

G7501 Fyzikální geochemie

2. První a druhý zákon termodynamiky

Josef Zeman

První zákon

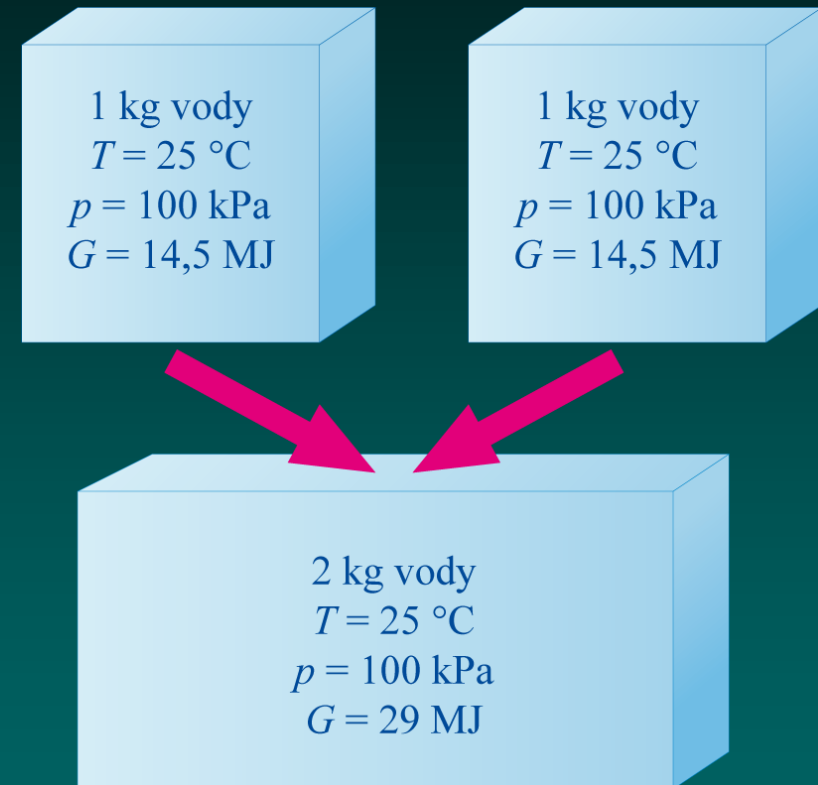
Vnitřní energie

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$\Delta U = q + w$$

Intenzivní a extenzivní proměnné



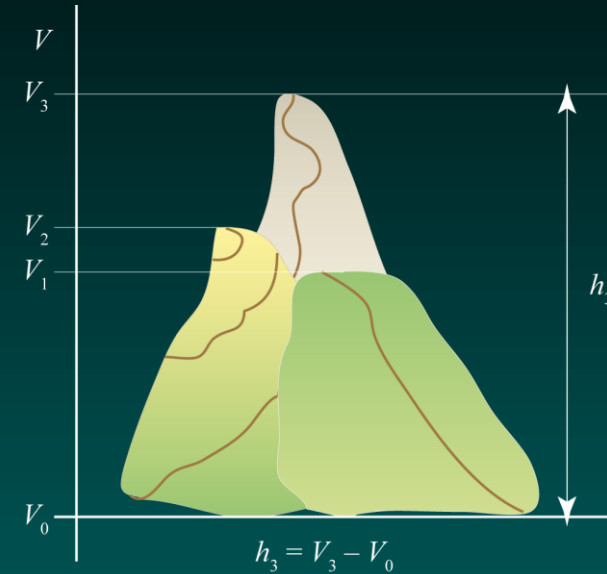
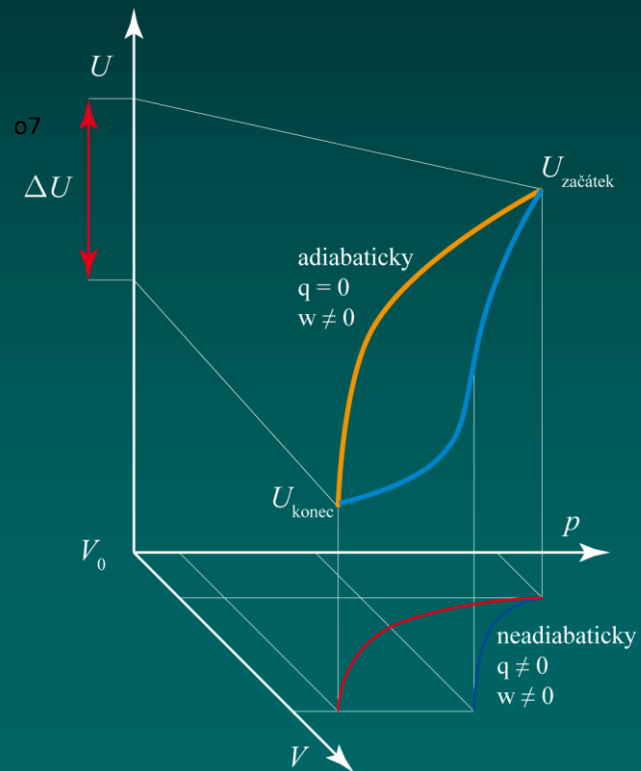
05 1

