

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

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

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

Závislost C_p na tlaku

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

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

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

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:

$$C_{pm} - C_{Vm} = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{Vm}^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial Vm} \right)_T} \quad (\text{vhodné pro výpočet ze stavové rov.;}$$

např. $p = RT/V_m \Rightarrow C_{pm} - C_{Vm} = R$)

$$C_{pm} - C_{Vm} = TV_m \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad (\text{pro výpočet z tabelovaných koef.})$$

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 $a = 0.1359 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 3.655 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

relativní chyba 0.4%

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

0

Příklad. Vypočtete $C_{pm} - C_{Vm}$ pro CCl_4 a porovnejte s C_{pm} .

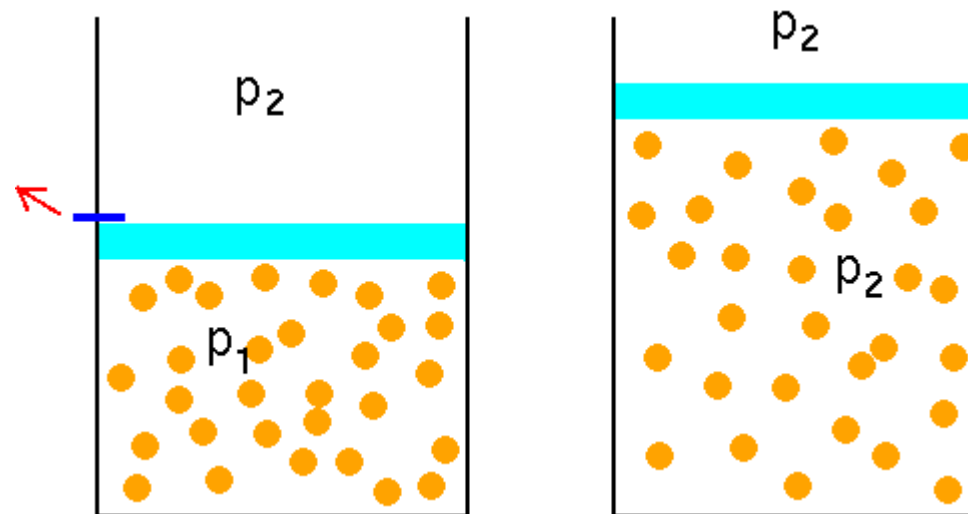
Data (pro 20–25 °C): $\alpha_p = 0.00124 \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 1.05 \text{ GPa}^{-1}$, $C_{pm} = 132.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\rho = 1.6 \text{ g cm}^{-3}$.

$C_{pm} - C_{Vm} = 1.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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, $C_{V_m} = \text{konst}$
- 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:

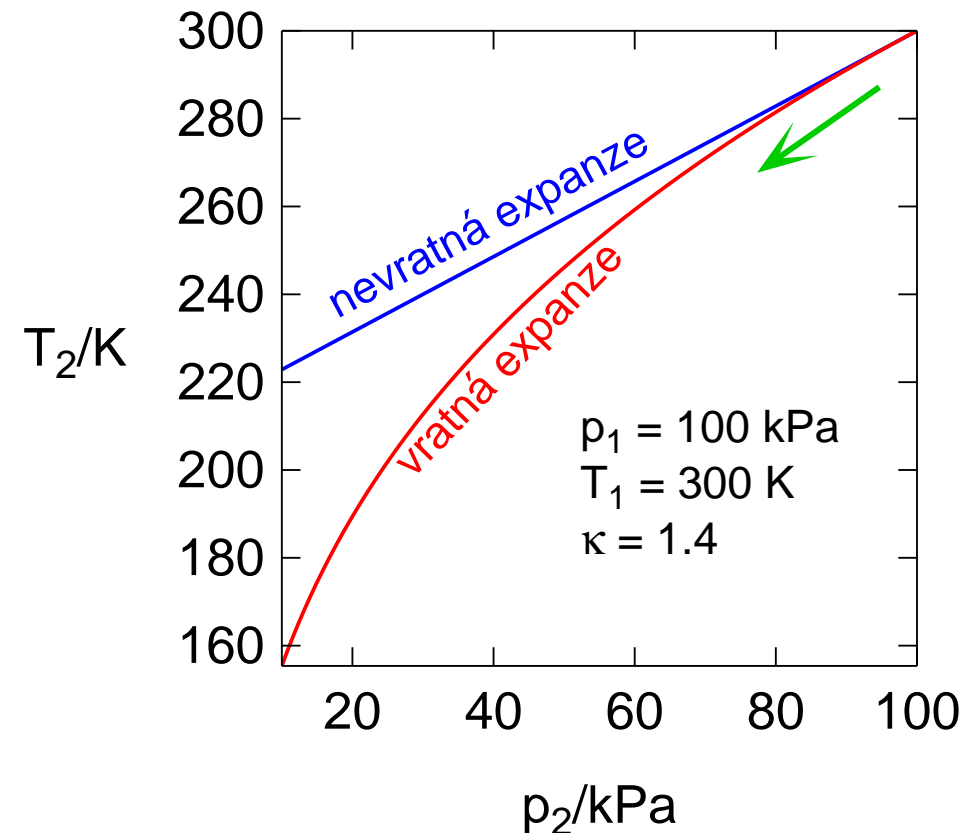
$$W = -p_{vn}(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

