

Druhý zákon termodynamiky:

- Nesymetrie přeměny tepla a práce
- Entropie a její změny
- Spojení 1. a 2. zákona

Druhý zákon termodynamiky

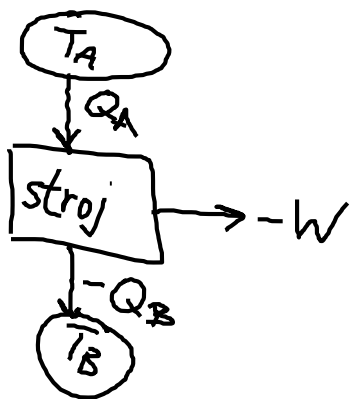
Nesymetrie přeměny tepla a práce. Jednoduché tepelné stroje.

Q ... neuspořádaný pohyb
 W ... uspoř. pohyb

$W \rightarrow Q$ bez omezení

$Q \rightarrow W$ nelze převést úplně

$$|Q| > |W|$$



$$T_A > T_B$$

$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} < 1$$

Slovní formulace (ve zkouškovém testu "svými slovy"):

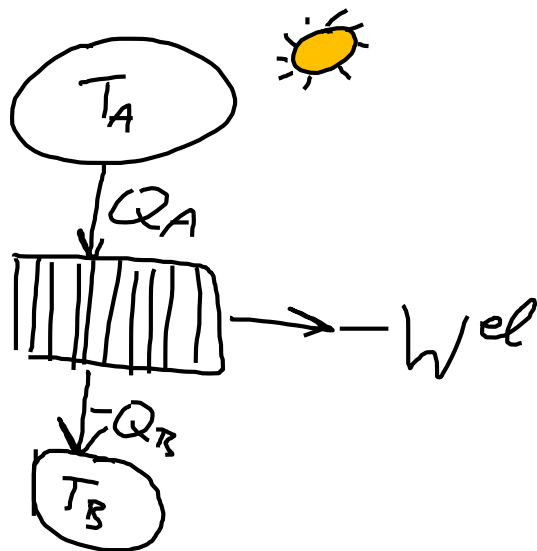
Carnotův teorém: Všechny tepelné stroje pracující vratně mezi stejnými tepelnými zásobníky mají stejnou účinnost bez ohledu na pracovní náplň.

Thomsonův princip: Je nemožné sestavit takový cyklický pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci,

Clausiův princip: Je nemožné sestavit cyklický pracující stroj, který by pouze převáděl teplo z chladnějšího tělesa na teplejší,

P20

Odhadněte nejvyšší hypotetickou účinnost fotovoltaického článku, znáte-li teplotu fotosféry Slunce (5778 K) a teplotu zemského povrchu (293 K).



$$\eta = \frac{T_A - T_R}{T_A} = \frac{5778 - 293}{5778} = 0,95 \Rightarrow 95\%$$

Druhý zákon termodynamiky

Entropie

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

[vratné děje]

$$[S] = [C_p] = J \cdot K^{-1}$$

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad [\text{nervratné}]$$

Integrovaný tvar:

$$\int_{s_1}^{s_2} ds = \int_{\text{bod } 1}^{\text{bod } 2} \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$[P] \quad \Delta H = Q$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Entropie = míra neuspořádanosti (chaosu) systému

Spojené formulace prvního a druhého zákona

Uvažujeme uzavřený systém, vratné děje, koná se pouze objemová práce

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow dQ = T dS$$

$$dU = dQ - p dV$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

Změny entropie s T, p, V

Proměnné	T, V	T, p
Totální diferenciál	$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$	$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$
Teplotní závislost ($dV=0$, resp. $dp=0$)	[V] $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C_{vm}}{T} dT$ $\Delta S = n \cdot C_{vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$ $C_{vm} \neq f(T)$	[p] $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{pm}}{T} dT$ $\Delta S = n \cdot C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$
Závislost na objemu , resp. tlaku ($dT=0$)	[T] $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$	[T] $\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$
Závislost na objemu , resp. tlaku ($dT=0$) pro <u>ideální plyn</u>	[T] $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$	[T] $\Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$

P21

Určete změnu entropie při vratném ohřevu 1 kg bezvodého síranu draselného z 298 K na 700 K za atmosférického tlaku. Teplotní závislost molární tepelné kapacity K_2SO_4 ($M = 174,3 \text{ g/mol}$) v uvedeném intervalu teplot vyjadřuje rovnice $C_{pm}^0 = \underbrace{120,37}_A + \underbrace{99,58 \cdot 10^{-3} T}_B - \underbrace{17,82 \cdot 10^5 / T^2}_C \text{ J/mol/K}$.

$$C_{pm}^0 = f(T) = A + B \cdot T + C/T^2$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \longrightarrow T_2 = 700 \text{ K}$$