Intenzivní – kvalita

Extenzivní – hmotný obsah

První zákon

$$\Delta U = q + w = w$$
$$w = U_2 - U_1 = \Delta U$$



Diference a diferenciál

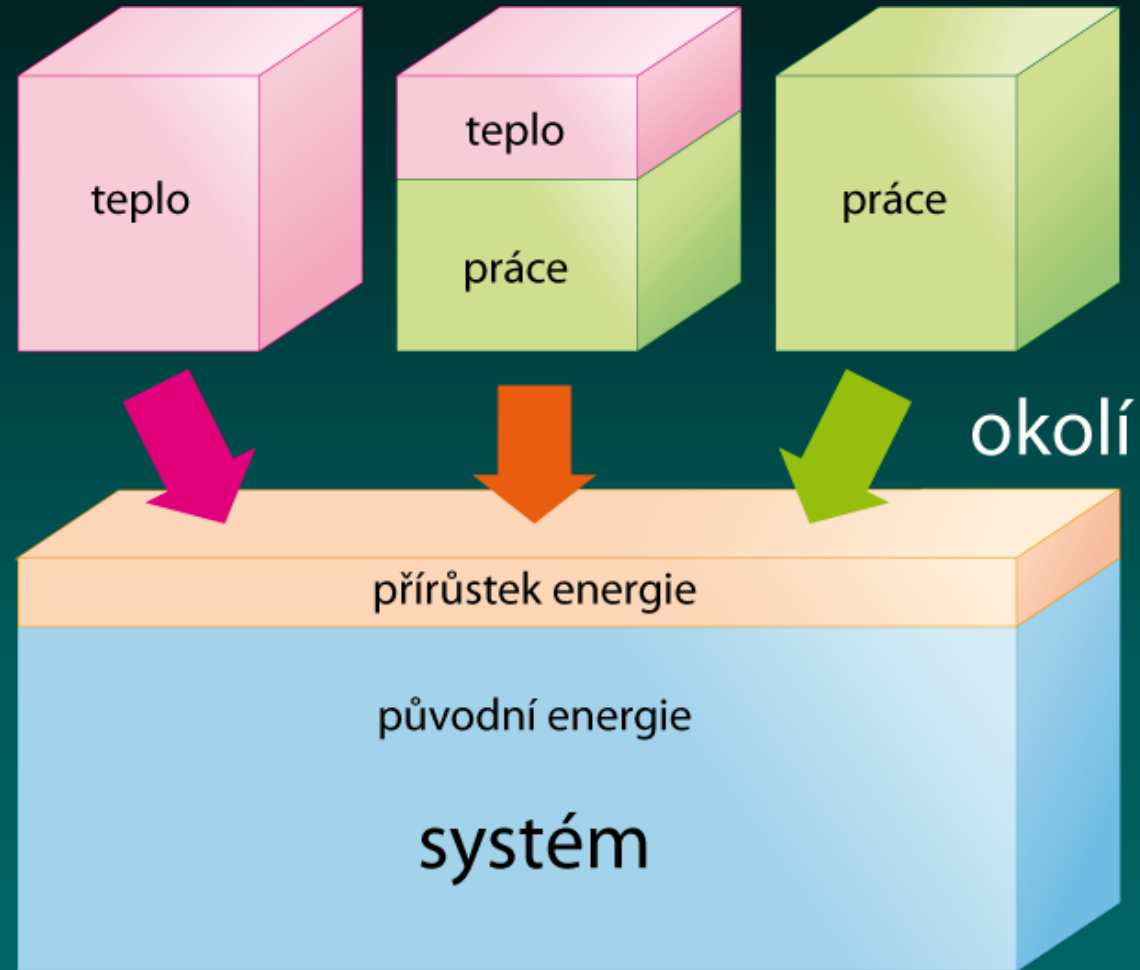
$$\Delta X = X_2 - X_1$$

$$\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} f(X) dX$$

o6

e3

První zákon



o8a

Je jedno, v jaké podobě systém přijme energii, zda jako teplo, nebo jako práci, nebo jako jejich libovolnou kombinaci. Přírůstek energie je vždy roven jejich součtu. Zpětně už není možné identifikovat, v jaké podobě energie do systému doputovala.

