

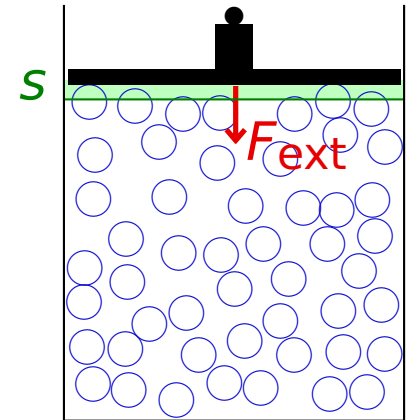
Objemová práce

Práce **vnější** síly:

$$W = s \cdot F_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{A} \cdot sA = p_{\text{ext}} \cdot (-\Delta V)$$

kde s = dráha a F_{ext} = vnější síla

- tlak je **vnější** = p_{ext}
- pro systém v rovnováze je $p = p_{\text{ext}}$ a lze použít stavovou rovnici
- angl. *pressure-volume work*



plocha pístu = A

V diferenciálním tvaru (symbol d naznačuje, že W není termodynamická funkce):

$$dW = -p_{\text{ext}}dV$$

V integrálním tvaru

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}}dV$$

Pozor na záporné znaménko (práce vykonaná systémem je záporná).

Existuje i opačná konvence.

Podobně **elektrická práce** $dW = -\Delta\phi dq$, kde $\Delta\phi$ = napětí a dq = přenesený náboj

Obecně nevratný izobarický děj – práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Izobarický vratný děj (p v souladu se stavovou rovnicí):

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

Izochorický děj:

$$dV = 0 \quad \Rightarrow \quad W = 0$$

Izotermický vratný děj – ideální plyn:

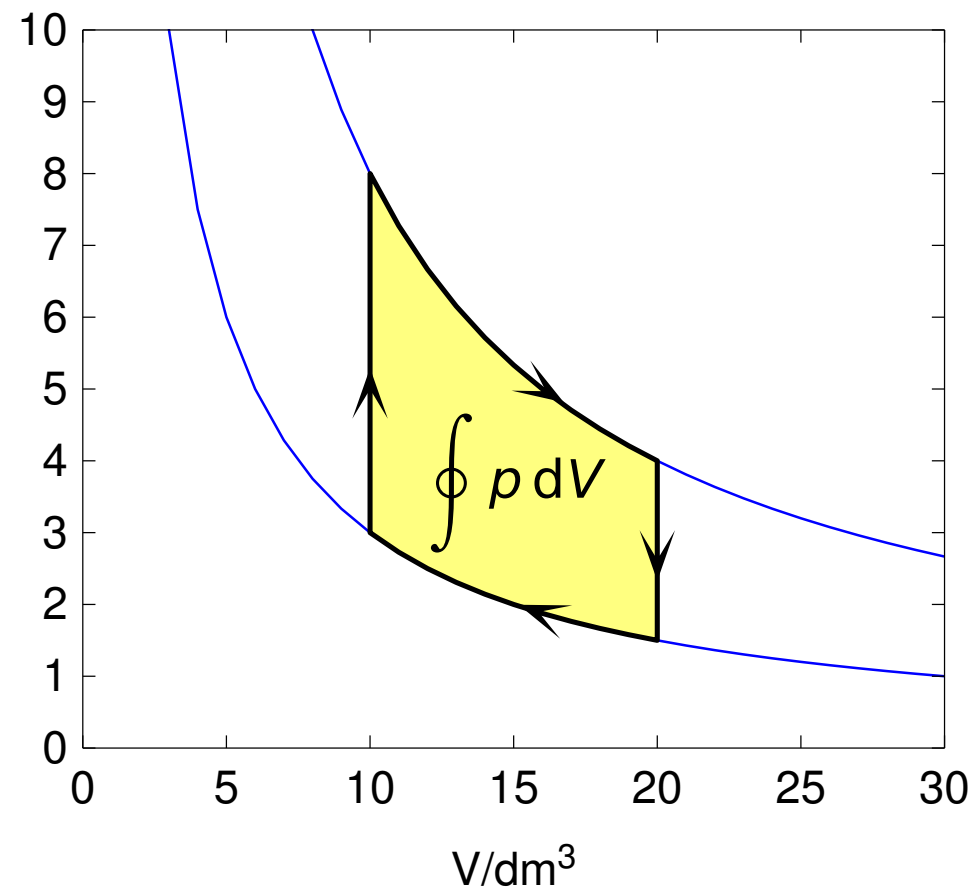
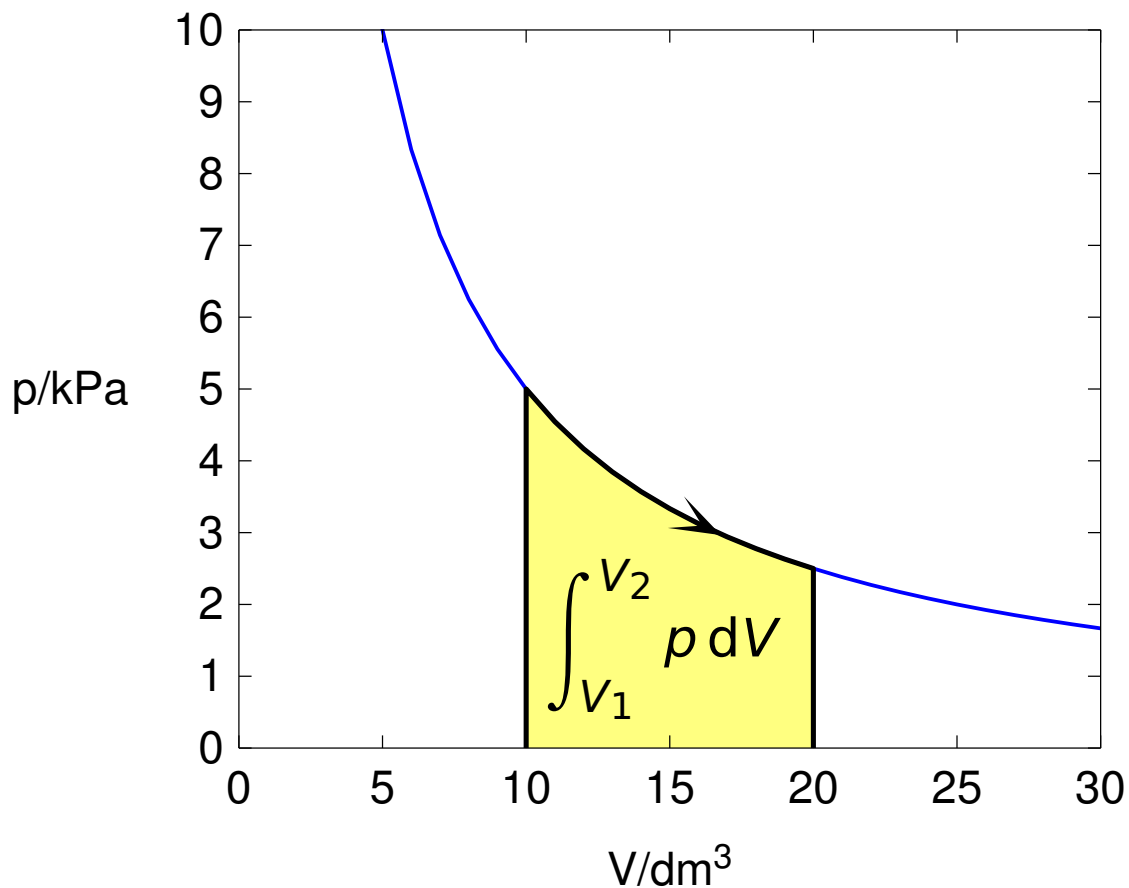
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - \left[nRT \ln V \right]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Izotermický vratný děj – vdW rovnice ($W_m = W/n$)

