

# II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

## 1. Základy termodynamiky I



# Předmět zkoumání TD

---

## mechanika:

- energie = schopnost konat práci
- v poli konzervativních sil se zachovává součet kinetické a potenciální energie  $\Rightarrow$  zákon zachování mechanické energie (ZZE)
- třením (disipativní síly) mechanická energie klesá (zahřívání)

## mechanika kontinua:

- Bernouliho rovnice (ZZE)
- část energie se vnitřním třením (viskozita) ztrácí (zahřívání)

## elektřina:

- energie nabitě částice, energie elektromagnetického pole
- Ohmův zákon – disipace energie pole (kvůli rezistivitě prostředí) doprovázena zahříváním

## obecný závěr:

- různé formy energie (kinetická, potenciální, elektrická, magnetická,...) lze zpravidla navzájem převádět; ztráta energie provázena zahříváním

# Předmět zkoumání TD

---

- θερμός = teplé; dynamika = nauka o příčinách pohybu (δύναμις = síla)
- fenomenologická věda
  - jen popis a výklad chování (jak se systémy chovají)
  - neřeší otázku „proč?“
- navazuje na ostatní vědy
  - materiálové vztahy, konstanty
  - závislosti na teplotě přebírá z jiných oblastí fyziky i dalších věd (většinou experimentální data)
- zobecňuje poznatky o přenosu energie
- zkoumá principiální omezení některých transformací energie
- zavádí a studuje přenos **tepla** (nová veličina – dějová)
- zavedení dalších důležitých veličin:
  - teplota
  - entropie
- závislost veličin na teplotě
- fázové přechody
- chemická rovnováha

# Návazné vědy

---

## molekulová fyzika (v užším smyslu)

- jevy na úrovni atomů a molekul
- důsledky pro makroskopické jevy

## statistická fyzika (statistická mechanika):

- určení makroskopických veličin z mikroskopických
  - klasická
  - kvantová
  - poloklasická (klasická+relace neurčitosti, nerozlišitelnost)
- fyzikální interpretace pojmu entropie
  - propojení entropie s počtem dostupných (kvantových) mikrostavů

## fyzikální chemie

- termodynamika zaměřená na chemické procesy (reakce, elektrochemie,...)

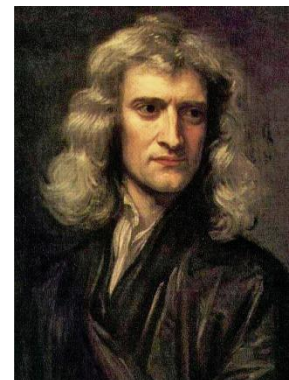
## fyzikální kinetika

- dynamika dějů na mikroskopické úrovni (rychlost průběhu reakcí)

# Částicové hypotézy v období renesance

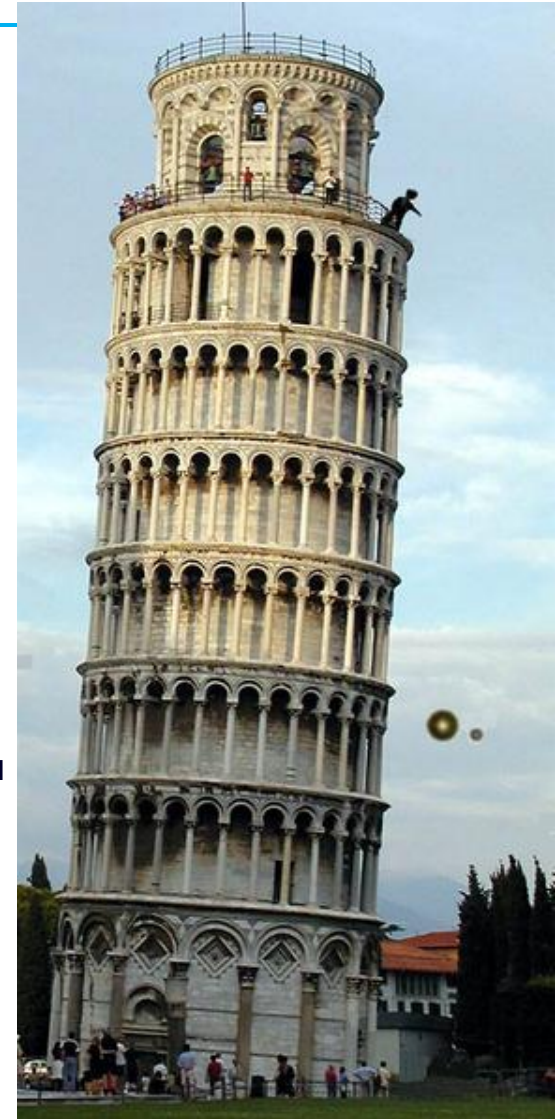
základy TD se vyvíjely souběžně s poznáváním vnitřní struktury a tepelných vlastností látek

