

$$dz = Mdx + Ndy \text{ je totální diferenciál když } \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

$$\text{Účinnost vratného tepelného stroje: } \eta = \frac{T(\text{teplý}) - T(\text{studený})}{T(\text{teplý})}$$

## 1. Totální diferenciál

Nechť

$$dz = \frac{1}{xy} dx - \frac{\ln x}{y^2} dy.$$

Existuje funkce  $z(x, y)$  taková, že  $dz = dz$  (tj.  $dz$  je úplným diferenciálem)?

( $\partial/\partial x$   $z = z$ ) ově

$$\partial(1/xy)/\partial y = -1/xy^2, \quad \partial(-\ln x/y^2)/\partial x = -1/xy^2$$

To je to samé  $\Rightarrow$  taková funkce existuje, totiž je rovna:

$$\int \frac{dx}{xy} = \frac{\ln x}{y} + C, \quad \int \frac{dy(-\ln x)}{y^2} = \frac{\ln x}{y} + C$$

---

## 2. Účinnost tepelného stroje

- a) V hloubce 1 km je teplota  $80^\circ\text{C}$ . Jaký může být teoreticky maximální výkon tepelné elektrárny, která odebírá z vrtu 1 km hlubokého teplo pomocí potrubí s průtokem 100 litrů/minutu a jako studený zásobník používá řeku o teplotě  $10^\circ\text{C}$ ?<sup>1</sup>
- b) \*Teplota horkého pramene je  $80^\circ\text{C}$ , jeho vydatnost 100 litrů/minutu. Jaký je teoretický maximální výkon tepelné elektrárny, která získává práci ochlazením horké vody z pramene na teplotu řeky?

97 kW (b), 14 kW (a)

$$C_{\text{psp}} = 4.2 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}] = 4200 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$v = 100 [\text{kg}/\text{min}] = 1.667 \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_0 = 10^\circ\text{C} = 283.1 \text{ K}$$

$$T_1 = 80^\circ\text{C} = 353.1 \text{ K}$$

$$Q = v \cdot C_{\text{psp}} \cdot (T_1 - T_0) = 490 \text{ kW}$$

$$W = (T_1 - T_0) / T_1 \cdot Q = 97.13 \text{ kW}$$

U řeky předpokládáme nekonečnou kapacitu, ale vody z pramene je konečné množství a postupně se ochlazuje z  $T_1$  na  $T_0$ , okamžitá účinnost je  $\eta = (T - T_0)/T$ , práce  $W = \eta dQ$ , kde  $dQ = C_p dT$ ,  $C_p = C_{p,\text{sp}} v$ . Musíme tedy integrovat.

$$W = \int_{T_0}^{T_1} T = T_0, T_1 (T - T_0) / T \cdot v \cdot C_{\text{psp}} = 52.13 \text{ kW}$$

Výkon reálných elektráren bude několikrát menší

## Entropie – přehled

<sup>1</sup>Přísně vzato, aby bylo možno dosáhnout teoretickou hodnoty  $\eta$  v rámečku nahoře, muselo by být horké potrubí složeno z nekonečně mnoha sériově spojených segmentů, které by zajišťovaly teplotu  $T(\text{teplý})$  v elektrárně, o které předpokládáme, že je umístěna na povrchu. Podobně výměník tepla s řekou by musel mít nekonečnou velikost.

$S = S(T, V):$	$S(T_2, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$	[V]
	$S(T, V_2) = S(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$	[T]
$S = S(T, p):$	$S(T_2, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$	[p]
	$S(T, p_2) = S(T, p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$	[T]
Vratný fázový přechod:	$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$	[T, p]
Ideální směs:	$S_m = \sum_i x_i S_{m,i}^\bullet - R \sum_i x_i \ln x_i$	
Třetí věta:	$S = 0$	(krystal $T = 0$ )
Debye:	$C_p(T) = \text{konst} \cdot T^3$	( $T < 15$ K)

### 3. Entropie

Jeden mol ideálního plynu ( $\kappa = 1.4$ ) expandoval adiabaticky vratně ze stavu  $T_1 = 421$  K,  $p_1 = 217$  kPa na teplotu  $T_2 = 267$  K. Určete změnu entropie tohoto plynu.

