

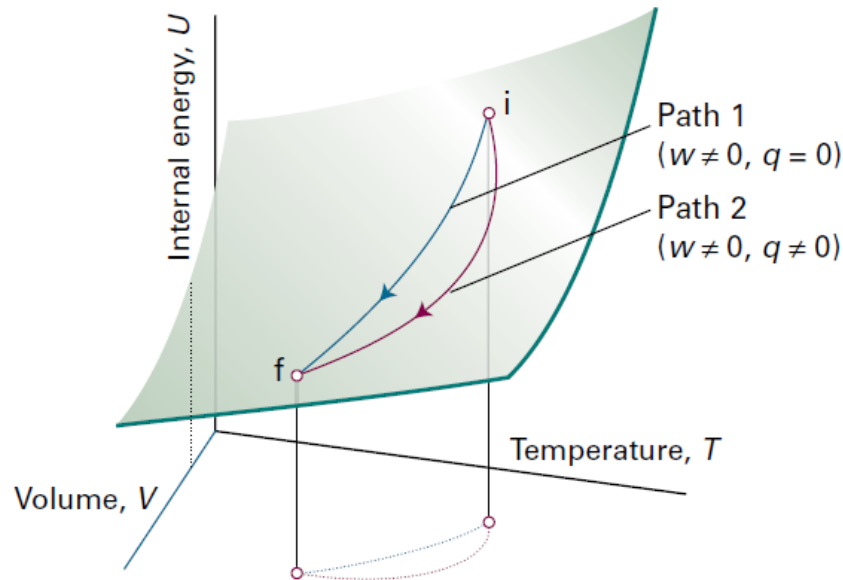
Termodynamika

Prednáška 8.

Vypracoval: Ing. Martin Juriga, PhD.

Bratislava, november 2020

Exaktný, neexaktný diferenciál



Rozdielna cesta.
 Rovnaká zmena vnútornej energie
 Rozdielna zmena tepla.

Stavové a procesové veličiny.

Stavové /napr. U alebo H /
 Procesové / napr. Q alebo W /

$$\Delta U = \int_i^f dU$$

Exaktný diferenciál

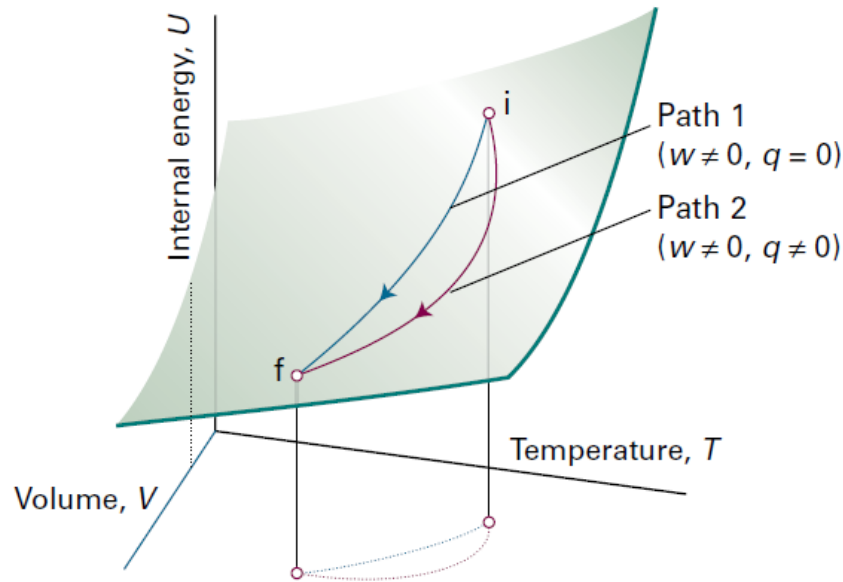
-jeho hodnota závisí iba po
 počiatocného a koncového stavu a
 nezávisí od cesty.

/totálny diferenciál/

Priamy dôsledok

Sme schopný dovodiť vzájomné
 vzťahy medzi merateľnými a ne-
 merateľnými veličinami.

Exaktný, neexaktný diferenciál



Rozdielna cesta.
 Rovnaká zmena vnútornej energie
 Rozdielna zmena tepla.

Neexaktný diferenciál

$$q = \int_{i, \text{path}}^f dq$$

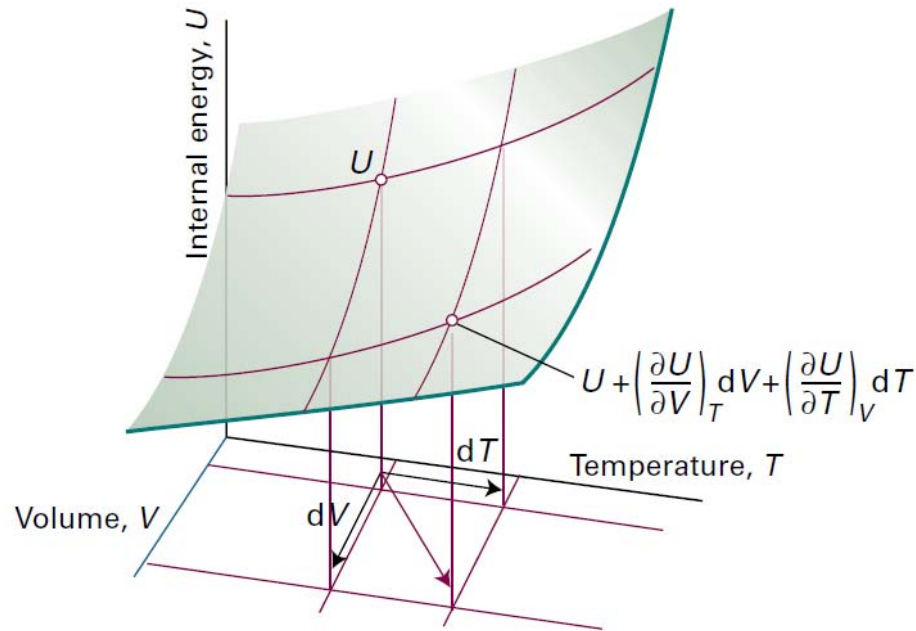
$$\boxed{dq}$$

Neexaktný diferenciál

- Nikdy nepíšeme delta Q (ΔQ)
- Musíme špecifikovať dráhu po ktorej integrujeme.
- Celkové množstvo tepla je suma príspevkov k každému bode dráhy

Neexaktný diferenciál (neúplný) je vo všeobecnosti infinitezimálna veličina, ktorá po integrácii dáva výsledok ktorý závisí od dráhy medzi počiatočným a koncovým stavom.

Zmeny vnútornej energie



$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

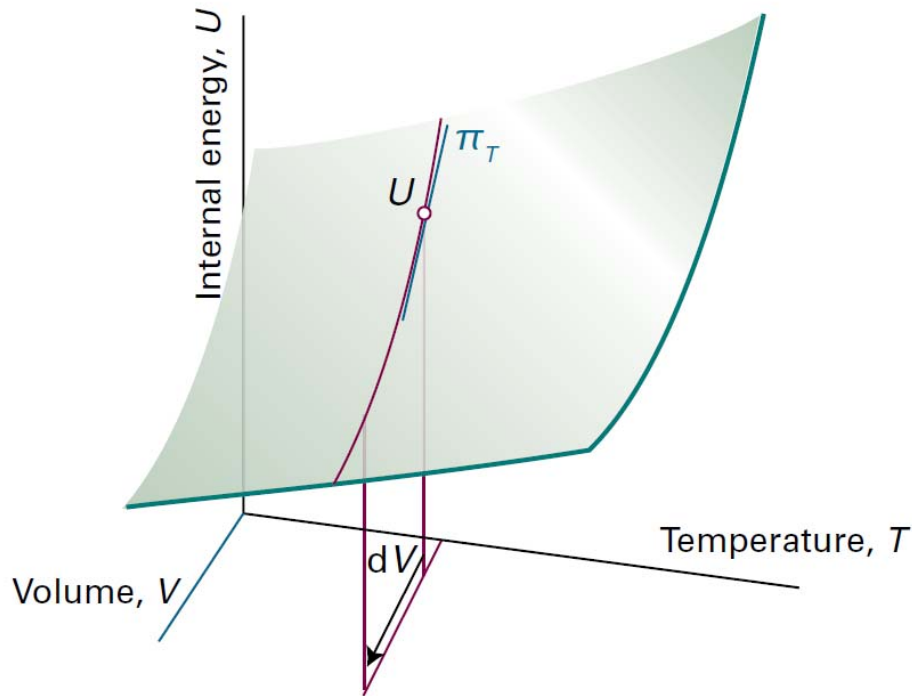
5. Postulát TD.

Pre U – ako funkcia V a T

V uzavretej sústave so stálym zložením je dU / nekonečne malá zmena vnútornej energie/ úmerná nekonečne malým zmenám V a T , kde konštanty úmernosti sú obe parciálne derivácie.

V mnohých prípadoch majú smernice bezprostredný fyzikálny význam.