- první doložené úvahy o struktuře látek z antiky (spekulativní)
  - atomisté – Leukippos, Demokritos, Epikúros (řečtí filosofové), Lucretius (římský básník)
  - spojitá struktura (těleso není jen souhrn částechek) – Aristoteles (384-322 př.n.l.)
- obnova atomistického chápání hmoty začala obdobím renesance (16. stol.)
  - Francis Bacon (Angličan, 1561-1626)
    - význačný filosof, někdy označován za zakladatele moderní fyziky (vydělil fyziku z přírodní vědy jako celku)
    - induktivní metody zkoumání (východiskem je pozorování)
    - snaha o vysvětlení přírodních dějů na základě zákonitostí silového působení nejmenších částic
  - Pierre Gassendi (Francouz, 1592-1655)
    - obnova Demokritovy atomistiky, fyzikální působení mezi atomy vysvětluje na základě *calor vitalis* (vitální teplo)
  - Isaac Newton (Angličan, 1643-1727)
    - korpuskulární charakter světla (menší částice × větší částice tvořící běžnou hmotu)



# Poznatky vedoucí k molekulové hypotéze

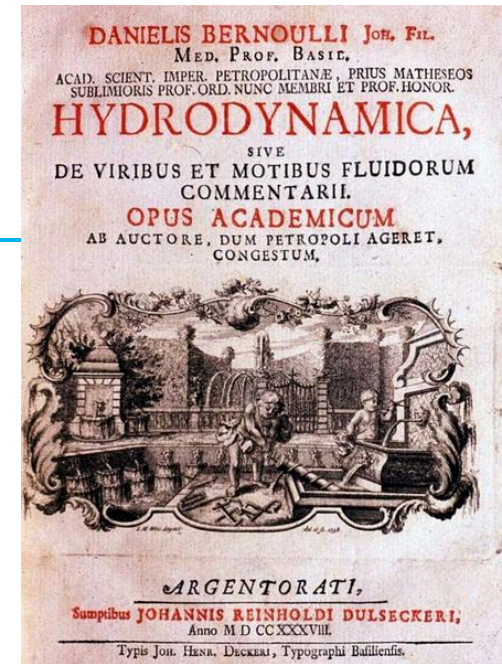
- studium fyzikálních vlastností plynů
  - Galileo Galilei (Ital, 1564-1642)
    - „otec moderní fyziky“, astronom
    - důraz na fyzikální experiment
    - teploměr (otevřený, využíval teplotní roztažnost vzduchové bubliny; okolo roku 1606)
  - Edme Mariotte (Francouz, 1620-1684)
    - pokusy s plyny → závislost mezi tlakem a objemem při konstantní teplotě
  - Robert Boyle (Ir, 1627-1691)
    - fyzik, alchymista → první moderní chemik
    - nezávisle studoval závislost mezi tlakem a objemem plynu
    - **hypotéza**: rozdílnost látek a jejich vlastností lze vysvětlit na základě počtu, uspořádání a pohybu nepatrných, vzájemně stejných částic – **molekul** (⇒ přesvědčen o možnosti transmutace kovů, což se snažil experimentálně potvrdit )





