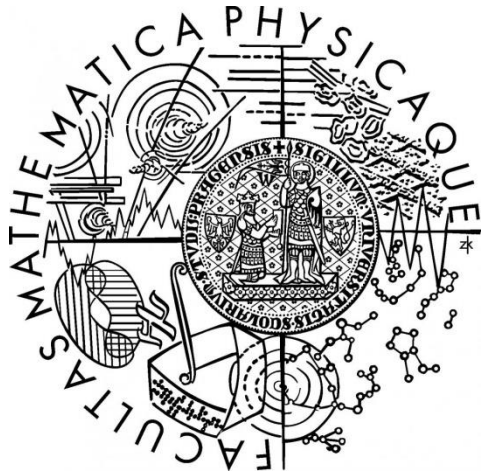


# II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

## 1. Základy termodynamiky II



# Obsah

---

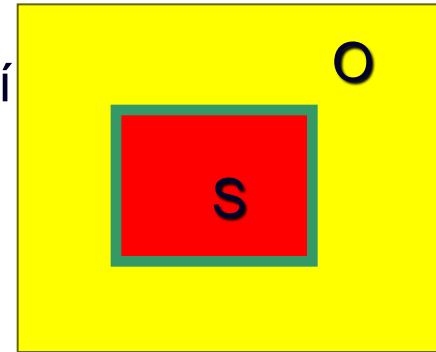
- Vymezení TD systému, stav systému, stavové veličiny.
- Rovnovážný stav.
- Vzájemná tepelná rovnováha, nultý zákon TD.
- Měření teploty.
- TD děj, rovnovážný (kvazistatický) a nerovnovážný, vratný a nevratný.
- Stavové rovnice ideálního plynu.
- Práce plynu.
- Jouleovy pokusy.
- Vnitřní energie a její změny.
- Teplo a jeho přenos.
- Totální diferenciál a „neúplný“ diferenciál.
- První zákon TD.
- Teplo jako změna stavové veličiny – zavedení entalpie.
- Tepelná kapacita, termostat.
- Adiabata ideálního plynu, polytropické děje.

# Termodynamický systém

---

Termodynamická soustava/termodynamický systém

- stručně soustava/systém (v patřičném kontextu se užívá i termín tepelný stroj)
- systém S oddělen od okolí O stěnou určitých vlastností
- vlastnosti stěny určují povolené interakce (viz dále)

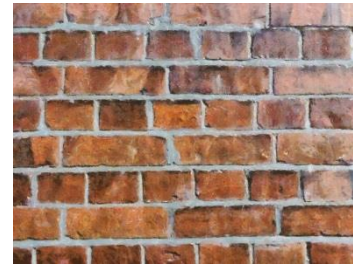


Vlastnosti systému:

1. makroskopický a popsatelný klasickou fyzikou
2. fenomenologicky charakterizovatelný několika málo makroskopickými parametry (tlak, teplota, objem), které se neodkazují na mikroskopickou strukturu (např. rychlost nebo velikost molekul)
3. pokud budeme dělit systém na části, i tyto budou makroskopické
4. systém musí být jasně vymezen, musí být v průběhu řešení úlohy jasné, kde leží hranice mezi ním a okolím

# Stěny termodynamického systému

- vymezují systém v prostoru
- skutečné (stěna, píst)
- myšlené (rozhraní mezi prostředími)



## Vlastnosti stěn

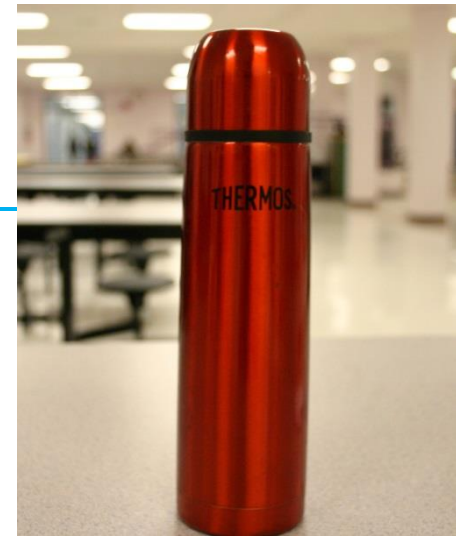
- z hlediska výměny částic
  - uzavřený
    - pevná stěna
  - otevřený systém
    - diafragma (průlinčitá stěna)
    - semipermeabilní (polopropustná stěna)
- z hlediska výměny tepla
  - v tepelném kontaktu s okolím
    - diatermická (tepelně vodivá)
  - (adiabaticky) izolovaný
    - adiabatická (tepelně izolující)



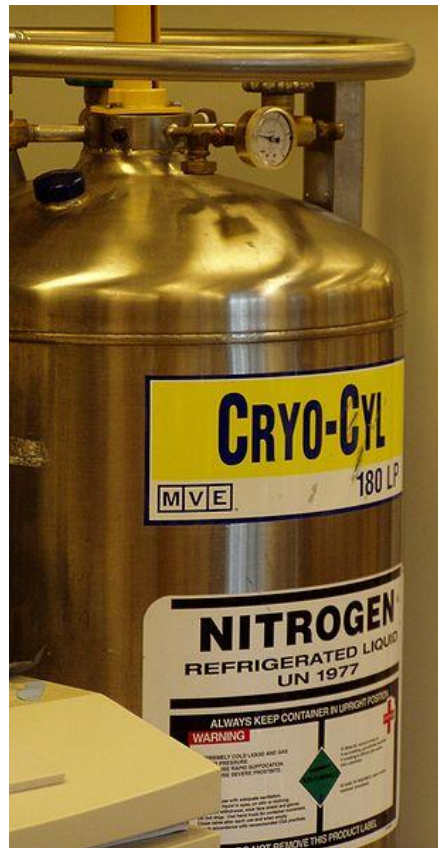
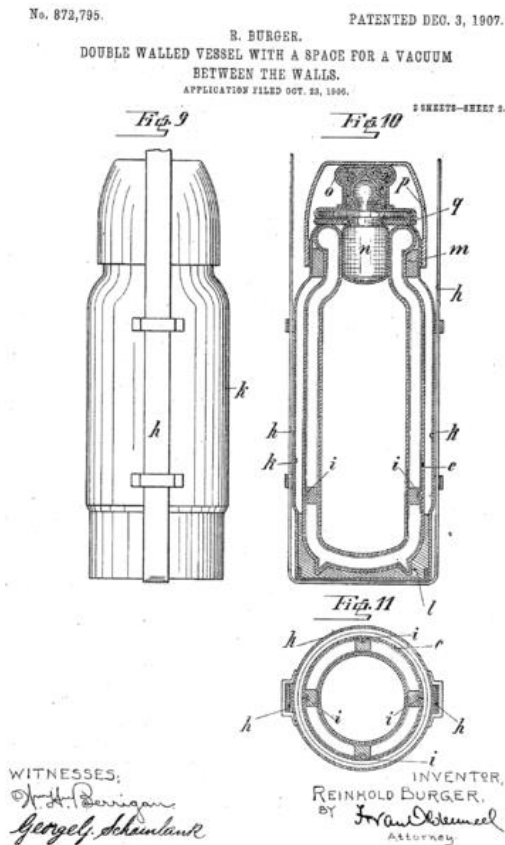


# Adiabatická izolace

- praktické provedení adiabatické izolace
- skotský fyzik a chemik Sir James Dewar 1892



User:Dhscmmtech [CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)], via Wikimedia Commons



By Jeffrey M. Vinocur (Own work) [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>), CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or CC-BY-2.5 (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>)], via Wikimedia Commons



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

# Termodynamický stav systému

---

## termodynamický stav systému

- zkráceně **stav**
- jednoznačně určen zadáním všech stavových parametrů

## stavové veličiny/parametry

- libovolná fyzikální veličina charakterizující systém a okolí (objem, tlak, teplota, hustota, koncentrace složek, intenzita pole,...)
- podle závislosti na množství látky v systému
  - **extenzivní** (závisí na množství látky; objem, hmotnost, energie,...)
  - **intenzivní** (nezávisí na množství; teplota, tlak, molární objem, hustota, podíly extenzivních veličin)
- podle vzájemné závislosti
  - **nezávislé** parametry (můžeme je nezávisle nastavovat nebo udržovat neměnné)
  - **závislé** parametry (v rovnováze se ustálí na jistých hodnotách)
- podle příslušnosti k systému a okolí
  - **vnější** (určeny okolím – např. objem, vnější tlak nebo vnější teplota)
  - **vnitřní** (určeny jen zkoumaným systémem – např. vnitřní energie; v rovnováze určeny vnějšími)

## stavové funkce

- víceméně synonymum stavového parametru
- implicitně se předpokládá, že existuje funkční závislost na dalších stavových proměnných

# Rovnovážný stav

---

- přesněji: stav úplné TD rovnováhy

- žádné změny parametrů, žádné toky
- dílčí rovnováhy (mechanická, tepelná, chemická,..)

- nemusí nutně být intenzivní veličiny všude stejné
  - např. ve vnějším gravitačním poli se mění rovnovážná hustota plynu
- nutno odlišit od stacionárního stavu, kde mohou existovat toky

## První postulát TD

Libovolný izolovaný systém po uplynutí určité doby dospěje do rovnovážného stavu a samovolně z něj již nevyjde.

