

# Coicění

## 1, Aplikace Maxwellových relací

Maximální práce: Jeden mol plynu přejde ze stavu  $(p_A, v_A, T_A)$  do stavu  $(p_D < p_A, v_D > v_A, T_D = ?)$ . Je přitom v kontaktu s lázní o teplotě  $T_0 < T_A$ . Jakou maximální práci můžeme během tohoto procesu získat? Známe rovnici adiabaty plynu  $pv^2 = \text{konst.}$  a dále víme, že při konstantním tlaku  $p = p_A$  platí pro jeho tepelnou kapacitu  $c_p = Bv^{2/3}$  a pro koeficient tepelné roztažnosti  $\alpha = 3/T$ .

i, kec MWT jsou :  $\Delta U + \Delta U_c + W_{zws} = 0$   
 $\Delta S + \Delta S_c = 0$

$\Rightarrow$  pro systém potřebujeme najít  $\Delta U$  &  $\Delta S$

ii, fund. rovnici nemáme, je proto třeba najít kvazistatickou trajektorii  $(p_A, v_A, T_A) \rightarrow (p_D, v_D, T_D = ?)$ , pro kterou  $\Delta U$  &  $\Delta S$  umíme určit

$\rightarrow$  zřejmě se bude skládat z adiabaty a izobaty  $p = p_A$ ; o jiných procesech nemáme info

iii)  $\Delta U, \Delta S$  po zvolené trajektorii získáme integrací s použitím MR

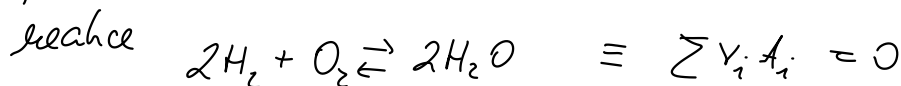
$$W_{zws} = -\Delta U + T_0 \Delta S$$

$$\Delta S = \frac{1}{2} B \left( N_D^{2/3} \left( \frac{p_D}{p_A} \right)^{1/3} - N_A^{2/3} \right)$$

$$\Delta U = p_D v_D \left( 1 - \sqrt{\frac{p_A}{p_D}} \right) + \left( \frac{1}{3} B T_A N_A^{-1/3} - p_A \right) \left( N_D \sqrt{\frac{p_D}{p_A}} - N_A \right)$$

## 4, Chemická rovnováha

Najděte rovnovážné koncentrace  $H_2, O_2$  &  $H_2O$ , probíhá-li chem.



za konst.  $U$  a  $V$ .  $\rightarrow$  Praktičtěji by bylo za konst.  $T, p$  - buďe přesně

$\nu_i$  ... stechiom. koeficienty  
 $A_i$  ... chem. komponenty  
 ( $H_2, \dots$ )

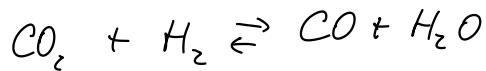
1,  $dS = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{T} \sum \mu_i dN_i = 0 \quad \& \quad dN_i = \nu_i d\tilde{N} \quad d\tilde{N} \dots \# \text{ proběhlých reakcí}$

$\Rightarrow -\frac{d\tilde{N}}{T} \sum \mu_i \nu_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\sum \mu_i \nu_i = 0}$  - jedna rovnice pro každou reakci

2, vazbami je zachováni celk. počtu základních konstituentů ( $H_2$  &  $O$ )

## 5, Podmínky rovnováhy při chemických reakcích

Najděte rovnovážné koncentrace směsi  $H_2$ ,  $O_2$  &  $CO_2$ , mohou-li probíhat následující reakce:



1, sestavte nezávislé rovnice

a,  $\sum \mu_i \nu_i$  pro každou reakci

b, ukažte, že pouze 2 ze 3 rovnic a, jsou nezávislé

c, vazby - celk. počty  $N_H$ ,  $N_O$  a  $N_C$  se zachovávají

$$N_{H_2} + N_{H_2O} = 4N_H \text{ atd.}$$

2, zadáme-li zdivislosti  $\mu_\alpha = \mu_\alpha(U, V, N_{H_2}, \dots, N_{CO_2})$ , dostali jsme pět rovnic pro 5 neznámých:  $N_{H_2}$ ,  $N_{O_2}$ ,  $N_{H_2O}$ ,  $N_{CO}$ ,  $N_{CO_2}$

3, probíhá-li chem. reakce v plynné fázi, můžeme pro  $\mu_\alpha$  použít chem. potenciál složky směsi ideálního plynu

4, chem. reakce typicky probíhají za konst.  $T, p \Rightarrow$  bude lepší pracovat v reprezentaci Gibbsova potenciálu

$$\left[ \text{viz také G-D relace : } d\mu = -s(T, p) dT + v(T, p) dp \Rightarrow \mu_{\alpha}(T, p) \right]$$