$$W_m = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV_m = - \left[RT \ln \left(\frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} \right) + \frac{a}{V_{m,2}} - \frac{a}{V_{m,1}} \right]$$



plocha = integrál = $-W$



- zde máme jednotky $\text{dm}^3 \times \text{kPa} = \text{J}$
- integrály jsou kladné
- $W < 0$ (systém koná práci)

plocha graf vlevo:
lichoběžník: $(20 - 10) \times (5 + 2.5)/2 = 37.50$
Simpson: $(20 - 10) \times (5 + 4 \times 3.33 + 2.5)/6 = 34.72$
přesně: 34.66
 $W = -34.7 \text{ J}$

je vyjádřením **zákona zachování energie**.

Práce W a teplo Q jsou různé formy energie.

Pro uzavřený systém (nevyměňuje hmotu):

Existuje stavová funkce nazývaná vnitřní energie, jež si „pamatuje“ veškerou energii (teplo, práci), kterou systém s okolím vymění.

fluidní (kalorická) teorie tepla

Benjamin Thompson 1797
(vrtání dělových hlavni)

Julius Robert von Mayer 1842

James Prescott Joule 1843
(mechanický ekvivalent tepla)

Integrovaný tvar: $\Delta U = Q + W$

Δ = rozdíl

koncový stav (2) – počáteční stav (1)

Diferenciální tvar: $dU = đQ + đW$

Důsledky:

● $\Delta U = Q$ ($[V]$, nekoná se jiná práce než objemová)

● U je první větou určeno až na aditivní konstantu

● Pokud $đW =$ infinitezimální objemová práce:

$$dU = đQ - p_{\text{ext}}dV \stackrel{\text{vratně}}{=} đQ - pdV$$

Základní jednotka SI: $J = Ws = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$

● $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4.184 \text{ J}$ (termochemická kalorie, chemie, chem. fyzika)

● $1 \text{ cal}_{\text{it}} = 4.1868 \text{ J}$ (starší „mezinárodní“ nebo IAPWS kalorie, fyzika, technika)
 $1 \text{ kcal}_{\text{it}} = 1.163 \text{ Wh}$

