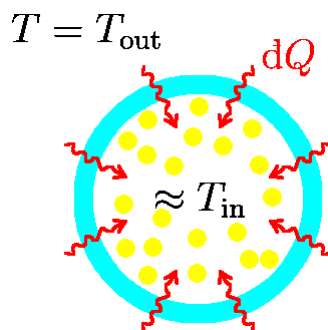


ohřívání:

$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

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

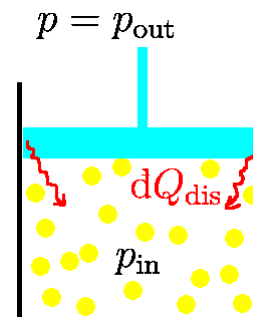


ochlazování:

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

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

disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen
objemovou práci

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

vždy $dQ_{dis} > 0$ (ztráta)

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

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

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



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

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



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

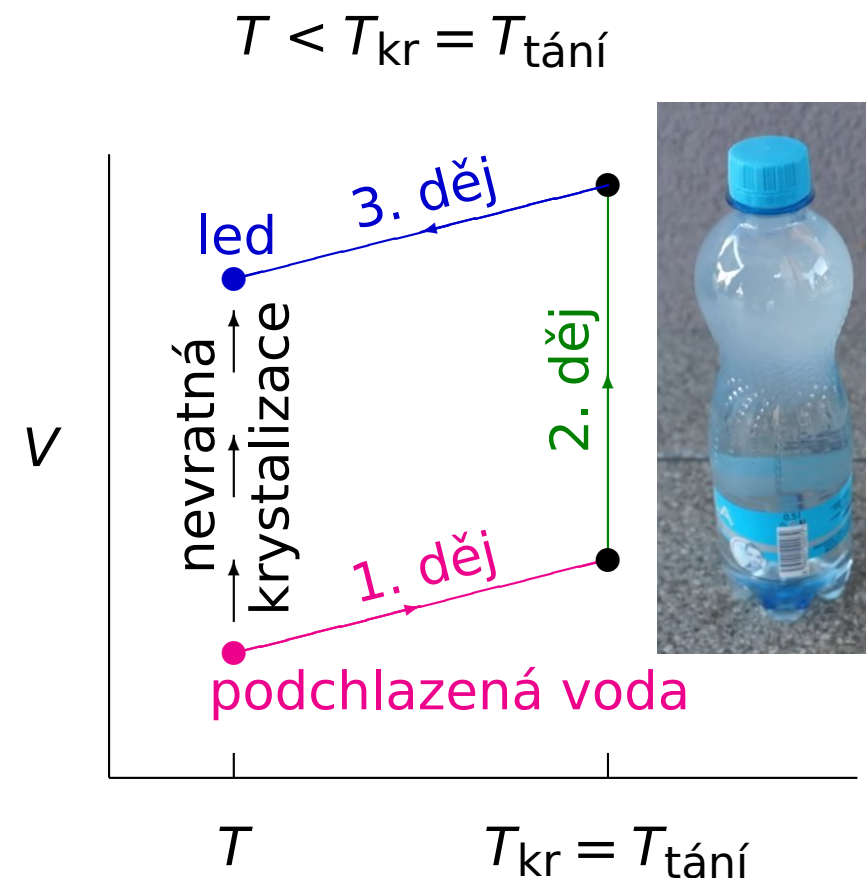
Pro výpočet změn termodynamických veličin v průběhu nevratného děje musíme integrovat přes vratnou cestu mezi stejnými stavy