Vnitřní energie

e4

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - p dV$$

Objemová práce

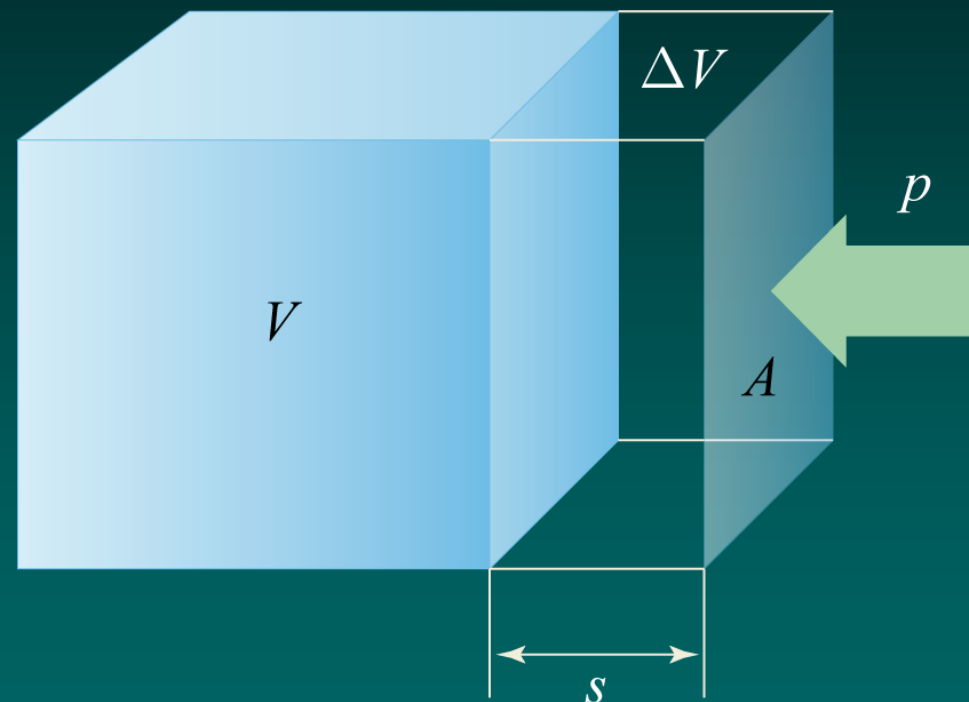
e5

$$w = F \times s = p \times A \times s = p \times \Delta V$$

$$F = p \times A$$

$$\Delta V = A \times s$$

o8



Entalpie

e4

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - p dV$$

Entalpie

e6

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = dU + pdV \quad (p = konst.)$$