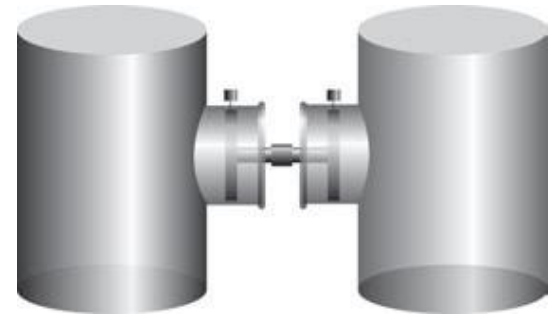
- změna vnějších parametrů  $\Rightarrow$  změna vnitřních parametrů („posun rovnováhy“)
- přechod od nerovnováhy k rovnováze – relaxace; relaxační doba
- zanedbáváme fluktuace, které jsou v reálném systému vždycky

# Vzájemná tepelná rovnováha

---

analogie – mechanická rovnováha:

- nádoby opatřené pístem
- vyšetřujeme rovnováhu sil/tlaků
  - mechanická rovnováha
- tranzitivnost tlaku:
- $A \sim B, B \sim C \Rightarrow A \sim C$



tepelná rovnováha:

- uzavřená nádoba s diatermickou stěnou
- vyšetřujeme teplotní rovnováhu
  - v rovnováze nepozorujeme tepelné toky



# Nultý zákon termodynamiky

---

Jsou-li dvě tělesa v rovnovážném stavu a zůstanou v něm poté, kdy si mohou začít vyměňovat teplo, pak jsou vzájemně také v rovnovážném stavu. Pokud je těleso A v rovnovážném stavu s tělesem B a těleso B je v rovnovážném stavu s tělesem C, pak těleso A je v rovnovážném stavu s tělesem C.

⇒ tranzitivnost teploty

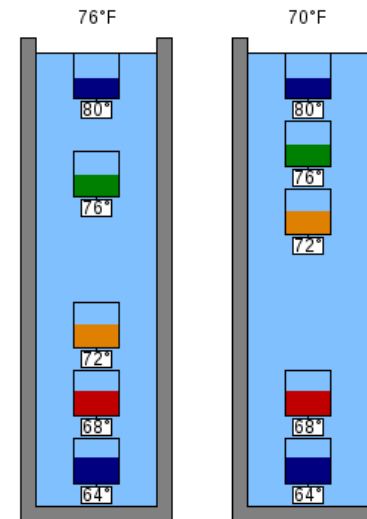
- každé skupině objektů, které jsou navzájem v rovnováze, můžeme přiřadit určitou hodnotu nové veličiny nazvané teplota
- zbývá jednotlivé teploty uspořádat a (libovolně) spojitě očíslovat
- uspořádání vychází ze zkušenosti – pokud se do tepelného kontaktu dostanou objekty s různou teplotou, výsledná teplota leží někde mezi nimi
- výsledkem je empirická teplotní stupnice
- libovolná spojitá rostoucí funkce empirické teploty má opět vlastnosti empirické teploty

# Měření teploty

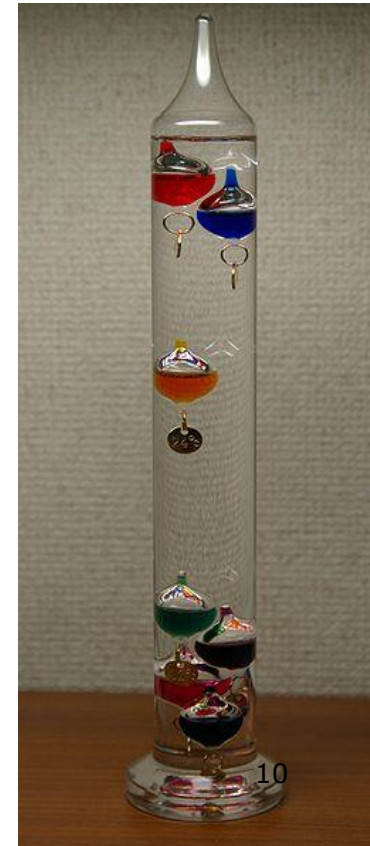
- empirická teplotní stupnice – příliš mnoho volnosti
- pro praktickou realizaci možno užít teplotní závislost nejrůznějších veličin
- pro praxi výhodné zavést jednotný způsob měření teploty

různé typy teploměrů:

- teplotní roztažnost
  - kapalin
  - plynů
  - pevných látek (bimetal)
- teplotní závislost
  - elektrického odporu
  - termoelektrického napětí
- pyrometry (vyzařování černého tělesa)



By Bub's (Own work) [CC-BY-SA-3.0  
(<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons



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

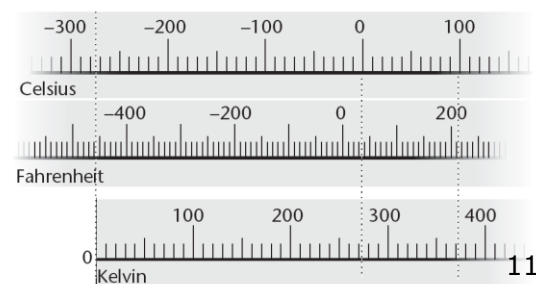
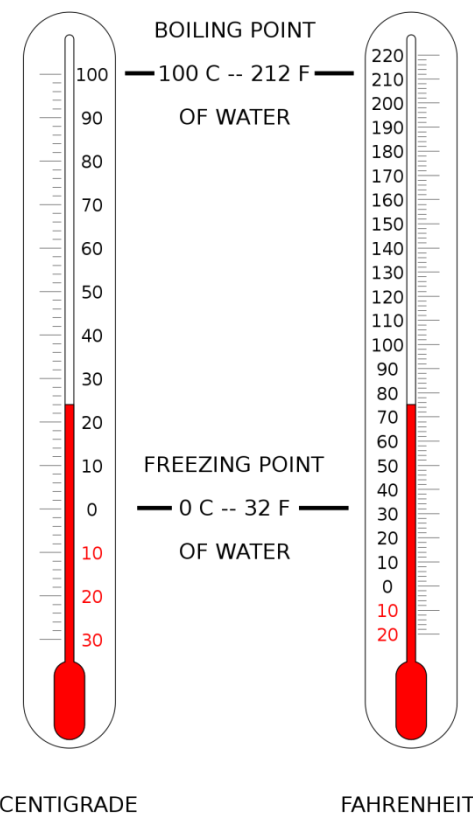
# Teplotní stupnice

## zvykové stupnice

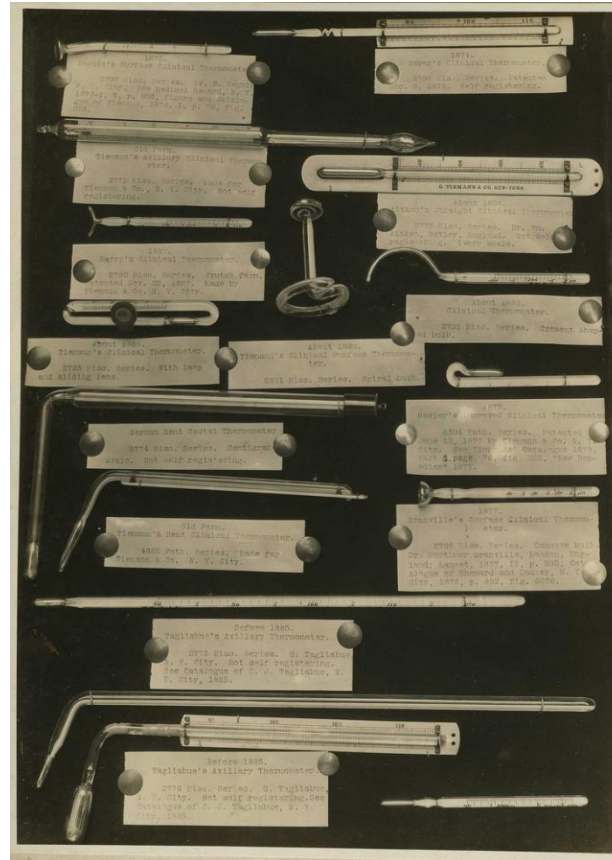
- Celsiova stupnice
  - Anders Celsius 1742
  - bod tání ledu ( $0^{\circ}\text{C}$ )
  - bod varu vody při normálním tlaku ( $100^{\circ}\text{C}$ )
  - původně stupnice klesající (otočil ji Carl Linné 1744)
- Fahrenheitova stupnice
  - Gabriel Fahrenheit 1714
  - rovnovážná teplota chladící směsi ledu, salmiaku ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a vody v poměru 1:1:1 ( $0^{\circ}\text{F}$ )
  - tělesná teplota zdravého člověka, resp. zvířete ( $96^{\circ}\text{F}$ )
  - teplota tání ledu ( $32^{\circ}\text{F}$ )
  - snadné dělení stupnice:  $32+64=2^5+2^6$
  - později redefinováno – teplota varu přesně  $180^{\circ}\text{F}$  nad teplotou tání ledu

## termodynamické teplotní stupnice, absolutní teplota

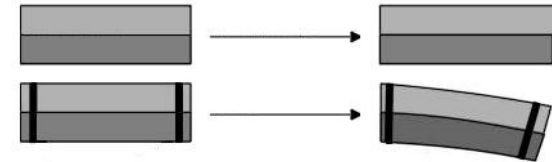
- Kelvinova stupnice
  - velikost stupně převzata ze stupně Celsia
- Rankinova stupnice
  - velikost stupně převzata ze stupně Fahrenheita



