Matematické osvěžení – funkce jedné proměnné

$\mathbb{R} \to \mathbb{R} \quad f(x) \quad / \quad f = f(x) \quad / \quad y = y(x)$

$$f := x \in \mathbb{R} \to \begin{cases} x^2 & \text{pro } x > 0 \\ 0 & \text{pro } x \le 0 \end{cases}$$

- Malá změna

$$y(x+\mathrm{d}x) = y(x) + \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$$

neboli

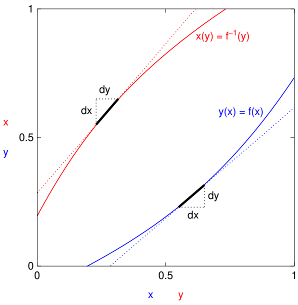
$$\mathrm{d}y = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$$

- Derivace inverzní funkce $x = x(y)$:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y} = \frac{1}{\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}}$$

- $f = f(x, y, z, \ldots)$, parciální derivace:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z,\ldots}$$



Matematické osvěžení – derivace implicitní funkce

Funkce dvou proměnných $z = z(x, y)$. Definujeme $y(x)$ tak, že $z(x, y(x)) = 0$ (stručně $z(x, y) = 0$).

$$\mathrm{d}z = z(x+\mathrm{d}x, y+\mathrm{d}y) - z(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \overset{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

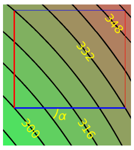
neboli (Eulerovo řetězové pravidlo, „rovnice 90% termodynamiky“):

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$$

Příklad. Xaver a Yvetta si hráli na horách s GPS. Xaver ušel přesně 100 m na východ (měřeno vodorovně) a vystoupal o 32 m. Yvetta ušla 100 m na sever a vystoupala 24 m. Jaký úhel svírá vrstevnice s osou x (tj. západ-východ)?

$-53° \equiv 127°$

Řešení. $\tan\alpha = -\dfrac{32/100}{24/100} \quad \Rightarrow \quad \alpha = -53° + k180°$



Popis stavového chování tekutin: roztažnost

- Koeficient izobarické objemové teplotní roztažnosti (*isobaric volumetric thermal expansion coefficient*)

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{nRT/p}\left(\frac{\partial nRT/p}{\partial T}\right)_p = \frac{nR/p}{nRT/p} = \frac{1}{T}$$

Rozměr: K^{-1}
Ideální plyn: $\alpha_p = 1/T$ → → → → → →

- Pro pevné látky se používá koeficient izobarické teplotní délkové (lineární) roztažnosti

$$\alpha_p^{1D} = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$$

Platí

$$\alpha_p = 3\alpha_p^{1D}$$

Odvodíme pro krychli, $V = l^3$:

$$\alpha_p = \frac{1}{l^3}\left(\frac{\partial l^3}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{l^3} \times 3l^2 \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p = 3\alpha_p^{1D}$$

Stlačitelnost (kompresibilita)

- Koeficient objemové izotermické stlačitelnosti (*isothermal compressibility*)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \qquad = \frac{1}{m/V}\left(\frac{\partial (m/V)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{1/V}\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Rozměr: Pa^{-1}, bar^{-1}, $\mathrm{MPa}^{-1}, \ldots$
Ideální plyn: $\kappa_T = 1/p$

- Modul (objemové) pružnosti (*bulk modulus*), též K_T, K, B

$$B_T = \frac{1}{\kappa_T} = \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$$

Rozměr: Pa, bar, GPa, ...
Ideální plyn: $B_T = p$ → → → →
ocel: 160 GPa, voda: 2.2 GPa, MeOH: 0.82 GPa

$$B_T = -V/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p}/\left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{p}/\left(-\frac{1}{p^2}\right) = p$$

- Koeficient izochorické rozpínavosti (méně používaný)

$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = B_T\alpha_p$$

Všechny tyto koeficienty ($\alpha_p, \kappa_T, B_T, \ldots$) jsou intenzivní veličiny

Příklad

Modul objemové pružnosti vody je $B_T = 2.15$ GPa. Kolik váží litr mořské vody na dně Mariánského příkopu (11 km)? Hustota mořské vody za normálního tlaku je $\rho_0 = 1024\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Předpokládejte konstantní teplotu.