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

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} S$$

$$= \int_T^{T_{\text{tuhn}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tuhn}} H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T \frac{C_p^{(s)}}{T} dT$$

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

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

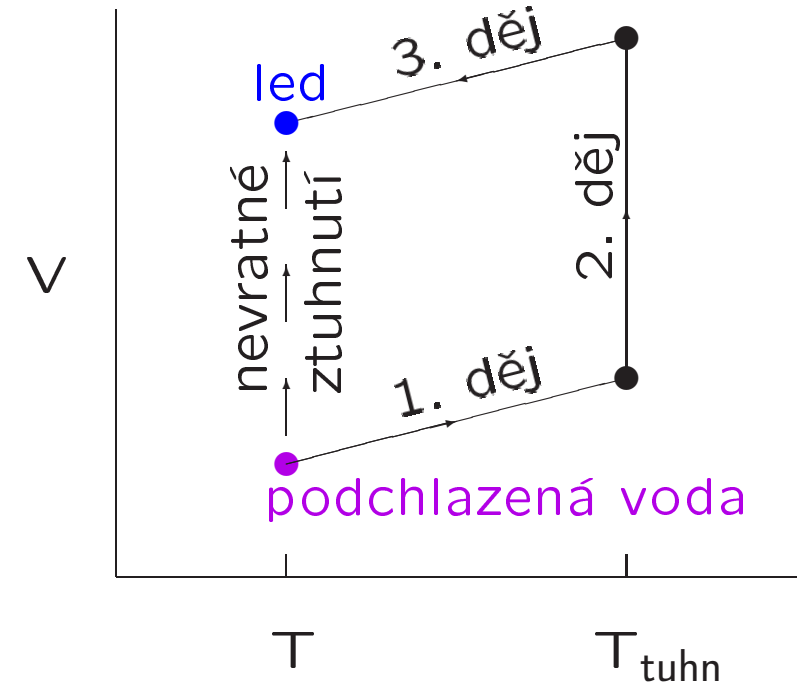
$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} H$$

$$= \int_T^{T_{\text{tuhn}}} C_p^{(l)} dT + \Delta_{\text{tuhn}} H + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T C_p^{(s)} dT$$

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

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

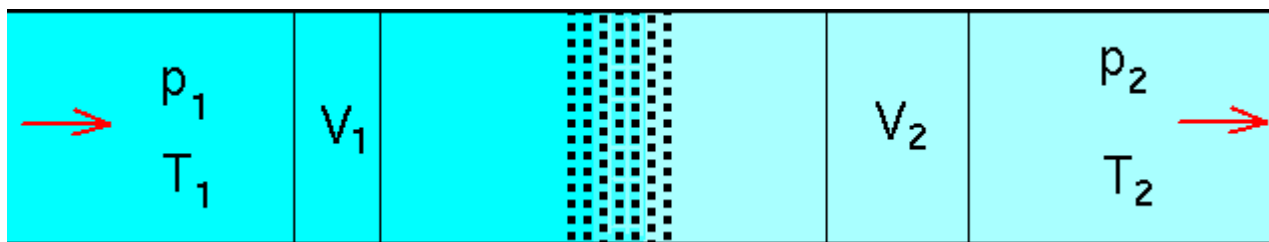
$$T < T_{\text{tuhn}} = T_{\text{tání}}$$



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

Jouleův-Thomsonův (Jouleův-Kelvinův) jev

s.7
m03



- 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)
- adiabaticky: $Q = 0$

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)

