

**Záměnnost smíšených derivací:**  $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$  (jsou-li všechny 2. derivace spojité)

**Účinnost tepelného stroje:**  $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

$R=8.314 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**1. – Totální diferenciál**

Platí

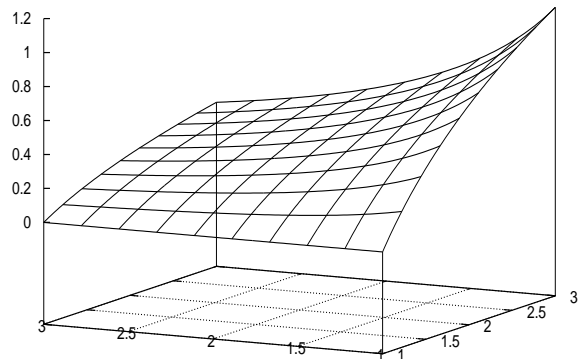
$$dz = \frac{1}{xy} dx - \frac{\ln x}{y^2} dy.$$

Existuje funkce  $z(x,y)$  taková, že  $dz$  je úplným (totálním) diferenciálem této funkce?

( $\int \frac{1}{xy} dx = \ln|x| + C$ ) – ano

$$d(1/xy)/dy = d(\ln x/y^2)/dx = -1/xy^2$$

log(x)/y



**2. – Geotermální elektrárna**

Geotermální elektrárna využívá teplo ve velké hloubce pod povrchem, kam se pomocí vrtů vstřikuje voda a vzniklá pára pohání turbínu. Předpokládejte, že z podzemí o teplotě 250 °C se odebírá 2 GJ energie ve formě tepla za hodinu a že elektrárna používá ke chlazení řeku o teplotě vody 15 °C. Vypočtete teoretický maximální výkon elektrárny z hlediska termodynamiky (pro vratně pracující stroj mezi tepelnými zásobníky o uvedené teplotě).

250 kW

$T_1=15+273.15 = 288.1 \text{ K}$   
 $T_2=250+273.15 = 523.1 \text{ K}$   
 $\eta=(T_2-T_1)/T_2 = 0.4492$   
 $Q_2=2e9/3600 = 5.556e+05 \text{ J s}^{-1} = \text{W}$   
 $P=\eta*Q_2 = 2.496e+05 \text{ W}$   
 $P/1e3 = 249.6 \text{ kW}$

**Entropie – přehled**

$S = S(T, V):$	$S(T_2, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$	[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:	$\Delta_{fáz} S = \frac{\Delta_{fáz} H}{T}$	[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:	$C_p(T) = konst \cdot T^3$	( $T < 15$ K)

**3. Entropie**

Jeden mol ideálního plynu ( $\kappa = 1,4$ ) expandoval adiabaticky vratně ze stavu  $T_1 = 300$  K,  $p_1 = 200$  kPa na teplotu  $T_2 = 250$  K. Určete změnu entropie tohoto plynu.

$dQ = 0 \Rightarrow dS = dQ/T = 0$  (vratně)

**4. Entropie  $S(T)$  [p]**

Vypočtete změnu entropie 42 g oxidu uhelnatého při izobarickém ohřevu z  $0^\circ\text{C}$  na  $300^\circ\text{C}$ .  $C_{pm}^\circ(\text{CO}) = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

1-Xf 6'98

$n=42/M(\text{CO}) = 1.499 \text{ mol}$   
 $T_1=273 = 273 \text{ K}$   
 $T_2=300+273 = 573 \text{ K}$   
 $C_{pm}=29 = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $DS=n \cdot C_{pm} \cdot \ln(T_2/T_1) = 32.24 \text{ J K}^{-1}$

**5. Entropie  $S(V)$  [T]**

Vypočtete změnu entropie jednoho molu ideálního plynu při izotermické expanzi za teploty 300 K z objemu  $200 \text{ cm}^3$  na objem  $15 \text{ dm}^3$ .

X/f 6'98

$DS=1 \cdot R \cdot \ln(15e-3/200e-6) = 35.9 \text{ J K}^{-1}$

**6. +Entropie**

Vypočtete změnu entropie, která doprovází zahřátí 1 mol  $\text{H}_2\text{S}$  (g) z teploty  $50^\circ\text{C}$  na teplotu  $100^\circ\text{C}$  za konstantního objemu (počáteční tlak je  $p=101,3$  kPa) a následující izotermickou expanzi do stavu, kterému odpovídá tlak 101,3 kPa.  $C_{pm}^\circ/(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 30 + 13,8 \cdot 10^{-3}(T/\text{K})$ .

1-Xf 10'9

trik:  $p_1=p_2 \Rightarrow$  stejný výsledek dostaneme izobarickým ohřevem, protože  $S$  je stavová veličina

$T_1=50+273 = 323 \text{ K}$   
 $T_2=100+273 = 373 \text{ K}$   
 $DS=\text{integ } T=T_1, T_2 1 \cdot (30+13.8e-3 \cdot T)/T = 5.008 \text{ J K}^{-1}$

**7. Směšovací entropie**

Vypočtete molární entropii systému, který obsahuje 0,2 mol kyslíku a 0,8 mol dusíku při teplotě  $25^\circ\text{C}$  a při

tlacích: a) 101,3 kPa, b) 200 kPa.