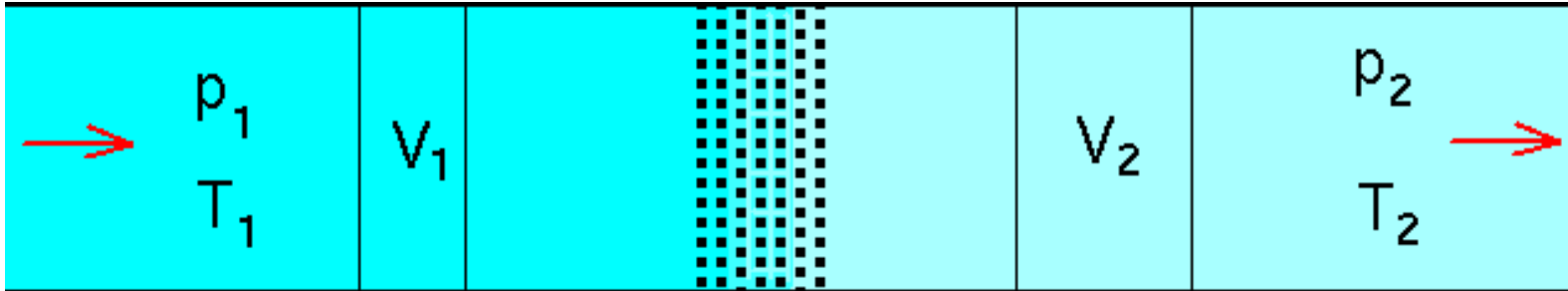
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{nevr.kr}}S &= \int_T^{T_{\text{kr}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{kr}}H}{T_{\text{kr}}} + \int_{T_{\text{kr}}}^T \frac{C_p^{(s)}}{T} dT \\ &= \int_T^{T_{\text{kr}}} \frac{C_p^{(l)} - C_p^{(s)}}{T} dT - \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T_{\text{tání}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{nevr.kr}}H &= \int_T^{T_{\text{kr}}} C_p^{(l)} dT + \Delta_{\text{kr}}H + \int_{T_{\text{kr}}}^T C_p^{(s)} dT \\ &= \int_T^{T_{\text{kr}}} (C_p^{(l)} - C_p^{(s)}) dT - \Delta_{\text{tání}}H \end{aligned}$$

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

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





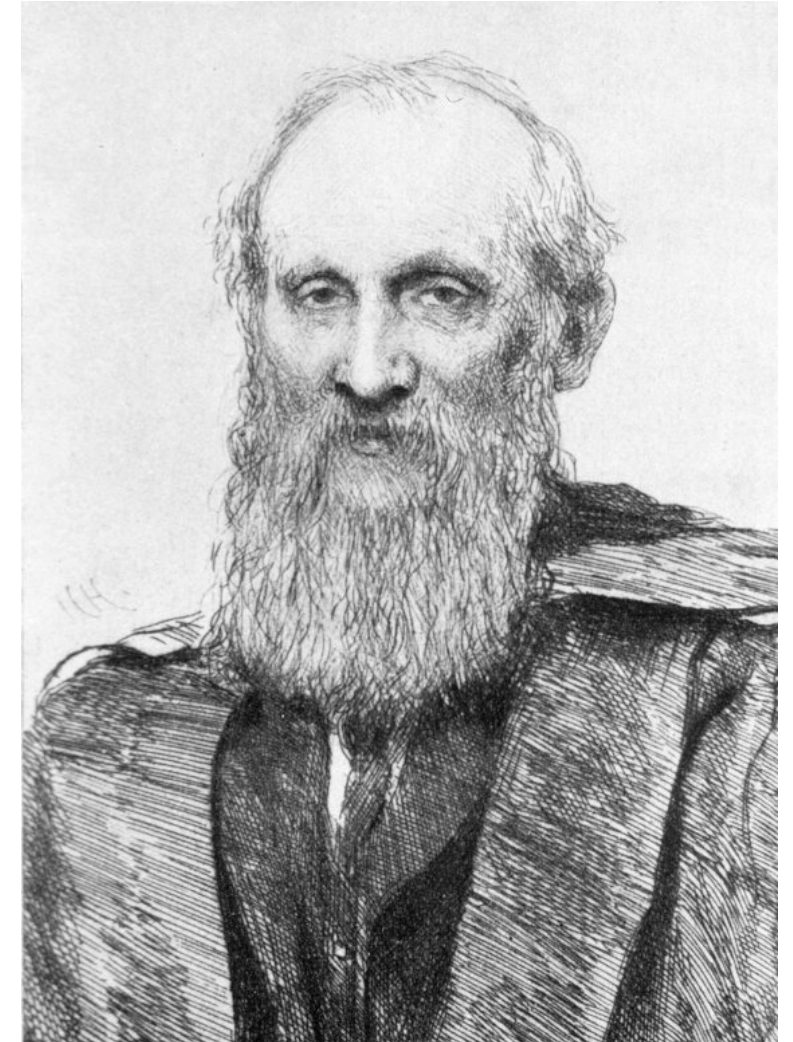
- Děj (škrcení, *throttling*) je **nevratný** a **adiabatický**
- Práce na vstupu $W_1 = p_1 V_1$ (nutno dodat, abychom protlačili plyn)
- Práce na výstupu $W_2 = -p_2 V_2$ (plyn vykoná)
- $Q = 0$, 1. věta: $\Delta U = U_2 - U_1 = W_1 + W_2$

