Obecná chemie #8 (12.4.2022)

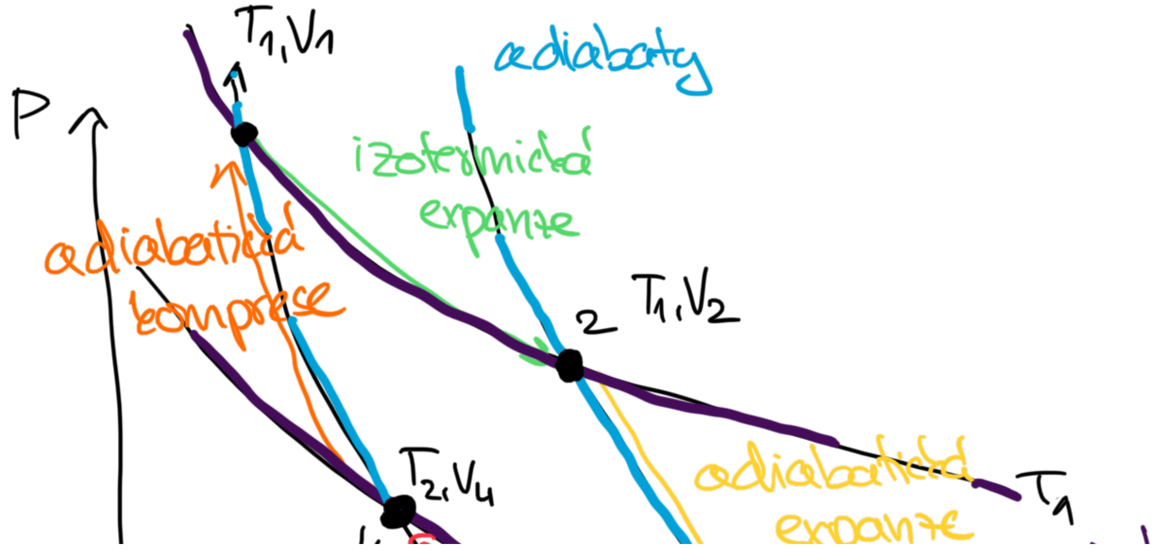
PRVNÍ A DRUHÁ VĚTA TD A JEJICH APLIKACE

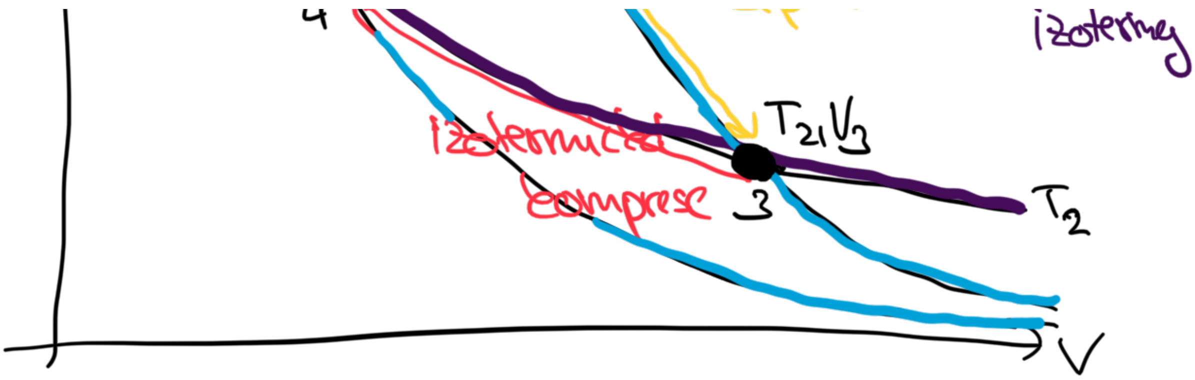
→ Carnotův cyklus a jiné cykl. děje
→ entropie, Helmholtzova a Gibbsova energie

stavové veličiny:
- vnitřní energie $U = Q + W$ $dU = TdS - pdV$
- entalpie $H = U + pV$ $dH = TdS + Vdp$
- Helmholtzova energie $A = U - TS$ $dA = -pdV - SdT$
- Gibbsova energie $G = H - TS$ $dG = Vdp - SdT$