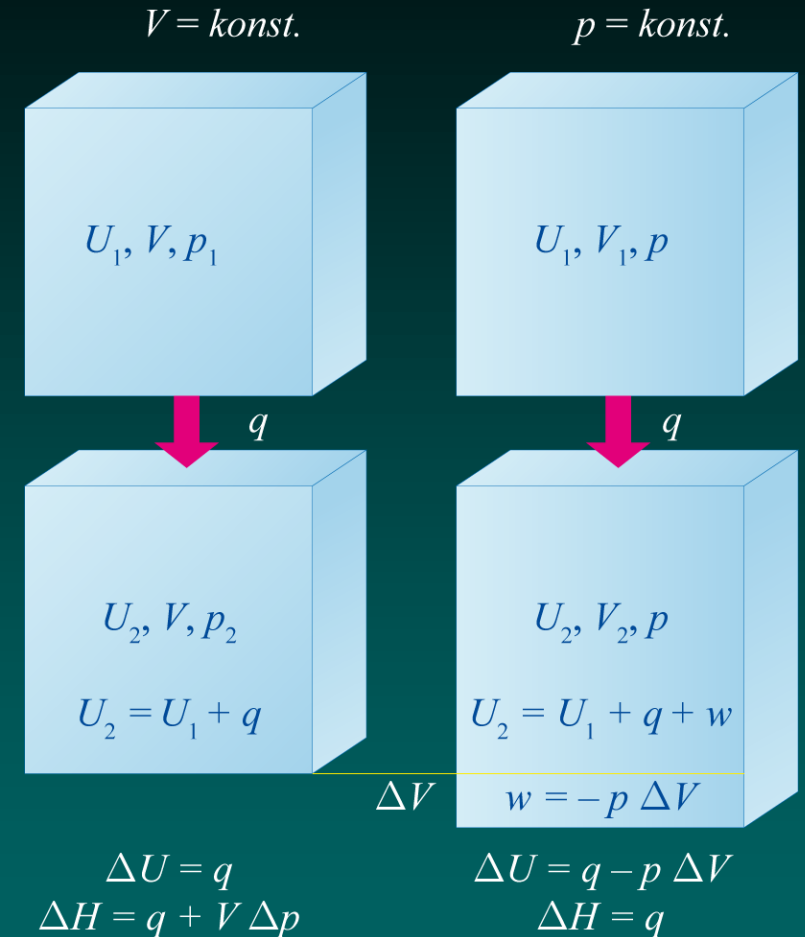
Dosazením za vnitřní energii

e7

$$dH = dU + pdV = (dq - pdV) + pdV = dq \quad (p = konst.)$$

$$dH = dq_p$$

o9



o9

Tepelné kapacity

Množství tepla, které je potřebné pro zvýšení teploty různých látek o stejný rozdíl dT , se liší a závisí na povaze zahřívaných látek a na podmínkách, za kterých k zahřívání dochází.

Za konstantního objemu

e8

$$c_V = \frac{dq_V}{dT}$$

$$dq_V = c_V dT$$

$$dU = dq_V + dw = dq_V + 0 = dq_V$$

$$dU = c_V dT$$

$$c_V = \frac{dU}{dT}$$

Tepelné kapacity

Za konstantního tlaku

e9

$$c_p = \frac{dq_p}{dT}$$

$$dq_p = c_p dT$$

$$dH = dq_p$$

$$dH = c_p dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

pro konstantní tepelnou kapacitu

$$\Delta H = H_2 - H_1 = c_p \int_{T_1}^{T_2} dT = c_p (T_2 - T_1)$$

$$H_2 = H_1 + c_p (T_2 - T_1)$$

Závislost tepelných kapacit na T

Přesný výpočet entalpie pro určitou teplotu

e10

$$c_p = f(T)$$

tepelná kapacita závislá na teplotě

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-1/2} + eT^{-2}$$

$$dH = c_p dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^{-1/2} + eT^{-2}) dT$$

$$H_2 - H_1 = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_2^3 - T_1^3) + \\ + 2d(T_2^{1/2} - T_1^{1/2}) - e\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Rozdíl dvou stavů systému