● $1 \text{ cal}_{\text{IUNS}} = 4.182 \text{ J}$ (potravinový)

● $1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ = energie, kterou získá elementární náboj po průchodu potenciálovým rozdílem (napětím) 1 V

● $1 \text{ K}k_{\text{B}}$ (nepřesně 1 K) = $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}$

● $1 \text{ kg TNT} = 1 \text{ Mcal}_{\text{it}}$

Energie na částici se často zaměňuje s molární energií: „ $1 \text{ mol} \equiv 6.02214076 \times 10^{23}$ “

Příklad. Ionizační potenciál (energie) atomu sodíku je $E_{\text{I}} = 5.14 \text{ eV}$. Kolik je to v jednotkách kJ/mol ?

$$E_{\text{I}} = 5.14 \text{ eV} = 5.14 \cdot 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Faradayova konstanta } F = 96485.332 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{„=“ } E_{\text{I}} \cdot N_{\text{A}} = 5.14 \cdot 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5.14 \cdot 96485 \text{ J mol}^{-1} = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Úmluva: nebude-li jinak řečeno, budeme uvažovat jen objemovou práci

Definice:

$$H = U + pV$$

1 intenzivní a 1 extenzivní veličina

Důsledky:

$$dH = dU + d(pV) = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$$

$$\Delta H = Q \quad ([p], \text{ jen vratná objemová práce })$$

Význam: nemusíme se starat o objemovou práci („zdvihání atmosféry“)

Vhodná pro: energetické změny za $[p]$

Cyklický děj:

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

Vnitřní energie je „přirozeně“ funkce objemu: $U = U(V)$, $dU = \delta Q - p dV$

Entalpie je „přirozeně“ funkce tlaku: $H = H(p)$, $dH = \delta Q + V dp$

Podstatou přechodu $U \rightarrow H$ je **změna nezávisle proměnné** $V \rightarrow p$

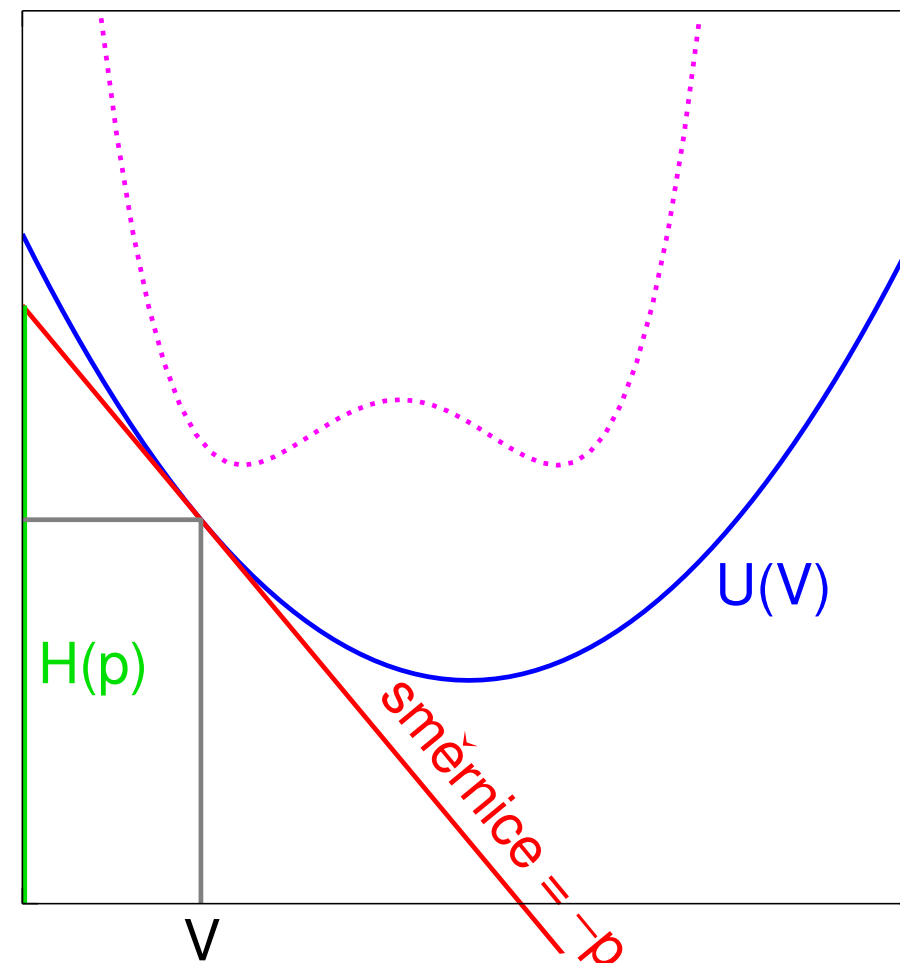
● funkce U musí být konvexní (nebo konkávní), jinak $H(p)$ nebude funkce (bude mít několik hodnot pro stejné p)

● pak lze obdobně přejít zpět z $H(p) \rightarrow U(V)$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \quad H = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)V$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) \quad U = H - pV = H - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)p$$

● nazývá se to Legendreova transformace



Tepelná kapacita je množství tepla potřebné k ohřátí systému (za daných podmínek) o jeden stupeň (ve smyslu derivace).