Absolutní entropie čistých látek při 25 °C a tlaku 101,3 kPa jsou:

$$S_{O_2} = 205,029 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, S_{N_2} = 191,481 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

X/f 02'76I 'X/f 98'86I

a)

$$DS = -R \cdot (0.2 \cdot \ln(0.2) + 0.8 \cdot \ln(0.8)) = 4.16 \text{ J K}^{-1}$$

$$S = 0.2 \cdot 205.029 + 0.8 \cdot 191.481 + DS = 198.4 \text{ J K}^{-1}$$

b)

$$n = 1 = 1 \text{ mol}$$

$$S = S - n \cdot R \cdot \ln(200/101.3) = 192.7 \text{ J K}^{-1}$$

## 8. Směšovací Gibbsova energie

Jakou energii je nutno minimálně dodat na rozdělení 1 m<sup>3</sup> vzduchu na kyslík a dusík? Teplota je 300 K a tlak 1 bar.

fX 09

$$\Delta G = nRT \sum x_i \ln x_i = pV \sum x_i \ln x_i$$

$$DG = 1 \cdot 1e5 \cdot (0.2 \cdot \ln(0.2) + 0.8 \cdot \ln(0.8)) = -5.004e+04 \text{ J}$$

$$W_{min} = -DG = 5.004e+04 \text{ J}$$

## 9. Entropie tání

Entalpie tání ledu je 333.55 kJ/kg. Jaká je molární entropie tání ledu?

t-[om t-X f 00'7Z

$$DH_{sp} = 333.55 = 333.6 \text{ J g}^{-1}$$

$$DH_m = DH_{sp} \cdot M(H_2O) = 6009 \text{ J mol}^{-1}$$

$$DS_m = DH_m / 273.15 = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## 10. Entropie při nevratném ději

Do bazénu o objemu 27 m<sup>3</sup> a teplotě vody 15 °C nalili zhyčkaní majitelé 3 m<sup>3</sup> vody o teplotě 65 °C. Jak se změnila entropie vody po smíchání? Tepelná kapacita vody je 4.2 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

t-X f 72'9I

hledáme konečnou teplotu t

$$t_1 = 15 = 15 \text{ °C}$$

$$t_2 = 65 = 65 \text{ °C}$$

$$C_p = 4.2 = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$m_1 = 27e6 = 2.7e+07 \text{ g}$$

$$m_2 = 3e6 = 3e+06 \text{ g}$$

$$\text{def } Q_1 = m_1 \cdot C_p \cdot (t - t_1) = (\text{defined}) \text{ J}$$

$$\text{def } Q_2 = m_2 \cdot C_p \cdot (t - t_2) = (\text{defined}) \text{ J}$$

rovnice  $Q = Q_1 + Q_2 = 0$ :

$$\text{solve } t \quad Q_1 + Q_2 = 20 \text{ °C}$$

nebo analyticky:

$$t = (m_1 \cdot t_1 + m_2 \cdot t_2) / (m_1 + m_2) = 20 \text{ °C}$$

$$S_1 = m_1 \cdot C_p \cdot \ln((t + 273) / (t_1 + 273)) = 1.952e+06 \text{ J K}^{-1}$$

$$S_2 = m_2 \cdot C_p \cdot \ln((t + 273) / (t_2 + 273)) = -1.8e+06 \text{ J K}^{-1}$$

$$DS = S_1 + S_2 = 1.517e+05 \text{ J K}^{-1}$$

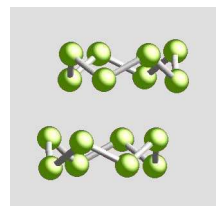
všimněte si, že  $DS > 0$  (nevratný děj)

## 11. Modifikační přeměna

Normální teplota přeměny krystalických modifikací červeného selenu (Se<sub>8</sub>) je 125 °C. Entropie modifikace α při teplotě 125 °C je 30,93 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, entropie druhé modifikace β je 41,96 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Za předpokladu, že rozdíl těchto entropií je nezávislý na teplotě (aproximace), vypočtete ΔG pro přechod 1 molu selenu z modifikace α na β při 25 °C. Která forma je stabilnější při 25 °C?

$$v \Leftarrow [om / f 80 \Pi = (C_o 25' \beta \leftarrow \alpha) \Delta \nabla$$

$$S_a = 30.93 = 30.93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



$$S_b = 41.96 = 41.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = S_b - S_a = 11.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_{\text{mod}} = 125 + 273 = 398 \text{ K}$$

$$\Delta H = \Delta S \cdot T_{\text{mod}} = 4390 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 1103 \text{ J mol}^{-1}$$

$\Delta G > 0 \Rightarrow \alpha$  je stabilnější