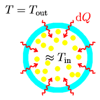
## Nevratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy


**ohřívání:**

$\text{đ}Q > 0$

$T > T_{\rm in}$

$$\Rightarrow \quad dS \approx \frac{\text{đ}Q}{T_{\rm in}} > \frac{\text{đ}Q}{T}$$

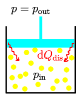



**ochlazování:**

$$\text{đ}Q < 0,\ T < T_{\rm in} \quad \Rightarrow \quad dS \approx \frac{\text{đ}Q}{T_{\rm in}} > \frac{\text{đ}Q}{T}$$

$$dS > \frac{\text{đ}Q}{T}$$

**disipace energie na teplo třením:**




uvažujeme jen objemovou práci

$$\text{đ}W = p_{\rm in}(-dV) + \text{đ}Q_{\rm dis}$$

vždy $\text{đ}Q_{\rm dis} > 0$ (ztráta)

$$dS \approx \frac{\text{đ}Q_{\rm dis}}{T} > 0$$

$dU = \text{đ}Q + \text{đ}W < T dS - p\, dV$ (nevr.) $\longrightarrow$ $dG < -S dT + V dp$ (nevr.)

$dU < 0$ ($[S, V]$, nevr.) $\qquad dG < 0$ ($[T, p]$, nevr.)

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

## Nevratná krystalizace podchlazené kapaliny


Pro výpočet změn termodynamických veličin v průběhu nevratného děje musíme integrovat přes vratnou cestu mezi stejnými stavy

1. děj $\quad$ 2. děj $\quad$ 3. děj

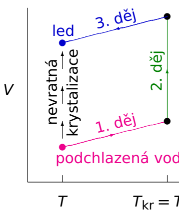
$$\Delta_{\rm nevr.kr}S = \int_T^{T_{\rm kr}} \frac{C_p^{(\rm l)}}{T}\, dT + \frac{\Delta_{\rm kr}H}{T_{\rm kr}} + \int_{T_{\rm kr}}^{T} \frac{C_p^{(\rm s)}}{T}\, dT$$

$$= \int_T^{T_{\rm kr}} \frac{C_p^{(\rm l)} - C_p^{(\rm s)}}{T}\, dT - \frac{\Delta_{\rm tání}H}{T_{\rm tání}}$$

$$\Delta_{\rm nevr.kr}H = \int_T^{T_{\rm kr}} C_p^{(\rm l)}\, dT + \Delta_{\rm kr}H + \int_{T_{\rm kr}}^{T} C_p^{(\rm s)}\, dT$$

$$= \int_T^{T_{\rm kr}} (C_p^{(\rm l)} - C_p^{(\rm s)})\, dT - \Delta_{\rm tání}H$$

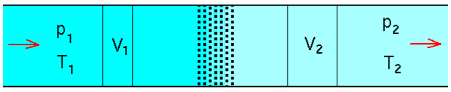
$T < T_{\rm kr} = T_{\rm tání}$




$$\Delta_{\text{vratný fázový přechod}}G = 0$$

$$\Delta_{\rm nevr.kr}G = \Delta_{\rm nevr.kr}H - T\Delta_{\rm nevr.kr}S \overset{C_p^{(\rm l)} = C_p^{(\rm s)}}{\approx} -\Delta_{\rm tání}H\left(1 - \frac{T}{T_{\rm kr}}\right) < 0$$

## Jouleův–Thomsonův (Jouleův–Kelvinův) jev


- Děj (škrcení, *throttling*) je nevratný a adiabatický
- Práce na vstupu $W_1 = p_1V_1$ (nutno dodat, abychom protlačili plyn)
- Práce na výstupu $W_2 = -p_2V_2$ (plyn vykoná)
- $Q = 0$, 1. věta: $\Delta U = U_2 - U_1 = W_1 + W_2$

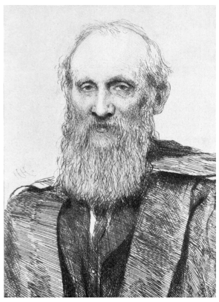
$$\Rightarrow \quad U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \quad \Rightarrow \quad H_2 = H_1$$

