Termochemie – práce a teplo

Práce:

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

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

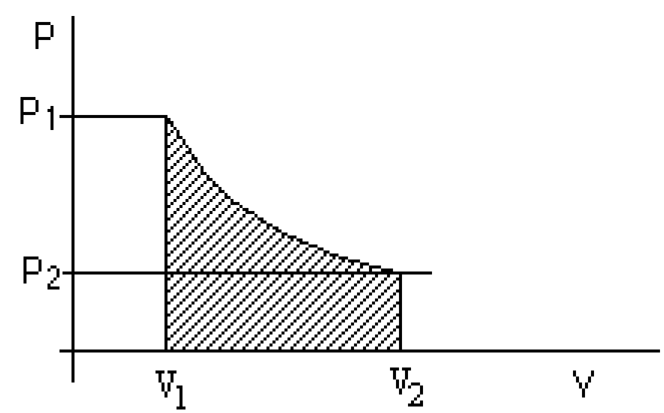
$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{vn}} \mathrm{d}V$$

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

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

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

Grafické určení práce:



0. a 1. věta termodynamická

Nultá věta termodynamická:

- „existuje stavová funkce nazývaná teplota“
- $t(\mathrm{A}) = t(\mathrm{B}) \ \wedge \ t(\mathrm{B}) = t(\mathrm{C}) \ \Rightarrow \ t(\mathrm{A}) = t(\mathrm{C})$

První věta termodynamická:

- „existuje stavová funkce nazývaná vnitřní energie“
- $\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W$ (uzavřený systém)

Integrovaný tvar:

$$\Delta U = Q + W \quad \Rightarrow \quad \Delta U = Q \quad ([V],\text{objemová práce})$$

Cyklický děj:

$$\Delta U = 0$$

Je nemožné sestrojit takový cyklicky pracující stroj, který by samovolně trvale konal práci (perpetuum mobile 1. druhu).

Entalpie

Definice:

$$H = U + pV$$

Proč ?:

$$\mathrm{d}H = đQ + V\,\mathrm{d}p$$

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

Cyklický děj:

$$\Delta H = 0$$

Ohřátí ideálního plynu:

$$T_1 \to T_2 \quad \text{Co je větší } \Delta U \text{ nebo } \Delta H?$$

Tepelné kapacity

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

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

Molární veličiny:

$$U = nU_\mathsf{m}$$

$$H = nH_\mathsf{m}$$

$$C_V = nC_{V\mathsf{m}}$$

$$C_p = nC_{p\mathsf{m}}$$

Vnitřní energie a entalpie ideálního plynu

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:

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

Výpočet tepla a práce

Izochorický děj $[V]$:

- $W_{\text{obj}} = 0 \Rightarrow \Delta U = U_2 - U_1 = Q$
- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Rightarrow$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T$$

Izobarický vratný děj $[p]$:

- $W_{\text{obj}} = -p\Delta V \Rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = Q$
- $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$$

Izotermický vratný děj 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

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

Adiabatický vratný děj – ideální plyn

$$\mathrm{d}U = đW = -p\mathrm{d}V$$

$$nC_{V\mathrm{m}}\mathrm{d}T = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

Důsledky (Poissonovy rovnice):

$$\begin{aligned} TV^{\kappa-1} &= \mathrm{konst}_1 \\ pV^{\kappa} &= \mathrm{konst}_2 \\ Tp^{(1-\kappa)/\kappa} &= \mathrm{konst}_3 \end{aligned}$$

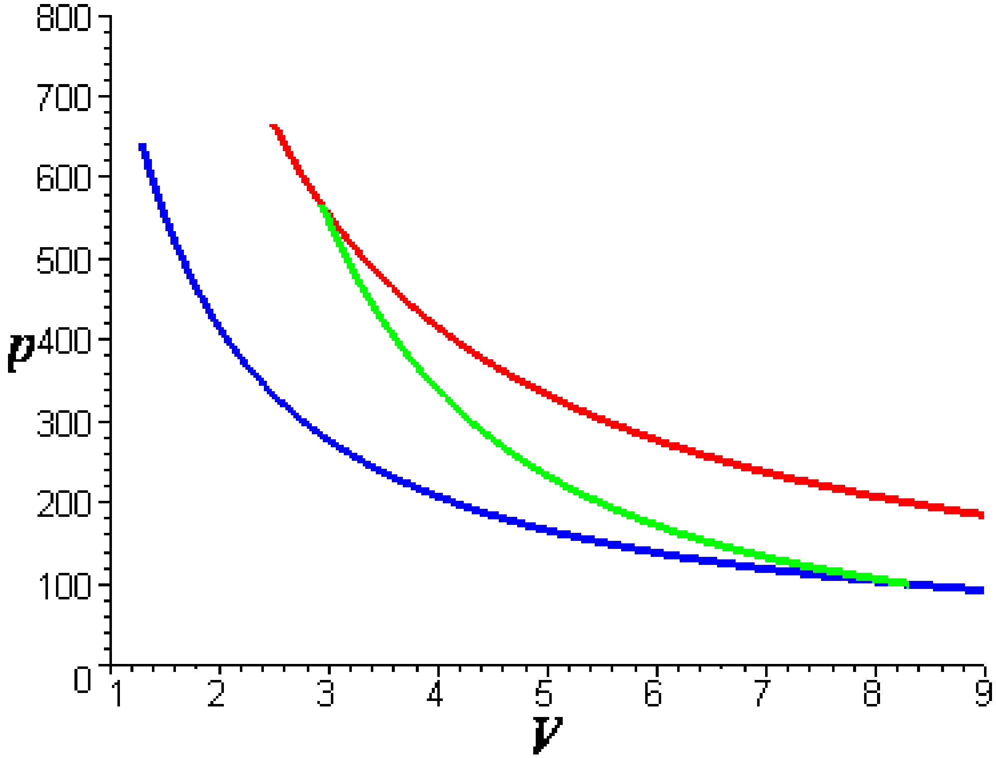
Poissonova konstanta:

$$\kappa = \frac{C_{p\mathrm{m}}}{C_{V\mathrm{m}}}$$ (dodatek: $C_{V\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$ pro Ar a $C_{V\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$ pro N_2)