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_{V=\text{const}}}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_{p=\text{const}}}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Molární veličiny:

$$U = nU_m, \quad H = nH_m, \quad C_V = nC_{V,m}, \quad C_p = nC_{p,m}$$

Specifické (měrné) veličiny:

$$U = mU_{sp}, \quad H = mH_{sp}, \quad C_V = mC_{V,sp}, \quad C_p = mC_{p,sp}$$

Objemové veličiny (hustoty; ρ = „hustota hmotnosti“):

$$U = VU_{vol}, \quad H = VH_{vol}, \quad C_V = VC_{V,vol}, \quad C_p = VC_{p,vol}$$

Příklad.

Měrná tepelná kapacita vody za konstantního tlaku je přibližně $1 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Kolik je její molární tepelná kapacita v jednotkách SI? ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$)

$$C_{p,m} = C_{p,sp}M = 4.184 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 18.015 \text{ g mol}^{-1} = 75.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Příklad.

Jaká je tepelná kapacita vody v bojleru se 100 litry vody? Jak dlouho se bude ohřívat z 15 na 60°C výkonem 2 kW ?

$$C_p = mC_{p,sp} = 100 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1} = 418 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$Q = \Delta TC_p = (60^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}) \times 418 \text{ kJ K}^{-1} = 45 \text{ K} \times 418 \text{ kJ K}^{-1} = 18\,810 \text{ kJ}$$

$$t = \frac{Q}{P} = \frac{18\,810\,000 \text{ J}}{2000 \text{ W}} = 9405 \text{ s} = 2.6 \text{ h}$$

(tepelnou kapacitu bojleru jsme zanedbali)

- 1. pol. 19. stol.: při expanzi do vakua se teplota zředěného plynu nemění (experiment Joule)
- 2. pol. 19. stol.: molekuly jsou daleko od sebe, takže neinteragují (teorie Boltzmann)

Vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu (tlaku)

$$U = U(T) \quad [\text{id. plyn}]$$

obecně: $U = U(T, V)$

Důsledek:

$$H = U + pV = U + nRT = U(T) + nRT = H(T) \quad [\text{id. plyn}]$$

Entalpie i vnitřní energie ideálního plynu jsou pouze funkcí teploty

Uvidíme, že máme **úplný termodynamický popis** klasického jednoatomového ideálního plynu:

- termická stavová rovnice: $p = nRT/V$

- kalorická stavová rovnice: $U \equiv E_{\text{kin}} = \frac{3n}{2}RT$

Ideální plyn:

$$C_{pm} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U_m + pV_m)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U_m + RT)}{\partial T} \right)_p \text{ nebo } V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial RT}{\partial T} \right) = C_{Vm} + R$$

$$C_{pm} = C_{Vm} + R$$

Příklad

Příklad: Kolik je $H_m - U_m$ pro **a)** vodík **b)** vodu při teplotě 25 °C a tlaku 100 kPa?

a) vodík: $H_m - U_m = pV_m = RT = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = \underline{2.48 \text{ kJ mol}^{-1}}$

b) voda: $V_m = M/\rho = 0.018 \text{ kg mol}^{-1} / 1000 \text{ kg m}^{-3} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$H_m - U_m = pV_m = 10^5 \text{ Pa} \times 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = \underline{1.8 \text{ J mol}^{-1}}$$

Pro kondenzované fáze za běžných tlaků $H \approx U$

Pro jednoatomový ideální plyn jsme spočítali:

$$U \equiv E_{\text{kin}} = \frac{3n}{2}RT = \frac{3N}{2}k_{\text{B}}T$$

Výraz E_{kin} je složen z $f = 3N$ členů tvaru $\frac{1}{2}m_i v_{i,k}^2$, kde $k \in \{x, y, z\}$.

$f =$ **počet mechanických stupňů volnosti**.

V průměru na každý stupeň volnosti připadá energie

$$\frac{E_{\text{kin}}}{f} = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T$$

Tepelná kapacita v molárních jednotkách ($N = N_{\text{A}}$):

$$C_{V\text{m}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f k_{\text{B}}T}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}N_{\text{A}}k_{\text{B}} = \frac{3}{2}R$$

počet stupňů volnosti na molekulu

Rozšíření:

- Lineární molekuly: + 2 rotace, $f_{\text{molek.}} = 5$, $C_{V\text{m}} = \frac{5}{2}R$ (ale: vodík, CO_2)
- Malé nelineární molekuly: + 3 rotace, $f_{\text{molek.}} = 6$, $C_{V\text{m}} = 3R$
- Vibrace **klasicky**: + 2 za každou (i za E_{pot}) – **nepřesné!**

Vypočtete C_{pm} pro dusík a vodní páru.