① Carnotův cyklus:

1. izotermická expanze
2. adiabatická expanze
3. izotermická komprese
4. adiabatická komprese





máme dokázat: $\oint dS = 0$

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

→ adiabatické děje: $dq = 0$

$\Rightarrow dS = 0$

$\Rightarrow$ entropie se nemění

$$\Delta S_{2\to 3}, \Delta S_{4\to 1} = 0$$

→ izotermické děje: $T = konst. \Rightarrow dU = 0$

$$dU = TdS - pdV = 0$$! vnitřní energie se nemění

$$TdS = pdV$$

$$dS = \frac{p\,dV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p\,dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{VT} dV = \frac{p_1 V_1}{T} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$pV = nRT = konst.$

$p_1 V_1 = pV$ Boyle-Mariotte

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{1\to 2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{3\to 4} = nR \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Delta S_{tot} = \sum_i \Delta S_i = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 + nR \ln \frac{V_4}{V_3} + 0 =$$

$$= nR \ln \underbrace{\frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3}}_{=1} = \underline{\underline{0}}$$

protože

pro adiabatu: $TV^{\varkappa-1} = \text{konst.}$

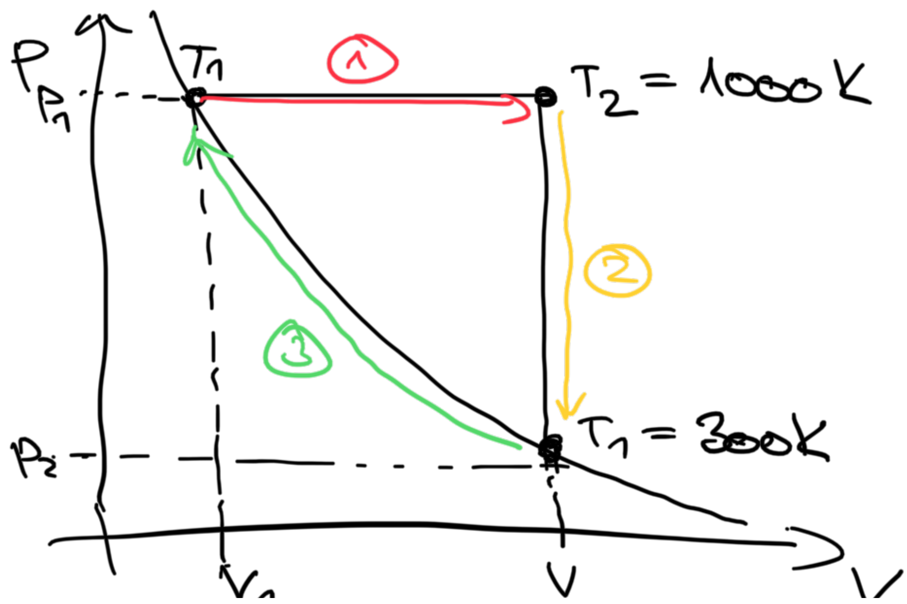
$$T_1 V_2^{\varkappa-1} = T_2 V_3^{\varkappa-1} \quad \text{expanze}$$

$$T_2 V_4^{\varkappa-1} = T_1 V_1^{\varkappa-1} \quad \text{komprese}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\varkappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\varkappa-1}$$

② Kruhový děj

1. izobarická expanze
2. izochorické ochlazení
3. izotermická komprese



a) celková práce $W = W_1 + W_2 + W_3$

$$dW = -p\,dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} (-p)\,dV$$

$W_1 = -p_1(V_2 - V_1)$ p=konst.