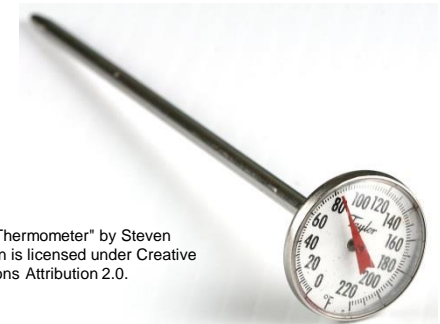
# Kapalinové a bimetalové teploměry



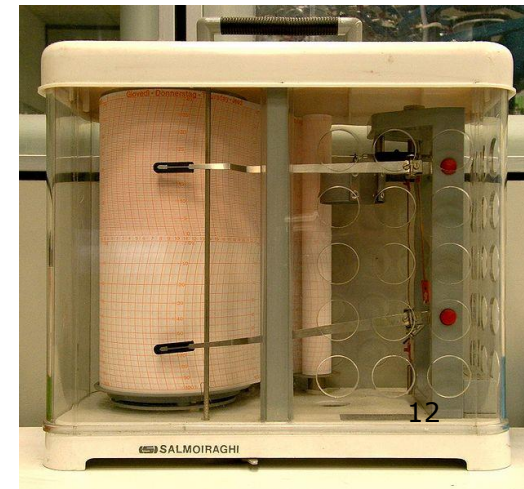
By Otis Historical Archives Nat'l Museum of Health & Medicine (Reeve45162 Uploaded by zafiroblue05) [CC-BY-2.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/>)], via Wikimedia Commons



By Bemoeial at nl.wikipedia (Original text : Joh3.16, Bemoeial) [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) or CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], from Wikimedia Commons



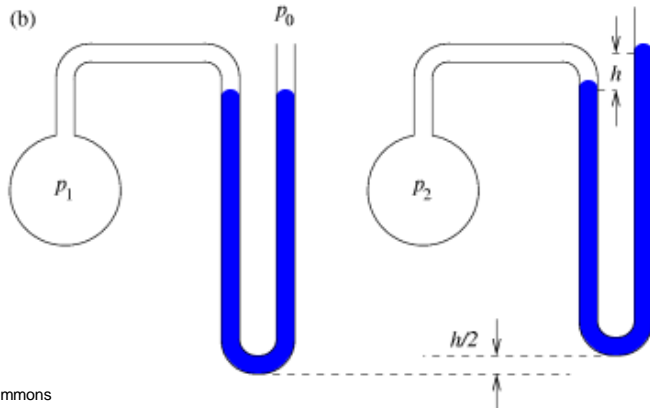
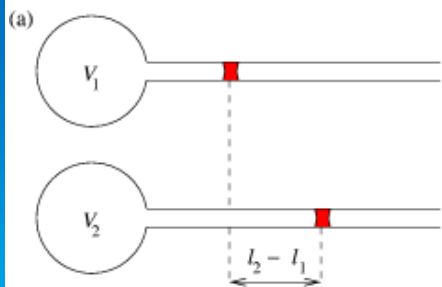
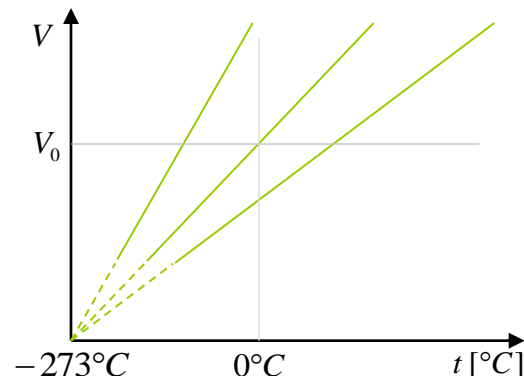
"Meat Thermometer" by Steven Jackson is licensed under Creative Commons Attribution 2.0.



By Luigi Chiesa (Own work) [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

# Plynový teploměr

- změna objemu při konstantním tlaku (a)
- změna tlaku při konstantním objemu (b)
- Gay-Lussac (1808):
- teplotní závislost objemu  $V = V_0 (1 + \gamma t)$ ; lineární v širokém rozsahu teplot
- hodnota  $\gamma$  závisí na umístění počátku teplotní stupnice
- pro počátek stupnice v  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bylo experimentálně zjištěno  $\gamma = 1/273\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
- nabízí se možnost definovat „plynovou“ teplotní stupnici  $T$ , která má počátek v  $t = -273\text{ }^\circ\text{C}$
- nová teplotní závislost objemu jednoduchá  $V = V_0 T/T_0$
- možno použít i do nízkých teplot, kde se ale začínají projevovat rozdíly v chování různých plynů  $\Rightarrow$  nutno zvolit konkrétní měrnou látku; často se užívá „vodíková teplota“
- pro ideální „plynový“ teploměr by byla potřeba ideální plyn
- termodynamická absolutní teplota je jednoznačně definována až na základě 2.ZTD



$$\left. \begin{aligned}
 V &= V_0(1 + \gamma t) \\
 T &= t + \frac{1}{\gamma} \rightarrow t = T - \frac{1}{\gamma} \\
 T_0 &= 0 + \frac{1}{\gamma} \rightarrow \gamma = \frac{1}{T_0}
 \end{aligned} \right\} V = V_0 \left[ 1 + \gamma \left( T - \frac{1}{\gamma} \right) \right] = V_0 \gamma T$$

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

# „Elektrické“ teploměry

## odporové teploměry

### **kovové**

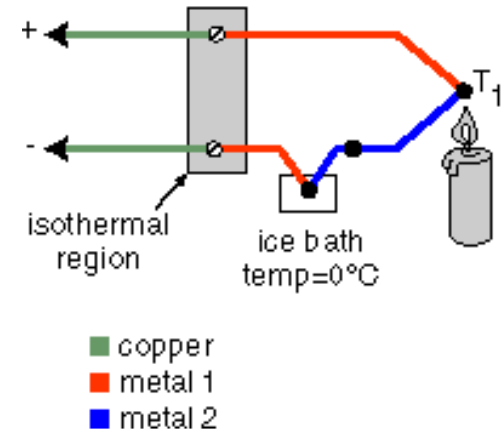
- stabilní, dobře lineární vůči plynovým teplotám
- užívají se i pro nejpřesnější metrologická měření
- relativní změny odporů jsou malé, je nutno užít citlivé můstkové metody

### **polovodičové – termistory**

- velká citlivost, malé rozměry, dlouhé přívody
- nutná kalibrace, nejsou časově stálé

## termoelektrické články (termočlánky)

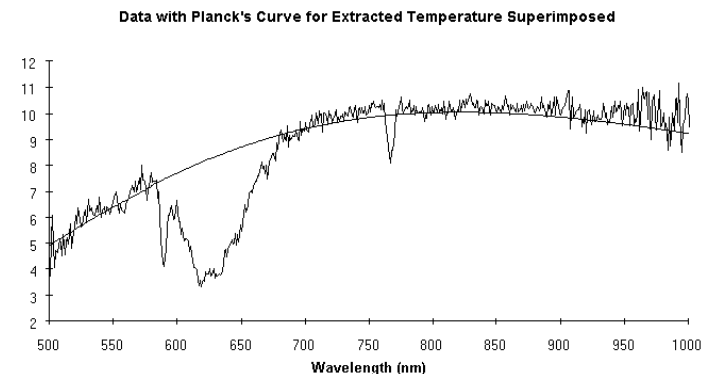
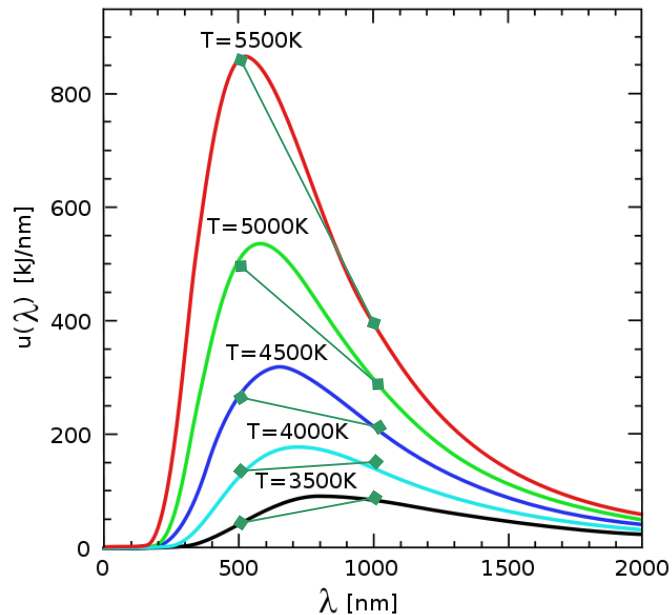
- kvůli rozdílné elektronové struktuře se na kontaktu dvou různých kovů vytvoří potenciálový rozdíl (tzv. *termoelektrické napětí*)
- *termoelektrická řada kovů* – tabulka kovů uspořádaná (experimentálně) podle rostoucího termoelektrického napětí vzhledem k čisté platině
- pokud jsou spoje různých kovů v obvodu na stejné teplotě, pak se příslušná termoelektrická napětí kompenzují
- *termočlánek využívá závislosti termoelektrického napětí na teplotě*
- termočlánek má dva „konce“, jeden na měřené teplotě, druhý na referenční teplotě
- při bezproudovém měření napětí stačí tenké dráty (malá tepelná kapacita)
- silné vodiče umožňují přímo napájet stykače nebo elmg. ventily
- linearita pouze přibližná (vliv čistoty materiálu), nutná kalibrace





# Pyrometrie

- stanovení teploty na základě tvaru vyzařovaného optického spektra
- nejjednodušší užívá dvě vlnové délky a teplotu určuje z poměru signálů
  - předpokládá spektrálně nezávislou emisivitu povrchu (např. barva nátěru)
  - měření může ovlivnit i optický charakter prostředí mezi detektorem a měřeným objektem
- pro přesnější měření se používá širší spektrum