Předpoklady:

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

Porovnání adiabatického a izotermního děje



nižší teplota

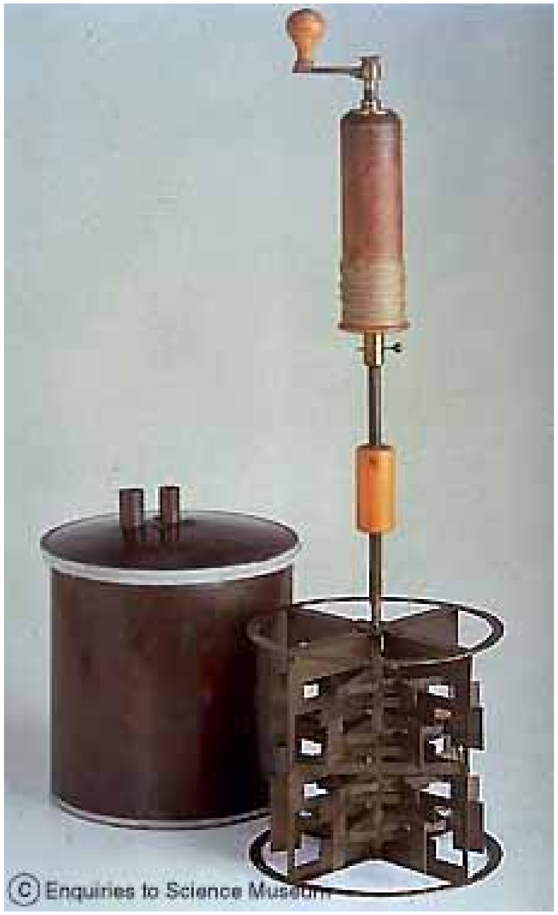
vyšší teplota

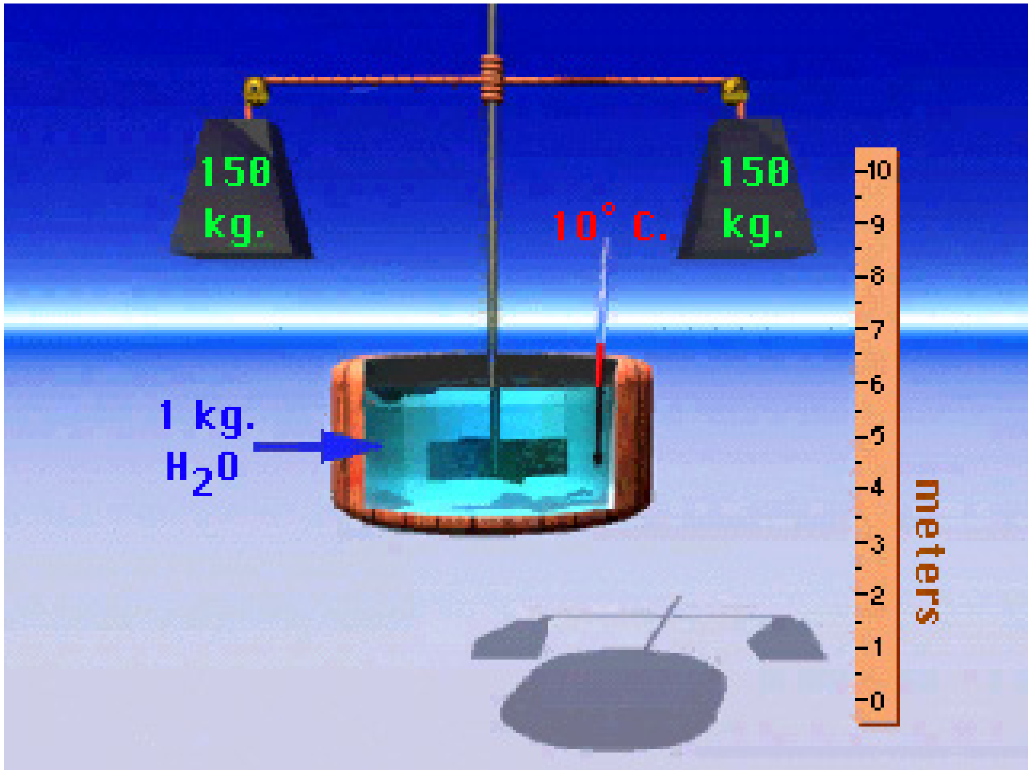
adiabatický děj

Shrnutí

	Děj	práce	teplo
[V]	izochorický	0	ΔU
[p]	izobarický	$-p(V_2 - V_1)$	ΔH
[T]	izotermní	$-nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
[Q]	adiabatický	ΔU	0

Zajímavost - Jouleho experiment





Exteriment (1850) ukázal, že práce 772 liber po dráze 1 stopy zvedá teplotu šálku vody o 1^o Farenheita.

Animace Jouleho experimentu