$$\Delta S = 0, \text{ protože } dS = \delta Q/T = 0$$

### 4. Změna entropie při izotermické kompresi kapaliny

Vypočítejte změnu entropie jednoho litru vody o teplotě  $25^\circ\text{C}$  při izotermické kompresi z tlaku 1 bar na tlak 101 bar. Hustota vody (za tlaku 1 bar) je:  $998.21 \text{ kg m}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) a  $995.65 \text{ kg m}^{-3}$  ( $30^\circ\text{C}$ ).

K/f 157-2

$$\rho_1 = 998.21 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] = 998.2 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho_2 = 995.65 [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] = 995.6 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho = (\rho_1 + \rho_2) / 2 = 996.9 \text{ kg m}^{-3}$$

koeficient izobarické roztažnosti  $\alpha_p$ :

$$\alpha_p = -(\rho_2 - \rho_1) / \rho \cdot 10 [\text{K}] = 0.0002568 \text{ K}^{-1}$$

Maxwell:  $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p = -V \alpha_p \approx -V_0 \alpha_p$

aproximace: objem se mění málo,  $\alpha_p$  nezávisí na objemu

$$\Delta S = -1 [\text{L}] \cdot \alpha_p \cdot 100 [\text{bar}] = -2.568 \text{ J K}^{-1}$$

### 5. Entropie numerickou integrací

Molární entropie fluoridu hořečnatého při standardním tlaku a teplotě 300 K je  $57.62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Molární tepelná kapacita této látky je v závislosti na teplotě dána následující tabulkou. Vypočítejte molární entropii fluoridu hořečnatého při 700 K a standardním tlaku.

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$C_{pm}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	61.67	68.46	72.61	75.30	77.15	78.53	79.60	80.47

(může se trochu lišit podle metody)

$$S_{300} = 57.62 [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] = 57.62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_{300} = 61.67 [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}] = 61.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C400=68.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C500=72.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C600=75.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C700=77.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Trapezoid

$$%.2f = 77.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S300+100 \text{ [K]} * (C300/300 \text{ [K]} / 2 + C400/400 \text{ [K]} + C500/500 \text{ [K]} + C600/600 \text{ [K]} + C700/700 \text{ [K]} / 2) = 117.60 \text{ J K}^{-1}$$

Trapezoid po 200 K

$$S300+200 \text{ [K]} * (C300/300 \text{ [K]} / 2 + C500/500 \text{ [K]} + C700/700 \text{ [K]} / 2) = 118.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Simpson

$$S300+100 \text{ [K]} / 3 * (C300/300 \text{ [K]} + 4 * C400/400 \text{ [K]} + 2 * C500/500 \text{ [K]} + 4 * C600/600 \text{ [K]} + C700/700 \text{ [K]}) = 117.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Simpson po 200 K

$$S300+200 \text{ [K]} / 3 * (C300/300 \text{ [K]} + 4 * C500/500 \text{ [K]} + C700/700 \text{ [K]}) = 117.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$%.5g = 117.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## 6. Směšovací entropie a Gibbsova energie

Jak se změní entropie a Gibbsova energie po smíchání 1 mol chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ) s 2 mol deuterovaného chloroformu za teploty 300 K?

$$15.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$n1=1 \text{ [mol]} = 1 \text{ mol}$$

$$n2=2 \text{ [mol]} = 2 \text{ mol}$$

$$x1=1/3 = 0.33333$$

$$x2=2/3 = 0.66667$$

$$T=300 \text{ [K]} = 300 \text{ K}$$

$$DS=-R*(n1*\ln(x1)+n2*\ln(x2)) = 15.877 \text{ J K}^{-1}$$

$$DG=-T*DS = -4763 \text{ J}$$

## 7. Entropie

Do sklenice obsahující 100  $\text{cm}^3$  vody o teplotě 20  $^\circ\text{C}$  byl vhozen kus ledu o hmotnosti 30 g a teplotě 0  $^\circ\text{C}$ . Vypočítejte změnu entropie, jestliže děj probíhá adiabaticky.