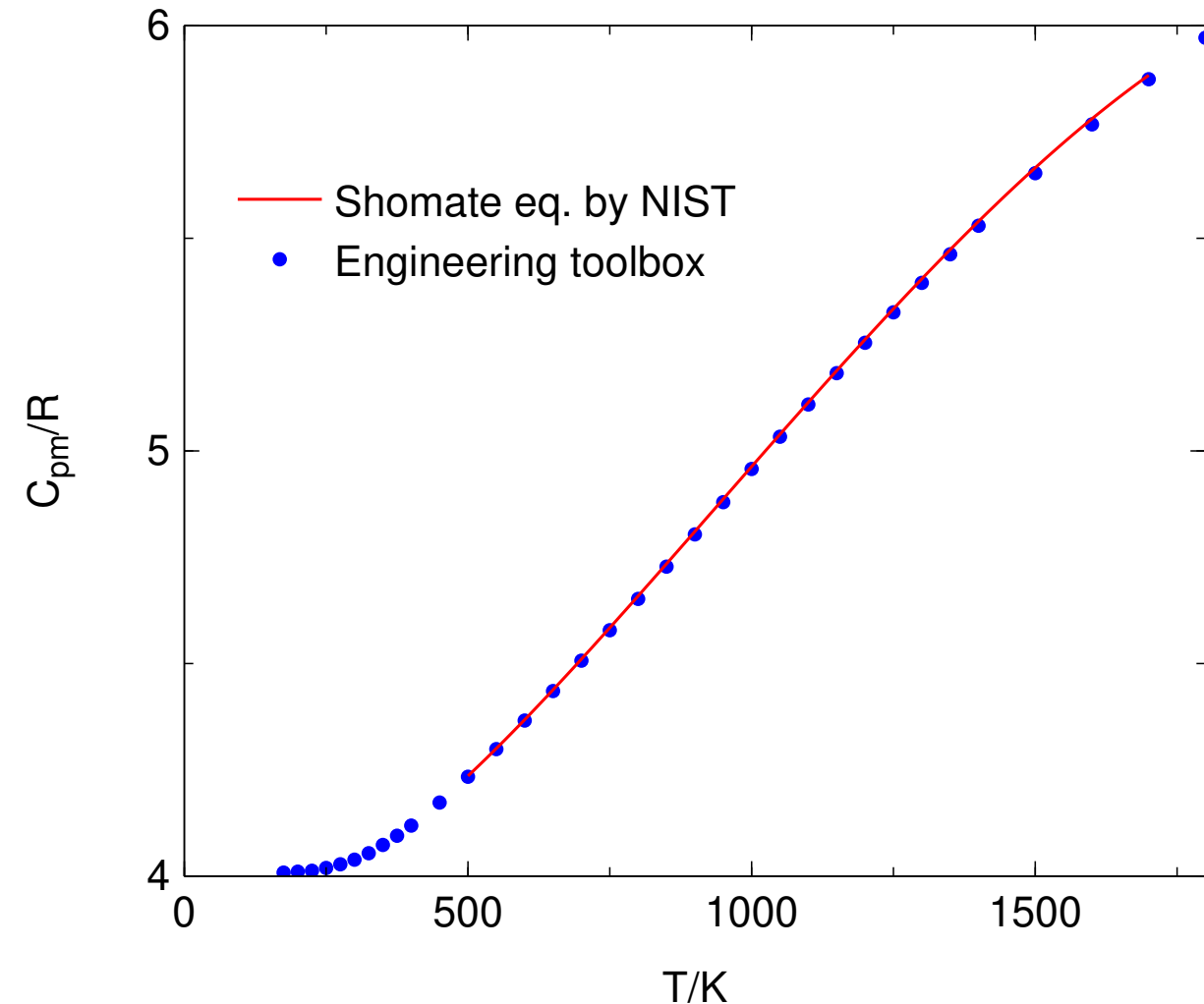
$$\text{N}_2: C_{Vm} = \frac{5}{2}R, C_{pm} = C_{Vm} + R = 3.5R = 29.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}: C_{Vm} = \frac{6}{2}R, C_{pm} = C_{Vm} + R = 4R = 33.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Experiment: N_2 (300 K): $29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

H_2O (500 K): $35.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Isobaric heat capacity of water vapor $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$