Jev probíhá za konstantní entalpie

Jouleův–Thomsonův koeficient (diferenciální)

$$\mu_{\rm JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

někdy s opačným znaménkem



William Thomson
1st Baron Kelvin of Largs
*credit: http://ihm.nlm.nih.gov/ images/B16057*

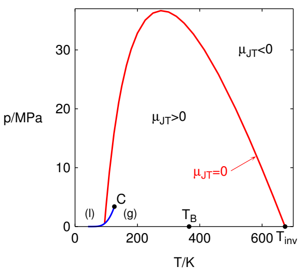
## Jouleův–Thomsonův jev


$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$= C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

$$\mu_{\rm JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

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




(dusík, Redlich–Kwong)

- ideální plyn: $\mu_{\rm JT} = 0$
- $\mu_{\rm JT} > 0$: plyn se při škrcení ochlazuje ($\Delta p < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$)
- $\mu_{\rm JT} < 0$: plyn se při škrcení ohřívá
- $\mu_{\rm JT} = 0$: (za $p = 0$) inverzní teplota $T_{\rm inv}$

## Výpočet $\mu_{\rm JT}$ a $T_{\rm inv}$


Pro $p = 0$ z viriálové stavové rovnice (tlakové – potřebujeme $V(p, T)$)

$$V_{\rm m} = \frac{RT}{p} + B \quad \Rightarrow \quad \mu_{\rm JT} = \frac{T\left(\frac{\partial V_{\rm m}}{\partial T}\right)_p - V_{\rm m}}{C_{p\rm m}} = \frac{T\frac{dB}{dT} - B}{C_{p\rm m}}$$

Van der Waalsova rovnice: $B = b - a/RT$

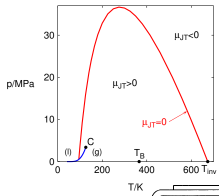
$$\mu_{\rm JT} = \frac{2a/RT - b}{C_{p\rm m}}$$

$$T_{\rm inv} = \frac{2a}{Rb} \qquad (p = 0,\ \text{van der Waals})$$

## Kritická, Boyleova a inverzní teplota


- Kritická teplota $T_{\rm c}$: konec křivky l–g
- Boyleova teplota $T_{\rm B}$: $B(T_{\rm B}) = 0$
- Inverzní teplota $T_{\rm inv}$: plyn při škrcení nemění teplotu

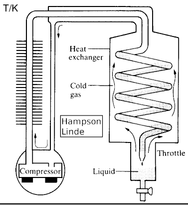
$$T_{\rm c} < T_{\rm B} < T_{\rm inv}$$



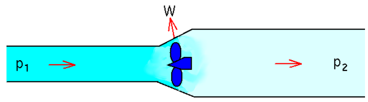

Van der Waals: $T_{\rm B} = 3.375\,T_{\rm c}$, $T_{\rm inv} = 6.75\,T_{\rm c}$
Redlich-Kwong: $T_{\rm B} = 2.898\,T_{\rm c}$, $T_{\rm inv} = 5.34\,T_{\rm c}$

| látka | $T_{\rm c}$ | $T_{\rm B}$ | $T_{\rm inv}$ | $T_{\rm B}/T_{\rm c}$ | $T_{\rm inv}/T_{\rm c}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| He | 5.2 | 25.8 | 40 | 4.9 | 7.7 |
| $H_2$ | 33.2 | 109.8 | 202 | 3.3 | 6.1 |
| Ne | 44.4 | 122.1 | 231 | 2.75 | 5.2 |
| $N_2$ | 126.2 | 326.8 | 621 | 2.6 | 4.9 |
| Ar | 150.8 | 411.7 | 780 | 2.7 | 5.2 |
| $O_2$ | 154.6 | 405.8 | 764 | 2.6 | 4.9 |
| $CH_4$ | 190.6 | 508.8 | 968 | 2.7 | 5.1 |

permanentní plyny (nejdou zkapalnit škrcením)




## Izoentropické (vratné adiabatické) škrcení


Je-li odvod energie ve formě práce vratný (100% účinnost), pak z $dS = \text{đ}Q/T$ plyne, že $S = \text{const}$.