Zmeny vnútornej energie



Vnútorný tlak - π_T

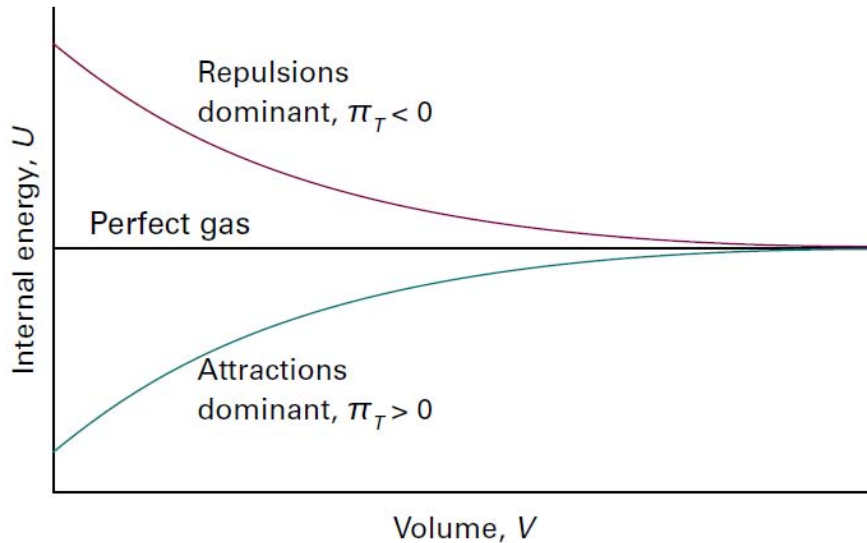
$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Vnútorný tlak má rovnaký rozmer ako tlak. Je mierou pevnosti kohéznych síl.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$

Zmeny vnútornej energie



$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Vnútorňý tlak - π_T

Ak medzi molekulami neexistujú silové interakcie, vnútorná energia nezávisí od ich vzájomnej vzdialenosti, a je teda nezávislá na objemu vzorky

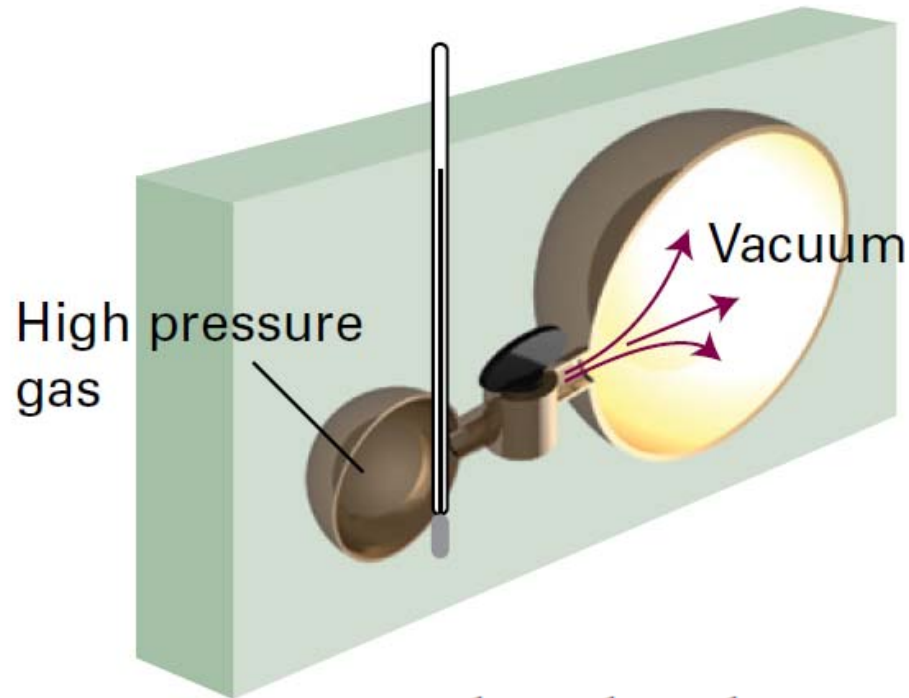
$$pV \propto T. \rightarrow \pi_T = 0.$$

$$\pi_T = 0.$$

Definícia ideálneho plynu.

Vnútorňá energia nie je funkciou objemu / pri $T = \text{konštante}$ /

Joulov experiment



$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$dU = dq + dw$$

$$w = 0.$$

$$q = 0.$$

$$\Delta U = 0.$$

Vnútorňý tlak - π_T

Joule predpokladal, že je možné zmerať tepelné zmeny keď nechá expandovať plyn vo vákuu. /joulov experiment/

Analýza úlohy.

Opis experimentu ?

V čom bol tento experiment nepresný ?

Aká je tep. kapacita vody a aká je vzduchu ?

Limitný prípad, kedy sa plyn správa ako ideálny.

$$\pi_T = 0.$$

Zmeny entalpie

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Izotermický Joule-Thomsonov koeficient .

Z praktického hľadiska sa skôr používa Joule-Thomsonov koeficient

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

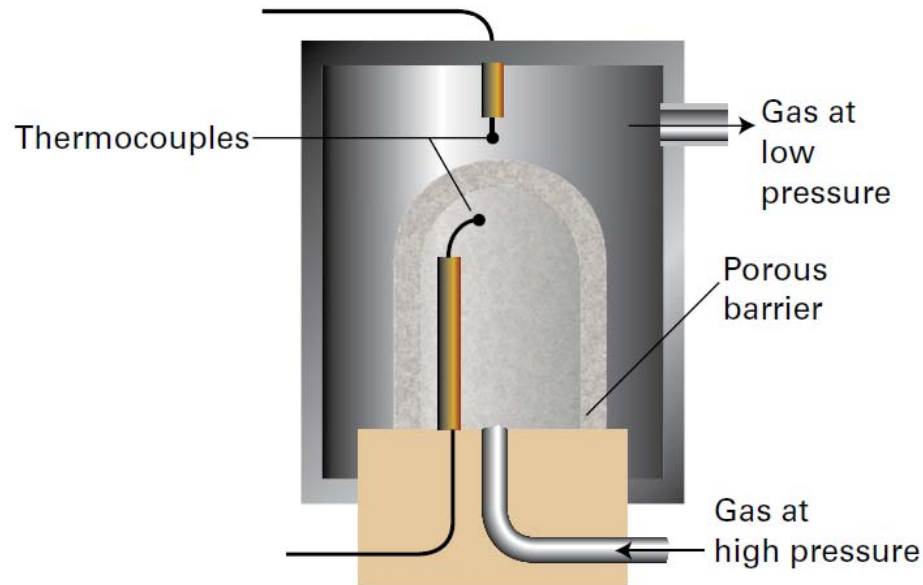
$$dH = 0 \quad C_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = -C_p dT \quad \text{podelím } dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_p \mu$$

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT$$

Joulov-Thomsonov experiment



The Joule–Thomson coefficient for nitrogen at 298 K and 1 atm (Table 2D.2) is $+0.27 \text{ K bar}^{-1}$. (Note that μ is an intensive property.) It follows that the change in temperature the gas undergoes when its pressure changes by -10 bar under isenthalpic conditions is

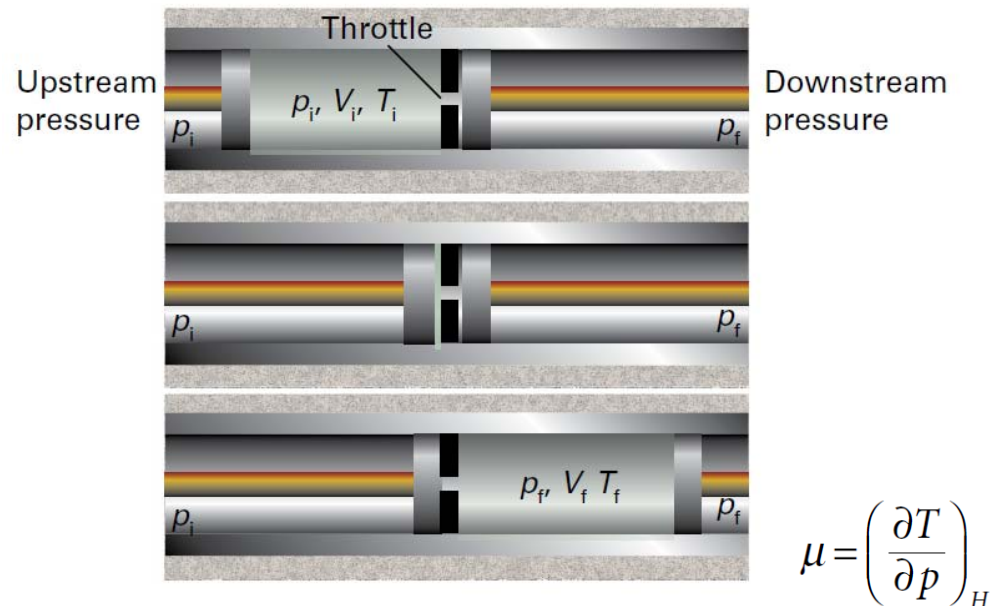
$$\Delta T \approx \mu \Delta p = +(0.27 \text{ K bar}^{-1}) \times (-10 \text{ bar}) = -2.7 \text{ K}$$

J-T koeficient - μ

- Vylepšená aparátúra na meranie tepelných zmien pri expanzii plynu
- V rokoch 1852-1862
- Nechali expandovať plyn cez pórovitú prepážku z jedného konštantného tlaku na druhý a zisťovali tepelné zmeny ktoré nastali
- Adiabatický proces $Q=0$.