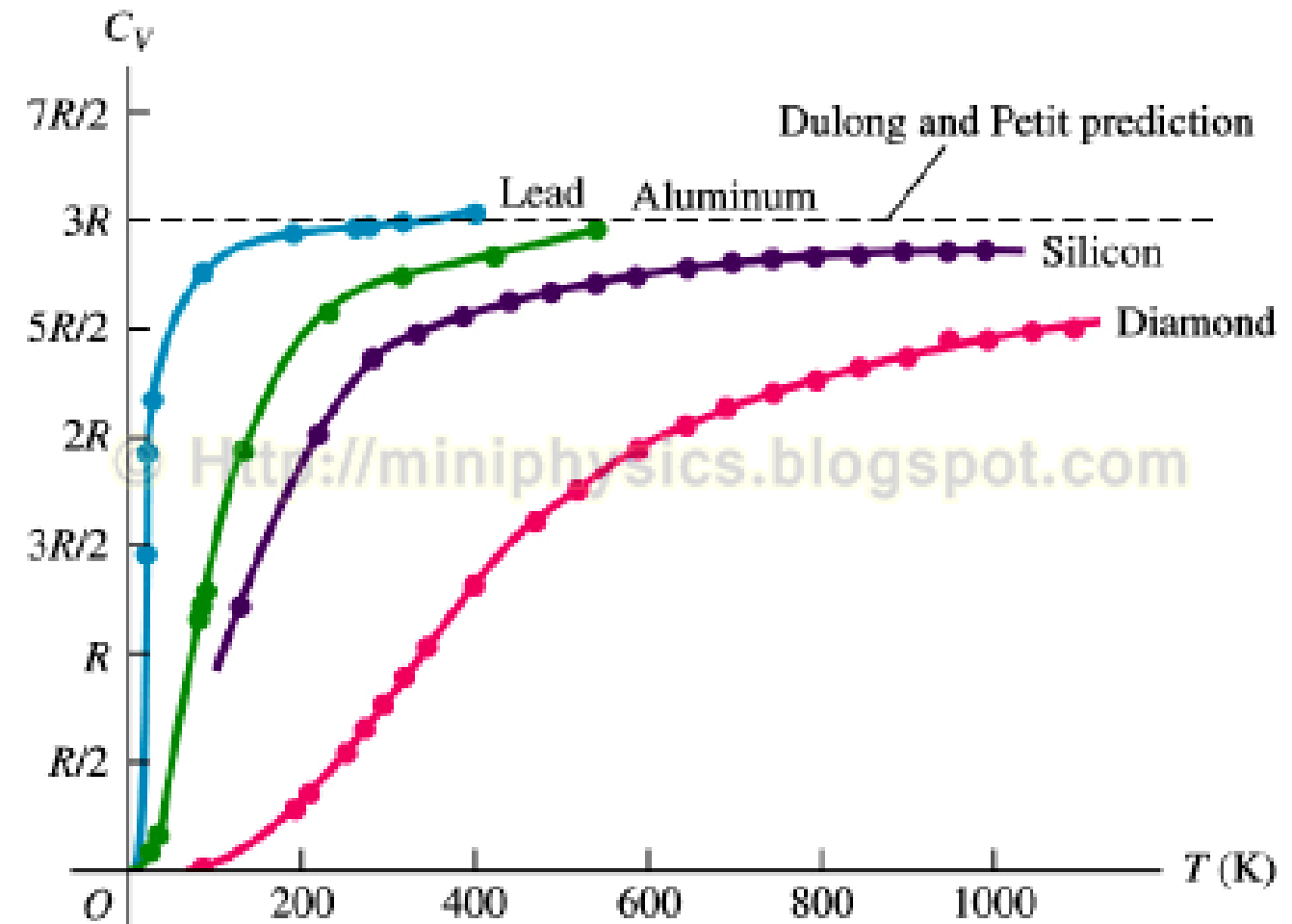


klasická mechanika: $\frac{1}{2}R$ za každý kvadratický stupeň volnosti

● 3 za kinetickou energii

● 3 za potenciální energii harmonického oscilátoru

Dulong–Petit (1819): $C_{V,m} = 3R$



Izochorický děj [V]:

- $W_{\text{obj}} = 0 \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q$

- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$

Izobarický vratný děj [p]:

- $W_{\text{obj}} = -p\Delta V \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = Q$

- $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ (pokud nepotkáme fázový přechod)

Izotermický vratný děj [T] pro ideální plyn:

práce se koná na úkor tepla

- $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = U(T, V_2) - U(T, V_1) = 0$

- $\Delta U = Q + W, W = -nRT \ln(V_2/V_1) \Rightarrow Q = nRT \ln(V_2/V_1)$

Adiabatický děj [ad.]:

- $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$

Jeden mol dusíku o teplotě 300 K a tlaku 100 kPa přijal vratně za konstantního tlaku teplo 2.9 kJ. Vypočtete

- a) konečnou teplotu
- b) objemovou práci
- c) změnu vnitřní energie
- d) změnu entalpie

Data: $C_{pm}(\text{N}_2) = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{pm}dT \stackrel{C_{pm}=\text{const}}{=} nC_{pm}\Delta T$$

$$\text{a) } T_2 = T_1 + \frac{Q}{nC_{pm}} = 300 \text{ K} + \frac{2900 \text{ J}}{1 \text{ mol} \times 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \underline{400 \text{ K}}$$

$$\text{b) } W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) = \underline{-831 \text{ J}}$$

$$\text{c) } \Delta U = Q + W = 2900 \text{ J} - 831 \text{ J} = \underline{2069 \text{ J}}$$

$$\text{d) } \Delta H = \Delta U + p\Delta V = \underline{2900 \text{ J}}$$

$\Delta H = Q$ (děj za konstantního tlaku)

