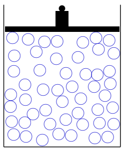
Termochemie – práce

Práce:

$$W = s \cdot F \quad \text{nebo} \quad W = \int_{s_1}^{s_2} F \cdot \mathrm{d}s$$

Objemová práce (p_{vn} = vnější tlak):



$$\boxed{W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\mathrm{vn}} \mathrm{d}V}$$

Vratný děj: $p = p_{\mathrm{vn}}$ (ze stavové rovnice)

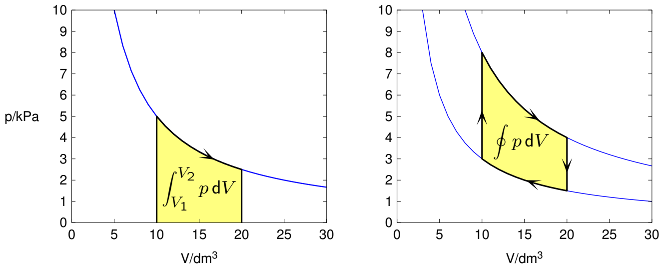
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

Diferenciální tvar: $đW = -p\mathrm{d}V$ (vratně)

Podobně el. práce $đW = -\mathcal{E}\mathrm{d}q$, ...

Práce – příklady

- práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku: $W = -p_{\mathrm{vn}}(V_2 - V_1)$
- izobarický vratný děj: $W = -p(V_2 - V_1)$
- izochorický děj: $W = 0$
- izotermický vratný děj – ideální plyn: $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$
- izotermický vratný děj – vdW rovnice
- grafické určení práce (plocha = integrál = $-W$)



1. věta termodynamická

je vyjádřením **zákona zachování energie**.

Pro uzavřený systém (nevyměňuje hmotu):

Existuje stavová funkce nazývaná vnitřní energie,

jež si „pamatuje“ veškerou energii (teplo, práci), kterou systém s okolím vymění.

Integrovaný tvar: $\boxed{\Delta U = Q + W}$

Diferenciální tvar: $\boxed{\mathrm{d}U = đQ + đW}$

Důsledky:

- $\Delta U = Q \quad$ ([V], nekoná se jiná práce)
- U je první větou určeno až na aditivní konstantu
- Pokud $đW$ = infinitezimální objemová práce:

$$\mathrm{d}U = đQ - p_{\mathrm{vn}}\mathrm{d}V \overset{\text{vratně}}{=} đQ - p\mathrm{d}V$$

Entalpie

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

Definice:

$$\boxed{H = U + pV}$$

Důsledky:

$$\mathrm{d}H = đQ + V\mathrm{d}p$$

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

Použití: energetické změny za [p] – zahrnuje objemovou práci

Cyklický děj:

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

Poznámky

Vnitřní energie je „přirozeně“ funkce objemu: $U = U(V)$, $\mathrm{d}U = đQ - p\mathrm{d}V$

Entalpie je „přirozeně“ funkce tlaku: $H = H(p)$, $\mathrm{d}H = đQ + V\mathrm{d}p$

Podstatou přechodu $U \to H$ je **změna nezávisle proměnné**

Vzájemný přechod $U \leftrightarrow H$ je symetrický (tzv. Legendreova transformace):

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

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

Tepelné kapacity

$$C_V = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{đQ}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Molární veličiny:

$$U = nU_{\mathrm{m}}, \quad H = nH_{\mathrm{m}}, \quad C_V = nC_{V\mathrm{m}}, \quad C_p = nC_{p\mathrm{m}}$$

Příklad: Měrná tepelná kapacita vody je 1 cal K^{-1} g^{-1}. Jaká je tepelná kapacita vody v bojleru se 100 litry vody? Jak dlouho se bude ohřívat z 15 na 60 °C výkonem 2 kW?

418 kJ K^{-1}, 2.6 hod

Vnitřní energie a entalpie ideálního plynu

Empirie (Jouleův pokus: expanze do vakua), molekulární představy:

Vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu (tlaku)

$$U = U(T)$$

Důsledek:

$$H = U + pV = U + nRT = U(T) + nRT = H(T)$$

Entalpie i vnitřní energie ideálního plynu jsou pouze funkcí teploty.