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Joulov-Thomsonov experiment



	T_i/K	T_f/K	T_b/K	$\mu/(K \text{ atm}^{-1})$
Ar	723	83.8	87.3	
CO ₂	1500	194.7	+1.10	+1.11 at 300 K
He	40	4.2	4.22	-0.062
N ₂	621	63.3	77.4	+0.27

$$\Delta U = w. \quad q = 0$$

$$\Delta U = w.$$

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

$$w_2 = -p_f(V_f - 0) = -p_f V_f$$

$$w = w_1 + w_2 = p_i V_i - p_f V_f$$

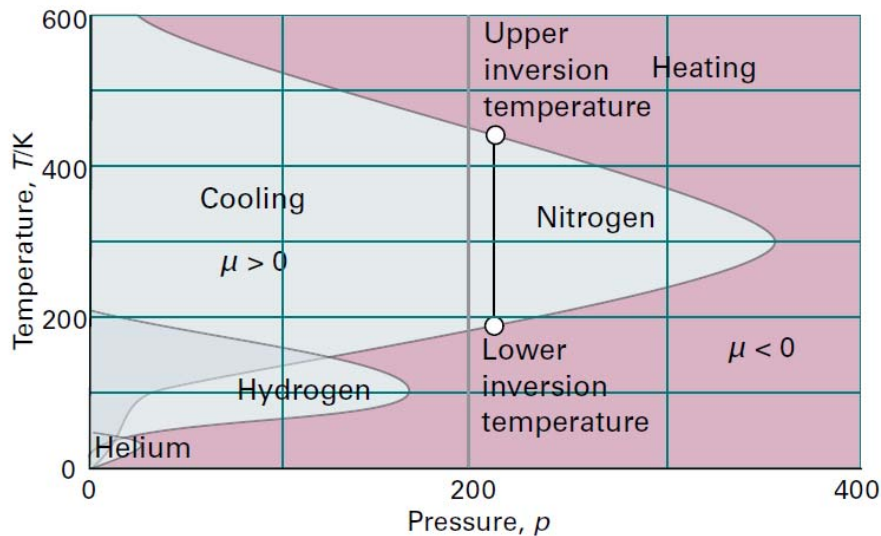
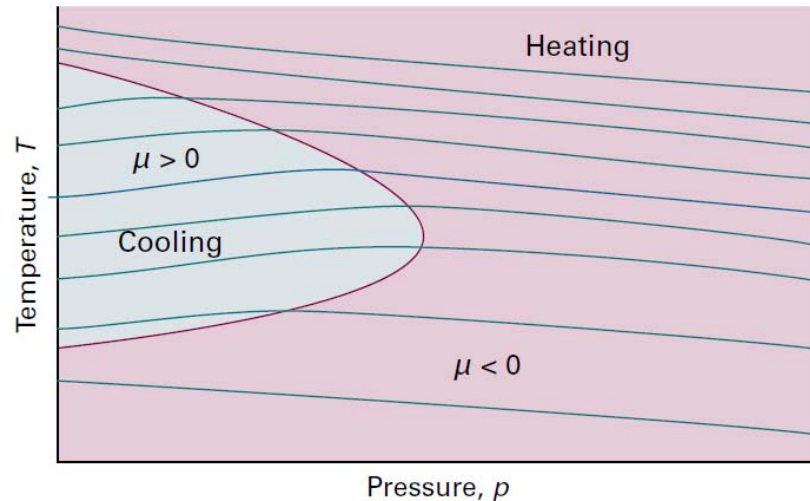
$$U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$$

$$H_f = H_i$$

Jedná sa o izoentalpický dej

Joulov-Thomsonov experiment



J-T koeficient - μ

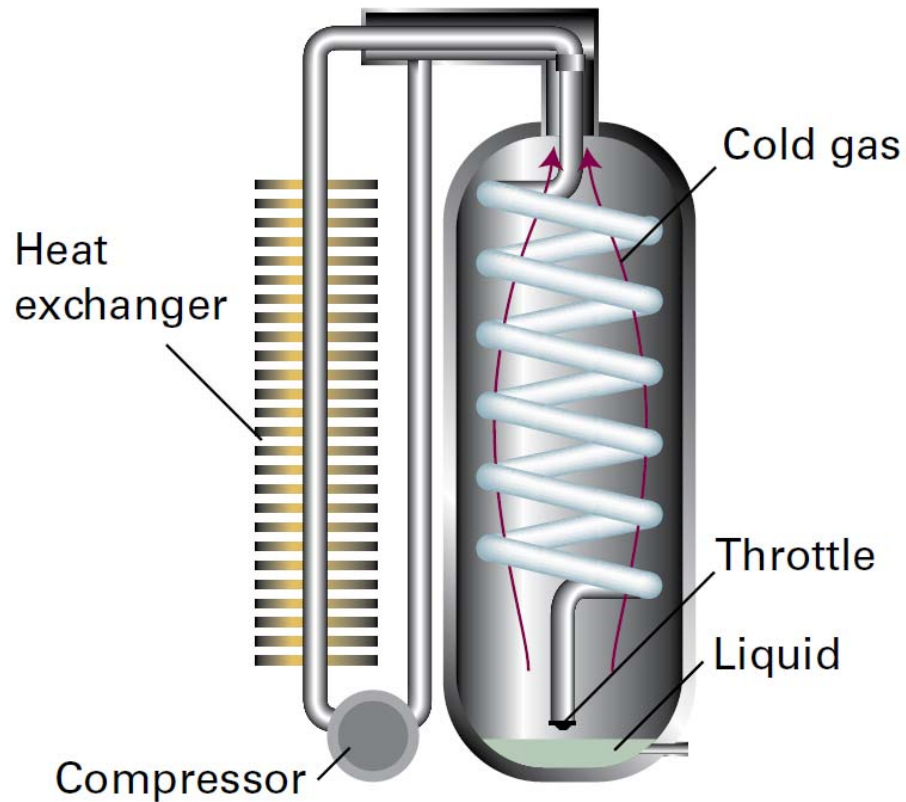
Priamym zistení je že na strane s nižším tlakom sa teplota znížila, pričom rozdiel teplôt bol úmerný rozdielu tlakov.

Všeobecne platí že to či sa plyn ochladí alebo ohreje závisí od podmienok experimentu.

$$\mu = 0;$$

Hovoríme že plyn sa správa ideálne a pri expanzii nevykazuje žiadne zmeny teploty.

Joulov-Thomsonov experiment



J-T koeficient - μ

- vo všeobecnosti má nenulovú hodnotu
- Môže byť kladný aj záporný
- Ak je kladný, plyn sa pri expanzii ochladzuje
- Ak je záporný plyn sa pri expanzii ohrieva
- Inverzná teplota /horná a dolná/
- Lindeho skvapaľňovač

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Kladné aj záporné

Vždy záporné

Joulov-Thomsonov koeficient

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

$$\mu \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = - \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p}$$

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{c_p}$$

Vyjadrim v tvare s malým
 h (J/mol)
 c_p – (J/mol.K)

Kombinácia I. a II. TD zákona z nej
 vyjadrimo potrebnú parciálnu
 deriváciu.

+ Maxwellova transformácia

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + v \\ &= -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \end{aligned}$$

Maxwellove transformácie

Funkcia	1. 2. člen	1. 3. člen	2. 3. člen
$U = U(S, V, n_i)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_i}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V, n_i}$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S, n_i}$
$H = H(S, P, n_i)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_i}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{P, n_i}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{S, n_i}$
$F = F(T, V, n_i)$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_i}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V, n_i}$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T, n_i}$
$G = G(T, P, n_i)$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i}$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$

Joulov-Thomsonov koeficient

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v}{c_P}$$

Kombinácia I. a II. TD zákona z nej
 Dosadím konkrétnu parciálnu
 deriváciu
 + Van der Walls
 + Redlich Kwong

STAVOVÁ ROVNICA	TLAK SÚSTAVY	$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$
$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$	$\frac{R}{\frac{RT}{v - b} - \frac{2a(v - b)}{v^3}}$
$\left(P + \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}} \right) (v - b) = RT$	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)\sqrt{T}}$	$\frac{R + \frac{a(v - b)}{2v(v + b)T^{1.5}}}{\frac{RT}{v - b} + \frac{a}{(v + b)^2\sqrt{T}} \left[\left(\frac{b}{v} \right)^2 + \frac{b}{v} - 2 \right]}$

Joulov-Thomsonov koeficient

$$\mu = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v}{c_p}$$

$$(T-b) \cdot \left(p + \frac{a}{T^2} \right) = RT \quad \text{zanedbnáme}$$

$$Tp + \frac{Ta}{T} - bp - \frac{ab}{T} = RT$$

$$Tp + \frac{a}{T} - bp = RT$$

$$pT = RT$$

$$p = \frac{RT}{T}$$

$$pT = +bp - \frac{Ta}{T} + RT \quad \Big| \frac{1}{p}$$

$$T = \frac{RT}{p} - \frac{Ta}{RT} + b$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

foto 1:

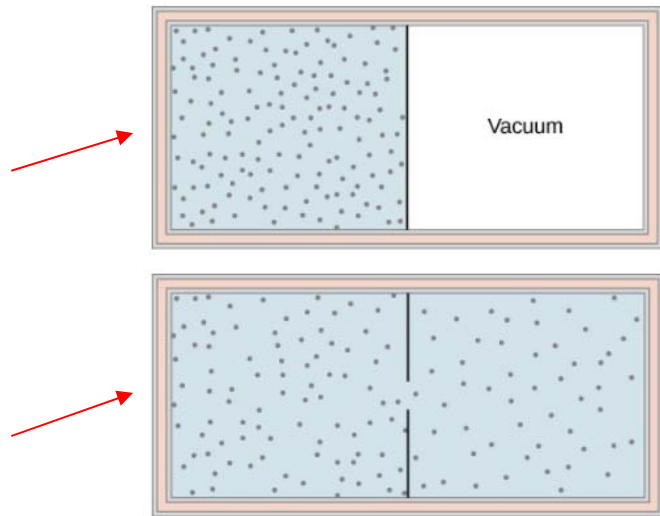
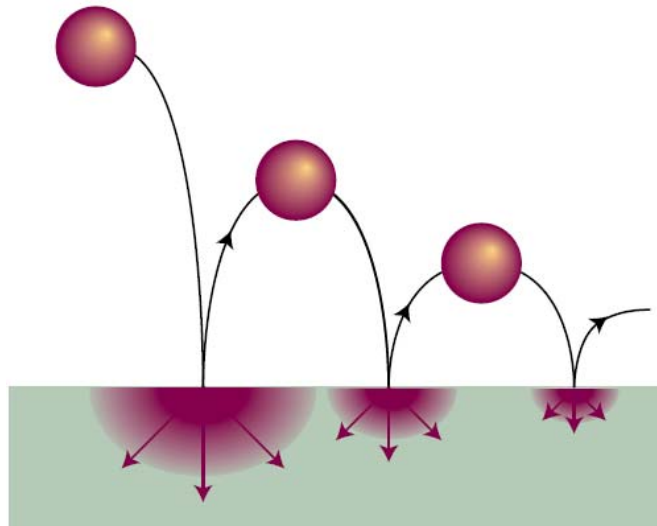
$$\mu = \frac{T \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right) - v}{c_p}$$

$$\mu = \frac{\frac{TR}{p} + \frac{Ta}{RT} - \frac{RT}{p} + \frac{Ta}{RT} - b}{c_p} =$$

$$= \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}$$

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}$$

II. TDZ



Zadefinujeme pojem entropie ako veličiny ktorá nám pomôže posúdiť samovoľnosť deja. Aké sú to samovoľné deje /opakovanie/

