Fe(OH)^{2-}]}$$



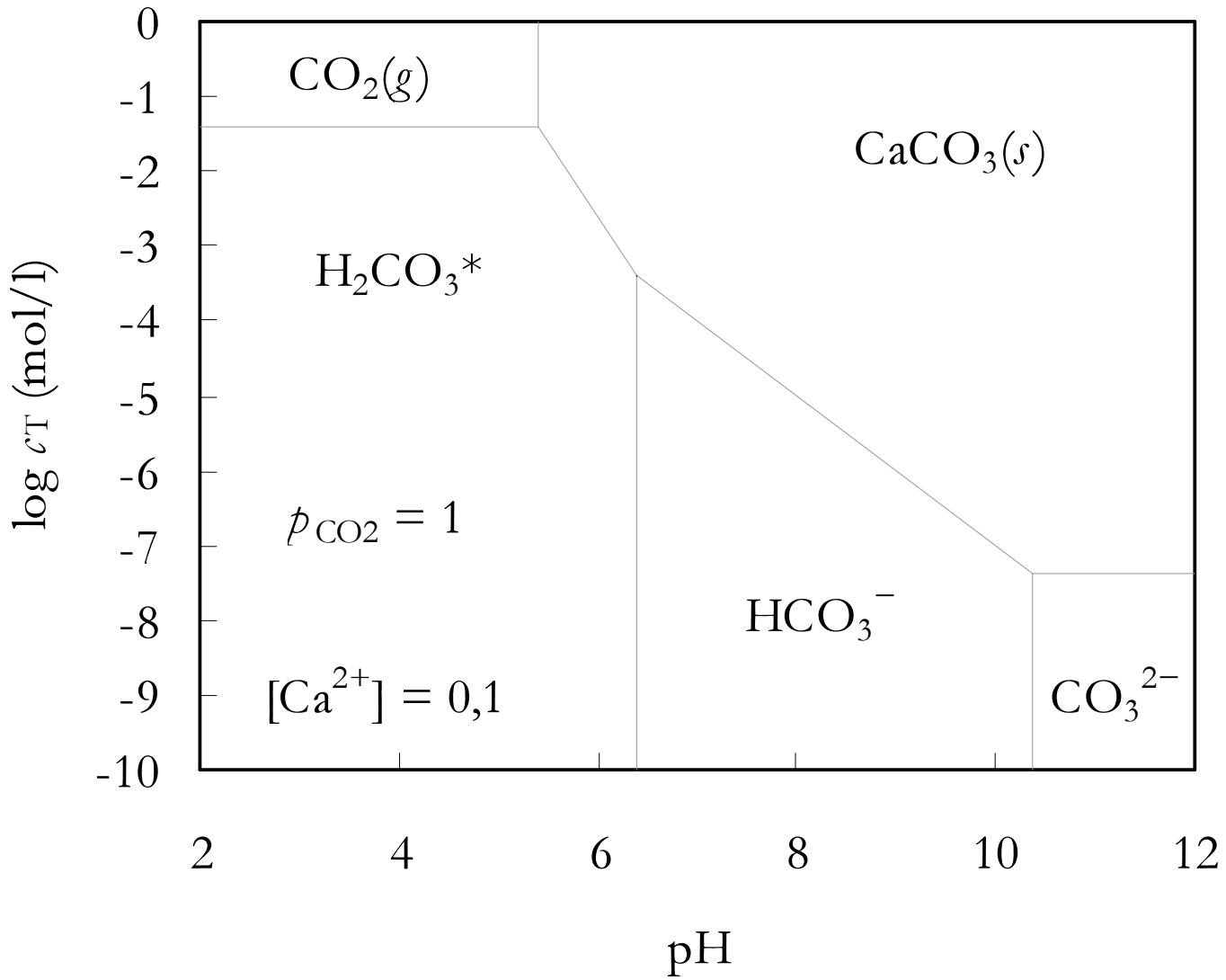
Albit (s) ↔ Albit (l)



Diagramy

Anortit (s) ↔ Anortit (l)

Diagramy


0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
log c_T (mol/l)
$CO_2(g)$
$CaCO_3(s)$
H_2CO_3*
$p_{CO2} = 1$
HCO_3^-
$[Ca^{2+}] = 0,1$
CO_3^{2-}
2
4
6
8
10
12
pH