

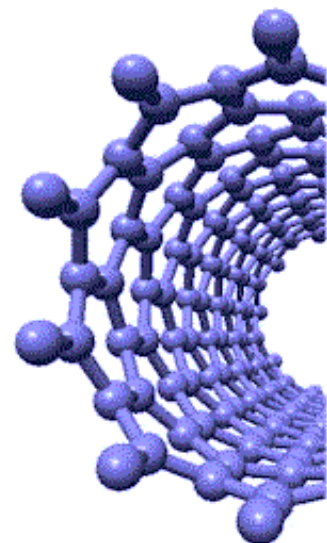


TECHNICKÁ  
UNIVERZITA  
V LIBERCI

## Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

[nano.tul.cz](http://nano.tul.cz)

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu  
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů  
na Technické univerzitě v Liberci



## Termodynamické postuláty

### I. věta termodynamická

Existuje stavová funkce vnitřní energie ( $U$ ), pro jejíž totální diferenciál  $dU$  platí

$$dU = dq + dw$$

Jednotka: J

Vyměňuje-li při termodynamickém ději systém s okolím pouze vratnou objemovou práci, platí

$$dU = dq - pdV$$

### II. věta termodynamická

Existuje stavová funkce entropie ( $S$ ), pro jejíž totální diferenciál platí

$$dS = \frac{dq}{T} \quad [\text{vratný děj}] \quad dS > \frac{dq}{T} \quad [\text{nevratný děj}]$$

Jednotka: J/K

*Poznámka:* Entropie je mírou neuspořádanosti pohybu molekul, tvořících termodynamický systém. Čím je vyšší neuspořádanost, tím je vyšší entropie systému. Z II. věty termodynamické plyne, že nelze sestavit perpetuum mobile II. druhu - hypotetický, cyklicky pracující stroj, který odebírá z okolí teplo a přeměňuje je beze ztrát na práci.

### III. věta termodynamická

Entropie čisté látky ve své nejstabilnější krystalické formě je při teplotě 0 K nulová

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

Tento postulát doplňuje II. větu termodynamickou určením přirozené referenční hodnoty entropie. Díky této rovnici lze určit hodnotu entropie v daném termodynamickém stavu systému. Z III. věty termodynamické plyne, že žádným procesem nelze konečným počtem kroků dosáhnout teploty 0 K.

## Pomocné termodynamické veličiny

### Entalpie

$$H = U + PV$$

### Helmholtzova energie

$$F = U - TS$$

### Gibbsova energie

$$G = H - TS$$

Jednotky  $H, F, G$ : J

### Tepelné kapacity

$$C_v = \left( \frac{dq}{dT} \right)_v = \left( \frac{dU}{dT} \right)_v$$

$$C_p = \left( \frac{dq}{dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

Jednotka: J/K

### Fugacita

$$f = p^\circ \exp \left( \frac{G_m(T, p) - G_m^\circ(T, p^\circ)}{RT} \right)$$

$p^\circ = 101325$  Pa je standardní tlak,  $G_m(T, p)$  je molární Gibbsova energie a  $G_m^\circ(T, p^\circ)$  je molární Gibbsova energie systému ve stavu ideálního plynu při téže teplotě a standardním tlaku (vlastnosti ideálního plynu jsou na tlaku nezávislé, dohodou jsou určeny při zvoleném standardním tlaku). Fugacita má rozměr tlaku.

### Gibbsovy rovnice (spojené formulace I. a II. věty termodynamické)

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV \\dF &= -SdT - pdV\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dH &= TdS + Vdp \\dG &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

### Maxwellovy relace

$$\begin{aligned}\left(\frac{dT}{dV}\right)_S &= -\left(\frac{dp}{dS}\right)_V & \left(\frac{dT}{dp}\right)_S &= \left(\frac{dV}{dS}\right)_p \\ \left(\frac{dp}{dT}\right)_V &= \left(\frac{dS}{dV}\right)_T & \left(\frac{dV}{dT}\right)_p &= -\left(\frac{dS}{dp}\right)_T\end{aligned}$$

### Závislost termodynamických veličin na $T$ , $V$ a $T$ , $p$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{dp}{dT}\right)_V dV = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{dV}{dT}\right)_p dp$$

$$dU = C_v dT + \left[ T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \right] dV \quad dH = C_p dT + \left[ V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right] dp$$

### Výpočet termodynamických veličin ze stavového chování

Změnu termodynamické veličiny mezi stavy **1** a **2** lze určit integrací uvedených rovnic, např.

$$U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_v]_{V_1} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \right]_{T_2} dV$$

(indexy u integrovaných funkcí označují, jaká proměnná je v průběhu integrace konstantní). Obvykle se volí následující postup: přechod ze stavu **1** do ideálního plynu při  $T_1$  – přechod ideálního plynu do stavu  $T_2$  – přechod do stavu **2**.

$$U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1) + \int_{V_1}^{\infty} \left[ T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \right]_{T_1} dV + \int_{T_1}^{T_2} C_v^{\circ} dT + \int_{\infty}^{V_2} \left[ T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V - p \right]_{T_2} dV$$

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) + \int_{p_1}^0 \left[ V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right]_{T_1} dp + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ} dT + \int_0^{p_2} \left[ V - T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right]_{T_2} dp$$

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{p_1}^0 \left[ \frac{nR}{p} - \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right]_{T_1} dp + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{\circ}}{T} dT - nR \ln \frac{p_2}{p_1} + \int_0^{p_2} \left[ \frac{nR}{p} - \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \right]_{T_2} dp$$

$$F(T_2, V_2) = F(T_1, V_1) + [U(T_2, V_2) - T_2 \cdot S(T_2, V_2)] - [U(T_1, V_1) - T_1 \cdot S(T_1, V_1)]$$

$$G(T_2, p_2) = G(T_1, p_1) + [H(T_2, p_2) - T_2 \cdot S(T_2, p_2)] - [H(T_1, p_1) - T_1 \cdot S(T_1, p_1)]$$

$$f(T, p) = p \exp \left( \int_0^p \left[ \frac{z-1}{p} \right] dp \right) = \frac{RT}{V_m} \exp \left( z - 1 - \int_{\infty}^{V_m} \left[ \frac{z-1}{V_m} \right] dV_m \right)$$

K výpočtům je pak nutné znát stavovou rovnici, která popisuje chování systému mezi výchozím a konečným stavem a také mezi těmito stavy a ideálním plynem, dále tepelné kapacity pouze ve stavu ideálního plynu a hodnotu entropie ve stavu **1**.

**Úkol 1:** Vypočítejte změnu  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$  jednoho molu plynného (kyslíku; dusíku; oxidu siřičitého; argonu; chlóru; oxidu dusného; vodíku; metanu) mezi stavy  $T_1 = 298$  K,  $p_1 = 0,1$  MPa a  $T_2 = 500$  K,  $p_2 = 10$  MPa. Předpokládejte ideální stavové chování plynu ( $pV = nRT$ ).