

## Ne vratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

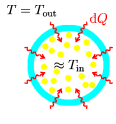
1/10  
AB08

### ohřívání:

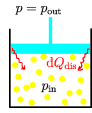
$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

$$\Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{in}} > \frac{dQ}{T}$$



### disipace energie na teplo tření:



uvažujeme jen objemovou práci

$$dW = p_{in}(-dV) + dQ_{dis}$$

vždy  $dQ_{dis} > 0$  (ztráta)

$$dS \approx \frac{dQ_{dis}}{T} > 0$$

### ochlazování:

$$dQ < 0, T < T_{in} \Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{in}} > \frac{dQ}{T}$$

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

$$dU = dQ + dW < TdS - p dV \text{ (nevr.)}$$

$$dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr.)}$$

$$dU < 0 \text{ ([S, V], nevr.)}$$

$$dG < 0 \text{ ([T, p], nevr.)}$$

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

## Ne vratná krystalizace podchlazené kapaliny

[vlc movies/supercooling.mp4] 2/10  
AB08

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

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

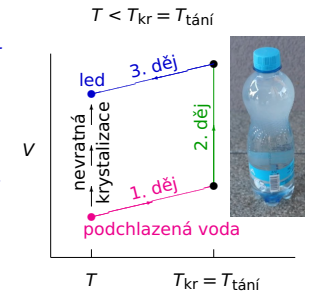
$$= \int_T^{T_{kr}} \frac{C_p^{(l)} - C_p^{(s)}}{T} dT - \frac{\Delta_{tání} H}{T_{tání}}$$

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

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

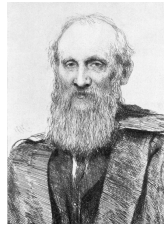
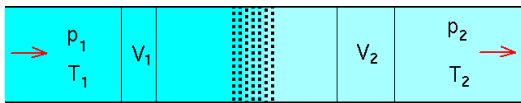
$$\Delta_{vratný} \text{ fázový přechod } G = 0$$

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



## Jouleův-Thomsonův (Jouleův-Kelvinův) jev

3/10  
AB08



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

● Děj (škrcení, throttling) je **ne vratný** a **adiabatický**

● Práce na vstupu  $W_1 = p_1 V_1$  (nutno dodat, abychom protlačili plyn)

● Práce na výstupu  $W_2 = -p_2 V_2$  (plyn vykoná)

●  $Q = 0$ , 1. věta:  $\Delta U = U_2 - U_1 = W_1 + W_2$

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

Jev probíhá za konstantní entalpie

Jouleův-Thomsonův koeficient (diferenciální) někdy s opačným znaménkem

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

## Jouleův-Thomsonův jev

4/10  
AB08

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

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

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

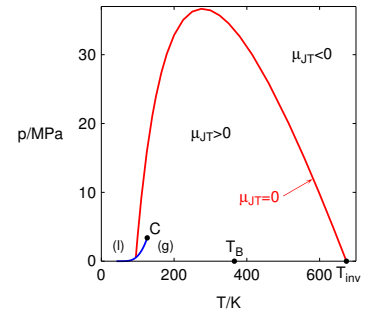
$$= \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1)$$

● ideální plyn:  $\mu_{JT} = 0$

●  $\mu_{JT} > 0$ : plyn se při škrcení ochlazuje ( $\Delta p < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$ )

●  $\mu_{JT} < 0$ : plyn se při škrcení ohřívá

●  $\mu_{JT} = 0$ : (za  $p = 0$ ) inverzní teplota  $T_{inv}$



(dušík, Redlich-Kwong)

## Výpočet $\mu_{JT}$ a $T_{inv}$

5/10  
AB08

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

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

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

$$\mu_{JT} = \frac{2a/RT - b}{C_{pm}}$$

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

## Kritická, Boyleova a inverzní teplota

6/10  
AB08

● Kritická teplota  $T_c$ : konec křivky l-g

● Boyleova teplota  $T_B$ :  $B(T_B) = 0$

● Inverzní teplota  $T_{inv}$ : plyn při škrcení nemění teplotu

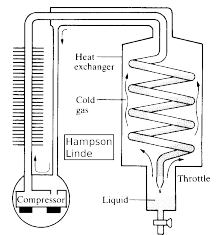
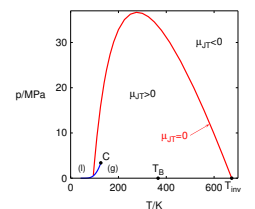
$$T_c < T_B < T_{inv}$$

Van der Waals:  $T_B = 3.375 T_c$ ,  $T_{inv} = 6.75 T_c$

Redlich-Kwong:  $T_B = 2.898 T_c$ ,  $T_{inv} = 5.34 T_c$

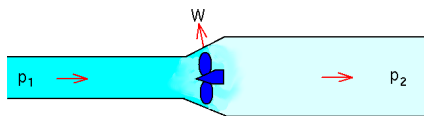
látká	$T_c$	$T_B$	$T_{inv}$	$T_B/T_c$	$T_{inv}/T_c$
He	5.2	25.8	40	4.9	7.7
H <sub>2</sub>	33.2	109.8	202	3.3	6.1
Ne	44.4	122.1	231	2.75	5.2
N <sub>2</sub>	126.2	326.8	621	2.6	4.9
Ar	150.8	411.7	780	2.7	5.2
O <sub>2</sub>	154.6	405.8	764	2.6	4.9
CH <sub>4</sub>	190.6	508.8	968	2.7	5.1

permanentní plyny - nejdu zkapalnit škrcením



## Izoentropické (vratné adiabatické) škrcení

7/10  
AB08



Je-li odvod energie ve formě práce vratný (100% účinnost), pak z  $dS = dQ/T$  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

8/10  
AB08

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

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

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} = \frac{RT}{p C_{pm}}$$

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

$$\ln p = \frac{C_{pm}}{R} \ln T + \text{const} = \frac{C_{pm}}{C_{pm} - C_{Vm}} \ln T + \text{const} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \ln T + \text{const}$$

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

$\Rightarrow$  známá rovnice pro vratný adiabatický děj

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

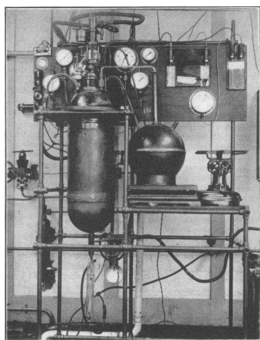
## Zkapalňování plynů

9/10  
AB08

- $T < T_C$ : izotermické stlačení
- ochlazení jiným způsobem
- Jouleův-Thomsonův jev – energeticky neefektivní; He, H<sub>2</sub>, Ne nutno předchladit
- izoentropické škrcení – efektivnější
- kapalný vzduch → frakční destilace (konkurence: membránová separace)
- kapalný N<sub>2</sub> (77 K): levný, kryokonzervace, vysokoteplotní supravodiče, IR CCD kamery, zmenšování součástek před montáží, mezistupeň pro He kryotechniku

### Zkapalnění helia (2x 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

10/10  
AB08

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 Waalsovou rovnici ( $a = 0.1359 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 3.655 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), specifická izobarická tepelná kapacita vzduchu je  $C_{sp} = 1.00 \text{ kJ kg}^{-1}$ , střední molární hmotnost vzduchu je  $\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$ , atmosférický tlak je 1 bar.

**a)**

$$C_{pm} = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{nebo} \quad C_{pm} = \bar{M}C_{sp} = 29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

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

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

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

Z RK rovnice mi vyšlo o 0.17 K méně