Řešení s inženýrskou přesností.

$$\Delta p = h\rho g = 11000\,\mathrm{m} \times 1024\,\mathrm{kg\,m^{-3}} \times 9.81\,\mathrm{m\,s^{-2}} = 1.105\times10^8\,\mathrm{Pa}$$

$$B_T = \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \approx \rho\frac{\Delta p}{\Delta \rho}$$

$$\Delta\rho = \rho\frac{\Delta p}{B_T} = 1024\,\mathrm{kg\,m^{-3}} \times \frac{1.105\times10^8\,\mathrm{Pa}}{2.15\times10^9\,\mathrm{Pa}} = 53\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$$

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho = 1024\,\mathrm{kg\,m^{-3}} + 53\,\mathrm{kg\,m^{-3}} = 1077\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$$

„Přesné“ řešení za předpokladu $B_T = \mathrm{const}$

$$B_T\mathrm{d}\rho = \rho\mathrm{d}p, \quad \mathrm{d}p = \rho g\mathrm{d}h$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} - \frac{gh}{B}T = 1079\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$$

$$B_T\mathrm{d}\rho = \rho^2 g\mathrm{d}h$$

$$\int_{\rho_0}^{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho^2} = \int_0^h \frac{g}{B_T}\mathrm{d}h$$

$$\left[-\frac{1}{\rho}\right]_0^h = \frac{g}{B_T}h$$

Příklady

a) Láhev o objemu 1 litr byla naplněna přesně po okraj chloridem uhličitým v temném a studeném skládku (15 °C). Kolik CCl_4 přeteklo v laboratoři (25 °C) po vyrovnání teplot? Roztažnost skla zanedbejte.

$12.2\,\mathrm{cm^3}$

b) Láhev byla těsně zazátkovaná. Jaký by byl přetlak (oproti atmosférickému tlaku), kdyby láhev nepraskla?

16.1 MPa

c) Řešte stejné příklady pro oxid uhličitý.

$35\,\mathrm{cm^3}$, 3.5 kPa

Data pro CCl_4: $\alpha_p = 0.00122\,\mathrm{K^{-1}}$, $B_T = 1.32$ GPa
Atmosférický tlak je 100 kPa.

$$\Delta V/V = \alpha_p\Delta T = 0.0122$$

a) $\Delta V = 0.0122V = 12.2\,\mathrm{cm^3}$

b) $\Delta P = \dfrac{\Delta V}{V} \times B_T = 16.1\,\mathrm{MPa}$

c)

$$V_2 = V_1\frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \Delta V = V_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = 35\,\mathrm{cm^3}$$

$$p_2 = p_1\frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \Delta p = p_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) = 3.5\,\mathrm{kPa}$$

Kompresibilitní faktor

Compressibility factor

Používaný pro plyny – vyjadřuje odchylku od ideálního chování

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT}$$

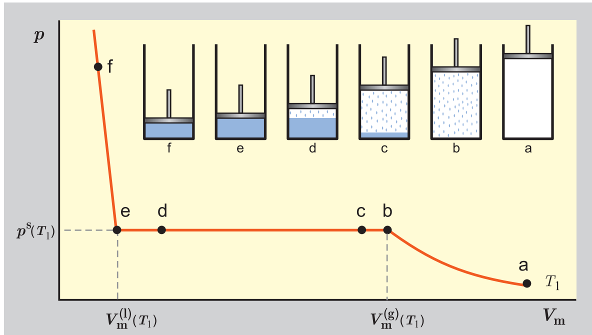
Rozměr: 1
Ideální plyn: $z = 1$

Příklad. Za teploty 100 °C je podle IAPWS tlak syté vodní páry 0.10142 MPa a hustota $0.59817\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. Vypočtěte kompresibilitní faktor.

Řešení.

