Závislost C_V na objemu [ne dálkaři] s.1 m03

1. listopadu 2010

Výhodnější je použít $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ než definici $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial^2 S(T,V)}{\partial V\,\partial T}$$

$$\overset{\text{záměna parc.deriv.}}{=} T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \overset{\text{Maxwell}}{=} T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Závislost C_p na tlaku

Výhodnější je použít $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ než definici $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\frac{\partial^2 S(T,p)}{\partial p\,\partial T}$$

$$\overset{\text{záměna parc.deriv.}}{=} T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \overset{\text{Maxwell}}{=} -T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

Vztah mezi C_p a C_V [ne dálkaři] s.2 m03

Cíl: vyjádřit rozdíl $C_p - C_V$ pomocí veličin, které umíme měřit či snadno vypočítat (stavová rovnice). Opět je lepší cesta přes derivace S:

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

V 1. členu napíšeme $S = S(T,V)$, kde ovšem $V = V(T,p)$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p S(T,V(T,p)) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Dosadíme Maxwellův vztah $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ a máme

$$C_p - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Pomocí $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$ převedeme na:

$$C_{pm} - C_{Vm} = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V\mathrm{m}}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T}$$ (vhodné pro výpočet ze stavové rov.; např. $p = RT/V_\mathrm{m} \Rightarrow C_{pm} - C_{Vm} = R$)

$$C_{pm} - C_{Vm} = TV_\mathrm{m}\frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$$ (pro výpočet z tabelovaných koef.)

Vztah mezi C_p a C_V – příklady [ne dálkaři] s.3 m03

Příklad. S jakou chybou platí $C_{pm} - C_{Vm} = R$ pro vzduch za teploty 300 K a tlaku 1 atm? Konstanty van der Waalsovy rovnice pro vzduch jsou $a = 0.1359$ Pa m^6 mol^{-2}, $b = 3.655\cdot10^{-5}$ m^3 mol^{-1}.

relativní chyba 0.4 %

Příklad. Kolik je $C_{pm} - C_{Vm}$ pro vodu při teplotě 4 °C?

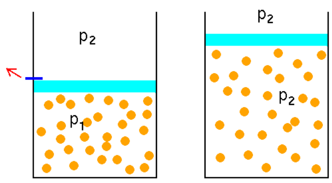
0

Příklad. Vypočtěte $C_{pm} - C_{Vm}$ pro CCl$_4$ a porovnejte s C_{pm}. Data (pro 20–25 °C): $\alpha_p = 0.00124$ K^{-1}, $\kappa_T = 1.05$ GPa^{-1}, $C_{pm} = 132.4$ J K^{-1} mol^{-1}, $\rho = 1.6$ g cm^{-3}.

41 J K^{-1} mol^{-1}, $C_{pm}/C_{Vm} = 1.45$

Nevratná adiabatická expanze I s.4 m03

- plyn o tlaku p_1 a teplotě T_1
- vnější tlak p_{vn}, $p_{vn} < p_1$
- odstraníme „zarážku“ a necháme expandovat
- aproximace: práce se koná proti konstantnímu vnějšímu tlaku
- zjednodušení: ideální plyn, $C_{Vm} = $ konst
- další podmínka: expanduje, až se tlaky vyrovnají ($p_2 = p_{vn}$)



Nevratná adiabatická expanze II s.5 m03

1. věta:

$$\Delta U = Q + W$$

ideální plyn + $C_V = \text{const}$:

$$\Delta U = nC_{Vm}(T_2 - T_1)$$

teplo:

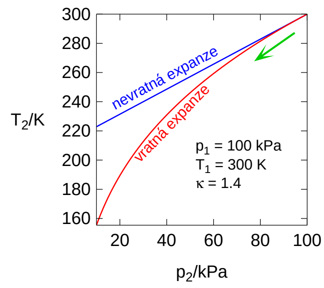
$$Q = 0$$

práce:

$$W = -p_{vn}(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

dosadíme $V_i = nRT_i/p_i \Rightarrow$

$$T_2 = T_1\left[\frac{1 + (\kappa - 1)p_2/p_1}{\kappa}\right]$$



- ΔS, ΔH atd. počítáme z poč. a konc. stavu
- expanze do vakua: $p_{vn} = 0$ ($p_2 \neq p_{vn}$), $W = 0 \Rightarrow T_2 = T_1$ (id.plyn)

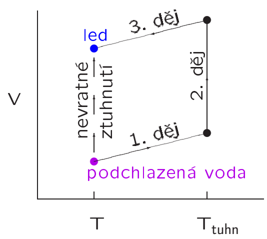
Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny s.6 m03