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

Jev probíhá za konstantní entalpie

Jouleův–Thomsonův koeficient (diferenciální)

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{někdy s opačným znaménkem}$$



William Thomson

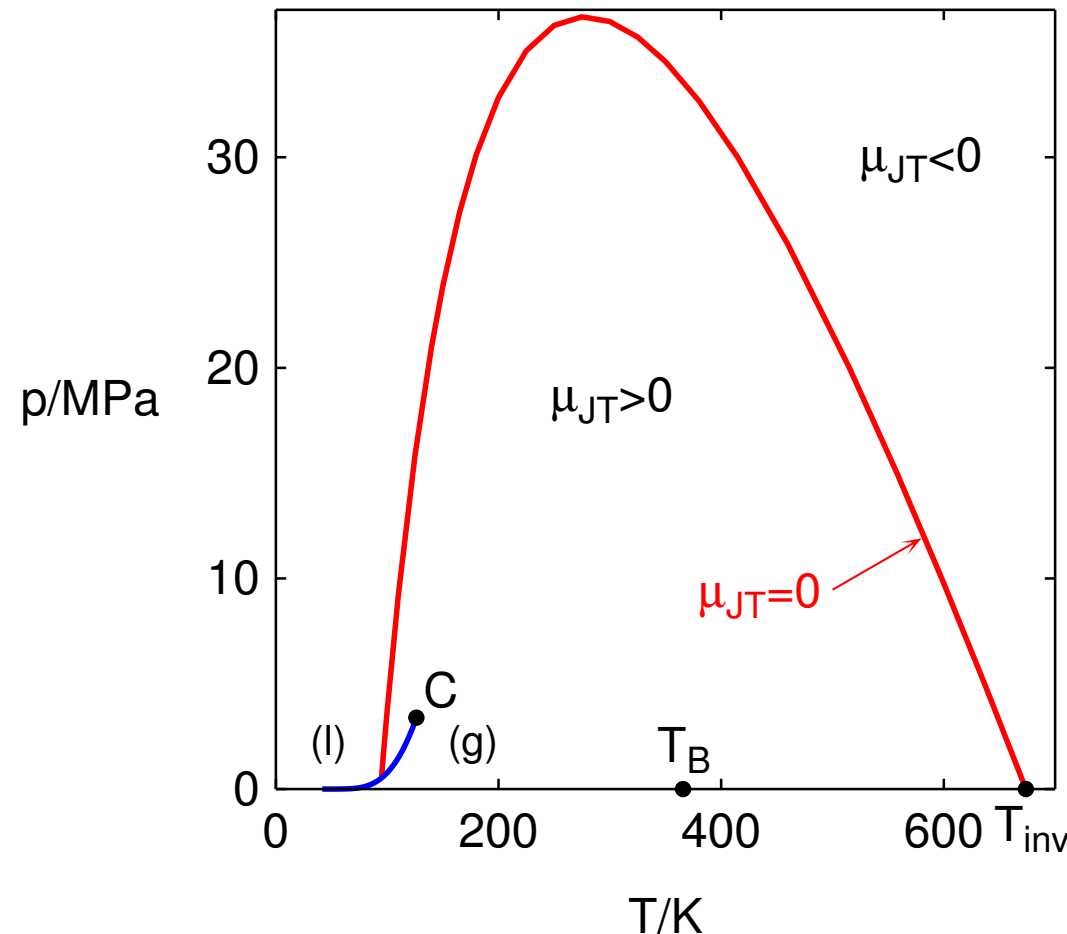
1st Baron Kelvin of Largs

credit: <http://ihm.nlm.nih.gov/images/B16057>

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \\ &= \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T\alpha_p - 1) \end{aligned}$$

- 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}



(dusík,
Redlich–Kwong)