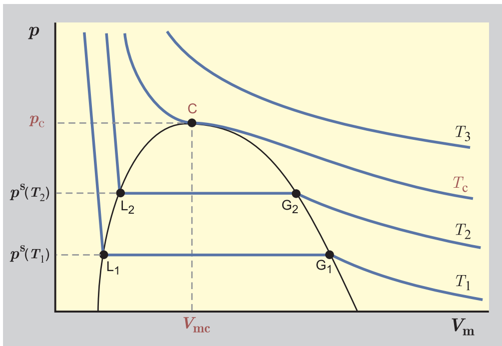
$$z = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} = \frac{pM}{RT\rho} = \frac{101420\,\mathrm{Pa} \times 0.01801528\,\mathrm{kg\,mol^{-1}}}{8.3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} \times 373.15\,\mathrm{K} \times 0.59817\,\mathrm{kg\,m^{-3}}} = 0.9845$$

Reálná tekutina: izoterma

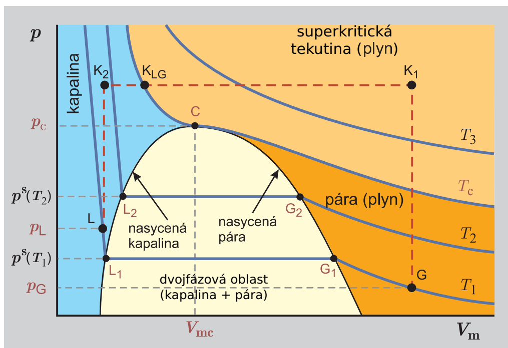


simulace: „useknutý“ LJ model argonu, $N = 3000$, $T = 120$ K a 160 K

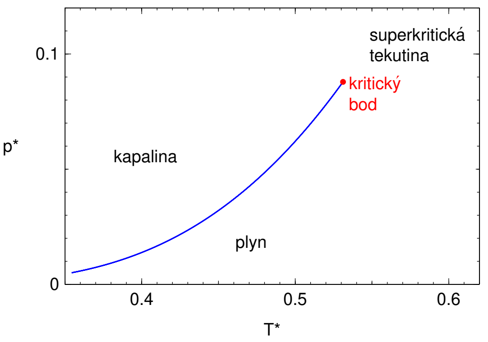
Reálná tekutina: izotermy



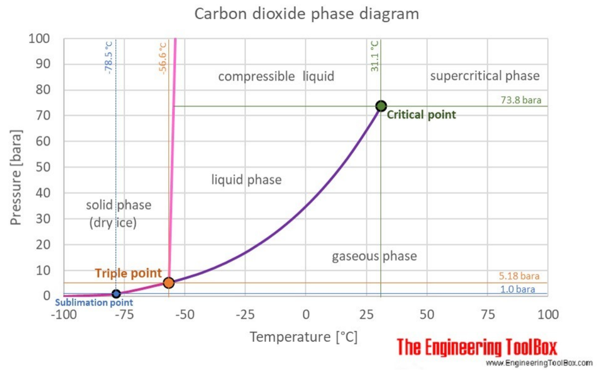
Reálná tekutina: p–V–T diagram



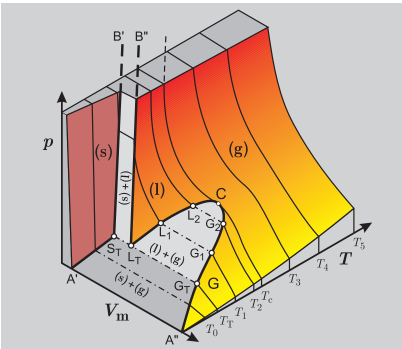
Reálná tekutina: p–T diagram



Oxid uhličitý: úplný p–T diagram



Reálná látka: p–V–T diagram



Kritický bod

Kritický bod pro čistou látku je dán hodnotami tlaku, teploty a (molárního) objemu, p_c, T_c a $V_{m,c}$

$V_{m,c}$ se hůře měří (větší chyba)!

látka	T_c/K	p_c/MPa	$V_{m,c}$/cm^3 mol^{-1}	z_c
He	5.19	0.227	57.8	0.304
H_2	33.0	1.294	65.5	0.309
Ar	150.8	4.87	75.0	0.291
N_2	126.2	3.39	89.4	0.290
CO_2	304.2	7.38	94.3	0.275
SF_6	318.7	3.76	198	0.281
H_2O	647.10	22.06	56.0	0.230

Kritický kompresibilitní faktor: $z_c = \dfrac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$

Teorém korespondujících stavů (dvoukonstantový)