[P]

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{174,3} = 5,74 \text{ mol}$$

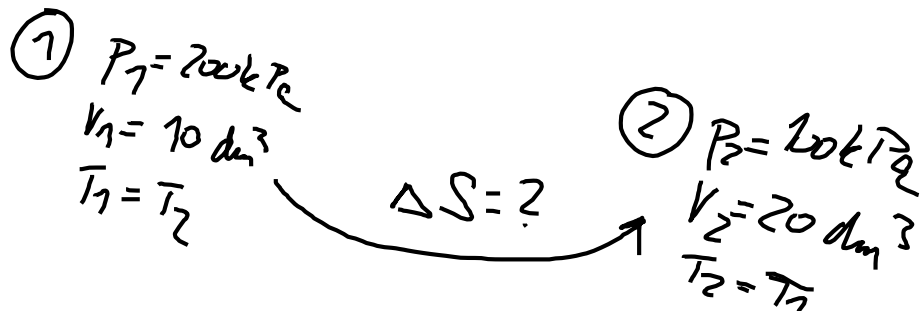
$$\begin{aligned} \Delta S_T &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{pm}^0}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n (A + BT + C/T^2)}{T} dT = n \left[\int_{T_1}^{T_2} \frac{A}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{B \cancel{T}}{\cancel{T}} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T^3} dT \right] = \\ &= n \left[A \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + B(T_2 - T_1) + C \left(-\frac{1}{2T_2^2} + \frac{1}{2T_1^2} \right) \right] = 772,3 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

Uzavřený systém obsahující 1 mol ideálního plynu přejde **izotermně** z výchozího stavu 1 ($p_1 = 200 \text{ kPa}$, $V_1 = 10 \text{ dm}^3/\text{mol}$) do konečného stavu 2 ($p_2 = 100 \text{ kPa}$, $V_2 = 20 \text{ dm}^3/\text{mol}$). Určete změnu entropie mezi těmito stavy.

[T]

$$\Delta S_p = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S_v = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



1. Tlak

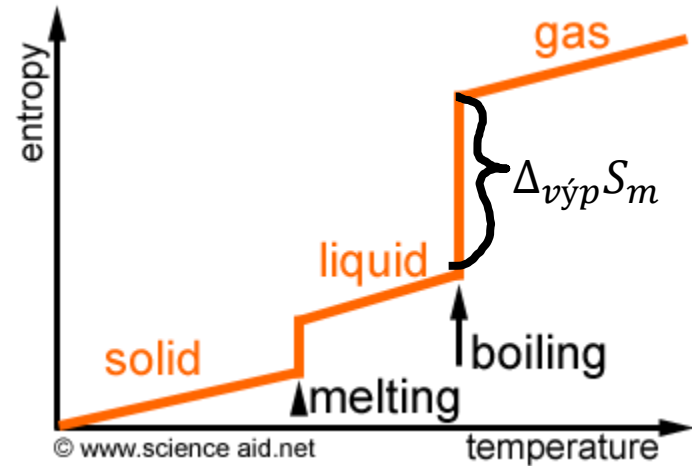
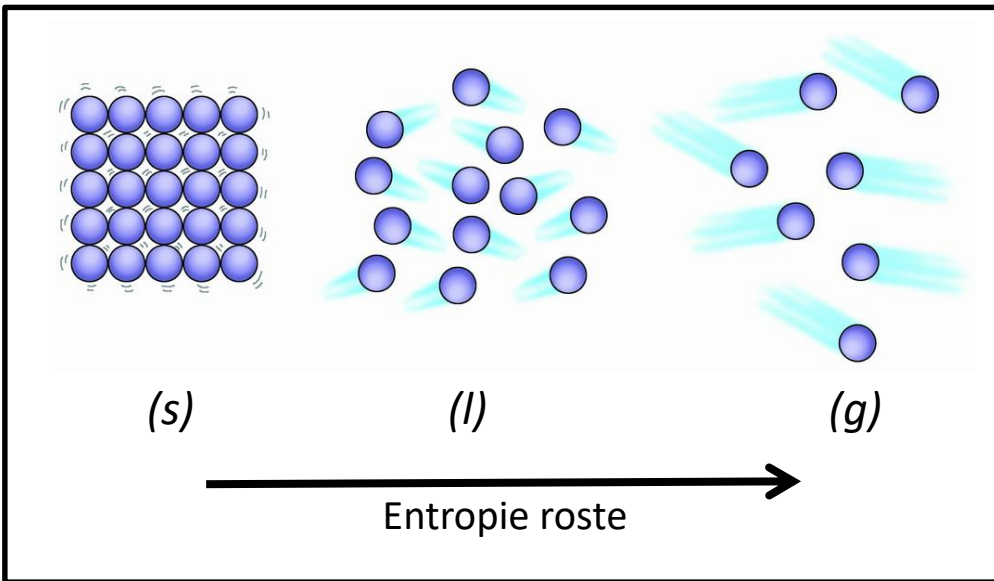
$$\Delta S_p = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = -1 \cdot R \cdot \ln \frac{100}{200} = 5,76 \text{ J/K}$$