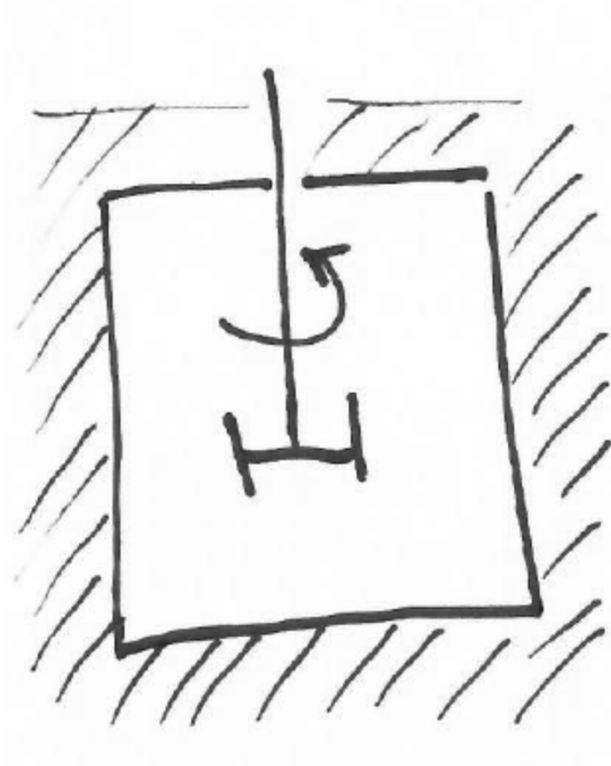
Pád lopty z výšky, alebo adiabatická expanzia plynu do celého objemu.

Všetky samovoľné /spontánne/ deje prebiehajú tak, že do sústavy nemusíme dodávať prácu.

Opačne/naša skúsenosť/ no nejde. Ak to chceme musíme do systému dodať prácu.

Práve rozlíšenie medzi samovoľnými a vynútenými dejmi je predmetom 2.TDZ

II. TDZ



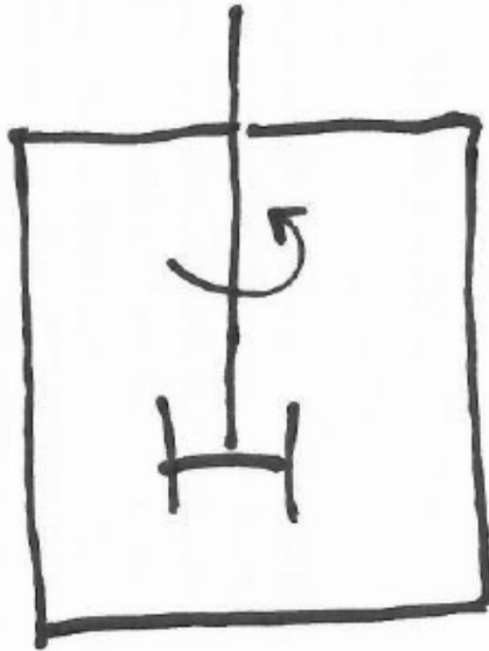
Adiabatickom miešaní kvapaliny v nádobe elektrická energia cestou elektrickej práce na premení na mechanickú / pomocou miešadla/.

Vykonaná práca spôsobí zvýšenie vnútornej energie kvapaliny v nádobe, čo sa prejaví zvýšením teploty kvapaliny (hovoríme, že dochádza k disipácii mechanickej energie).

Tento dej je samovoľný prebieha neobmedzene.

Mechanická práca pri miešaní kvapaliny sa ekvivalentne premení na teplo t.j. sa zvýši vnútorná energia kvapaliny.

II. TDZ



Dej opačný t. j. po skončení miešania nemožno očakávať, že by sa miešadlo rozkrútilo na účet úbytku vnútornej energie kvapaliny.

Ak však zrušíme adiabatichnosť nádoby t. j. zrušíme tepelnú izoláciu a začneme stenu nádoby chladiť, možno vytvoriť termický pohyb kvapaliny v nádobe, čo môže rozkrútiť miešadlo.

Účinnosť takéhoto procesu je nepatrná, pretože podstatná časť vnútornej energie odovzdáme vo forme tepla chladiacej tekutine (okoliu).

II. TDZ

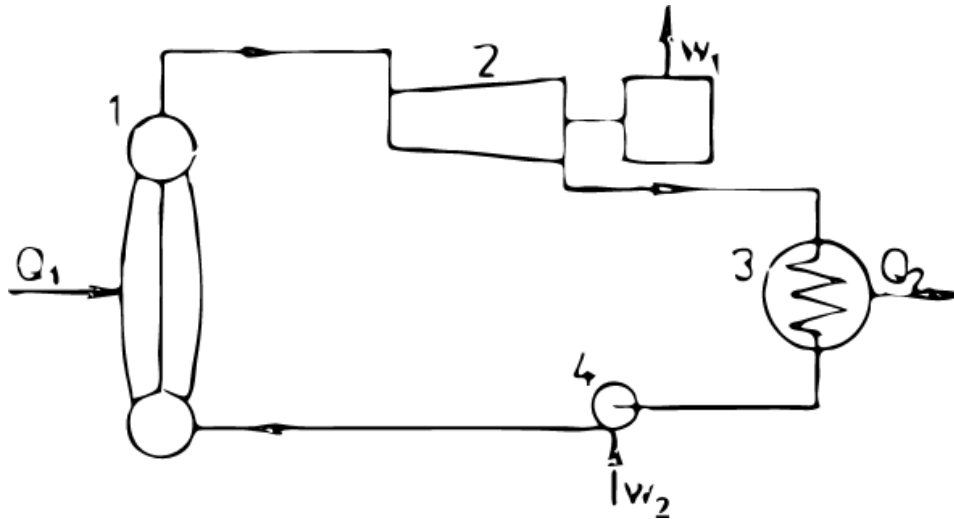
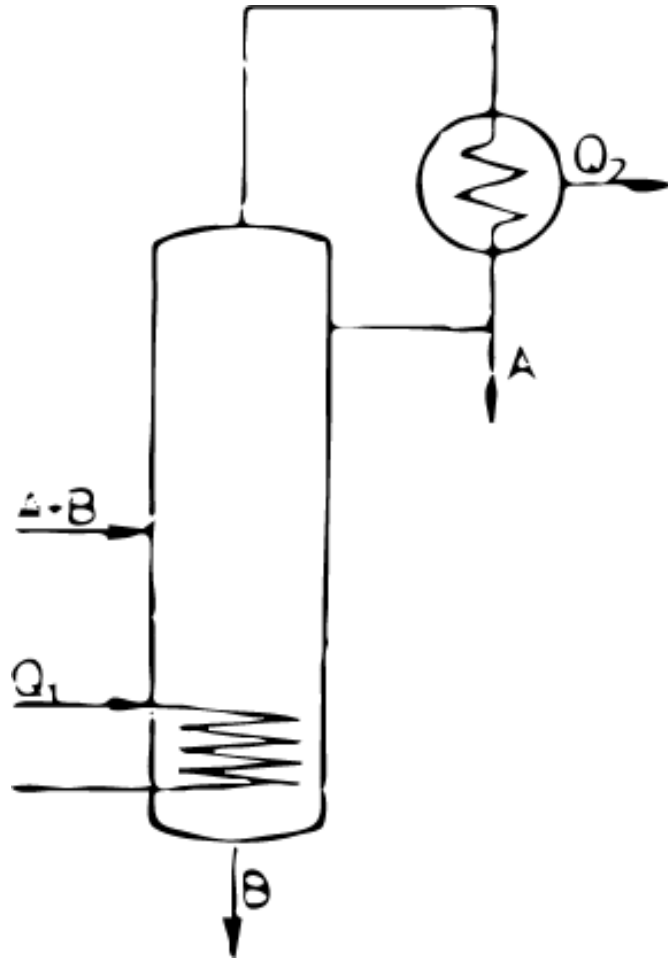


Schéma kondenzačnej parnej turbíny. Sústava pozostáva z parného kotla, parnej turbíny, kondenzátora a napájacieho čerpadla. Pracovná látka v danom systéme je voda. Voda v kotly prijme teplo Q_1 , ktoré sa získa napr. zo spaľovania uhlia.