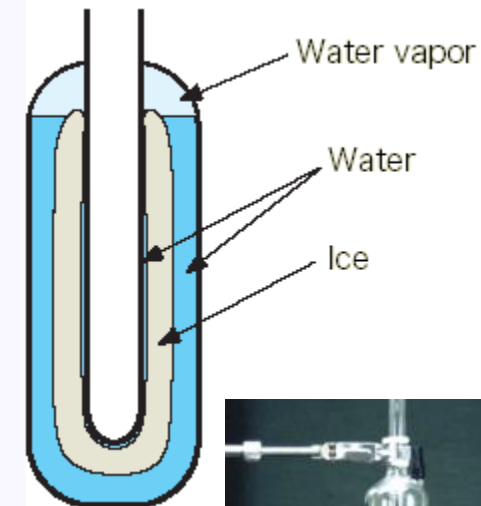
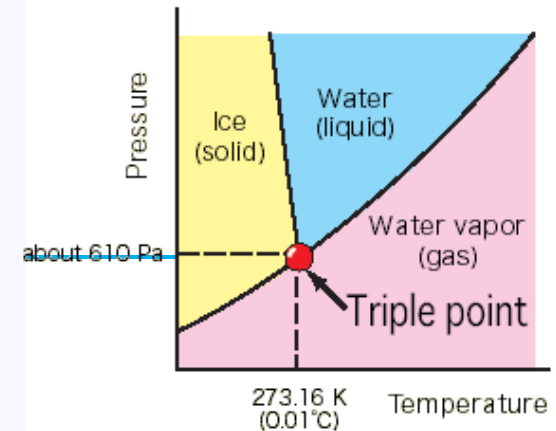
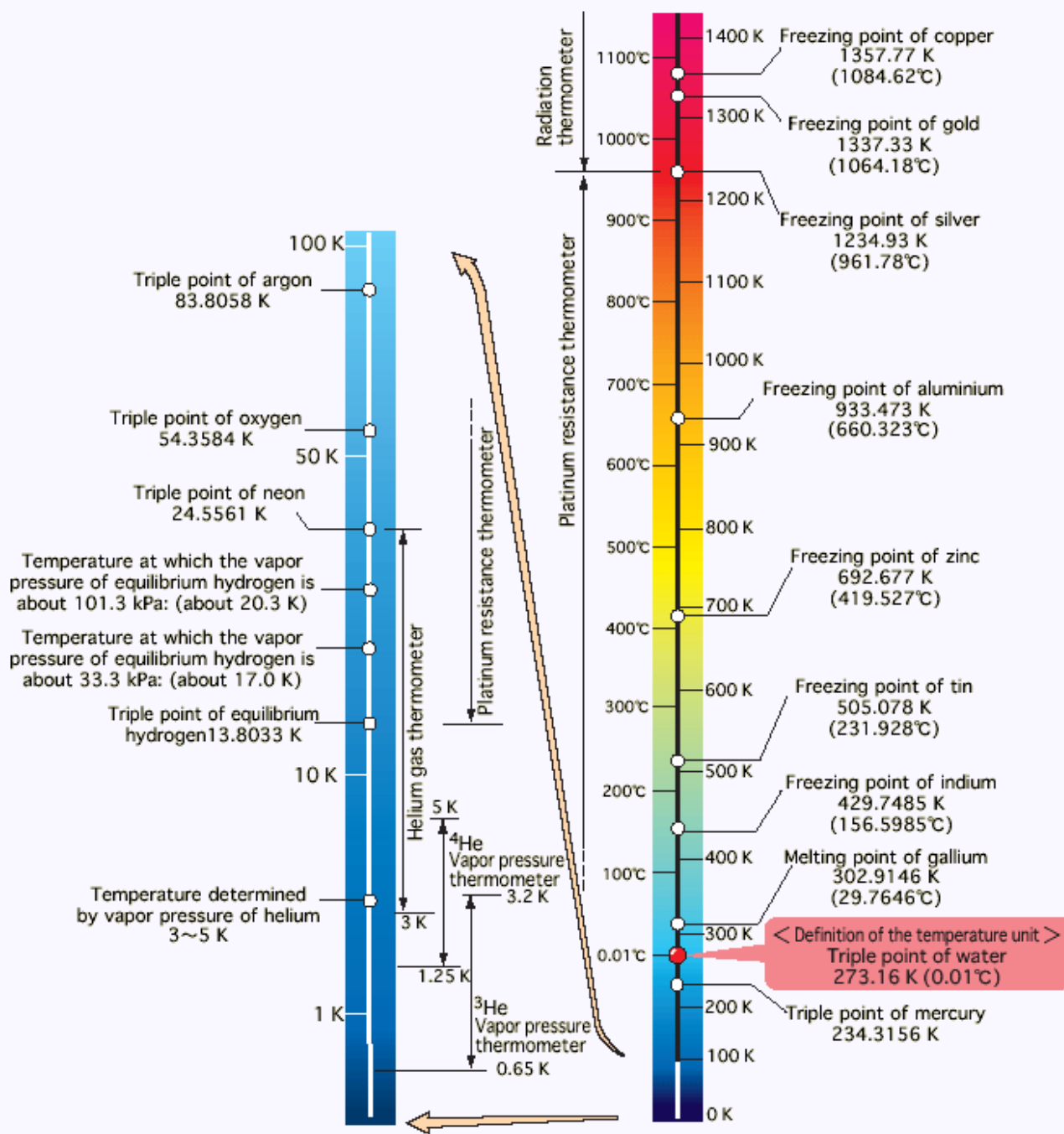


# Mezinárodní teplotní stupnice z roku 1990

Pro přesné cejchování teploměrů se používá 17 význačných teplot: trojné body určitých látek, teploty tuhnutí vybraných kovů a význačné body helia

Substance a její stav	v Kelvinech	ve stupních Celsia
trojný bod vodíku	13.8033	-259.3467
trojný bod neonu	24.5561	-248.5939
trojný bod kyslíku	54.3584	-218.7916
trojný bod argonu	83.8058	-189.3442
trojný bod rtuti	234.3156	-38.8344
trojný bod vody	273.16	0.01
bod tání gallia	302.9146	29.7646
bod tuhnutí india	429.7485	156.5985
bod tuhnutí cínu	505.078	231.928
bod tuhnutí zinku	692.677	419.527
bod tuhnutí hliníku	933.473	660.323
bod tuhnutí stříbra	1234.93	961.78
bod tuhnutí zlata	1337.33	1064.18
bod tuhnutí mědi	1357.77	1084.62

(interpolace platinovým teploměrem – polynom 9. případně 15. řádu pyrometricky)



# Termodynamický děj

---

- TD děj je posloupnost stavů (nezávisle na čase)
- **vratný/nevratný**
  - je možno posloupnost stavů obrátit?
  - vratný může projít posloupností dílčích stavů v opačném pořadí
  - nevratný probíhá jen jedním směrem
- **cyklický**
  - na konci děje je systém ve stejném stavu jako na počátku a může se opakovat
- **rovnovážný**
  - posloupnost rovnovážných stavů (kvazistatický děj)
  - není totožný s kvazistacionárním (posloupnost stacionárních stavů)
- **nerovnovážný**
  - posloupnost nerovnovážných stavů
  - vždy, pokud řízené změny nezávislých parametrů jsou příliš rychlé (měřítkem je relaxační doba)
  - parametry nemusí mít definovanou hodnotu

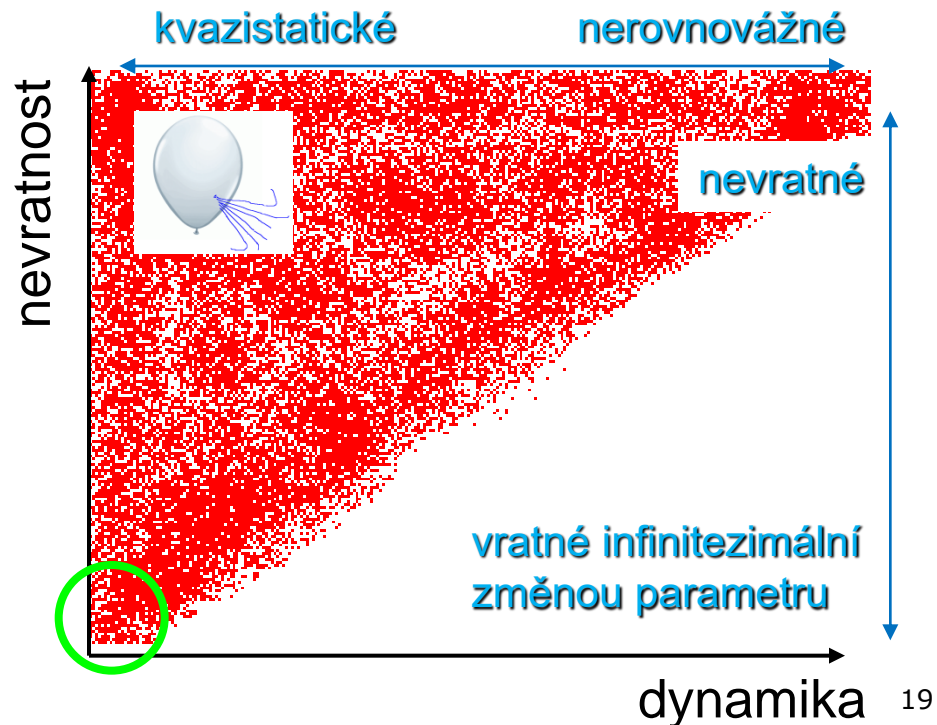
# Je vratný děj vždy kvazistatický?

- zabývejme se souvislostí mezi mírou vratnosti a mírou dynamiky systému
- často se předpokládá, že „vratný“ a „kvazistatický“ jsou prakticky synonyma
- především nezbytné zpřesnění pojmu vratnosti
  - reverzace musí být možno dosáhnout infinitezimální změnou parametru
- mírou vratnosti budiž změna nezávislého parametru potřebná k obrácení procesu
  
- příklad kvazistatického nevratného děje – balónek s maličkou dírkou

Odpověď na otázku z nadpisu:

**vratný děj** (umožní reverzaci infinitezimální změnou parametru) **je kvazistatický**

opačné tvrzení neplatí!