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

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

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 teplota T_c : konec křivky l-g
- Boyleova teplota T_B : $B(T_B) = 0$
- Inverzní teplota T_{inv} : plyn při škrcení nemění teplotu

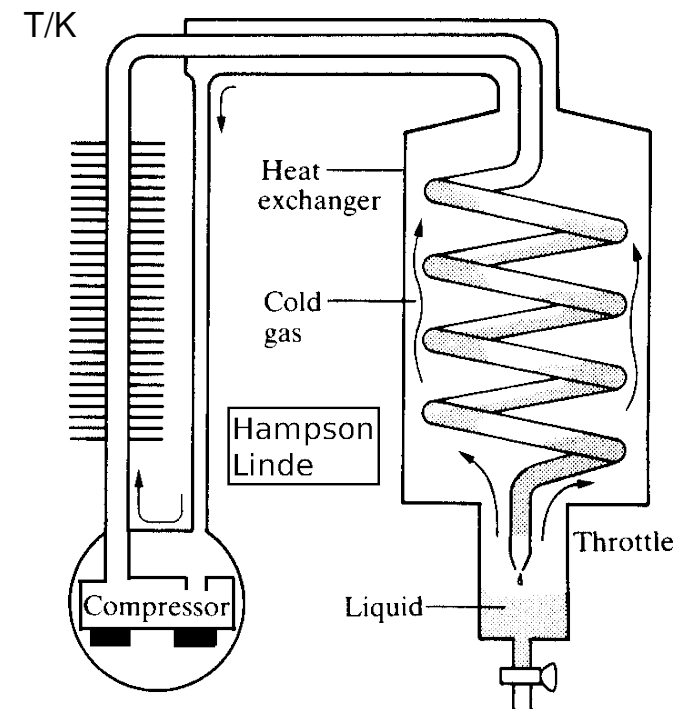
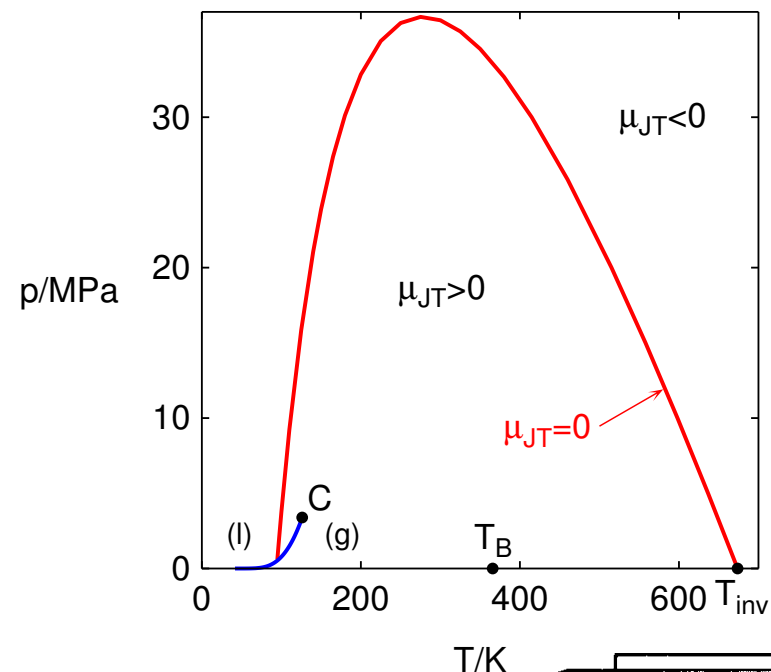
$$T_c < T_B < T_{inv}$$