Prijaté teplo zmení stav pracovnej látky t. j. premení kvapalinu vodu na paru, pričom sa podstatne zvýši jej teplota a tlak. Vznikajúca para poháňa parnú turbínu, ktorá koná prácu A_1 . Nízkotlaková para z turbíny kondenzuje v kondenzátore, pričom odovzdá chladiacej kvapaline (chladiacej vode) teplo Q_2 . Kondenzát sa dopravuje čerpadlom späť do kotla, pričom sa dodá práca (spotrebuje) A_2 . Zo schémy vidieť, že časť dodaného tepla sa odovzdá bez úžitku chladiacej vode, takže sa transformuje iba časť dodaného tepla na prácu (v danom prípade sa využije podstatná časť dodaného tepla)

II. TDZ

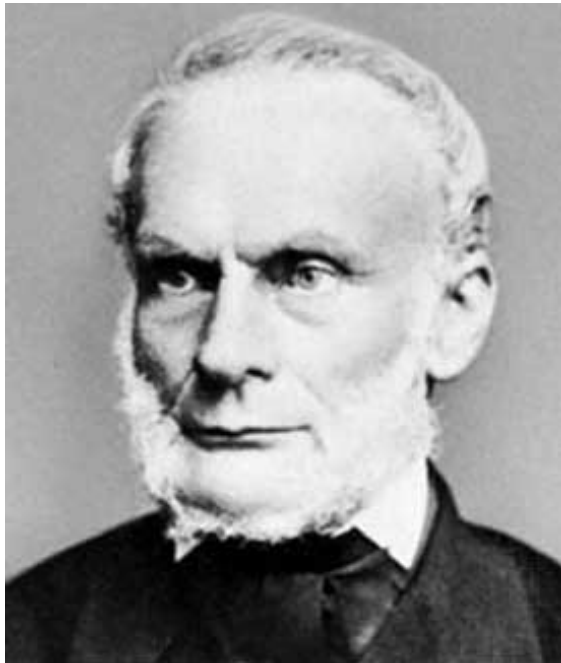


Zmiešanie dvoch kvapalín, napr. etylalkoholu a vody je samovoľným procesom, ktorý sa uskutočňuje bez obmedzenia (bez vonkajšieho zásahu) v tepelne izolovanej nádobe t. j. adiabaticky).

Spätné rozdelenie roztoku (na pôvodné zložky) možno uskutočniť iba po zrušení adiabatčnosti nádoby. Dodaním tepla do kvapaliny v destilačnom kotly vytvoríme selektívnu parnú fázu, ktorú následne skondenzujeme v kondenzátore. Kondenzát je bohatší na prchavejšiu zložku (etylalkohol) a destilačný zvyšok je bohatší na menej prchavú zložku (voda). Táto separácia sa teda môže uskutočniť iba dodaním tepla do sústavy z okolia.

II. TDZ

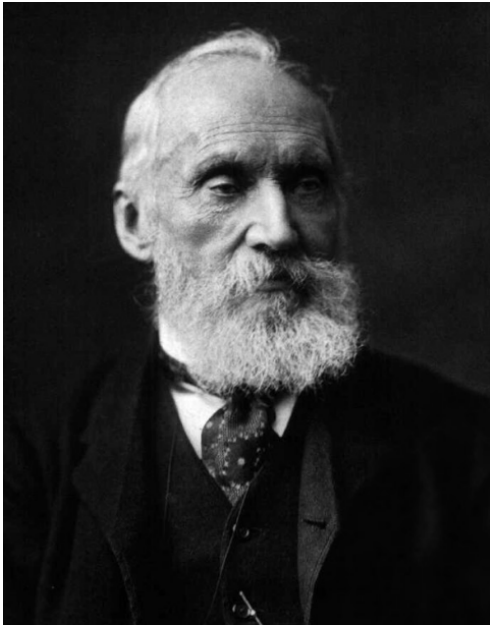
- Obrátenie samovoľných procesov nie je možné uskutočniť v plnom rozsahu.
- Aj keď samotnú sústavu privedieme späť do pôvodného stavu (v kruhovom deji), vyvoláme pritom trvalé zmeny v okolí sústavy.
- Vynútené procesy možno uskutočniť len s určitými obmedzeniami. Tieto obmedzenia sú formulované v II. zákone termodynamiky.
- Poznáme niekoľko formulácií II. zákona termodynamiky.



Rudolf Clausius:

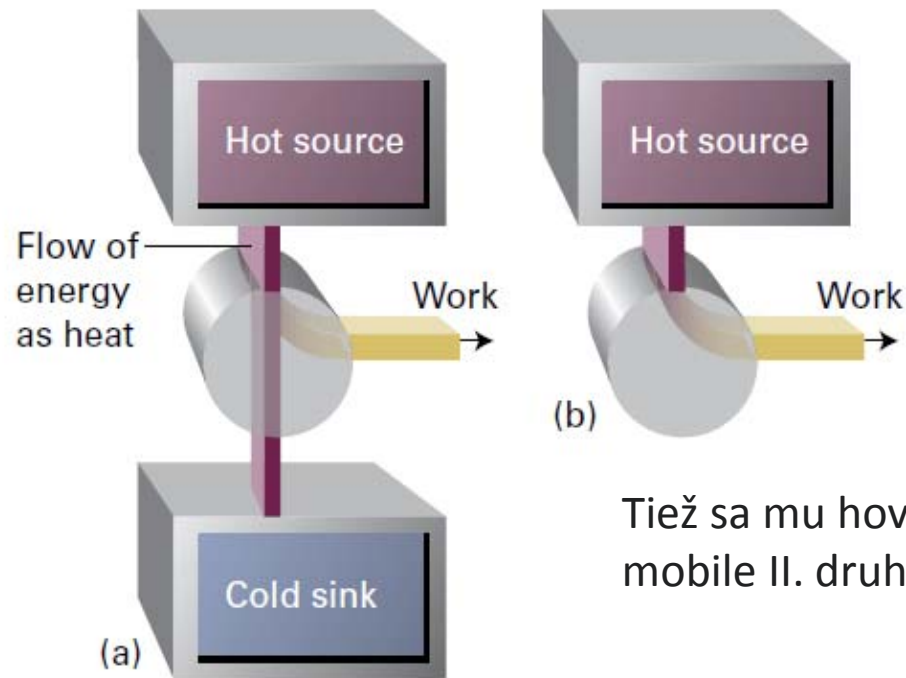
teplo nemôže samovoľne
prechádzať z telesa nižšej
teploty na teleso vyššej
teploty

II. TDZ



Honesty without fear.

William Thomson /lord Kelvin/:
nie je možné zostrojiť cyklicky pracujúci tepelný stroj,
ktorý by iba odoberal z okolia teplo a premieňal toto
teplo ekvivalentne na prácu (len časť prijatého tepla
možno premeniť na užitočnú prácu)



Tiež sa mu hovorí Perpetuum mobile II. druhu

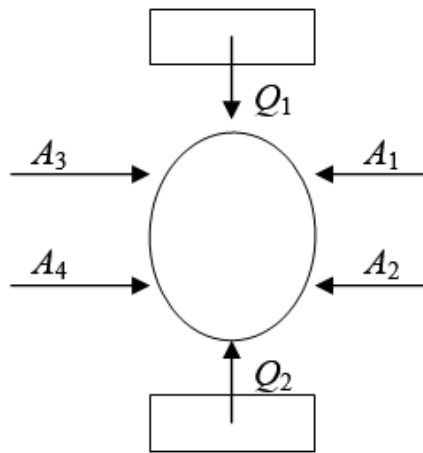
II. TDZ



Sadi Carnot:

účinnosť Carnotovho tepelného stroja nezávisí od charakteru pracovnej látky, ale iba od teplotného intervalu, v ktorom cyklus prebieha.

zo všetkých cyklicky pracujúcich tepelných strojov, ktoré pracujú medzi tými istými teplotami, najvyššiu účinnosť má Carnotov pracovný cyklus

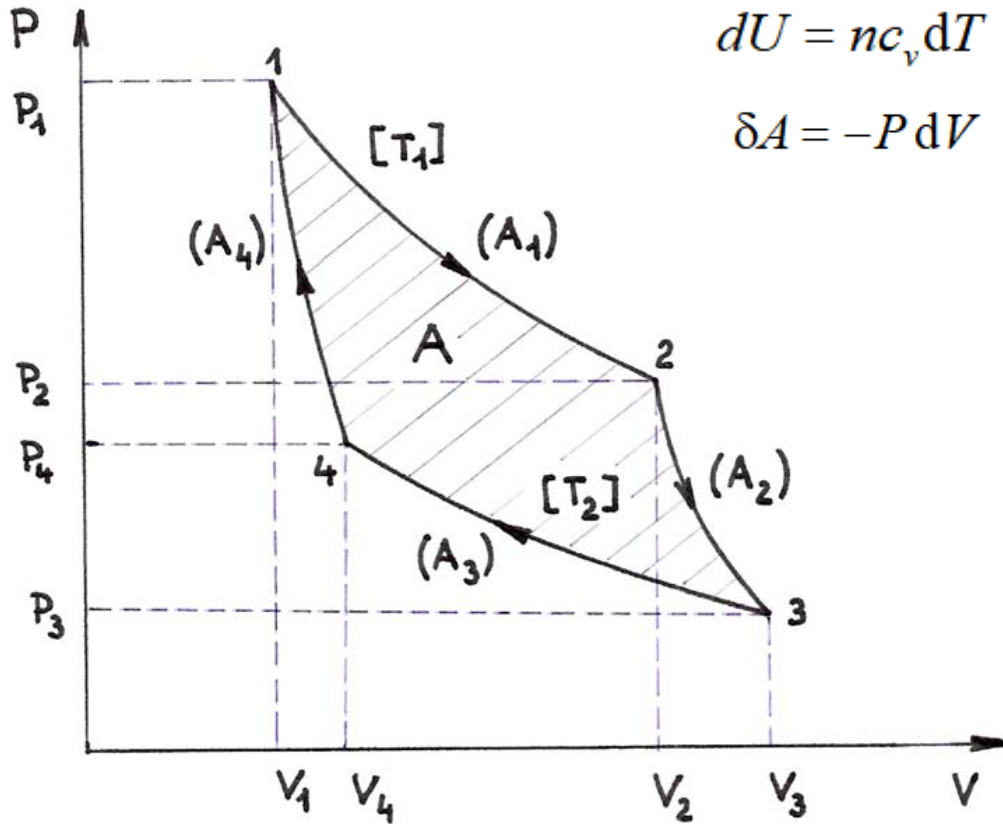


Carnotovom cykle sú všetky deje termodynamicky vratné
Skladá sa z nasledovných dejov

1. Izotermická expanzia / 2. adiabatická expanzia
3. Izotermická kompresia / 4. adiabatická kompresia

Carnotovom cyklus tvorí kruhový dej, pretože pracovná látka sa z východiskového stavu sa dostala späť do pôvodného stavu.