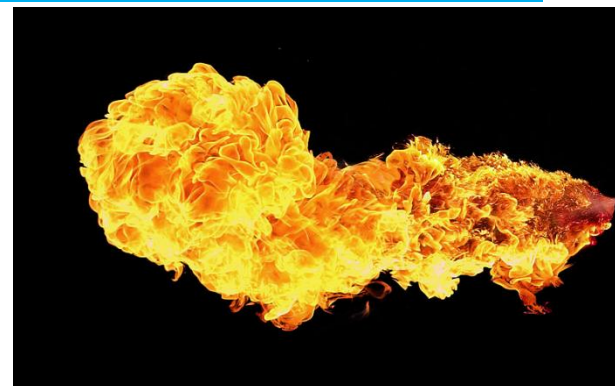
# Základy kinetické teorie

- poznatky vedoucí k molekulové hypotéze
- zkoumání tepelných vlastností látek
  - Daniel Bernoulli (Švýcar, 1700-1782)
    - Hydrodynamica (1734)
    - základy kinetické teorie plynů, vysvětlení Boylových pokusů na základě nárazů částic na stěny nádoby
    - syn Johanna Bernoulliho (1667-1748) vynikajícího matematika
      - Hydraulica (1732?)
  - Michail Vasiljevič Lomonosov (Rus, 1711-1765)
    - chápal teplo jako formu pohybu (neuspořádaný pohyb a vzájemné narážení částic tělesa)
    - domníval se, že částice uvnitř pevných těles mohou jen rotovat
    - nezávisle formuloval zákon zachování hmotnosti
- myšlenky Bernoulliho a Lomonosova nenašly následovatele, musely být objeveny znovu ☹



# Teorie hoření

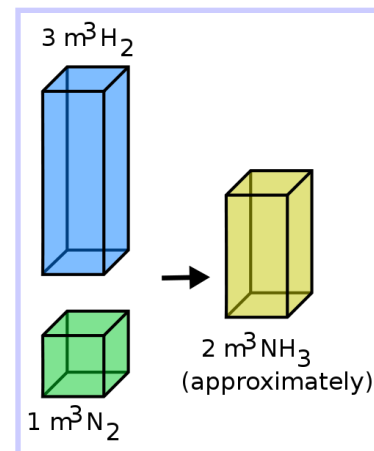
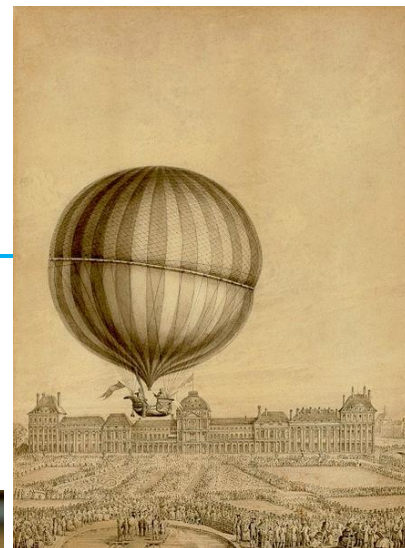
- důležité chemické zákonitosti
  - Joseph Priestley (Angličan, 1733-1804)
    - zastánce teorie *flogistonu*
      - hypotetická látka způsobující hoření
      - je součástí hořavin a hořením se uvolňuje
      - po spálení zůstane nespálitelný zbytek (bez *flogistonu*)
    - tepelným rozkladem oxidu rtuťnatého získal plyn podporující hoření
      - vysvětlení: „vzduch zbavený *flogistonu*“ má tendenci silně absorbovat *flogiston*
    - jde o první ucelenou teorii jednotně vysvětlující řadu chemických jevů
  - Henry Cavendish (Angličan, 1731-1810)
    - objevil hořlavou složku vzduchu (1766) – že by *flogiston* ?
  - Antoine Laurent Lavoisier (Francouz, 1743-1794)
    - zákon zachování hmotnosti ( $\Rightarrow$  vyvrácení teorie *flogistonu*)
    - hoření vysvětlil jako oxidaci a „vzduch zbavený *flogistonu*“ nazval kyslíkem
    - Cavendishem nově objevený hořlavý plyn nazval vodíkem (1783)





# Objevy důležitých zákonitostí

- důležité chemické a fyzikální zákonitosti
  - Jacques Alexandre César Charles (Francouz, 1746-1823)
    - vynálezce a vzduchoplavec (první vodíkový balon 1783)
    - závislost objemu vzduchu na teplotě při konstantním tlaku (~1780)
  - Joseph Louis Proust (Francouz, 1754-1826)
    - zákon stálých poměrů slučovací (Law of definite proportions; 1806)
  - Joseph Louis Gay-Lussac (Francouz, 1778-1850)
    - Charles → závislost objemu plynu na teplotě při konstantním tlaku (1802)
    - zákon jednoduchých objemových poměrů (Law on volumes and combining gases; 1808)