# Stavové rovnice a materiálové vztahy

---

- parametry pro popis rovnovážného stavu libovolného materiálu jsou navzájem svázány stavovými rovnicemi (materiálovými vztahy – často v nich vystupují konstanty pro určitý materiál)
  - **termická stavová rovnice** – svazuje vnější parametry a teplotu
  - **kalorická stavová rovnice** – vnitřní energie vyjádřena pomocí vnějších parametrů a teploty
- stavové rovnice nelze odvodit v rámci TD
  - lze je odvodit z pokusu
  - lze je odvodit z modelu (modifikace jiných rovnic)
  - lze převzít z jiné fyzikální disciplíny



# Stavová rovnice ideálního plynu

- Boyle (1662) – Mariotte (1677):

$$pV = \text{konst}$$

- Charles (1780), Gay-Lussac (1802):

$$V/T = \text{konst}$$

- tato formulace zákona vyžaduje definici absolutní teploty, původní byla ve tvaru objemové roztažnosti  $V = V_0 (1 + \gamma t)$

- Amontons (1702), Gay-Lussac (1802):

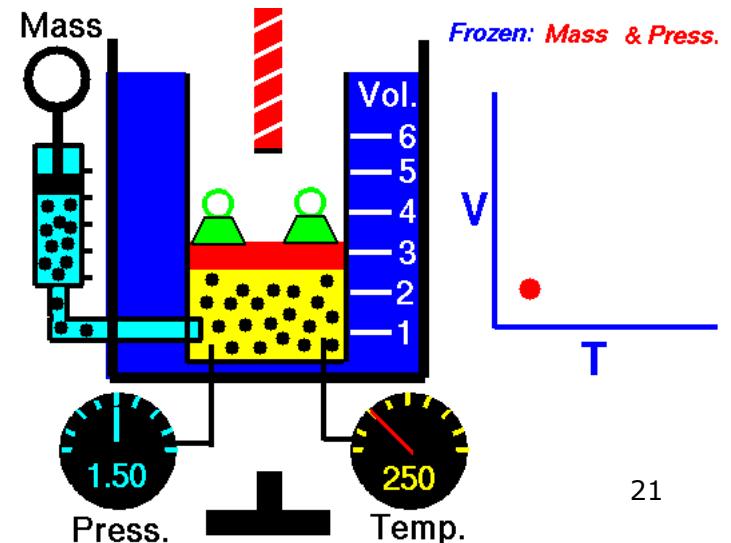
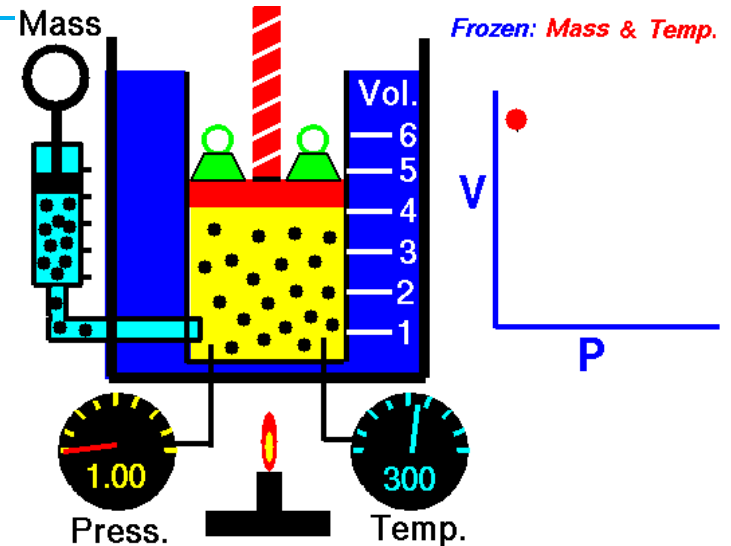
$$p/T = \text{konst} \quad \text{původně } p = p_0 (1 + \gamma t)$$

- stavová rovnice ideálního plynu,

Clapeyron (1834):

$$pV/T = nR$$

- plynová konstanta  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- dobře popisuje chování plynů při vyšších teplotách a nižších tlacích (nízké hustoty)



# Stavová rovnice van der Waalsova plynu

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$nb$  – vlastní objem molekul plynu  
 $n^2 a/V^2$  – kohezní tlak

## Příklady materiálových vztahů a konstant

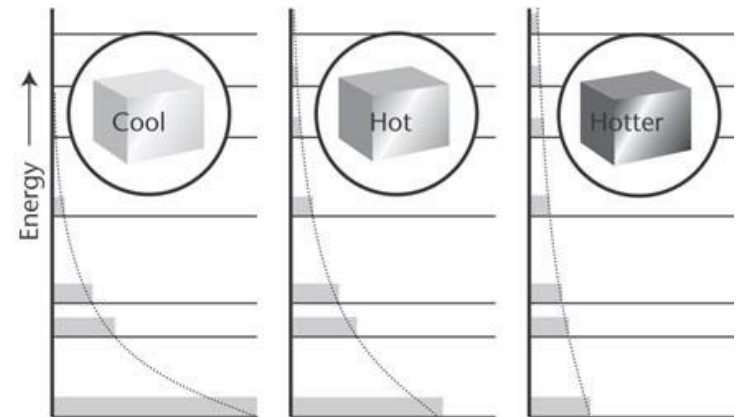
- délková teplotní roztažnost  $L = L_0 (1 + \alpha \Delta t)$
- objemová teplotní roztažnost  $V = V_0 (1 + \gamma \Delta t)$
- teplotní součinitel objemové roztažnosti
- teplotní součinitel rozpínavosti
- součinitel izotermické/izentropické stlačitelnosti
- vzájemné vazby experimentů (experiment nemusí nutně přinést novou informaci o materiálu/systému)
- měrná tepla, latentní (skupenská) tepla

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_S$$
$$p\beta\kappa_T = \gamma$$

# Úloha teploty z hlediska statistické fyziky

- SF předpokládá, částice systému mohou existovat jen na určitých energetických úrovních
- rozložení energetických hladin je určeno kvantově mechanickými zákonitostmi
- obsazení hladin se řídí Boltzmannovým rozdělením
- čím vyšší teplota, tím rovnoměrněji jsou hladiny zaplněny
- protože se zároveň počet částic (obsazených stavů) zachovává, obsazení nízkých hladin se s teplotou snižuje a střední hodnota energie roste
- mikroskopický význam teploty: určuje nejpravděpodobnější rozdělení obsazenosti dostupných stavů v rovnováze
- hodnota Boltzmannovy konstanty vyplývá z předchozí definice velikosti stupně Celsia
- praktičtější by bylo měřit teplotu veličinou  $1/kT$

$$\frac{\text{obsazení hladiny s energií } E}{\text{obsazení hladiny s energií } 0} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$



# Úplný diferenciál

- máme funkci více proměnných
- derivováním získáme totální (úplný) diferenciál
- integrál  $\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} df$  nezávisí na integrační cestě
- jako částečné diferenciály označujeme

$$f(x, y)$$

$$df = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx, \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

opačná úloha:

- máme výraz (tzv. diferenciální formu)
- zajímá nás, zda existuje funkce, jejímž je  $\delta A$  totálním diferenciálem
- taková funkce existuje, právě když platí
- takovou funkci  $A(x, y)$  pak nazýváme potenciálem
- v opačném případě
  - $\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} \delta A$  závisí na integrační cestě
  - budeme v TD nazývat  $\delta A$  „neúplným“ diferenciálem

$$\delta A = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$$

$$\frac{\partial P(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x}$$

# (Expanzní) práce plynu

- v mechanice kontinua i v termodynamice tekutin se užívají tlak  $p$  a objem  $V$
- *element tlakové síly* - v tekutině je v rovnováze smykové napětí nulové, proto je na plochu  $d\mathbf{S}$  působící síla  $d\mathbf{F}$  vždy kolmá (orientace určena normálovým vektorem)
 
$$\begin{aligned} d\vec{S} &= \vec{v} dS \\ d\vec{F} &= p d\vec{S} \end{aligned}$$
- celková síla na píst (s obecným povrchem)
 
$$\vec{F} = \int d\vec{F} = \int p d\vec{S} = p \int d\vec{S}$$
- *element práce* vykonané silou ve směru posunutí  $dr$ 

$$\delta W = F dr$$
- uvažujeme rovinný píst mající plochu  $S$ ; posunutí pístu  $dr$  zároveň určuje změnu objemu plynu  $dV$ 

$$dV = S dr$$
- **znaménková konvence – klasická, historická:**
  - dodané teplo a práce vykonaná systémem jsou kladné
- $\Rightarrow$  element práce při zvětšování objemu plynu je kladný (plyn koná práci)
 
$$\delta W = F dr = F \frac{dV}{S} = p dV$$

odvození pro šikmý píst:

- ve válci průřezu  $S$  se pohybuje šikmý píst s odchylkou  $\alpha$ 

$$\frac{S}{S'} = \cos \alpha$$
- plocha pístu  $S'$  je větší než  $S$ 

$$F' = p S'$$
- práci koná jen průmět síly  $F'$  do směru posunu pístu
 
$$\delta W = \vec{F}' \cdot d\vec{r} = \frac{p S}{\cos \alpha} dx \cos \alpha = p dV$$