Další předpoklady:

- tepelné kapacity nezávisejí na teplotě
- koná se jen objemová práce

$$dU = dW + dQ \quad \begin{array}{l} \swarrow \\ =0 \end{array}$$

$$dU = -pdV$$

$$nC_{V,m}dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\frac{C_{V,m}dT}{R} = -\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_{V,m}}{R} \ln T = -\ln V + \text{const}$$

$$\ln T^{C_{V,m}/R} = -\ln V + \text{const}$$

$$T^{C_{V,m}/R} V = \text{const}$$

konstanty „const“
jsou obecně různé

Obvykle se tabeluje poměr tepelných kapacit (adiabatický index): $\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$

Časté značení γ , angl. *adiabatic index, heat capacity ratio**

$$\frac{C_{Vm}}{R} = \frac{1}{\kappa - 1}$$

$$T^{C_{Vm}/R} V = \text{const} \Rightarrow TV^{\kappa-1} = \text{const}$$

Zároveň platí stavová rovnice ideálního plynu:

$$TV^{\kappa-1} = \frac{pV}{nR} V^{\kappa-1} \Rightarrow pV^{\kappa} = \text{const}$$

$$TV^{\kappa-1} = T \left(\frac{nRT}{p} \right)^{\kappa-1} \Rightarrow T^{\kappa} p^{1-\kappa} = \text{const}$$

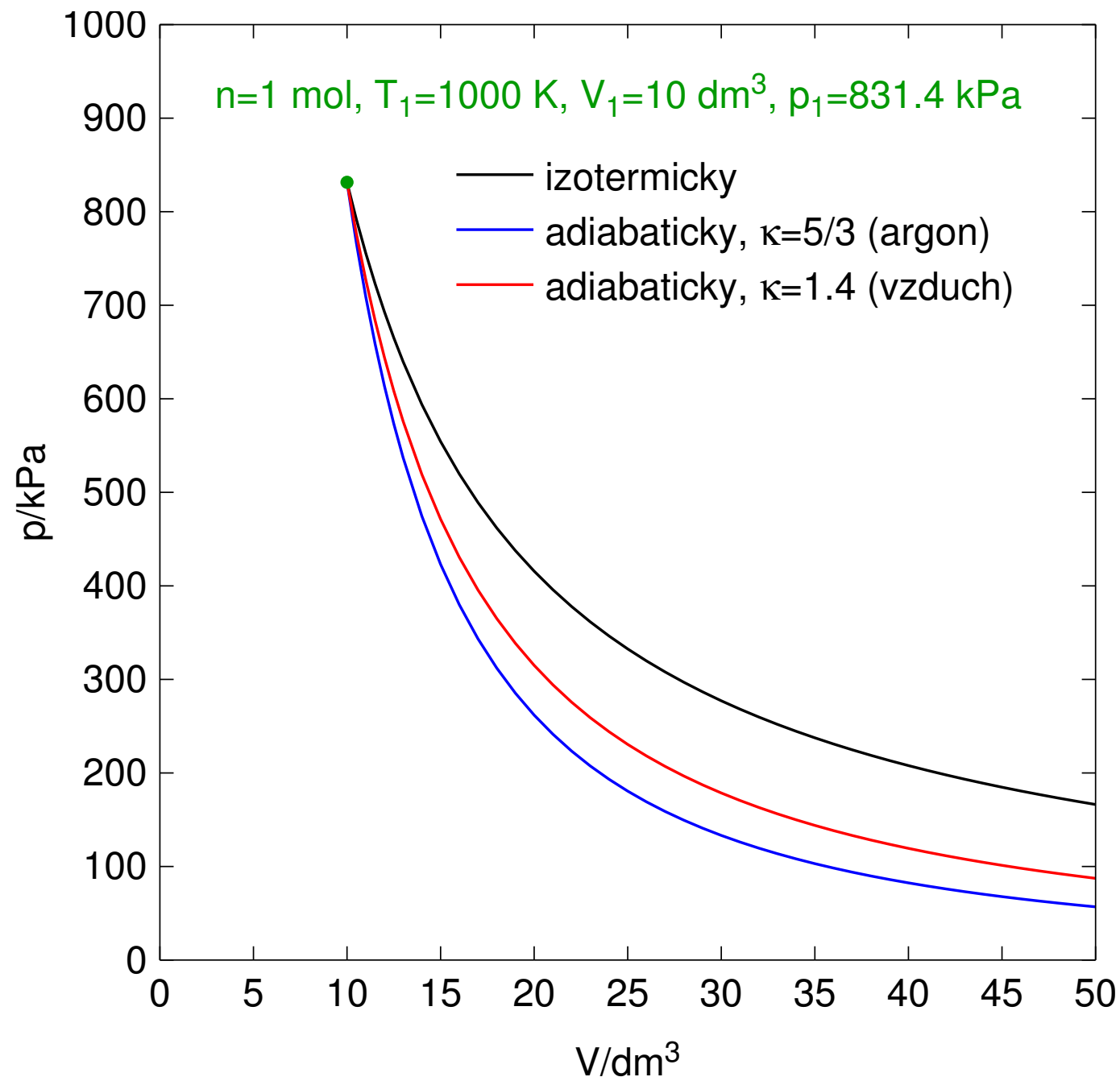
důkaz:

$$\frac{1}{\kappa - 1} = \frac{1}{\frac{C_{Vm} + R}{C_{Vm}} - 1} = \frac{1}{\frac{R}{C_{Vm}}}$$