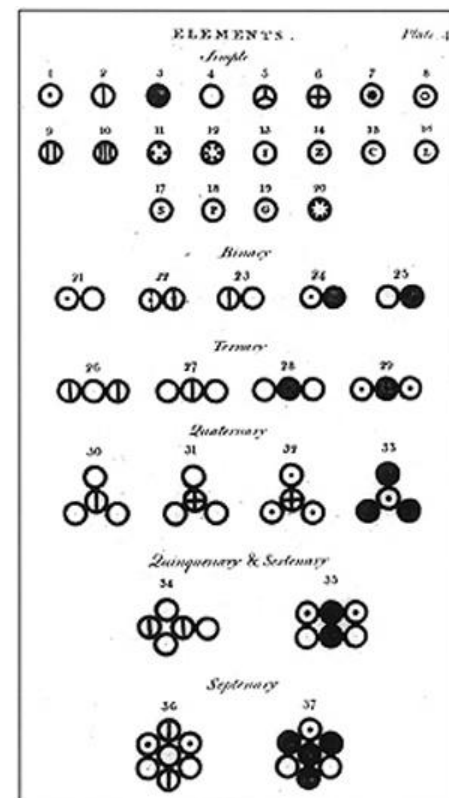
# Rozvoj molekulové hypotézy

100 g uhlíku + 133 g  
kyslíku → CO

100 g uhlíku + 266 g  
kyslíku → CO<sub>2</sub>

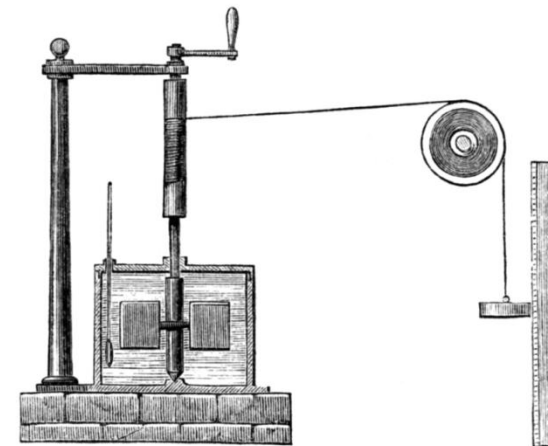
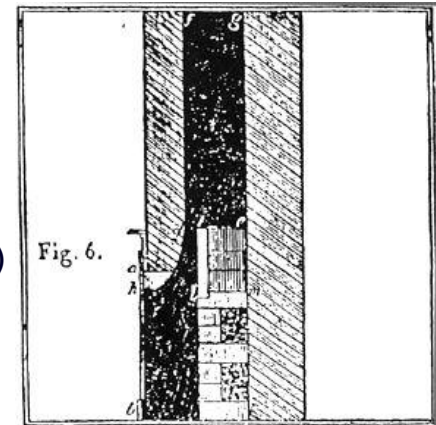
$$133 : 266 = 1 : 2$$

- John Dalton (Angličan, 1766-1844)
  - detailně popsal projevy barvosleposti, kterou sám trpěl
  - zákon parciálních tlaků
  - zákon množných (násobných) poměrů slučovacích (Law of multiple proportions)
  - novodobá hypotéza o atomové struktuře sloučenin
- Amedeo Avogadro (Ital, 1776-1856)
  - Gay-Lussac → *Avogadrův zákon* (1815): za stejných podmínek obsahují stejné objemy plynů stejný počet částic (tehdy ještě neurčený)
  - odlišuje molekuly od atomů (nazývá je „elementární molekuly“) – plyn složen z molekul a ty teprve z atomů
- Jan Josef Loschmidt (Čech žijící v R-U, 1821-1895)
  - odhadl velikost molekuly
  - 1865 určil počet molekul plynu v jednotce objemu za standardních podmínek (*Loschmidtova konstanta*); dnes se častěji užívá přepočítání na jednotku látkového množství (*Avogadrova konstanta*)