Redukovaná teplota: $T_r = \dfrac{T}{T_c}$

Redukovaný tlak: $p_r = \dfrac{p}{p_c}$

Redukovaný objem (Nelson, Obert): $V_r = \dfrac{V_m p_c}{RT_c}$

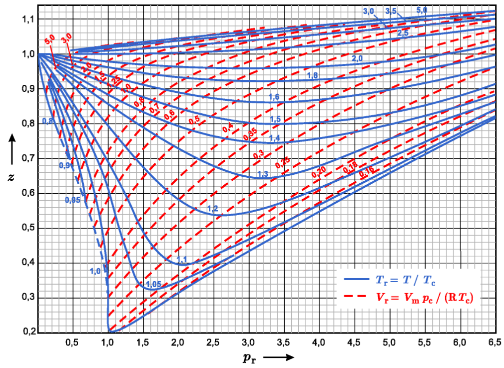
Toto $V_r \neq \dfrac{V_m}{V_{m,c}}$

Mají-li dvě látky, ať už v plynném nebo v kapalném skupenství, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem (a kompresibilitní faktor).

Dobře funguje jen pro příbuzné látky

Generalizovaný diagram Nelsona a Oberta

vhodný pro nepolární plyny



Příklad

Jaká je hustota plynného suchého CO_2 ve vrtu, je-li teplota 92 °C a tlak 11 MPa?

Data: $T_c = 304.2$ K, $p_c = 7.38$ MPa.

Řešení.

$$T_r = \frac{92\,°\mathrm{C}}{304.2\,\mathrm{K}} = \frac{365.15\,\mathrm{K}}{304.2\,\mathrm{K}} = 1.2$$

$$p_r = \frac{11\,\mathrm{MPa}}{7.38\,\mathrm{MPa}} = 1.49$$

diagram: $z = 0.678 \Rightarrow$

$$V_m = \frac{zRT}{p} = 187\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$$

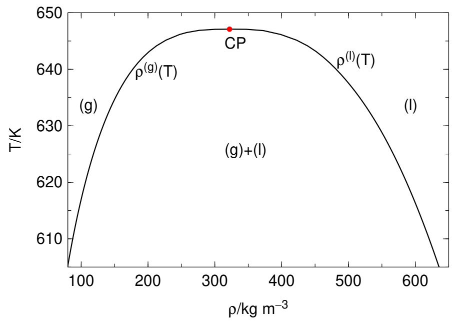
$\rho = M/V_m = \underline{235\,\mathrm{kg\,m^{-3}}}$

Redlichova–Kwongova rovnice:

$z = 0.673294$, $V_m = \frac{zRT}{p} = 186\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $\rho = 237\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$

Kritický bod = „bod, kde nelze rozlišit kapalinu a páru“

T–ρ diagram vody blízko kritického bodu (CP):



Kritický exponent β je **univerzální** pro každý kritický bod (kapalina–kapalina, Curieův bod přechodu mezi paramagnetem a feromagnetem za nulového pole, …).

4D Isingův model: $\beta = 1/2$

3D Isingův model: $\beta = 0.326419(3)$

2D Isingův model: $\beta = 1/8$

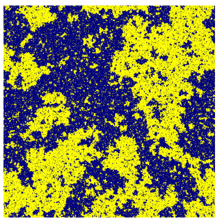
- $\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \approx \mathrm{const}(T - T_c)^\beta$ pro $T \nearrow T_c$, kde $\beta \approx 1/3$ je **kritický exponent**

Kritický bod

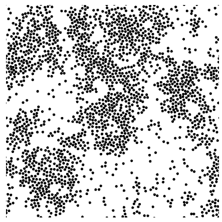
[showisi; simolant -N500 -PT=0.85,rho=0.3,bc=2]

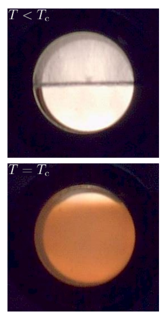
- Kritická fáze má **nekonečnou kompresibilitu** a obsahuje **fluktuace hustoty** (které mají univerzální statistické vlastnosti) a projevují se **kritickou opalescencí**.
- Pomalé ustanovování rovnováhy.

2D mřížkový plyn (Isingův model feromagnetu):



2D molekuly:





kritická opalescence SF_6

credit: www.physics.brown.edu