II. TDZ



$$dU = \delta Q + \delta A$$

$$dU = nc_v dT$$

$$\delta A = -P dV$$

1, Izotermická expanzia

$$A_1 = -n \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = -nRT_1 \ln(V_2 / V_1)$$

$$Q_1 = -A_1 = nRT_1 \ln(V_2 / V_1).$$

2, Adiabatická expanzia

$$A_2 = \int_1^2 dU = nc_v \int_{T_1}^{T_2} dT = -nc_v(T_1 - T_2)$$

3, Izotermická kompresia

$$A_3 = -n \int_{V_3}^{V_4} P dV = -nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} d \ln V = -nRT_2 \ln(V_4 / V_3)$$

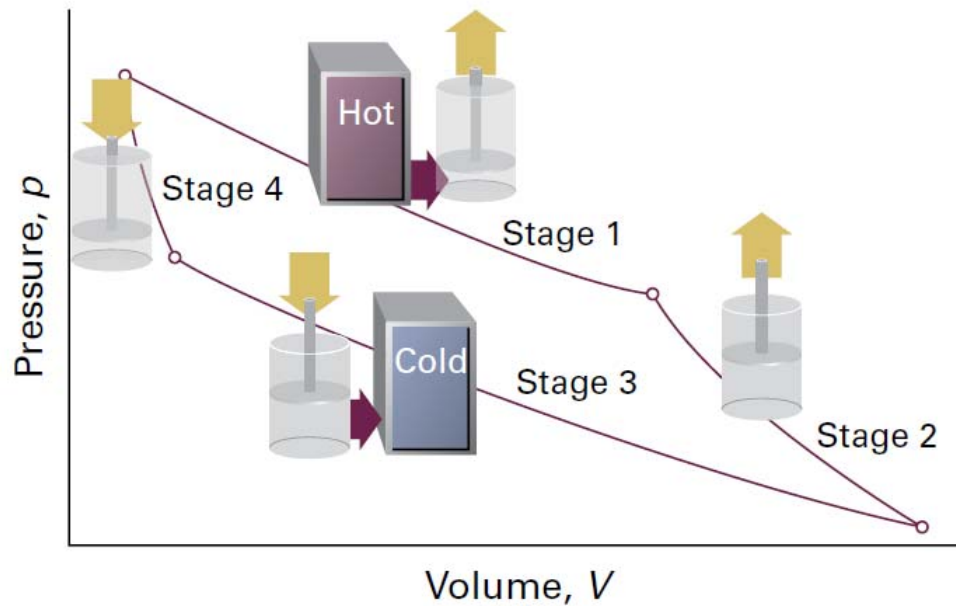
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad A_3 = nRT_2 \ln(V_2 / V_1)$$

$$Q_2 = -nRT_2 \ln(V_2 / V_1)$$

4, Adiabatická kompresia

$$A_4 = -A_2 = nc_v(T_1 - T_2)$$

II. TDZ



Spolu

$$\oint dU = \Delta U = Q_1 + Q_2 + A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$$

$$Q_1 + Q_2 = -(A_1 + A_2 + A_3 + A_4)$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = -A =$$

$$= \left[-nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nc_v(T_1 - T_2) + nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + nc_v(T_1 - T_2) \right]$$

Celková práca

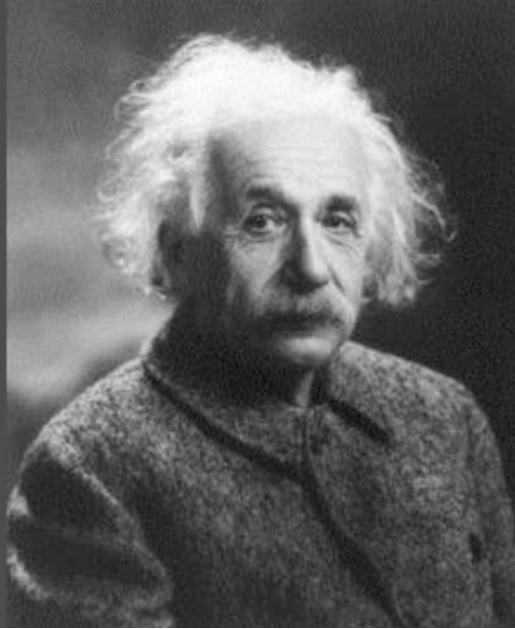
$$-A = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Účinnosť

$$\zeta_{\text{Carnot}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{-A}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

II. TDZ

During one of his last public appearance Albert Einstein said: " You ask me a lot of questions, but no one has ever wanted to know who was my teacher , who showed me the way to the higher mathematical science, thought and research . I simply say that my teacher was the unrivalled Greek Constantin Caratheodory , to whom we owe everything ..."



Constantin
Carathéodory

grécky matematik a
fyzik

Constantin Carathéodory:

v blízkosti ľubovoľného termodynamického rovnovážneho stavu existuje ľubovoľný počet iných rovnovážnych stavov, ktoré sú z pôvodného stavu nedosažiteľné žiadnym adiabatickým procesom

Sústava, v ktorej sa uskutočnil prírodný samovoľný proces prechodu zo stavu A do stavu B, nemožno previesť späť do stavu A bez toho, aby nedošlo k trvalým zmenám v okolí sústavy.

II. TDZ - Entropia

I.TDZ zaviedol pojem vnútornej energie . Pomáha posúdiť zmenu / v izolovanej sústave môže prebehnúť len taký dej, pri ktorej je zmena vnútornej energie konštantná/

II.TDZ umožňujem identifikovať smer samovoľnej premeny. Aký dej bude samovoľný

Nová TD veličina ENTROPIA. – miera molekulovej neusporiadanosti sústavy. zaviedol R. Clausius /gr. udávať smer. /

Axiomatický charakter. Vychádzame z dvoch predpokladov.

1, zmena rozsahu v akom sa energia neusporiadane rozptyľuje závisí na množstve preneseného tepla.

2, a pri akej teplote táto zmena prebehla. / príklad knižnica ~ Račianske mýto /

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

II. TDZ - Entropia

II. TDZ – Entropia izolovanej sústavy (chápeme ako sústavy aj okolia) počas samovoľného deja narastá.

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \quad S_{\text{tot}} = S + S_{\text{sur}}$$

TD smerovanie času.

Herakleitos z Efezu. „Dva krát nevstúpiš do tej istej rieky“

Novák /FCH/:

Představme si, že sedíme u ohníčku a opékáme špekáčky. Dřevo hoří a mění se v popel. K nebi uniká dým, do okolí sálá teplo. Tuto událost nikdy nevrátíme. Můžeme sice koupit nové špekáčky, nasbírat nové větve a zapálit je. Ale svět bude jiný. Bude obsahovat popel a dým z minulého ohníčku. I kdybychom mohli za cenu nesmírných nákladů pochyťat spaliny, smísit je s popelem a vyrobit původní větve, nepomohlo by to. Při těchto procesech bychom ve světě změnili zase něco jiného. Ani my sedící u druhého ohníčku bychom nebyli stejní. Pamatovali bychom si první ohníček. Náš psychologický čas míří stejným směrem jako čas termodynamický.

Rozmer metafyzický - / tvorčia myšlienka, usporiadajúci princíp.

Náhodné a samovoľné deje nespriadavajú hmotu, vedú k vzrastu entropie/

II. TDZ - Entropia

Entropiu môžeme vypočítať. Napr. pre izotermickú expanziu ideálneho plynu

* Ideálny plyn - zmena vnútornej energie nie je funkciou objemu

$$\Delta U = q + w, \quad \Delta U = 0 \quad q = -w,$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \leftarrow \quad q_{\text{rev}} = nRT \ln(V_f / V_i)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \leftarrow \quad \Delta S_m = \Delta S / n.$$

Mólová entropiu

II. TDZ – Clausiusov nerovnosť.

Vzájomný vzťah medzi I. a II. TD zákonom.

$$|dw_{\text{rev}}| \geq |dw|. \quad dw - dw_{\text{rev}} \geq 0. \quad \leftarrow$$

Viac práce keď sa jedná o vratnú prácu

$$dU = dq + dw = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}} \quad \leftarrow$$

I.TD zákon. Zmena medzi dvoma rovnakými stavmi / vratná a nevratná/

$$dq_{\text{rev}} - dq = dw - dw_{\text{rev}}.$$

$$dq_{\text{rev}} - dq \geq 0$$

$$dq_{\text{rev}} \geq dq. \quad dq_{\text{rev}}/T \geq dq/T. \quad \leftarrow$$

Podelíme T

Clausiusov nerovnosť.

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

Ďalšia definícia II.TD zákona.

$$dS \geq 0 \quad \leftarrow$$

V izolovanej sústave ($q=0$) entopia samotnej sústavy nemôže klesať.

