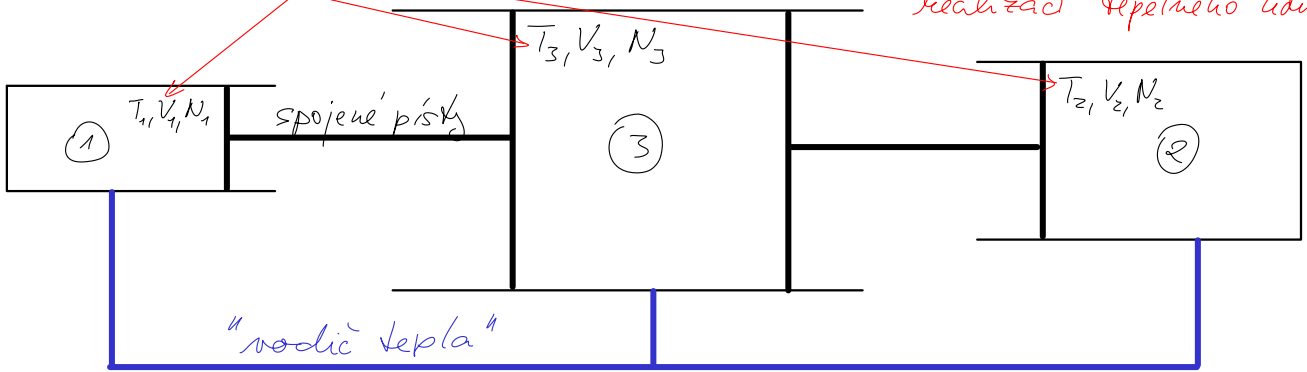


# Cočecm - podminky rovnovky

počecm stavy před uvolněním prstku a realizaci tepelného kontaktu

1,



Plyn ve válcích 1, 2, 3 si mohou vyměňovat teplo a prostřednictvím spojených prstku na sebe konat práci. Poměr ploch prstku je  $A_1 : A_2 : A_3 = 1 : 2 : 3$ . Najděte poměry tlaků v jednotlivých válcích.

1, najděte  $dS = d\left(\sum_{i=1}^3 S\right)$  pro entropickou FR obecného systému se třemi podsystemy

2, identifikujte vazby a vyjádřete je v dif. tvaru:

$$i, U = \sum U_i = \text{konst} \Rightarrow dU_1 + dU_2 + dU_3 = 0$$

ii) vazby na objemy - kolik jich je a jaké?

3, dosadte vazby do  $dS$  a vyjádřete  $dS$  pouze pomocí nezávislých diferenciálů

$\Rightarrow z dS = 0$  identifikujte podmínky rovnováhy (pro každý nezávislý diferenciál dostanete jednu)

Pozn: Získané podmínky rovnováhy,

$$T_1 = T_2 = T_3 \quad (\Rightarrow T_1(U_1, V_1, N_1) = T_2(U_2, V_2, N_2) = T_3(U_3, V_3, N_3))$$

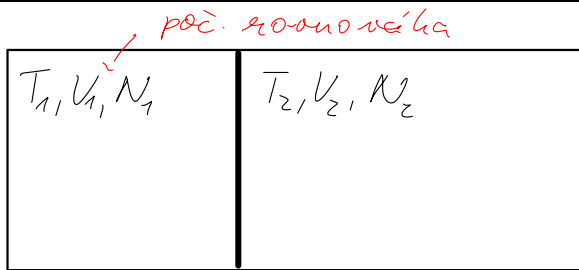
$$P_1 = \alpha P_2 = \beta P_3 \quad (\Rightarrow P_1(U_1, V_1, N_1) = P_2(U_2, V_2, N_2) = P_3(U_3, V_3, N_3))$$

spolu s vazbami  $U_1 + U_2 + U_3 = U$

$$f_i(V_1, V_2, V_3) = 0 \quad i = 1, \dots, 4?$$

jsou rovnice pro rovnovážné  $U_{1,2,3}$  &  $V_{1,2,3}$  (viz postulat 2)

## 2, Mechanická rovnováha bez tepelného kontaktu



polyklivý adiabaticky izolovaný píst

Plyny ve dvou komorách jsou ve svých rovnovážných stavech. Uvolníme píst, ale ušetříme adiabatickou izolaci. Jaká se ustaví rovnováha?