Závislost rozdílu entalpií dvou stavů na teplotě

e11

$$\Delta H^{\beta-\alpha} = H^{\beta} - H^{\alpha}$$

$$\Delta c_p^{\beta-\alpha} = c_p^{\beta} - c_p^{\alpha}$$

$$d\Delta H^{\beta-\alpha} = \Delta c_p^{\beta-\alpha} dT$$

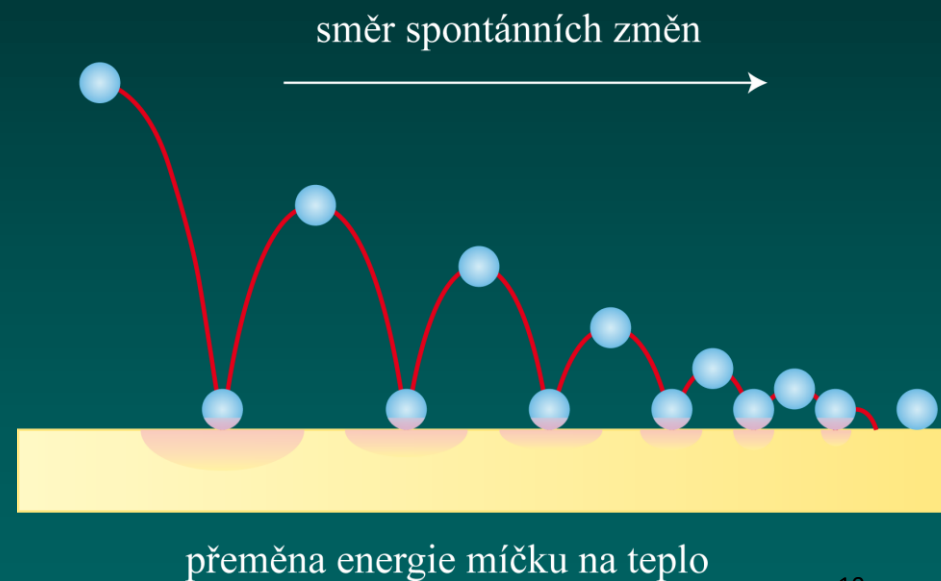
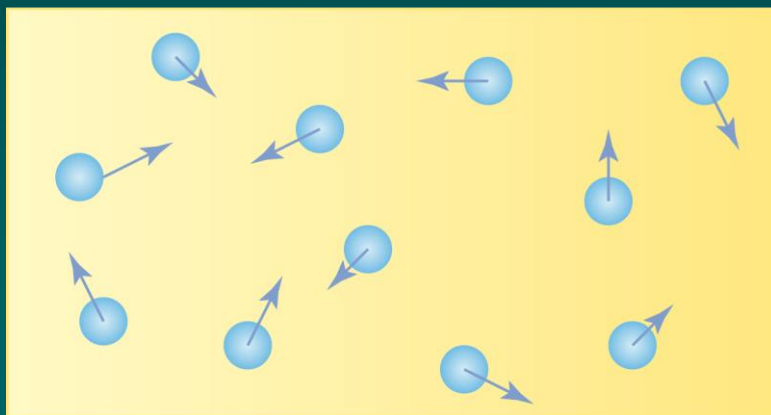
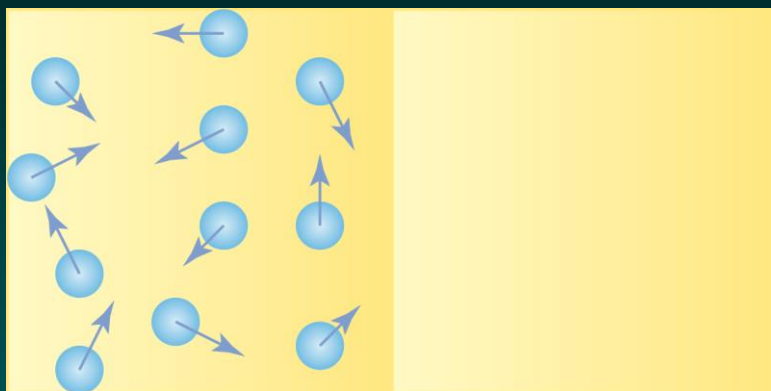
$$\Delta H_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta H_{T_1}^{\beta-\alpha} + \Delta c_p^{\beta-\alpha} (T_2 - T_1)$$

