Domácí úkol č. 2

Zadáno: 2.11.2018 **Odevzdat do: 15.11.2018 14:00**

Výroba kyslíku

Geotermální zdroj energie je využíván k produkci kyslíku rozkladem vzduchu. Tento zdroj lze modelově popsat jako jámu obsahující $10^3\,\mathrm{m}^3$ vody, která má na počátku procesu teplotu 100°C. Poblíž této jámy je obrovské (tj. nekonečně velké) jezero o teplotě 5°C. Separace vzduchu probíhá při tlaku 1 atm a teplotě 20°C. Pokládejte vzduch za směs dvouatomových ideálních plynů, která obsahuje 1/5 kyslíku a 4/5 dusíku (molárně, nikoli hmotnostně). Kolik molů O_2 může být za předpokladu dokonalé termodynamické účinnosti vyprodukováno, než dojde k vyčerpání popsaného zdroje energie? Pokuste se navrhnout konkrétní realizaci takového ideálního zařízení (ne nutně před samotným výpočtem).

Dodatek k zadání

Multikomponentní ideální plyn a směšovací entropie (viz také Callen str. 66-71)

Dle tzv. *Gibbsova teorému* platí, že entropie směsi ideálních plynů o teplotě T uzavřených v objemu V je součtem entropií, které by měly jednotlivé plyny, kdyby samy jednotlivě zabíraly objem V při teplotě T. V řeči rovnic to znamená, že

$$S = \sum_i S_i,$$

kde entropie i-té složky směsi je

$$S_i = N_i s_{0i} + N_i R \log \left[\left(\frac{U_i}{U_{0i}} \right)^{c_i} \left(\frac{V_i}{V_{0i}} \right) \left(\frac{N_{0i}}{N_i} \right)^{c_i+1} \right]. \tag{1}$$

Zde U_i, V_i, N_i jsou nezávislé proměnné a U_{0i}, V_{0i}, N_{0i} jsou parametry referenčního stavu i-tého plynu, ve kterém má molární entropii s_{0i} a tedy celkovou entropii $N_{0i}s_{0i}$. Všechny plyny se nicméně nacházejí ve společném objemu a jsou v tepelné rovnováze, , tedy $V_i = V$ a $T_i = T$. Teplota T je svázána s celkovou vnitřní energií $U = \sum_i U_i$ vztahem

$$U = RT \sum_i c_i N_i. \tag{2}$$

Navíc můžeme pro všechny plyny volit referenční stavy U_{0i}, V_{0i}, N_{0i} tak, že jsou charakterizovány stejnou teplotou T_0 (svázána s referenčními vnitřními energiemi U_{0i} a počty částic N_{0i} vztahem analogickým k (2)) a stejným molárním objemem

$v_0 = V_{0i}/N_{0i}$ (nevede nutně na $s_{0i} = s_0$!). Dosazením do rovnice (1) dostáváme pro celkovou entropii

$$S = \sum_i N_i s_{0i} + R \log\left(\frac{T}{T_0}\right) \sum_i c_i N_i + R \sum_i N_i \log\left(\frac{V}{v_0 N_i}\right). \tag{3}$$

Odtud dosazením z rovnice (2) dostáváme fundamentální rovnici směsi ideálních plynů $S = S(U, V, N_1, N_2, \dots)$. Rovnice (3) zjevně odpovídá Gibbsovu teorému.

Vztah pro entropii, který lépe vystihuje rozdíl mezi jednosložkovým plynem o počtu částic $N = \sum_i N_i$ a směsí, dostaneme úpravou posledního členu v rovnici (3), pokud výraz v logaritmu rozšíříme N/N:

$$\sum_i N_i \log\left(\frac{V}{v_0 N_i}\right) = \sum_i N_i \log\left(\frac{v}{v_0}\frac{N}{N_i}\right) = \sum_i N_i \log\left(\frac{v}{v_0}\right) + \sum_i N_i \log\left(\frac{N}{N_i}\right) \tag{4}$$

Výraz pro celkovou entropii potom přejde na tvar

$$\begin{aligned} S = \sum_i N_i s_{0i} + R \log\left(\frac{T}{T_0}\right) \sum_i c_i N_i + NR \log\left(\frac{v}{v_0}\right) \\ - R \sum_i N_i \log\left(\frac{N_i}{N}\right). \end{aligned} \tag{5}$$

První řádek lze interpretovat jako soubor jednotlivých plynů, které mají stejnou teplotu a molární objem jako celá směs, ale jsou odděleny v příslušných objemech $V_i = N_i v$, případně jako jednosložkový ideální plyn s nějakou průměrnou tepelnou kapacitou $\bar{c} = \sum c_i N_i/N$ a s $\bar{s}_0 = \sum s_{0i} N_i/N$. Poslední člen

$$S_{mix} = -R \sum_i N_i \log\left(\frac{N_i}{N}\right) > 0 \tag{6}$$

je tzv. *směšovací entropie* a vyjadřuje rozdíl mezi entropií směsi plynu a souborem jednotlivých oddělených složek, které mají stejnou teplotu a hustotu N_i/V_i jako celá směs.