# Práce zobecněných sil

- výrazy pro práci mohou obsahovat různé dvojice sdružených veličin:
  - síla  $F$  a element posunutí  $dr$
  - tlak  $p$  a element změny objemu  $dV$
  - povrchové napětí  $\sigma$  a element zvětšení plochy blány  $dS$
  - elektrický potenciál  $\phi$  a změnu náboje  $dq$
- zobecněné souřadnice  $a_i$  a k nim příslušné zobecněné síly  $A_i$
- zobecněné síly obecně závisí na všech zobecněných souřadnicích
- zobecněnou silou k objemu  $V$  je tlak  $p$

$$\delta W = F dx$$

$$\delta W = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

$$\delta W = F_1 dx_1 + F_2 dx_2 + F_3 dx_3$$

$$\delta W = p dV$$

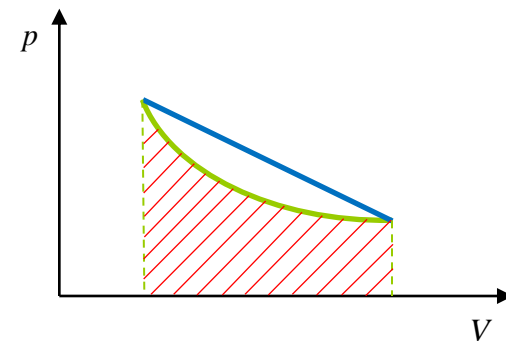
$$\delta W = A da$$

$$\delta W = \sum_i A_i da_i$$

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_i, \dots, a_n)$$



# Práce – dějová veličina



- výpočet konečné práce se provádí integrací (sečtení všech elementů práce) po celé dráze působení tlakové síly

$$W = \int \delta W$$

- tlak  $p$  je obecně funkcí aktuálního objemu  $V$

$$W = \int \delta W = \int p dV = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

- funkci je nutno pro výpočet integrálu znát pro celý průběh děje

- výsledek integrace se liší pro různá provedení pokusu – různé integrační cesty

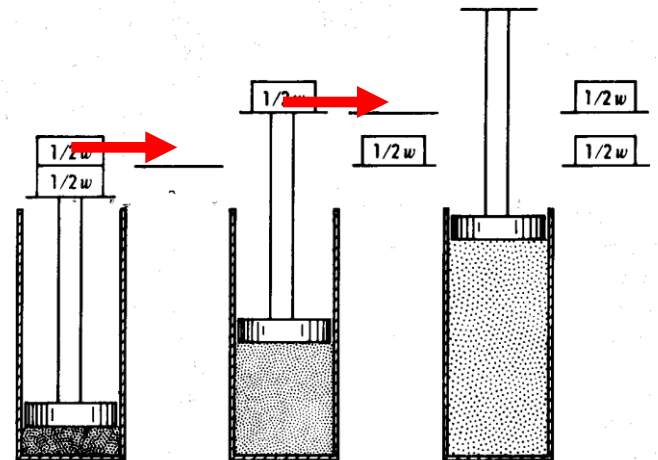
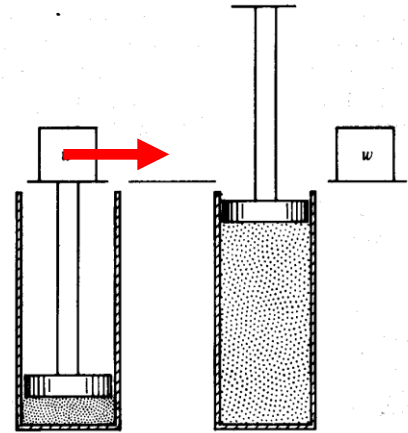
- $\Rightarrow$  element práce  $\delta W$  není úplný diferenciál

- $\Rightarrow$  práce není stavovou, nýbrž dějovou veličinou

- budeme hledat horní či dolní mez množství vykonané práce

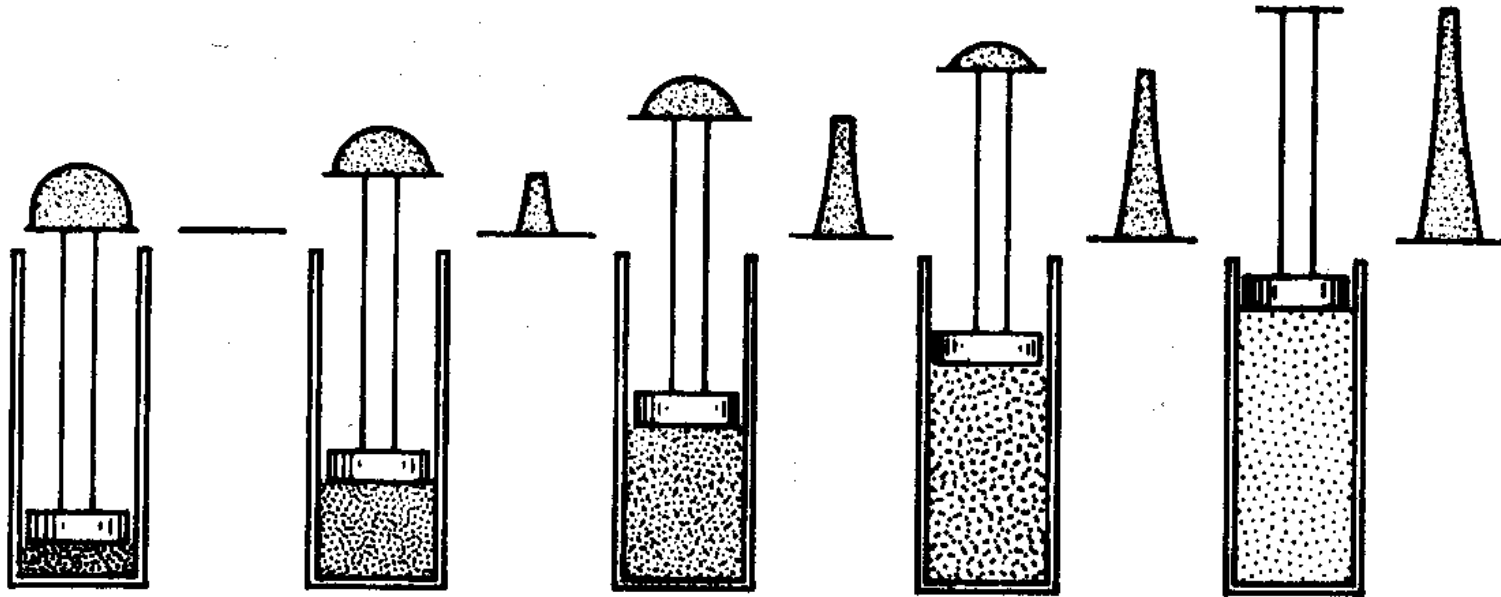
# Maximální práce. Reverzibilita.

- předpokládáme píst bez tření – nezbytná idealizace!
- adiabatická izolace – pro zjednodušení
- sledujeme užitečnou práci – zvedání závaží
- hledáme proces poskytující maximální práci vykonanou systémem
- výchozí stav – rovnováha
- po odsunutí závaží se píst zvedne a po tlumených oscilacích se zastaví na rovnovážné úrovni
- ačkoliv plyn expandoval, nevykonal žádnou užitečnou práci!
- rozdělme závaží na části
- tentokrát odsuneme druhou část na vedlejší poličku až po zvednutí do jisté výše
- system vykonal práci!



# Maximální práce. Reverzibilita.

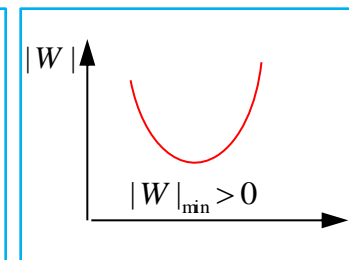
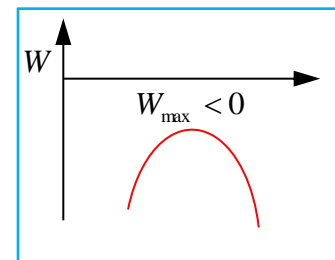
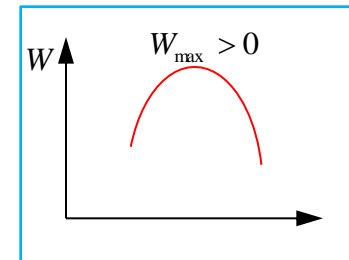
- rozdělme závaží na infinitezimální zrníčka
- odsunujeme jednotlivá zrnka na infinitezimálně odstupňované poličky
- takto se získá maximální práce
- navíc:
  - systém zůstává v rovnováze (infinitezimální odchylka od rovnováhy – kvazistatický děj)
  - proces lze obrátit přidáním jediného zrna (reverzace infinitezimální změnou parametru – vratný)



# Maximální práce. Reverzibilita.

- nahradiť působení vnější síly vnitřním tlakem je možno jen v případě kvazistatického děje, kdy systém je pouze infinitezimálně vychýlen z rovnováhy
- vysvětlení, proč to v jiných případech nejde:
  - jestliže z pístu v rovnováze odebereme naráz konečné závaží, gravitační síla pístu a zbytku závaží je převážena tlakem plynu a obě síly se liší, dokud se zase neustaví rovnováha
  - expanzní práce plynu (počítaná pouze ze znalosti vnitřních vlastností systému) pak nemůže být použita jako náhrada pro výpočet práce konané proti vnější síle!