Tepelné kapacity

látka	M (g)	c_p (J/mol K)	c_p (J/g K)
stříbro	107,87	25,40	0,24
zlato	196,97	25,32	0,13
měď	55,85	24,45	0,44
diamant	12,01	6,13	0,51
grafit	12,01	8,53	0,71
pyrhotin	81,04	50,50	0,62
pyrit	119,97	62,17	0,52
galenit	239,26	49,50	0,21
sfalerit	97,44	45,76	0,47
kalцит	100,09	83,47	0,83
voda	18,01	75,19	4,17
led	18,01	37,832	2,10

látka	M (g)	c_p (J/mol K)	c_p (J/g K)
korund	101,96	79,01	0,77
hematit	159,96	103,85	0,65
magnetit	231,54	150,79	0,65
křemen	60,08	44,59	0,74
forsterit	140,70	117,90	0,84
diopsid	216,55	166,52	0,77
enstatit	100,39	82,09	0,82
anortit	278,21	211,40	0,76
albit	262,22	205,10	0,78
muskovit	398,31	326,10	0,82
oc. voda			3,93
granit			0,82

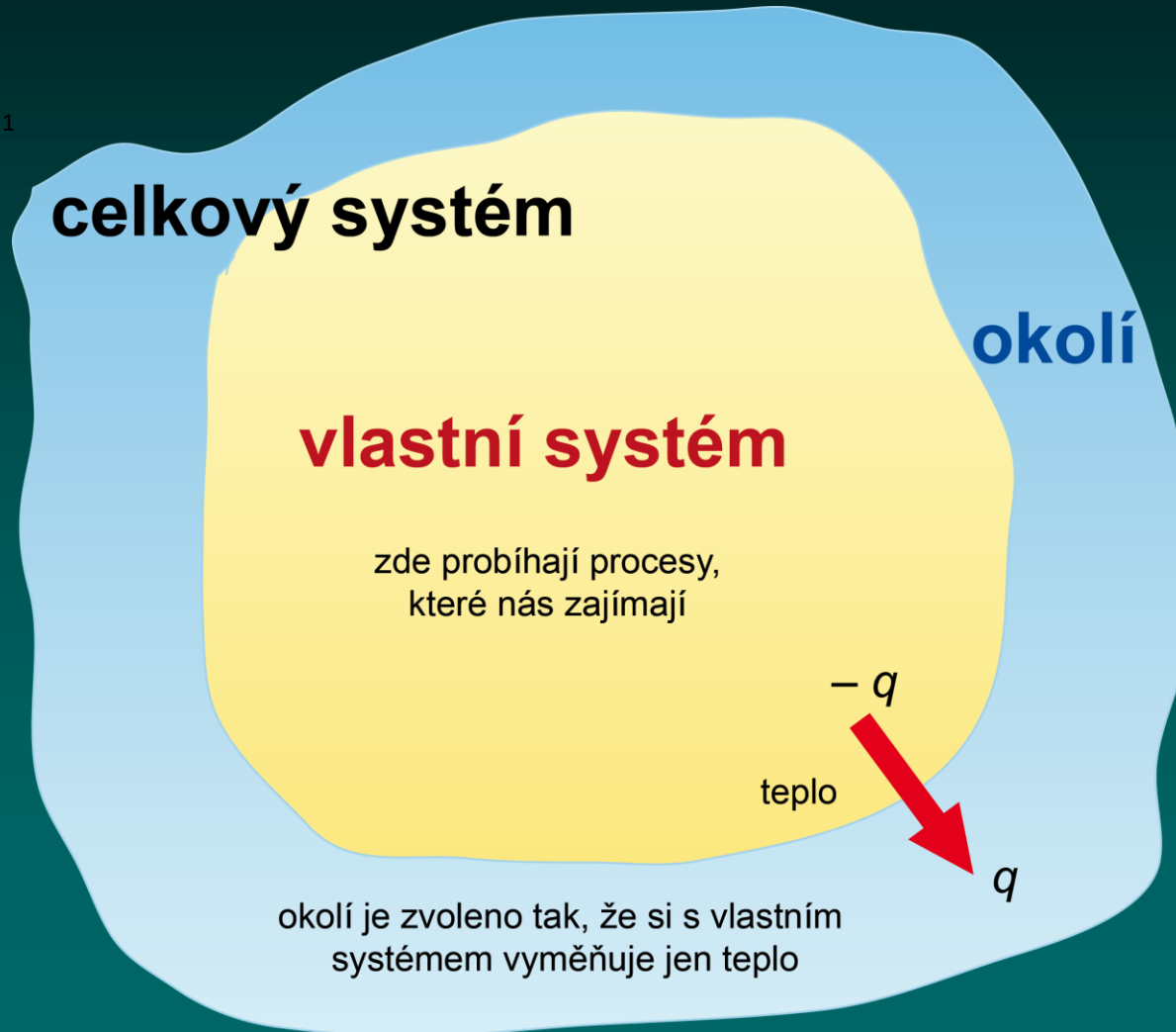
Druhý zákon



Entropie

System a jeho okolí

o11



e12

$$\Delta S_{\text{celk}} > 0$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto dq_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto \frac{1}{T_{\text{okolí}}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{q_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

Změna entropie při přenosu tepla

e13

$$\Delta S_{teplý} = -\frac{q}{T_{teplý}}$$

$$\Delta S_{studný} = \frac{q}{T_{studný}}$$

$$\Delta S_{celková} = \Delta S_{teplý} + \Delta S_{studný}$$

$$\Delta S_{celková} = -\frac{q}{T_{teplý}} + \frac{q}{T_{studný}}$$

$$\Delta S_{celková} = q \left(\frac{1}{T_{studný}} - \frac{1}{T_{teplý}} \right) > 0$$