•  $dN_i = 0$

•  $dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2$

•  vazby : •  $V_1 + V_2 = V \Rightarrow dV_2 = -dV_1$

• energie se mění pouze prací  $\Rightarrow dU_i$  nejsou nezávislé na  $dV_i$ :

$$dU_i = -P_i dV_i$$

$$\Rightarrow dS = \underbrace{-\frac{P_1}{T_1} dV_1}_{\frac{1}{T_1} dU_1} + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \underbrace{\frac{P_2}{T_2} dV_1}_{\frac{1}{T_2} dU_2} \equiv 0$$

$\Rightarrow$  podmínky rovnováhy nic nedávají,  $dS \equiv 0$   
(proto, jedná se o vratný proces, nedochází k výměně tepla)

• podmínku rovnováhy dostáváme jedinou ze (zatím) opomenuté vazby

$$U_1 + U_2 = U \Rightarrow 0 = dU_1 + dU_2 = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = (P_2 - P_1) dV_1$$

$$\Rightarrow P_1 = P_2 \text{ v rovnováze platí } \Leftrightarrow P_1(U_1, V_1, N_1) = P_2(U - U_1, V - V_1, N_2)$$

• tace pro neznámé  $U_1, V_1$  všem nestáčí

• aby se ustavila rovnováha, je třeba disipace; její míra v jednotlivých komorách vícejí rozdělení  $U'_1 + U'_2 = U \Rightarrow T_1, T_2$

### 3, Rovnováha při změně částic

Dvoukomponentní systém popsaný fund. rovnicí

$$S = NA + NR \log(L^{3/2} V N^{-5/2}) - R \sum_{i=1}^2 N_i \log \frac{N_i}{N} \quad ; \quad N = N_1 + N_2$$

se nachází ve dvou oddělených komorách. Počáteční teploty, objemy a počty částic jsou

$$T_{\alpha}, V_{\alpha} = \frac{1}{2} V, N_{1\alpha}^0, N_{2\alpha}^0 \quad ; \quad \alpha = L, R \quad (\text{levá/pravá komora})$$

$$\Rightarrow N_1 = N_{1L}^0 + N_{1R}^0, N_2 = N_{2L}^0 + N_{2R}^0 \quad \text{jsou celkové počty molů částic typu 1 resp. 2.}$$

Nyní z přepážky sejmeme izolaci tak, že začne propouštět teplo a částice typu 1 (semi-permeabilní stěna). Jaká rovnováha se ustaví ( $T_{\alpha}^f, N_{1\alpha}^f, N_{2\alpha}^f$ ; objemy se nemění)?

1,  $dS = 0$  pomocí diferenciálů měnících se proměnných

2, vazby  $\Rightarrow dS = 0$  pouze pomocí diferenciálů nezávislých proměnných  
 $\Rightarrow dS = \sum_i \left( \right) dX_i$

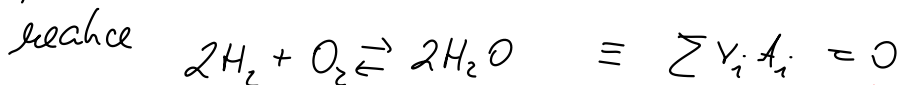
3, spolu s vazbami dostáváme potřebný počet rovnic pro neznámé  $T_L^f, T_R^f$  &  $N_{1L}, N_{1R}$  ( $N_{2\alpha}$  se nemění)

$$T_{\alpha}^f = T_{\beta}^f = T_f = \frac{N_L^0 T_L + N_R^0 T_R}{N} \quad ; \quad N_{\alpha}^0 = N_{1\alpha}^0 + N_{2\alpha}^0 \quad ; \quad N = N_L^0 + N_R^0$$

$$N_{1L} = N_{1R} = \frac{1}{2} N_1 \quad \dots \text{odpovídá také rovnosti parciálních tlaků (systém je 2-komp. id. plym)}$$

### 4, Chemická rovnováha

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



za konst.  $U$  a  $V$ .  $\rightarrow$  Praktičtější by bylo za konst.  $T, p$  - kade přístře

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

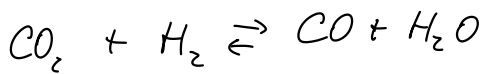
1,  $dS = 0 \Leftrightarrow -\frac{1}{T} \sum \mu_i dN_i = 0 \quad \& \quad dN_i = \nu_i d\tilde{N} \quad d\tilde{N} \dots \# \text{ proběhlých reakcí}$

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

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,  $\sum_i \mu_i \nu_i$  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

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

$\Rightarrow$  k úlohám tohoto typu se ještě vrátíme