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

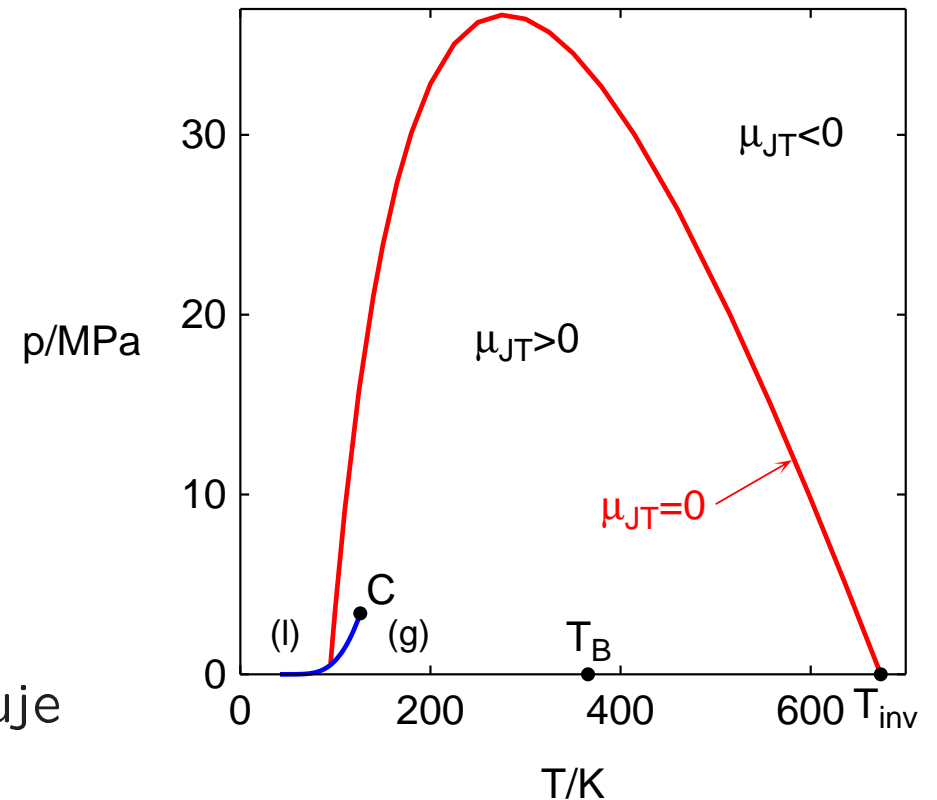
pozn: někdy se definuje s opačným znaménkem

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

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

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

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



(dusík, Redlich-Kwong)

Výpočet μ_{JT} a T_{inv}

Pro $p = 0$ z viriálové stavové rovnice

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

\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: $B = b - a/(RT)$

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

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

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 $a = 0.1359 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 3.655 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

19.2 °C na zač., až ≈ -59 °C na konci!

Kritická, Boyleova a inverzní teplota

s.10
m03

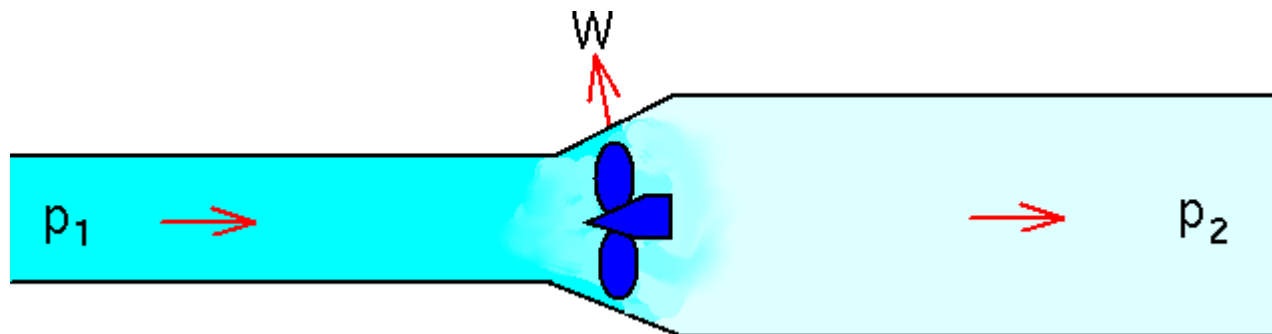
- Kritická teplota T_c : konec křivky l–g
- Boyleova teplota T_B : $B(T_B) = 0$
- Inverzní teplota T_{inv} : plyn při škrcení nemění teplotu

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

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



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

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

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

Příklad. Vypočtete 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:

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

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

\Rightarrow rovnice (pro vratný adiabatický děj)

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

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

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

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:

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

Zkapalňování plynů

s.14
m03

- izotermické stlačení – $T < T_c$
- ochlazení
- Jouleův-Thomsonův jev – energeticky neefektivní, nejde pro He, H₂
- izoentropické škrcení – efektivnější