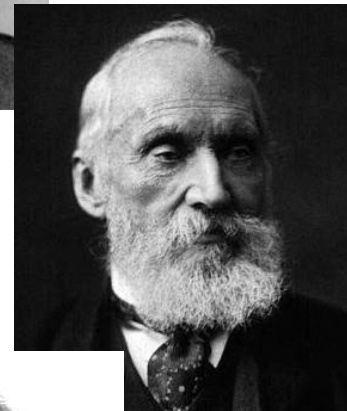
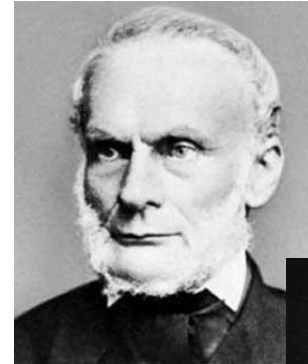
# Rozvoj termodynamiky

- bouřlivý rozvoj TD spjat s rozmachem tepelných strojů v 19. století
- podstata tepla, vyvrácení fluidní teorie (*caloric theory*), 1. ZTD
  - Benjamin Thompson, hrabě Rumford (Angličan, 1753-1814)
    - vynálezce – Rumfordův krb
    - metoda určení měrného tepla látek (vysvětlení vlastností kožešin,...)
    - experimentálně ukázal přeměnu mechanické energie třením v teplo
  - Humphry Davy (Angličan, 1778-1829)
    - pomocí experimentů vyvracel fluidní teorii (tání kostek ledu třením)
  - Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francouz, 1796-1832)
    - studoval ideální účinnost tepelného stroje
    - vycházel ve své práci z fluidní teorie
  - James Prescott Joule (Angličan, 1818-1889)
    - džu:l, dʒaʊl, dʒəʊl
    - mechanický ekvivalent tepla (1845)
    - rozvíjel kinetickou teorii plynů
  - Julius Robert von Mayer (Němec, 1814-1878)
    - 1. formulace ZZE: „Energie nemůže být stvořena ani zničena“
    - provedl obdobný experiment jako Joule ještě dříve (1841)



# Základní termodynamické zákony

- formulace základních TD zákonů
  - Rudolf Julius Emanuel Clausius (Němec, 1822-1888)
    - přeformuloval teorii Carnotova cyklu
    - první formulace **druhého zákona termodynamiky**
    - zavedl pojem **entropie**
  - William Thomson, později lord Kelvin of Largs (Skot, 1824-1907)
    - absolutní teplotní stupnice
    - opustil fluidní teorii a teoreticky rozpracoval závěry plynoucích z Jouleových experimentů
    - ekvivalentní formulace **druhého zákona termodynamiky**
- rozvoj kinetické teorie plynů a statistické fyziky
  - August Karl Krönig (Němec, 1822-1879)
    - jednoduchá kinetická teorie plynů (1856)
  - James Clerk Maxwell (Angličan, 1831-1879)
    - rozvoj kinetické teorie plynů (1859)
    - první využití statistických zákonů



# Potvrzení molekulové teorie

- rozvoj statistické fyziky a kinetické teorie plynů
  - Ludwig Eduard Boltzmann (Rakušan, 1844-1906)
    - zakladatel statistické fyziky
    - $S = k \log W$
  - Josiah Willard Gibbs (Američan, 1839-1903)
    - chemický potenciál
    - statistické soubory obsahující velké počty částic
    - odvození TD zákonitostí z charakteristik statistických souborů
  - Albert Einstein (1879 Ulm, Německo-1955 Princeton, USA)
    - kinetická teorie tekutin
    - vysvětlení Brownova pohybu (1905)
    - teorie měrných tepel
  - Marian Smoluchowski (Polák žijící v R-U, 1872-1917)
    - kinetická teorie tekutin
    - vysvětlení Brownova pohybu (1906)
  - Jean Baptiste Perrin (Francouz, 1870-1942)
    - experimentální stanovení Avogadrovy konstanty (1908)
    - potvrzení existence atomů a molekul; určení jejich typické velikosti



By Own work by Daderot (transferred from the English language Wikipedia) [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) or CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