$W_2 = 0$ dV=0

$$W_3 = -\int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT_1}{V}\,dV = -nRT_1 \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow W = -p_1(V_2 - V_1) - nRT_1 \ln\frac{V_1}{V_2}$$

izobara
$p_1V_1 = nRT_1$
$p_1V_2 = nRT_2$
$\Downarrow$
$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$

$$W = -nR(T_2 - T_1) - nRT_1 \ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$\doteq 2{,}8\,kJ$$

b) změna entropie $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

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

izobarická exp. $dq = C_p n\,dT$

zvyšuje se teplota a plyn koná práci

$$dq = \frac{7}{2}Rn\,dT$$

$$\Delta S_1 = \int\frac{dq}{T} = \frac{7}{2}Rn\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = \frac{7}{2}Rn\ln\frac{T_2}{T_1}$$

Mayerův vztah
$C_p = C_V + R$

$C_V = \frac{5}{2}R$ pro dvouatomové molekuly

$\Rightarrow C_p = \frac{7}{2}R$

Izochorické ochlazení

$$dq = C_V n\,dT = \frac{5}{2} R n\, dT$$

$$\underline{\Delta S_2} = \int \frac{dq}{T} = \frac{5}{2} R n \int_{T_2}^{T_1} \frac{1}{T} dT = \underline{\underline{\frac{5}{2} R n \ln \frac{T_1}{T_2}}}$$

izotermická komprese T=konst.

$$\Delta S_3 = \int \frac{dq}{T_1} = \frac{nRT_1 \ln \frac{T_1}{T_2}}{T_1} = nR \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta S}} = \frac{7}{2} R n \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{5}{2} R n \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{T_2}{T_1} = \underline{\underline{0}}$$

c) účinnost η

$$\eta = \frac{W}{Q_{dodané}} = \frac{-nR(T_2 - T_1) - nRT_1 \ln \frac{T_1}{T_2}}{\frac{7}{2} R n \ln \frac{T_2}{T_1}} =$$

$$= \frac{T_2 - T_1 \left(1 - \ln \frac{T_1}{T_2}\right)}{\frac{7}{2}(T_2 - T_1)} \doteq \underline{\underline{0{,}14}}$$

③ N_2 100g = m T = 300 K

izotermická komprese $V_1 \to V_2 = \frac{3}{4} V_1$

$\Delta G = ?$

Gibbsova energie $G = H - TS$

$$dG = dH - d(TS) = dH - SdT - TdS$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

$$= TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$= TdS + Vdp$$

$$\Rightarrow dG = Vdp - SdT$$

$\Rightarrow dG = Vdp - SdT$

izotermická komprese $\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dG = Vdp$

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{p}dp$$

$$\Delta G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

stlačen na $\frac{3}{4}V_1 = V_2$: $\quad p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{3}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta G = \frac{m}{M} RT \ln \frac{4}{3}}} \doteq \underline{\underline{2{,}6\,kJ}}$$

④ Helmholtzova energie $F = U - TS$

$$\underline{\underline{dF}} = dU - SdT - TdS = TdS - pdV - SdT - TdS =$$

$$= \underline{\underline{-pdV - SdT}}$$

izotermická expanze $T = konst. \Rightarrow dT = 0$

$$\Rightarrow dF = -pdV$$

$$\underline{\underline{\Delta F}} = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = -p_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \underline{\underline{-p_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}} \doteq \underline{\underline{-400\,J}}$$

⑤ Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{mol}}{T(V_{2m} - V_{1m})}$$

← molární teplo

← molární objemy

kater v jedné a

druhé fázi

$$V_m = \frac{M_m}{\rho}$$

$$\Delta S_{mol} = \frac{L_{mol}}{T}$$ změna molární entropie

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{mol}}{\frac{M_m}{\rho_v} - \frac{M_m}{\rho_l}}$$

malé rozmezí teplot

=> lze považovat

za konst.

$$\Delta p = \frac{\Delta S_{mol} \cdot \rho_v \cdot \rho_l}{M_m (\rho_l - \rho_v)} \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{(p_2 - p_1)(\rho_l - \rho_v) M_m}{\Delta S_{mol} \cdot \rho_v \cdot \rho_l} \doteq -0{,}0073\,K$$