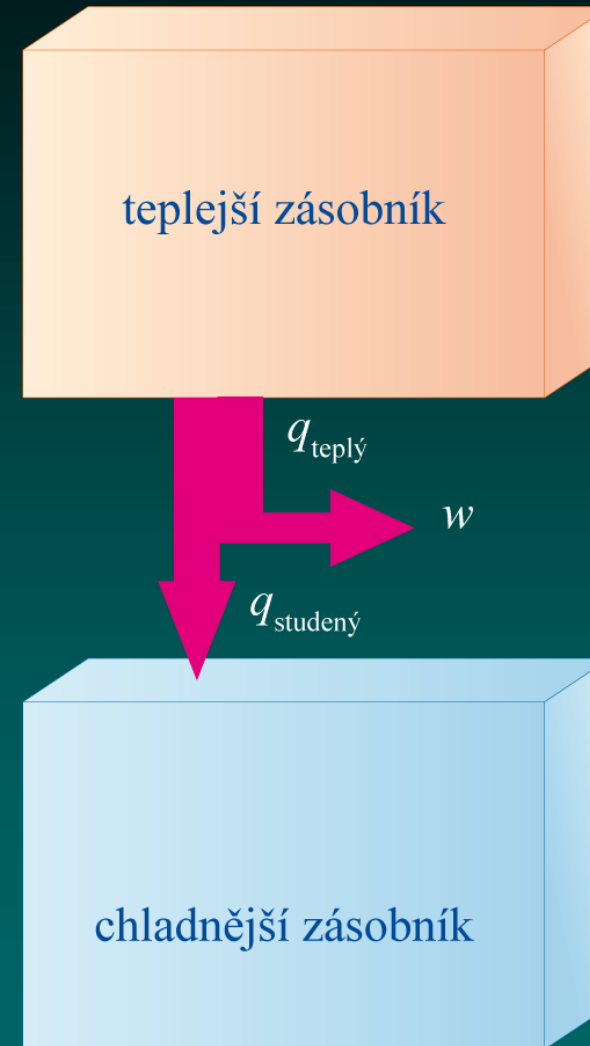
e14

$$\frac{q_{studný}}{T_{studný}} - \frac{q_{teplý}}{T_{teplý}} > 0$$

$$q_{studný} > \frac{T_{studný}}{T_{teplý}} q_{teplý}$$

$$W_{maximální} = q_{teplý} - q_{studný}$$

$$W_{maximální} = q_{teplý} - \frac{T_{studný}}{T_{teplý}} q_{teplý} = q_{teplý} \left(1 - \frac{T_{studný}}{T_{teplý}} \right)$$



$$\Delta S_{teplý} = -\frac{q_{teplý}}{T_{teplý}}$$

e15

$$\Delta S_{celková} = \Delta S_{teplý} + \Delta S_{studný} > 0$$

e17

$$W_{maximální} = q_{teplý} - q_{studný}$$

e18

$$\Delta S_{studný} = \frac{q_{studný}}{T_{studný}}$$

e16

o12

Závislost entropie na teplotě

$$dS = \frac{dq_p}{T}$$

e19

$$dH = c_p dT$$

e21

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad \text{pro konstantní tepelnou kapacitu}$$

$$S_2 - S_1 = c_p \int_{T_1}^{T_2} d \ln T = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_2 = S_1 + c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Závislost rozdílu entalpií dvou stavů na teplotě

$$\Delta S^{\beta-\alpha} = S^\beta - S^\alpha$$

$$\Delta c_p^{\beta-\alpha} = c_p^\beta - c_p^\alpha$$

$$d\Delta S^{\beta-\alpha} = \Delta \frac{c_p^{\beta-\alpha}}{T} dT$$

$$\Delta S_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta S_{T_1}^{\beta-\alpha} + \Delta c_p^{\beta-\alpha} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Závislost entropie na teplotě

$$c_p = f(T)$$

pro tepelnou kapacitu závislou na teplotě

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-1/2} + eT^{-2}$$

e20

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT + dT^{-1,5} + eT^{-3} \right) dT$$

$$S_2 = S_1 + a \ln \frac{T_2}{T_1} + b (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} c (T_2^2 - T_1^2) - \\ - 2d \left(\frac{1}{T_2^{1/2}} - \frac{1}{T_1^{1/2}} \right) - \frac{1}{2} e \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

Třetí zákon

$$dS \rightarrow 0 \quad \text{pro} \quad T \rightarrow 0$$

Shrnutí

Laws of Thermodynamics

1. You never get something for nothing.
2. You never get more than you pay for, and you usually get less.
3. Perfection is unattainable.

Zákony termodynamiky

1. Nikdy nedostaneš nic zadarmo.
2. Nikdy nedostaneš víc, než za kolik jsi zaplatil a obvykle dostaneš méně.
3. Dokonalost je nedosažitelná.