Data:  $C_{\text{psp}} = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{sp}} = 334 \text{ J g}^{-1}$ .

$$1.0737 \text{ J K}^{-1}$$

$$to \text{ kJ.kg}^{-1} = -4763 \text{ J}$$

$$Csp=4.2 \text{ [J.K}^{-1} \text{ g}^{-1}] = 4200 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$mvoda=100 \text{ [g]} = 0.1 \text{ kg}$$

$$DHtanisp=334 \text{ [J.g}^{-1}] = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$Qtani=30 \text{ [g]} * DHtanisp = 10020 \text{ J}$$

$$Qchlaz=-20 \text{ [K]} * Csp * 100 \text{ [g]} = -8400 \text{ J} \text{ formálně záporné znaménko}$$

roztaje jen část ledu, totiž:

$$mroztaje=-Qchlaz/DHtanisp = 0.02515 \text{ kg}$$

$$DSchlaz=mvoda * Csp * \ln((0 \text{ oC}) / (20 \text{ oC})) = -29.679 \text{ J K}^{-1} \text{ entropie vody ochlazením klesne}$$

$$DStani=mroztaje * DHtanisp / (0 \text{ oC}) = 30.752 \text{ J K}^{-1} \text{ táním stoupne}$$

$$DS=DSchlaz+DStani = 1.0737 \text{ J K}^{-1}$$

## 8. Změna Gibbsovy energie s tlakem při izotermickém ději

Vypočítejte změnu Gibbsovy energie při izotermické expanzi 1 mol methanu z tlaku 10 MPa na tlak 0.1 MPa při teplotě 200 K. K výpočtu použijte:

- stavovou rovnicí ideálního plynu,
- virialovou stavovou rovnicí s  $B = -107 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

$$15.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$p_1=10 \text{ [MPa]} = 1e+07 \text{ Pa}$$

$$p_2=0.1 \text{ [MPa]} = 1e+05 \text{ Pa}$$

$$T=200 \text{ [K]} = 200 \text{ K}$$

$$a) V_m = RT/p, \Delta G = \int_1^2 V dp [T]$$

$$DG=R*T*\ln(p_2/p_1) = -7657.9 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{to kJ.mol}^{-1} = -7.6579 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$b) V_m = RT/p + B \text{ (vhodný je tlakový rozvoj)}$$

$$B_2=-107 \text{ [cm}^3\text{.mol}^{-1}] = -0.000107 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$DG=R*T*\ln(p_2/p_1)+B_2*(p_2-p_1) = -6.5986 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 9. Modifikační přeměna

Normální teplota přeměny krystalických modifikací selenu je 125 °C. Entropie modifikace  $\alpha$  při teplotě 125 °C je 30.93 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, entropie druhé modifikace  $\beta$  je 41.96 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Vypočtěte  $\Delta_{tr}G$  pro přechod 1 molu selenu z modifikace  $\alpha$  na  $\beta$  při 25 °C. Která forma je stabilnější při 25 °C? Při výpočtu předpokládejte, že obě modifikace mají stejné tepelné kapacity.

Obecně: fáze s menší entropií je stabilnější za nižší teploty.  
 $\Delta G(\alpha \rightarrow \beta, 25^\circ\text{C}) = 1103 \text{ J/mol} \Rightarrow \alpha$  je stabilnější (má menší  $G$ ).

$$S_{\alpha} = 30.93 \text{ [J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}] = 30.93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\beta} = 41.96 \text{ [J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}] = 41.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{tr} = 125 \text{ }^\circ\text{C} = 398.15 \text{ K}$$

$$D_{tr}S = S_{\beta} - S_{\alpha} = 11.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ konst.}$$

$$D_{tr}H = D_{tr}S * T_{tr} = 4.3916 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ za teploty přeměny}$$

Pro stejné tepelné kapacity ani  $\Delta_{tr}G$ , ani  $\Delta_{tr}S$  nezávisí na teplotě, protože vznikají integrací.

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$$

$$DG_{25} = D_{tr}H - T * D_{tr}S = 1.103 \text{ kJ mol}^{-1}$$