- v rovnováze (kvazistatický-vratný děj):
  - je možno práci proti vnější síle nahradit expanzní prací plynu
  - tato práce je zároveň maximální možná práce vykonaná systémem
  - práci vnější síly možno nahradit (zápornou) kompresní prací plynu
  - opět je to maximální práce (jen je záporná)
  - je to zároveň minimální možná práce (v absolutní hodnotě) vykonaná na systému

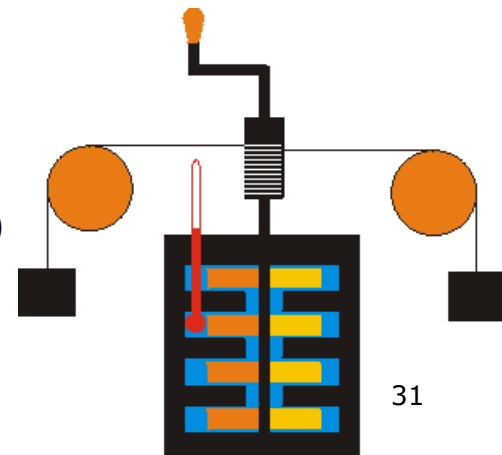


# Vnitřní energie a její změny

- poznatek z mechaniky: (mechanická) energie = kapacita systému konat práci
- Jouleův pokus (~1845): různé režimy přeměny mechanické energie na vnitřní energii

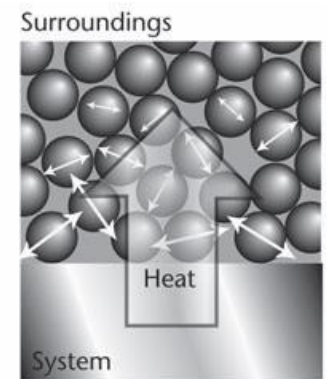
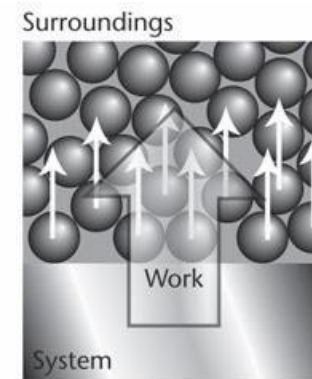
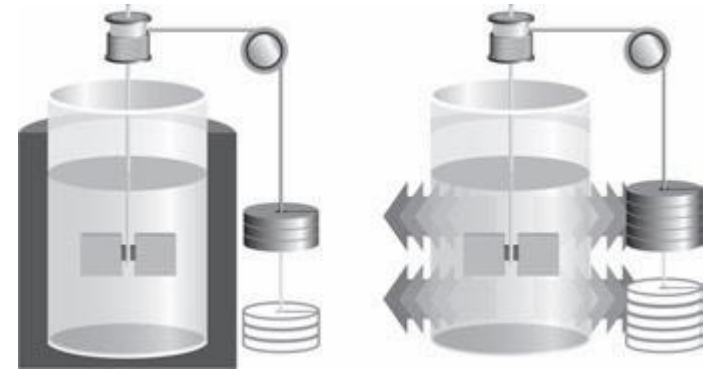
podrobné experimentování + každodenní zkušenost:

- každému systému můžeme přiřadit energii; nazýváme ji vnitřní energií, označujeme ji  $U$
- energie izolovaného systému se nemění:  $U = \text{konst.}$
- energie je aditivní: je-li izolovaný systém  $S_{12}$  s energií  $U_{12}$  tvořen dvěma izolovanými systémy  $S_1$  a  $S_2$  s energiemi  $U_1$  a  $U_2$ , pak  $U_{12} = U_1 + U_2$
- dovolíme-li interakci mezi  $S_1$  a  $S_2$ , obě energie se mohou změnit, ale  $U_{12}$  se zachovává (kalorimetr)
- adiabaticky izolovaný systém se vynaložením stejné práce dostane do stejného stavu nezávisle na způsobu (historii, cestě)
- $\Rightarrow$  vnitřní energie  $U$  je stavová veličina,  $dU$  je totální diferenciál



# Teplo

- systém může měnit energii nejen konáním práce (oběma směry)
- přenos energie, který se děje kontaktem (skrz diatermickou stěnu), nazýváme **přenosem tepla**
- energii přenesenou touto cestou nazýváme **teplo**
- Jouleův pokus: mechanickou energii lze měnit na vnitřní energii (adiabatická stěna) případně na vnitřní energii a předané teplo (diatermická stěna); porovnáním lze teplo přiřadit ekvivalent mechanické energie
- teplo je **dějová** veličina – pro určení velikosti předaného tepla nestačí sledovat počáteční a koncový stav
- element tepla  $\delta Q$  není úplný diferenciál
- s pojmem teplo je spojen **způsob přenosu energie**:
  - práce → jednotný pohyb atomů uvnitř okolí
  - teplo → neuspořádaný pohyb atomů v okolí



mechanismy šíření tepla:

- **vedení (kondukcce)** – bez pohybu prostředí, jen vzájemné srážky „ukotvených“ částic (pevná látka)
- **proudění (konvekce)** – spojeno s pohybem média (často v důsledku rozdílu teplot samovolným)
- **záření (sálání, radiace)** – přenos prostřednictvím elmg. záření i přes vakuum



# První zákon termodynamiky

- uvažujme ve stavu  $A$  libovolný systém  $S$  mající neproměnné množství částic
- vnitřní energie  $U$  je jeho stavovou funkcí  $U=U(A)$
- vnitřní energie je dokonce definována i v nestacionárním ději, kdy ostatní stavové proměnné jako teplota nebo tlak nemusí být vůbec definovány
- vnitřní energii  $U$  lze měnit jedině výměnou práce  $W$  nebo výměnou tepla  $Q$

Vnitřní energii  $U$  systému lze zvýšit dodáním tepla  $Q>0$   
nebo vykonáním záporné práce  $W<0$  (nebo obojím):

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = Q - W$$

$$\text{Diferenciální zápis: } dU = \delta Q - \delta W$$

- klasická konvence:
  - $W>0$  – systém koná práci v běžném smyslu (plyn expanduje)
  - $W<0$  – systém koná zápornou práci, resp. okolí koná práci na systému (plyn je vnější silou stlačován)
- $W$  a  $Q$  nejsou stavové veličiny (určené daným stavem); jsou to veličiny **dějové** (spojené s určitým konkrétním dějem)
- ačkoliv  $\delta Q$  a  $\delta W$  nejsou totální diferenciály, jejich rozdíl  **$dU$  je totálním diferenciálem**

# Platnost a důsledky 1. ZTD

---

Platnost 1. zákona TD:

- platí pro libovolné děje, včetně nevratných a nestacionárních

Důležité důsledky pro TD děje:

- při cyklickém ději (splývá počáteční a koncový stav, takže  $\Delta U = 0$ ) je dodané teplo rovno vykonané práci ( $\Delta Q = \Delta W$ )
- při adiabatickém ději ( $\Delta Q = 0$ ) se práce koná na účet vnitřní energie systému ( $\Delta W = \Delta U$ )

# Teplo jako změna stavové veličiny

---

- teplo není stavová veličina
- přesto lze pro některé děje nalézt stavovou veličinu takovou, že dodané teplo je rovno změně této veličiny:
  - při izochorickém ději je to právě vnitřní energie  $U$
  - při izobarickém ději je to **entalpie**  $H \equiv U + pV$
- pak není nutno starat se o průběh děje, stačí jen znát počáteční a konečnou hodnotu příslušné stavové veličiny
- $U$ ,  $p$  a  $V$  jsou stavové proměnné, jejich kombinace je také stavová proměnná  $\Rightarrow$  entalpie je další stavová proměnná

# Entalpie

Zavedení entalpie pomocí vnitřní energie  $H \equiv U + pV$ :

- pro 1 litr látky je při běžném tlaku entalpie jenom o cca 100 J vyšší než vnitřní energie (po praktické stránce většinou zanedbatelné; ohřeje litr vody o cca 1/40 stupně Celsia)

- uvažujme systém při konstantním tlaku  $p$ :

$$dp = 0:$$

$$\delta Q = dU + pdV = dU + pdV + \underbrace{Vdp}_0 = d(U + pV) \equiv dH$$

- pro  $dp=0$ : nárůst entalpie se rovná teple dodanému do systému
- v případě jednoduchého systému (výměna energie s okolím jen prostřednictvím tepla a expanzní práce) se entalpie skutečně jeví jako **tepelný obsah** (starší název)

- ve složitějších případech, kdy uvažujeme i jiné formy práce než spojené se změnou objemu, je třeba mít na paměti, že entalpie se může měnit působením vnějších polí nebo např. mícháním kapaliny, i když se nemění tlak (Jouleův pokus)

- uvažujeme-li změnu tlaku, dostaneme obecné vyjádření:

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV) - Vdp = dH - Vdp$$

- je vidět, že při změně tlaku se entalpie mění i bez tepelné výměny (název tepelný obsah ztrácí názorný smysl)

# Význam entalpie

---

Entalpie je množství energie, které systém může přeměnit v teplo.