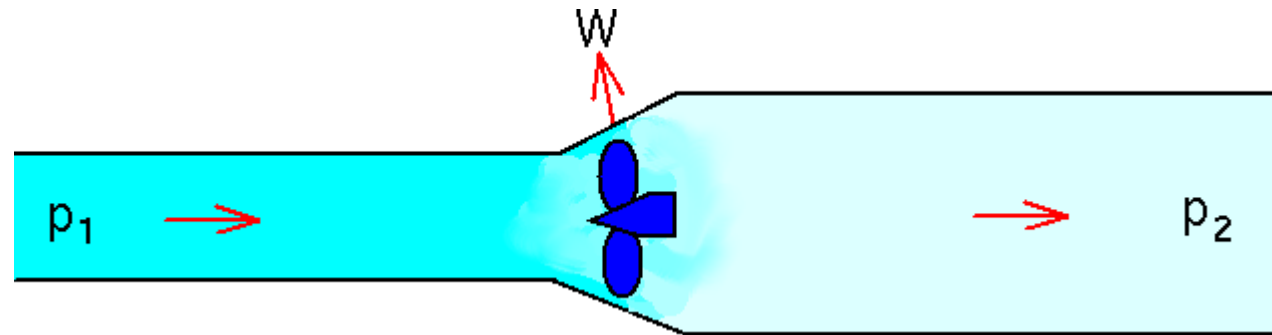
Van der Waals: $T_B = 3.375 T_c$, $T_{inv} = 6.75 T_c$

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

látka	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 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

permanентní plyny
(nejdou zkapalnit
škrcením)





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:

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

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

⇒

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

Provádí se při nadkritickém tlaku, poslední krok je škrcení

Příklad. Vypočtete μ_S pro ideální plyn a integrujte.

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

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

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

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

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

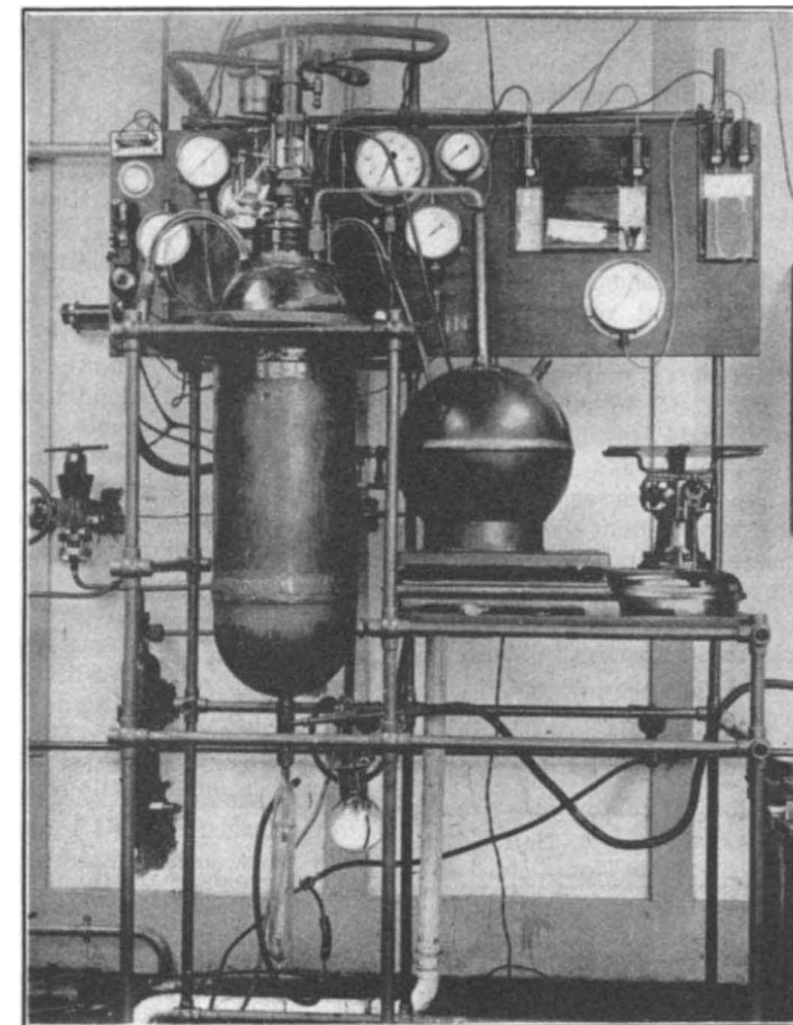
⇒ známá rovnice pro vratný adiabatický děj

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

- $T < T_c$: izotermické stlačení
- ochlazení jiným způsobem
- Jouleův–Thomsonův jev – energeticky neefektivní; He, H₂, Ne nutno předchladit
- izoentropické škrcení – efektivnější
- kapalný vzduch → frakční destilace (konkurence: membránová separace)
- kapalný N₂ (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>

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)

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

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

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

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

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

Z RK rovnice mi vyšlo o 0.17 K méně