Koeficient jsme již spočítali, když jsme počítali rychlost zvuku:

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$\Rightarrow$

$$\mu_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$

Provádí se při nadkritickém tlaku, poslední krok je škrcení

## Izoentropické škrcení II


**Příklad.** Vypočtěte $\mu_S$ pro ideální plyn a integrujte.

$$\left(\frac{\partial V_{\rm m}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (RT/p)}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} = \frac{RT}{pC_{p\rm m}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{RT}{pC_{p\rm m}} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}\frac{C_{p\rm m}}{R} \quad [S]$$

$$\ln p = \frac{C_{p\rm m}}{R}\ln T + \text{const} = \frac{C_{p\rm m}}{C_{p\rm m} - C_{V\rm m}}\ln T + \text{const} = \frac{\kappa}{\kappa - 1}\ln T + \text{const}$$

$$(1 - \kappa)\ln p + \kappa \ln T = \text{const}$$

$\Rightarrow$ známá rovnice pro vratný adiabatický děj

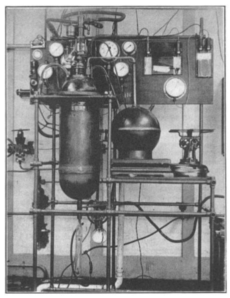
$$p^{1-\kappa}T^{\kappa} = \text{const}$$

## Zkapalňování plynů


- $T < T_{\rm c}$: izotermické stlačení
- ochlazení jiným způsobem
- Jouleův–Thomsonův jev – energeticky neefektivní; He, $H_2$, Ne nutno předchladit
- izoentropické škrcení – efektivnější
- kapalný vzduch → frakční destilace (konkurence: membránová separace)
- kapalný $N_2$ (77 K): levný, kryokonzervace, vysokoteplotní supravodiče, IR CCD kamery, zmenšování součástek před montáží, mezistupeň pro He kryotechniku

**Zkapalnění helia** (2× Nobelova cena):

- 1908 Heike Kamerlingh Onnes: škrcení po předchlazení kapalným vodíkem
- 1933 Pjotr Leonidovič Kapica (*Kapitza*, *Kapitsa*): skoro vratná adiabatická expanze pod volně se pohybujícím pístem
- Použití: supravodivé magnety (NMR, MRI)



*Credit: P. Kapitza: Liquefaction of Helium by an Adiabatic Method without Pre-cooling with Liquid Hydrogen, Nature 133, 708–709 (1934). https://doi.org/10.1038/133708a0*

## Příklad


V duši jízdního kola je přetlak 3 bar a teplota 20 °C. Jaká bude teplota unikajícího vzduchu, jestliže povolím ventilek **a)** na začátku děje, **b)** na konci děje? Použijte van der Waalsovu rovnici ($a = 0.1359\,\text{Pa}\,\text{m}^6\,\text{mol}^{-2}$, $b = 3.655 \times 10^{-5}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$), specifická izobarická tepelná kapacita vzduchu je $C_{\rm sp} = 1.00\,\text{kJ}\,\text{kg}^{-1}$, střední molární hmotnost vzduchu je $\overline{M} = 29\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$, atmosférický tlak je 1 bar.

**a)**

$$C_{p\rm m} = \frac{7}{2}R = 29.1\,\text{J}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} \quad \text{nebo} \quad C_{p\rm m} = \overline{M}C_{\rm sp} = 29\,\text{J}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$$

$$\mu_{\rm JT} = \frac{2a/RT - b}{C_{p\rm m}} = 2.6 \times 10^{-6}\,\text{K}\,\text{Pa}^{-1}, \quad \Delta T = \mu_{\rm JT}\Delta P = -0.8\,\text{K} \ \ (\underline{19.2\,°\text{C}})$$

experiment: $\mu_{\rm JT} = 0.235$ až $0.265\,\text{K}\,\text{bar}^{-1}$

**b)** Vratný adiabatický děj (uvnitř pneumatiky) přibližně ideálního plynu:

$$T_2 = T_1(p_2/p_1)^{(1-\kappa)/\kappa} = 214\,\text{K} = \underline{-76\,°\text{C}}$$

Z RK rovnice mi vyšlo o 0.17 K méně