2. Objem

$$\Delta S_v = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \cdot R \cdot \ln \frac{20}{10} = 5,76 \text{ J/K}$$

~~$$\Delta S = \Delta S_p + \Delta S_v$$~~

Změna entropie během fázového přechodu



FP fáz. přechod

[P]

$$\Delta S_{FP} = \frac{\Delta H_{FP}}{T_{FP}}$$

Např.:

Tání:

$$\Delta S_{tání} = \frac{\Delta H_{tání}}{T_{tání}}$$

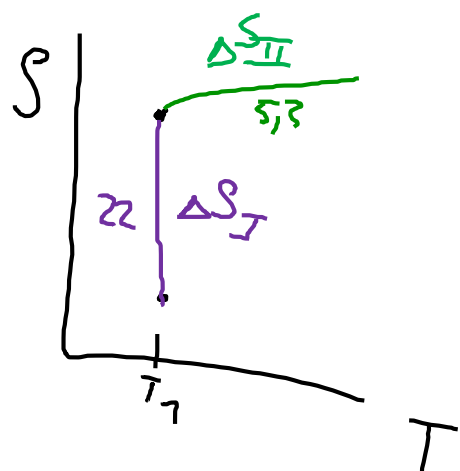
Vypočítejte změnu entropie při přechodu 1 mol ledu o teplotě 273,15 K na vodu o teplotě 293,15 K. Teplo tání H_2O je 6,008 kJ/mol, molární tepelná kapacita kapalně vody je 75,3 J/mol/K.

$$T_1 = 273,15 \text{ K (s)}$$

$$T_2 = 293,15 \text{ K (l)}$$

$$[P]: Q_{\text{tání}} = \Delta H_{\text{tání}} = 6,008 \text{ kJ/mol}$$

$$C_{pm}^{(l)} = 75,3 \text{ J/K/mol}$$

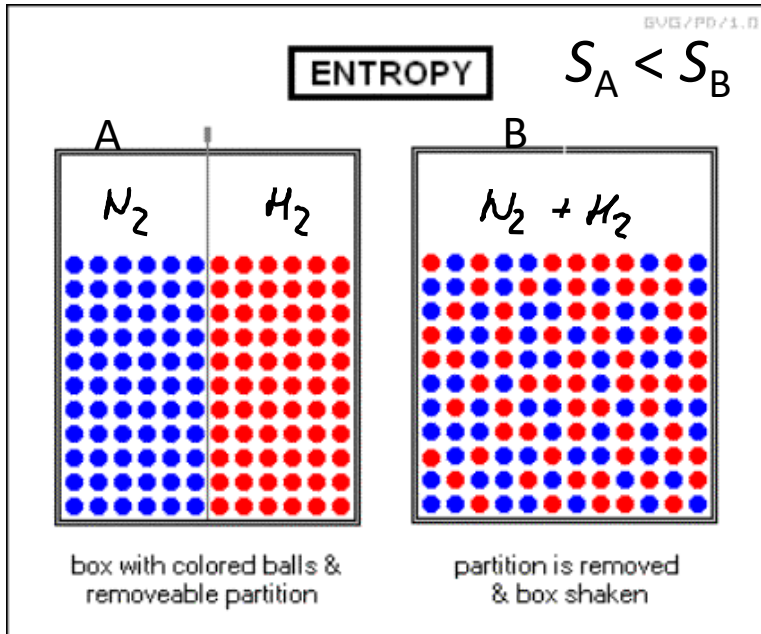


$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} = 22 + 5,3 = 27,3 \text{ J/K}$$

$$\text{I (tání)}: \Delta S_I = \Delta S_{\text{tání}} = \frac{\Delta H_{\text{tání}}}{T_1} = \frac{6008}{273,15} = 22 \text{ J/K/mol}$$

$$\text{II (ohřev (l))}: \Delta S_{II} = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot \frac{C_{pm}^{(l)}}{T} dT = n \cdot C_{pm}^{(l)} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = n \cdot C_{pm}^{(l)} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{293,15}{273,15} = 5,3 \text{ J/K/mol}$$

Směšovací entropie $\Delta_{\text{mix}} S$



$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

1
2

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

↘

P24

Vypočtěte směšovací entropii, která doprovází smísení 0,4 mol dusíku a 0,6 mol vodíku.

$$n_i = x_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_i \ln x_i = -R (0,4 \cdot \ln 0,4 + 0,6 \cdot \ln 0,6) = 5,6 \text{ J/K} > 0$$

Okruhy pro první test:

1. Koncentrační veličiny a jejich přepočty [Nepodcenit]
2. Ideální plyn, směs ideálních plynů
3. Teplo, práce, změny vnitřní energie a entalpie
4. Termochemie – Hessův a Kirchhoffův zákon

Na co si dát pozor?