Mayerův vztah:

$$\boxed{C_{p\mathrm{m}} = C_{V\mathrm{m}} + R}$$

Příklad: Kolik je $H_{\mathrm{m}} - U_{\mathrm{m}}$ pro a) vodík b) vodu při teplotě 25 °C a tlaku 100 kPa?

a) 2.48 kJ mol^{-1}, b) 1.8 J mol^{-1}

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

Výpočet tepla a práce

Izochorický děj [V]:

- $W_{\mathrm{obj}} = 0 \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q$
- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \boxed{\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T}$

Izobarický vratný děj [p]:

- $W_{\mathrm{obj}} = -p\Delta V \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = Q$
- $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \boxed{\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T}$ (pokud nepotkáme fázový přechod)

Izotermický vratný děj [T] pro ideální plyn:

- $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = U(T, V_2) - U(T, V_1) = 0$
- $\Delta U = Q + W$, $W = -nRT \ln(V_2/V_1) \Rightarrow Q = nRT \ln(V_2/V_1)$

Adiabatický děj [ad.]:

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

Výpočet tepla a práce – příklad

Jeden mol dusíku o teplotě 300 K a tlaku 100 kPa přijal (za konstantního tlaku) teplo 2.9 kJ. Vypočtěte

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

Data: $C_{pm}(N_2) = 29\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

a) $T_2 = 400\,\mathrm{K}$,
b) $W = -831.4\,\mathrm{J}$,
c) $\Delta U = 2068.6\,\mathrm{J}$,
d) $\Delta H = Q = 2.9\,\mathrm{kJ}$

Adiabatický vratný děj – ideální plyn

$$\mathrm{d}U = đW = -p\mathrm{d}V \qquad \Rightarrow \qquad TV^{\kappa-1} = \mathrm{const}$$
$$nC_{V\mathrm{m}}\mathrm{d}T = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V \qquad\qquad \boxed{pV^{\kappa}} = \mathrm{const}$$
$$Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \mathrm{const}$$

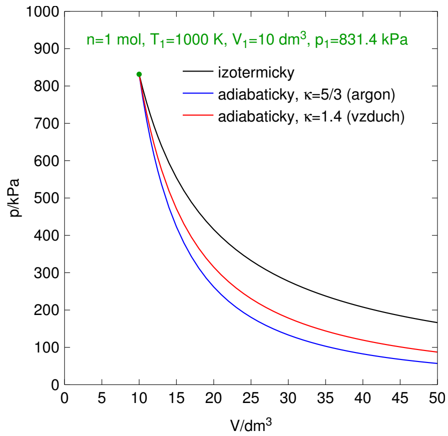
kde $\boxed{\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{V\mathrm{m}}}} = \frac{C_{pm}}{C_{pm}-R}$, často se značí $\boxed{\gamma}$

V české literatuře **Poissonovy rovnice**, $\kappa =$ **Poissonova konstanta** (v cizině pod jménem Poisson neznámé!)

Shrnutí předpokladů:

- adiabatický vratný děj
- ideální plyn
- tepelné kapacity nezávisejí na teplotě
- koná se jen objemová práce

Adiabaty a izotermy



Adiabatický děj – použití

- Zvuk se šíří adiabaticky. 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 $pV^{\kappa} = \mathrm{const}$ [ad.], např. takto: $\mathrm{d}(pV^{\kappa}) = V^{\kappa}\mathrm{d}p + p\kappa V^{\kappa-1}\mathrm{d}V = 0$

- Adiabatický model atmosféry – pokles teploty s výškou:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h} = -\frac{\kappa-1}{\kappa}\frac{gM}{R} \doteq -0.01\,\mathrm{K\,m^{-1}}$$

Odvození pro zájemce: ve vztahu pro hydrostatický tlak

$$\mathrm{d}p = -\rho g \mathrm{d}h = -\frac{Mp}{RT}g\mathrm{d}h$$

převedeme $\mathrm{d}p$ vlevo na $\mathrm{d}T$ pomocí diferencování Poissonovy rovnice $p^{1-\kappa}T^{\kappa} = \mathrm{const}$

- Kompresory, spalovací motory, zkapalňování plynů...

Adiabatický děj – příklad

Jeden mol argonu ($C_p = 20.785\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$) o teplotě 300 K a tlaku 100 kPa byl vratně adiabaticky stlačen na desetinu objemu. Vypočtěte koncový tlak, teplotu a objemovou práci potřebnou ke stlačení.

$$C_{V\mathrm{m}} = C_{pm} - R = (20.785 - 8.314)\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}} = 12.471\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{20.785}{12.471} = 1.667$$

$$p_1V_1^{\kappa} = p_2V_2^{\kappa} \quad \Rightarrow \quad \boxed{p_2} = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa} \doteq 100\,\mathrm{kPa}\left(\frac{1}{0.1}\right)^{1.667} \doteq \boxed{4642\,\mathrm{kPa}}$$

$$T_1V_1^{\kappa-1} = T_2V_2^{\kappa-1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_2} = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} \doteq 300\,\mathrm{K}\left(\frac{1}{0.1}\right)^{0.667} \doteq \boxed{1392\,\mathrm{K}}$$

$$\boxed{W_{\text{obj}}} = \Delta U = nC_{V\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$
$$\doteq 1\,\mathrm{mol}\cdot 12.471\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}\cdot(1392-300) \doteq \boxed{13\,624\,\mathrm{J}}$$