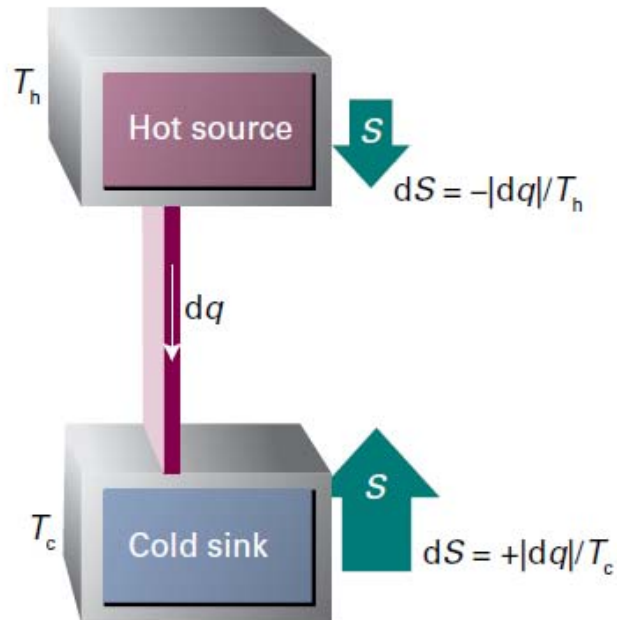
II. TDZ – Clausiusov nerovnosť.

Vzájomný vzťah medzi I. a II. TD zákonom.

$$dS_{\text{tot}} = \overbrace{dS}^{\geq dq/T} + \overbrace{dS_{\text{sur}}}^{-dq/T} \geq 0$$

Zmena entropie sústavy.

Zmena entropie okolia



Analyzujeme zmeny aj sústave aj okolí.

Príklad. Samovoľné chladenie

$$dS \geq \frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c} \quad dq_h = -dq_c,$$

$$dS \geq -\frac{dq_c}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) dq_c$$

III. TDZ

Pri výpočte zmeny entropie sústavy pri chemických reakciách treba poznať absolútnu hodnotu entropie. Podľa II. zákona termodynamicky vieme, že diferenciál entropie je

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

avšak rovnica nehovorí nič o vlastnej entropii. Na jednoznačné určenie entropie treba poznať okrajovú podmienku (integračnú konštantu rovnice). Táto okrajová podmienka nevyplýva ani z jedného doteraz uvedeného termodynamického zákona a preto musí byť obsahom nového nezávislého termodynamického princípu. Nový princíp prvý formuloval NERST.

V blízkosti absolútnej nuly prebiehajú vratné izotermické procesy bez zmeny entropie. pre $T = 0 \text{ K}$ je $\Delta S = 0$

III. TDZ

PLANCK neskoršie vyslovil ďalší predpoklad, že pri teplote absolútna 0K, nielen zmena entropie sa rovná nule, ale aj vlastná entropia.

Matematická formulácia III. zákona termodynamiky má tvar rovnice

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Entropia každého stabilného termodynamického rovnovážneho stavu sa pri teplote 0 K rovná nule.

III. zákon termodynamiky dovoľuje určiť absolútnu hodnotu entropie k ideálnemu kryštalickému stavu látky pri 0 K.

Iná formulácia III. termodynamického zákona je od SIMONOVA - tzv. nedosažiteľnosť absolútnej teploty rovnej 0 K.

Bod $T = 0$ K (absolútna teplota rovná 0 K) je asymptotickým bodom, ku ktorému sa možno ľubovoľne priblížiť, ale túto teplotu nemožno dosiahnuť konečným počtom krokov.

Helmholtzova energia

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad \leftarrow dq_V = dU;$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad TdS \geq dU$$

$$dU = 0 \quad TdS \geq 0,$$

$$\boxed{dS_{U,V} \geq 0,}$$

$$dS = 0$$

$$\boxed{dU_{S,V} \leq 0}$$

Clausiusova nerovnosť

Sústava pri konštantnom objeme

Kritérium pre samovoľný dej je vyjadrení iba vlastnosťami sústavy

Kritérium pre samovoľný dej, pri $dU=0$.

Kritérium pre samovoľný dej, pri $dS=0$.

Helmholtzova energia

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS$$

$$TdS \geq dU$$

$$dA_{T,V} \leq 0$$

Helmholtzova energie – nová TD veličina

Sústava pri konštantnej teplote. Člen SdT vypadne.

Kritérium pre samovoľný dej pri konštantnej teplote a objeme.

Teda samovoľné deje prebehnú iba vtedy ak pri konštantnej teplote a konštantnom objeme bude Helmholtzova energia klesať.

$$dA_{T,V} = 0$$

Ak sa Helmholtzova energie rovná 0, sústava je v rovnováhe.

Helmholtzova energia

$$TdS \geq dq$$

$$dU = dq + dw,$$



$$dU \leq TdS + dw$$

$$dw \geq dU - TdS$$

$$dw_{\max} = dU - TdS$$

$$dw_{\max} = dA$$

$$A = U - TS$$

Helmholtzova energie – tiež označovaná ako funkcia maximálnej práca, prípadne voľná energia.

Maximálna práca pri konštantnej teplote.

Molekulárna interpretácia
A je celková vnútorná energia sústavy U, zmenšená a chaoticky uloženú časť TS.

Helmholtzova energia

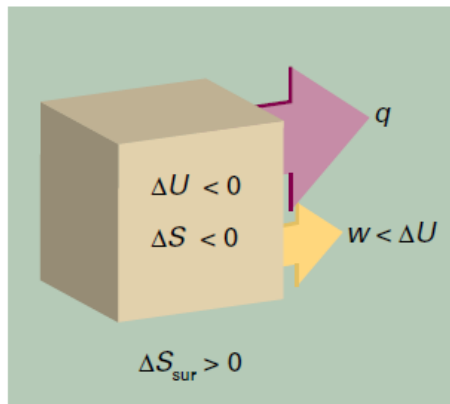


Figure 3D.1 In a system not isolated from its surroundings, the work done may be different from the change in internal energy. In the process depicted here, the entropy of the system decreases, so for the process to be spontaneous the entropy of the surroundings must increase, so energy must pass from the system to the surroundings as heat. Therefore, less work than ΔU can be obtained.

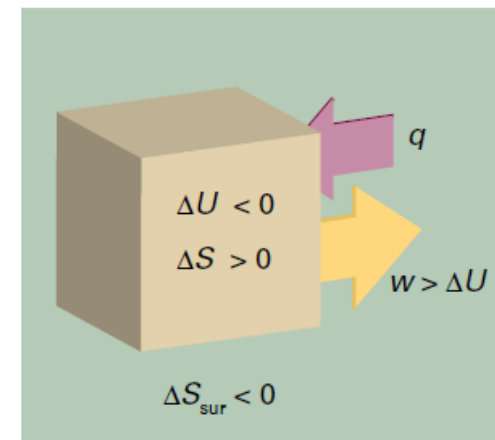


Figure 3D.2 In this process, the entropy of the system increases; hence some reduction in the entropy of the surroundings can be tolerated. That is, some of their energy may be lost as heat to the system. This energy can be returned to them as work, and hence the work done can exceed ΔU .

Gibbsova energia

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad dq_p = dH$$

$$TdS \geq dH$$

$$dH = 0$$

$$dS_{H,p} \geq 0$$

$$dS = 0$$

$$dH_{S,p} \leq 0$$

Clausiusova nerovnosť

Sústava pri konštantnom tlaku

Kritérium pre samovoľný dej je vyjadrení iba vlastnosťami sústavy

Kritérium pre samovoľný dej, pri $dH=0$.

Kritérium pre samovoľný dej, pri $dS=0$.

Gibbsova energia

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS$$

↓

$$TdS \geq dH$$

$$dG_{T,p} \leq 0$$

Gibbsova energie – nová TD veličina

Sústava pri konštantnej teplote. Člen SdT vypadne.

Kritérium pre samovoľný dej pri konštantnej teplote a tlaku.

Teda samovoľné deje prebehnú iba vtedy ak pri konštantnej teplote a konštantnom tlaku bude Gibbsova energia klesať.

$$dG_{T,p} = 0$$

Ak sa Gibbsova energie rovná 0, sústava je v rovnováhe.