JEDNOTKY

$$P_a \sim \text{m}^3$$

$$\text{kPa} \sim \text{dm}^3$$

$$\text{MPa} \sim \text{cm}^3$$

$$P = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i R T}{V}$$

$$\phi_i = x_i$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} m C_{p,sp} dT, \quad n = \frac{m}{M}, \quad Y_{sp} = \frac{Y_m}{M}$$

+ kontrola „smysluplnosti“ výsledku

1. až 5. týden - shrnutí

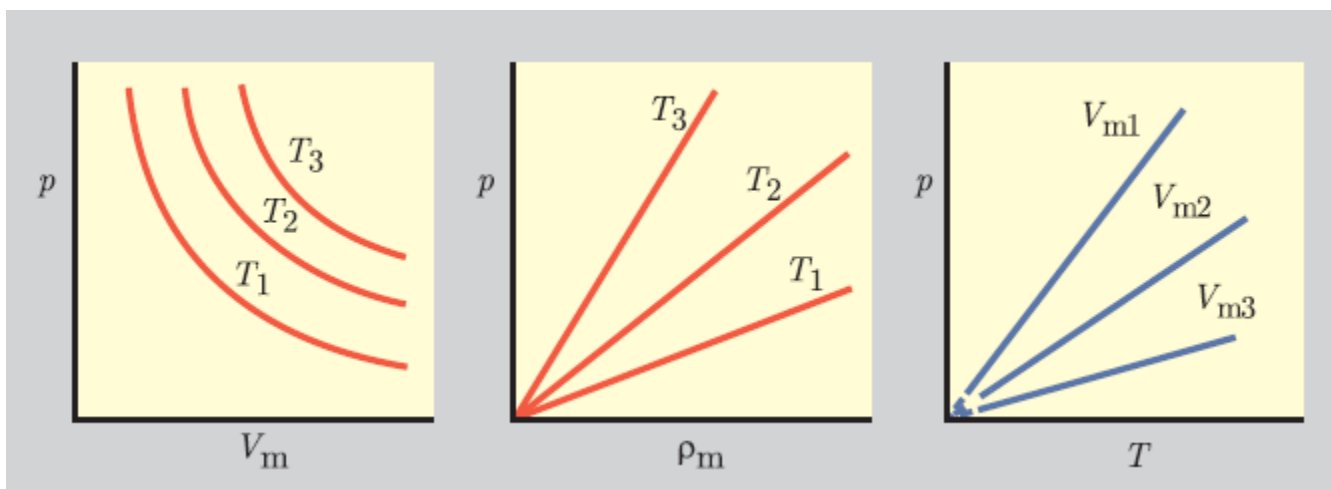
Ideální plyn

$$pV = nRT$$

$$p = \sum_{i=1}^k p_i$$

$$p_i = x_i p$$

$$x_i = \varphi_i$$



První zákon termodynamiky

$$\Delta U = Q + W$$

$$W_{\text{obj}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{vn}} dV$$

$$H = U + pV$$

Tepelné kapacity

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \longrightarrow Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V\text{m}} dT$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \longrightarrow Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p\text{m}} dT$$

$$C_{p\text{m}} = C_{V\text{m}} + \mathbf{R} \quad (\text{id. plyn})$$

Adiabatický děj ($Q = 0$)

$$W = \Delta U$$

$$pV^\kappa = \text{konst}$$

$$Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{konst}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}$$

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$$

$$C_{pm} = C_{Vm} + R \quad (\text{id. plyn})$$

Termochemie

Hessův zákon

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_{mi}^\ominus$$

Slučovací entalpie prvků ($H_2(g)$, $O_2(g)$, $C(s)$, $Hg(kap.)$, ...) jsou **nulové**.

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{spal} H_{mi}^\ominus$$

Spalné entalpie produktů oxidace ($H_2O(kap.)$, $CO_2(g)$, $SO_2(g)$, ...) jsou **nulové**.

Kirchhoffův zákon

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta_r C_{pm}^\ominus(T) dT$$

$$\Delta_r C_{pm}^\ominus(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{pmi}^\ominus(T)$$

Přepočet reakční entalpie na jinou teplotu pomocí tepelných kapacit výchozích látek a produktů – entalpie nezávisí na cestě.