$T < T_\text{tuhn} = T_\text{tání}$

$$\Delta_\text{nevr.tuhn}S = \int_T^{T_\text{tuhn}}\frac{C_p^{(l)}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{\Delta_\text{tuhn}H}{T_\text{tuhn}} + \int_{T_\text{tuhn}}^{T}\frac{C_p^{(s)}}{T}\,\mathrm{d}T$$

$$= \int_T^{T_\text{tuhn}}\frac{C_p^{(l)} - C_p^{(s)}}{T}\,\mathrm{d}T - \frac{\Delta_\text{tání}H}{T_\text{tání}}$$

- $\Delta_\text{tání}H = -\Delta_\text{tuhn}H$ (při $T_\text{tuhn} = T_\text{tání}$)



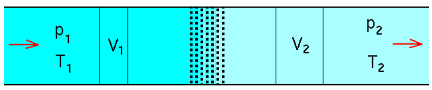
$$\Delta_\text{nevr.tuhn}H = \int_T^{T_\text{tuhn}} C_p^{(l)}\,\mathrm{d}T + \Delta_\text{tuhn}H + \int_{T_\text{tuhn}}^{T} C_p^{(s)}\,\mathrm{d}T$$

$$= \int_T^{T_\text{tuhn}}(C_p^{(l)} - C_p^{(s)})\,\mathrm{d}T - \Delta_\text{tání}H$$

$$\boxed{\Delta_\text{nevr.tuhn}G < 0}$$

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

Jouleův-Thomsonův (Jouleův-Kelvinův) jev s.7 m03



- Práce na vstupu $W_1 = p_1V_1$ (nutno dodat, abychom protlačili plyn)
- Práce na výstupu $W_2 = -p_2V_2$ (plyn vykoná)
- adiabaticky: $Q = 0$

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)

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

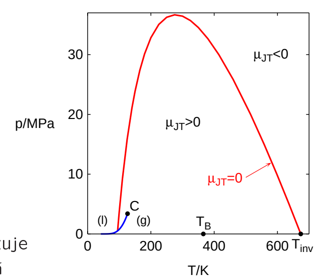
pozn: někdy se definuje s opačným znaménkem

Jouleův-Thomsonův jev s.8 m03

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

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

$$\mu_\text{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$



(dusík, Redlich-Kwong)

- ideální plyn: $\mu_\text{JT} = 0$
- $\mu_\text{JT} > 0$: plyn se při škrcení ochlazuje
- $\mu_\text{JT} < 0$: plyn se při škrcení ohřívá
- $\mu_\text{JT} = 0$: inverzní teplota T_inv (obv. za $p = 0$)

Výpočet μ_{JT} a T_{inv}
s.9 m03

Pro $p = 0$ z viriálové stavové rovnice

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \qquad V_m = \frac{RT}{p} + B$$

$\Rightarrow$

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{T\frac{dB}{dT} - B}{C_{pm}}$$

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

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

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

Příklad. V duši jízdního kola je přetlak 3 atm a teplota 20 °C. Jaká bude teplota unikajícího vzduchu, jestliže povolím ventilek? Konstanty van der Waalsovy rovnice pro vzduch jsou $a = 0.1359\,\mathrm{Pa\,m^6\,mol^{-2}}$, $b = 3.655\cdot10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$.

19.2 °C na zač., až ≈ −59 °C na konci

Kritická, Boyleova a inverzní teplota
s.10 m03

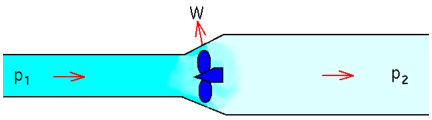
- Kritická teplota T_c: konec křivky l–g
- Boyleova teplota T_B: $B(T_B) = 0$
- Inverzní teplota T_{inv}: plyn při škrcení nemění teplotu

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

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

Izoentropické škrcení
s.11 m03



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

Koeficient

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

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

$\Rightarrow$

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

Izoentropické škrcení II
s.12 m03

Příklad. Vypočtěte μ_S pro ideální plyn a integrujte.

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

Integrace:

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

$$\ln p = \frac{C_{pm}}{R}\ln T + \mathrm{const}$$

$\Rightarrow$ rovnice (pro vratný adiabatický děj)

$$Tp^{-\frac{R}{C_{pm}}} = Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \mathrm{const}$$

Adiabatická stlačitelnost (kompresibilita)
s.13 m03

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{C_V}{C_p}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\kappa_T}{\kappa}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \quad \kappa = \frac{C_p}{C_V}$$

Odvození: z dS v proměnných T,V a T,p přes $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ a $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$

Rychlost zvuku v tekutině:

$$v^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{V_m}{M\kappa_S} \overset{\text{id.pl.}}{=} \frac{\kappa RT}{M}$$

Zkapalňování plynů
s.14 m03

- izotermické stlačení – $T < T_c$
- ochlazení
- Jouleův-Thomsonův jev – energeticky neefektivní, nejde pro He, H_2
- izoentropické škrcení – efektivnější