*V německé a české literatuře se spojuje se jménem Poisson, který zavedl γ v souvislosti s rychlostí zvuku, neznal však vztah γ k tepelným kapacitám. Ten objevil Laplace, proto se někdy adiabatický index označuje i jako Laplaceův koeficient. Ve shodě s mezinárodními zvyklostmi i českým překladem Atkinsovy učebnice nebudeme termíny Poissonova konstanta, Poissonovy rovnice používat.

V případě izotermické expanze dodávám teplo, abych zachoval $[T]$, a proto tlak s objemem ubývají pomaleji.

Při adiabatické expanzi se plyn ochlazuje (šlehačková bombička, pneumatika), protože koná práci a nedodávám teplo, a tlak ubývá rychleji.



● Jednoatomový plyn (vzácné plyny): $\kappa = \frac{\frac{3}{2}R+R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} \doteq 1.667$

● Dvouatomový plyn (N₂, O₂, vzduch) $\kappa = \frac{\frac{5}{2}R+R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.400$

● Obecná molekula (CH₄, NH₃, H₂O) $\kappa = \frac{\frac{6}{2}R+R}{\frac{6}{2}R} = \frac{4}{3} \doteq 1.333$

Nepřesné pro:

- H₂ za nižších teplot (rotace jsou kvantové)
- Vzácné plyny za velmi vysokých teplot (ionizace)
- Molekuly za vysokých teplot (vibrace jsou kvantované)
- Složitější molekuly (vibrace, vnitřní bráněné rotace)

- Zvuk se šíří adiabaticky. Rychlost zvuku v ideálním plynu:

$$v = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$$

Odvození pro zájemce: do obecného vztahu

$$v = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{\text{ad.}}} = \sqrt{-\frac{V^2}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad.}}}$$

dosadíme $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad.}} = -\kappa \frac{p}{V}$ získané diferencováním vztahu $pV^\kappa = \text{const}$ [ad.], např. takto: $d(pV^\kappa) = V^\kappa dp + \kappa p V^{\kappa-1} dV = 0$

- Adiabatický model atmosféry – pokles teploty s výškou:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{gM}{R} \doteq -0.01 \text{ K m}^{-1}$$

Odvození pro zájemce: ve vztahu pro hydrostatický tlak

$$dp = -\rho g dh = -\frac{Mp}{RT} g dh$$

převédeme dp vlevo na dT pomocí diferencování rovnice $p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const}$

- Kompresory, spalovací motory, zkapalňování plynů...



Jeden mol argonu ($C_{pm} = 20.785 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) o teplotě 300 K a tlaku 100 kPa byl vratně adiabaticky stlačen na desetinu objemu. Vypočtete **a)** koncový tlak, **b)** koncovou teplotu, **c)** objemovou práci potřebnou ke stlačení a **d)** práci dodanou kompresoru, který pracuje bez ztrát za atmosférického tlaku 100 kPa.

$$C_{Vm} = C_{pm} - R = (20.785 - 8.314) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{20.785}{12.471} = 1.6667$$

$$\mathbf{a)} \quad p_1 V_1^K = p_2 V_2^K \Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^K = 100 \text{ kPa} \left(\frac{1}{0.1} \right)^{1.6667} = 4642 \text{ kPa}$$

$$\mathbf{b)} \quad T_1 V_1^{K-1} = T_2 V_2^{K-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1} = 300 \text{ K} \left(\frac{1}{0.1} \right)^{0.6667} = 1393 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{c)} \quad W_{\text{obj}} &= \Delta U = n C_{Vm} (T_2 - T_1) \\ &= 1 \text{ mol} \times 12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (1393 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 13626 \text{ J} \end{aligned}$$

d) pomáhá nám atmosféra – odečteme $W_{\text{atm}} = -p_{\text{atm}}\Delta V$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{100\,000 \text{ Pa}} = 0.02494 \text{ m}^3$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{V_1}{10} - V_1 = -0.9 \times V_1$$

$$W_{\text{atm}} = -p_{\text{atm}}\Delta V = 100\,000 \text{ Pa} \times (-0.9) \times 0.02494 \text{ m}^3 = 2245 \text{ J}$$

$$W_{\text{kompresor}} = W_{\text{obj}} - W_{\text{atm}} = 13626 \text{ J} - 2245 \text{ J} = 11381 \text{ J}$$