Kombinácia I. a II. TD zákona

$$dU = dq + dw. \leftarrow dw_{\text{rev}} = -pdV$$

Spojením I a II TD zákona získame

$$dq_{\text{rev}} = TdS,$$

Fundamentálnu rovnicu

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Vyjadříme U ako funkciu S a V

Porovnáme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

TD definícia teploty a tlaku

Kombinácia I. a II. TD zákona

$$df = gdx + hdy \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

Maxwellove transformácie

State function	Exact differential	Maxwell relation
U	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
H	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
A	$dA = -pdV - SdT$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$
G	$dG = Vdp - SdT$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$

Kombinácia I. a II. TD zákona

$$H = F(T, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad \rightarrow \text{výkon}$$

$$du = Tds - pdv \quad (1)$$

$$H = U + pV$$

$$dH = du + pdv + Vdp \quad (2)$$

$$dH - pdv - Vdp = Tds - pdv$$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$H = F(s, p)$$

Kombinácia I. a II. TD zákona

Pa delim: $dp; [T]$

- $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

maximálna transformácia:

$$dF = g dx + h dy \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y$$

pre: $dF = V dp - S dT$

- $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

Entalpia ako funkcia teploty a tlaku

potom:

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

Kombinácia I. a II. TD zákona

$$G = H - TS. \quad \leftarrow \text{Gibbsova energia}$$

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

$$H = U + pV, \quad \leftarrow \text{Entalpie}$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad \text{Fundamentálnu}$$

$$dU = TdS - pdV \quad \leftarrow \text{rovniciu}$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad \leftarrow \text{Fundamentálnu rovniciu chemickej termodynamiky}$$

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

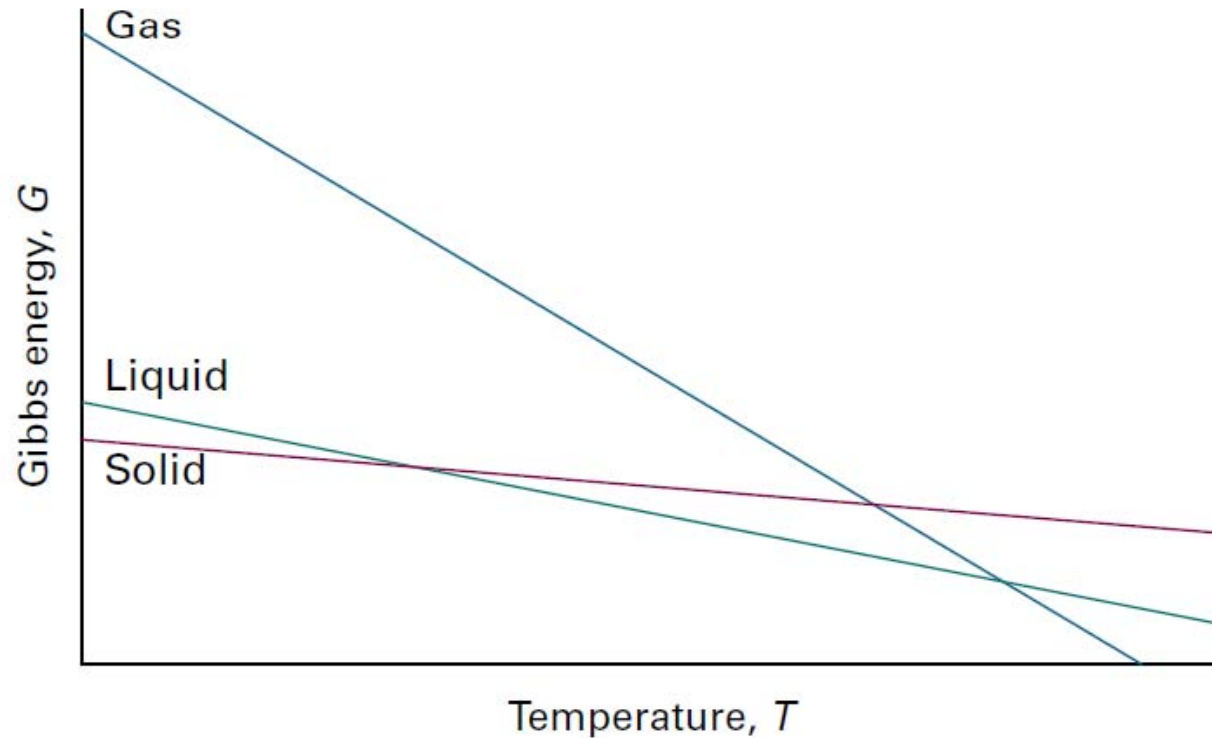
Kombinácia I. a II. TD zákona

$$dG = Vdp - SdT$$

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

Fundamentálnu
rovniciu chemickej
termodynamiky

Pri konš. P



5.1 Zmena Gibbsovej energie s teplotou je determinovaná entropiou. Pretože entropia látky v plynnej fáze je väčšia než v kvapalnej fáze, a entropia v tuhej fáze je najmenšia, Gibbsova energia sa mení najstrmšie v plynnej fáze, menej strmo v kvapalnej fáze a najmenej v tuhej fáze látky.

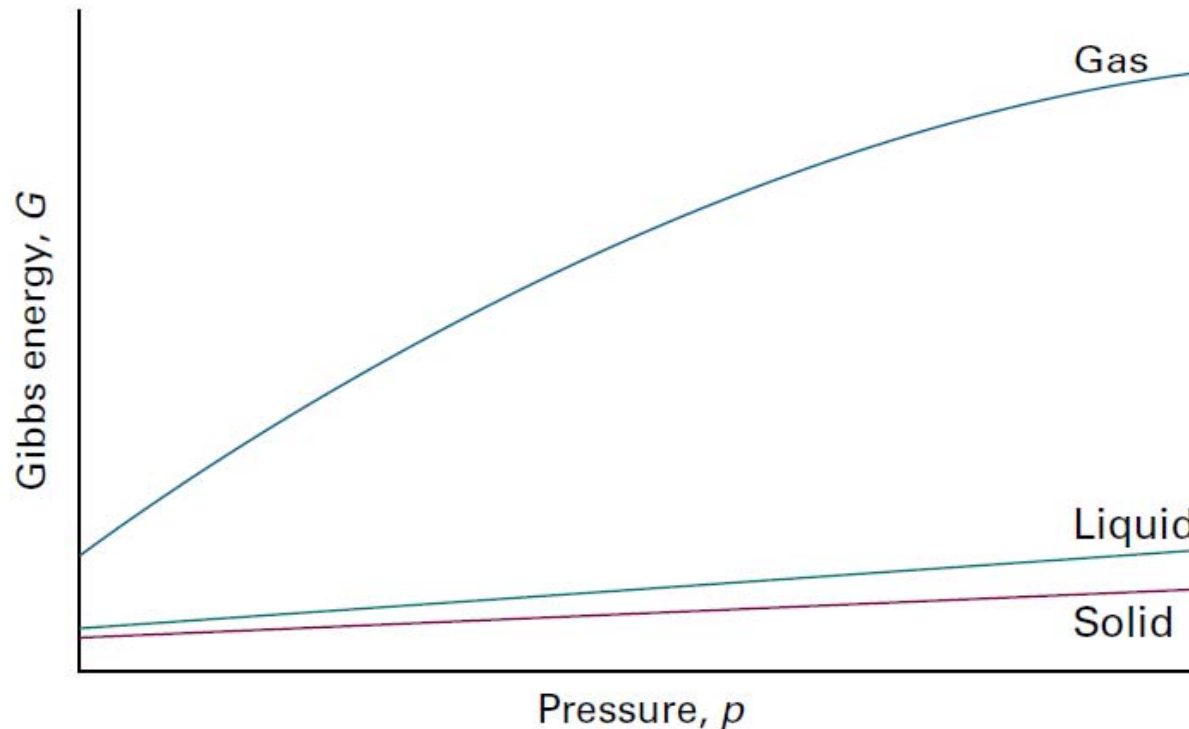
Kombinácia I. a II. TD zákona

$$dG = Vdp - SdT$$

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

Fundamentálnu
rovniciu chemickej
termodynamiky

Pri konš. T



5.2 Zmenu Gibbsovej energie s tlakom determinuje objem vzorky. Pretože objem látky v plynnej fáze je väčší než v kvapalnej fáze, a objem rovnakého množstva je najmenší v tuhej fáze (pre väčšinu látok), Gibbsova energia sa mení najstrmšie v plynnej fáze, v oveľa menšej miere v kvapalnej fáze a najmenej v tuhej fáze. Pretože objemy látky v kvapalnej a tuhej fáze sú podobné, menia sa s tlakom približne rovnakou mierou.

Zmeny Gibbsovej rovnice od teploty a tlaku

$$dG = Vdp - SdT$$

Fundamentálna rovnica chemickej termodynamiky

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

G ako funkcia p a T

$$dT = 0 \longrightarrow d\bar{G} = Vdp,$$

Pre T ~ Gibbsova Helmholtzova rovnica

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} Vdp \quad G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Pre P – v závislosti či sa objem výrazne mení z tlakom

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m \int_{p_i}^{p_f} dp = G_m(p_i) + (p_f - p_i) V_m$$

(s) a (l) -nie veľmi
 (g) -áno

Zmeny Gibbsovej rovnice od teploty a tlaku

$$dG = Vdp - SdT$$

Fundamentálna rovnica chemickej termodynamiky

$$d\bar{G} = V_m dp,$$

$$V_m = RT/p$$

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

(g) – dosadím zo stavovej rovnice ideálneho plynu
Za mólový objem.

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

$$p_f = p$$

Molárna Gibbsova energia pre ideálny plyn.

$$p_i = p^\ominus \text{ (the standard pressure of 1 bar)}$$

Zmeny Gibbsovej rovnice od teploty a tlaku

$p \approx \bar{G}$
 Pr: $\Delta \bar{G}$ pre kvapalnú vodu (nestlačená) $\rightarrow a$,
 b, plyn (voda) ako ideálny plyn ak
 teplotnevisely \uparrow H₂O z 1,0 bar - 2 bar pri 298 K

$$pV_m = RT$$

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

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

$$d\bar{G} = V dp$$

$$\boxed{d\bar{G}_m = V_m dp} \quad \left[\frac{1}{n} \right]$$

plyn:

$$d\bar{G}_m = V_m dp \Rightarrow \Delta \bar{G}_m = \int_{p_2}^{p_1} V_m dp$$

$$\Delta \bar{G}_m = \int_{p_2}^{p_1} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= (8,314 \cdot 298) \ln 2 = \underline{\underline{+1,7 \text{ kJ/mol}}}$$

Voda: $V_m = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$$d\bar{G}_m = V_m dp \Rightarrow \Delta \bar{G}_m = \int_{p_2}^{p_1} V_m dp = V_m \int_{p_2}^{p_1} dp$$

$$\Delta \bar{G}_m = V_m \cdot (p_1 - p_2)$$

$$\Delta \bar{G}_m = 18 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^5 = \underline{\underline{+1,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}}$$