- konverze zahrnuje přeměnu vnitřní energie systému na teplo
- dále se na teplo přemění práce  $\delta W$ , kterou okolí vykoná při vyplnění prázdného prostoru po odstraněném systému; při konstantním tlaku  $p$  platí  $\delta W = pV$
- pak celková energie přeměněná na teplo bude  $U + pV$ , což odpovídá definici entalpie

ilustrace skutečných poměrů:

- při spálení 1 litru benzínu v otevřené nádobě se entalpie sníží zhruba o 33 MJ (exotermní reakce), což na první pohled znamená uvolnění stejného tepla
- ovšem – přitom se musí vykonat 130 kJ práce na vytvoření místa pro plynné produkty spálení, což je energie, kterou nelze využít jako teplo (~0,4% uvolněného tepla)
- eventuální řešení: spalovat v uzavřeném prostoru, kde by nebyla expanze možná

# Změny entalpie

---

- absolutní hodnotu entalpie nelze měřit
- provádí se měření změny entalpie systému  
 $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}}$ , kde  
 $\Delta H$  je změna entalpie  
 $H_{\text{final}}$  konečná entalpie systému, v chemické reakci je to entalpie výsledných produktů  
 $H_{\text{initial}}$  je počáteční entalpie systému, v chemické reakci entalpie reaktantů
- exotermní reakce:  $\Delta H < 0$
- endotermní reakce:  $\Delta H > 0$

příklad entalpie různých procesů:

- reakční entalpie – změna entalpie spojená s úplnou reakcí 1 molu reaktantu
- entalpie spalování – změna entalpie spojená s úplným spálením 1 molu látky s kyslíkem
- entalpie tání – změna entalpie při přechodu 1 molu ze skupenství pevného do kapalného
- entalpie vypařování – změna při přechodu 1 molu ze skupenství kapalného do plynného
- entalpie sublimace – změna při přechodu 1 molu ze skupenství pevného do plynného

# Spalné teplo a výhřevnost

- **Spalné teplo** ( $\Delta H_c^0$ ; higher heating value) je takové množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením jednotkového množství paliva. Předpokládá se, že voda, uvolněná spalováním, zkondenzuje a energii chemické reakce není třeba redukovat o její skupenské teplo.
- **Výhřevnost** (lower heating value) je množství tepla, které se uvolní úplným spálením jednotkového množství paliva. Proti spalnému teplu není v hodnotě zahrnuta entalpie spojená s vytvořením páry obsažené ve spalinách. Předpokládá se, že její teplo je nevyužitelné a uniká v plynném stavu se spalinami.

	benzín	zemní plyn
spalné teplo	47.3 MJ/kg	37.82 MJ/m <sup>3</sup>
výhřevnost	44.4 MJ/kg	34.08 MJ/m <sup>3</sup>

- kondenzační kotel:
  - vodní pára ve spalinách se ochladí pod teplotu rosného bodu (cca 60°C)
  - pokud 100% účinnost vztažena k výhřevnosti (klasický kotel), kondenzační kotel pak může dosáhnout až 111%

# Tepelné kapacity

ve stavových rovnicích (materiálových vztazích) vystupují také tepelné konstanty:

- tepelná kapacita
- měrná tepelná kapacita (měrné teplo)
- latentní tepla

tepelná kapacita  $C$ :

- systém  $S$  v rovnováze, teplota  $T_1$ , hodnoty ostatních stavových proměnných  $q_i$
- dodáním tepla  $Q$  se změnila teplota na  $T_2$  i hodnoty  $q_i$  se obecně změnil

$$C = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

- Tepelná kapacita systému je množství tepla, které je třeba systému dodat, aby se zvýšila jeho teplota o jednotku. Jednotkou tepelné kapacity je  $J K^{-1}$ .

tepelná kapacita závisí na podmínkách – některé  $q_i$  se v průběhu dodání tepla zachovávají

- často se zachovává tlak nebo objem –  $C_p$ ,  $C_v$ 
  - měření  $C_p$  lze provést ve všech skupenstvích
  - měření  $C_v$  plynů se také provádí; problém činí tepelná kapacita tlakové nádoby zajišťující stálý objem – její tepelná kapacita zpravidla není zanedbatelná vůči tepelné kapacitě plynu

**měrná/molární tepelná kapacita** je tepelná kapacita vztažená na jednotku hmotnosti/na jeden mol, jednotkou měrné/molární tepelné kapacity je  $J kg^{-1} K^{-1}$ , resp.  $J mol^{-1} K^{-1}$ .



# Latentní tepla

---

- latentní tepla jsou spojena s fázovými přechody
  - běžná zkušenost: při varu se teplota systému obsahujícího vodu a páru nezvyšuje, pouze dochází k přeměně vody v páru (~tlakový hrnec); ke zvyšování teploty dojde až po přeměně veškeré vody v páru
- za teploty  $T$  a tlaku  $p$  není stav látky určen jednoznačně:  $U$  a  $V$  se mohou nacházet kdekoli mezi stavem  $U_l, V_l$  a stavem  $U_g, V_g$ ; mezi stavy  $l$  a  $g$  je tepelná kapacita nekonečná
- latentní teplo je množství tepla, které je třeba dodat, aby za dané teploty a tlaku úplně proběhl fázový přechod
- latentní teplo je rozdíl entalpií  $H_g$  a  $H_l$ 
  - podle množství látky
    - molární; jednotkou je  $\text{J mol}^{-1}$
    - měrné; jednotkou je  $\text{J kg}^{-1}$
  - podle fázového přechodu
    - skupenské – varu, tání, sublimace
    - spojené s fázovými přechody uvnitř jednoho skupenství

# Kalorimetrie – adiabatický kalorimetr

- izolovaná (Dewarova) nádoba
  - měření probíhá za atmosférického tlaku, nekoná se expanzní práce  $\Rightarrow$  veškeré výměny tepla je možno chápat jako změny entalpie (stavová veličina), proto není třeba sledovat detailní průběh výměny tepla; předpokládáme, že tepelné kapacity nezávisí na teplotě
  - kalorimetrická rovnice (těleso a vodní lázeň):
    - $m_a, m_b$  ... hmotnost vody a testovaného tělesa
    - $c_a, c_b$  ... měrná tepelná kapacita vody a testovaného tělesa
    - $T_a, T_b, T$ ... výchozí teplota vody a testovaného tělesa a konečná teplota soustavy
    - $C_k$  ... tepelná kapacita kalorimetru
- $$(C_k + m_a c_a)(T - T_a) = m_b c_b (T_b - T)$$
- složitější kalorimetrická rovnice (led ( $T_l < T_t$ ) do vodní lázně ( $T_b > T_t$ ), tam všechen roztaje):
    - $m_a, m_b$  ... hmotnost ledu a vody
    - $c_l, c_q$  ... měrná tepelná kapacita ledu a vody
    - $q$  ... latentní skupenské teplo tání ledu
    - $T_l, T_b$  ... výchozí teplota ledu ( $< T_t$ ) a vody
    - $T, T_t$  ... konečná teplota soustavy a teplota tání ledu
    - $C_k$  ... tepelná kapacita kalorimetru

$$m_a c_l (T_t - T_l) + C_k (T - T_l) + m_a q + m_a c_q (T - T_t) = m_b c_q (T_b - T)$$

# Termostat

---

- Termostat se používá pro stabilizaci teploty (teplotní rezervoár).
- Tepelná kapacita ideálního termostatu se jeví jako nekonečná.

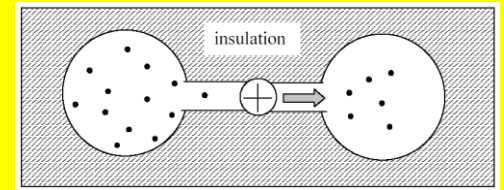
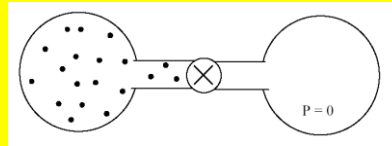
Realizace termostatu:

- jednodušší – dostatečně rozsáhlý systém, jehož tepelná kapacita je tak velká, že vyměňované teplo mezi termostatem a zkoumaným systémem je vůči ní zanedbatelné
- složitější – systém, který je chlazen nebo ohříván tak, aby se udržovala konstantní teplota (praktikum)
- využití latentního skupenského tepla ve stavu fázového přechodu prvního druhu
  - směs kapalná a pevná fáze těžé látky
  - směs kapalná a plynná fáze těžé látky

# Tepelná kapacita ideálního plynu

- **Jouleův pokus** – expanze plynu do vakua

- plyn na počátku v jedné nádobě
- na konci vyplňuje obě
- měří se změna teploty lázně obklopující obě nádoby



- typický příklad nerovnovážného děje – plyn sice změnil objem, ale bez vnějších důsledků  $\Rightarrow \Delta W = 0$
- nezměnila se teplota lázně  $\Rightarrow \Delta Q = 0$
- $\Delta U = 0 \Rightarrow$  vnitřní energie nezávisí na objemu V

$$U(V, T): \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow U(V, T) = U(T)$$

- vnitřní energie plynu roste lineárně s jeho množstvím  
(n je látkové množství plynu)

$$U(V, T, n) = U(n, T) = nU_m(T)$$

- přírůstek vnitřní energie bude úměrný přírůstku teploty  
( $C_V$  je tepelná kapacita při stálém objemu;  $C_{Vm}$  molární tepelná kapacita...)

$$dU = C_V dT = nC_{Vm} dT$$

- tepelná kapacita ideálního plynu může záviset na teplotě

$$C_V = C_V(T); \quad C_{Vm} = C_{Vm}(T)$$

- kalorická stavová rovnice ideálního plynu  
( $U_{0m}$  je molární vnitřní energie při teplotě  $T_0$ )

$$U(V, T, n) = n \left( U_{0m} + \int_{T_0}^T C_{Vm}(T') dT' \right)$$

- tepelná kapacita dokonalého plynu je konstantní

$$U(V, T, n) = n(U_{0m} + C_{Vm}(T - T_0))$$

# Adiabata ideálního plynu

- termická stavová rovnice

$$pV = RT$$

- kalorická stavová rovnice

$$U = C_V T + U_0$$

- adiabatická expanze/komprese

- řešení diferenciální rovnice metodou separace proměnných

- adiabata v proměnných  $(T, V)$

- využití Mayerova vztahu

- Poissonova konstanta

- adiabata v proměnných  $(p, V)$

$$\delta Q = dU + pdV \quad \delta Q = 0 \quad dU = C_V dT$$

$$p = \frac{RT}{V} \quad C_V dT + pdV = 0$$

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \rightarrow \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = 0 \quad \Bigg| \int$$

$$C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = \text{konst}$$

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{konst} \quad T = \frac{pV}{R}$$

$$pV^{\frac{R}{C_V} + 1} = \text{konst} \quad C_p - C_V = R$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \kappa > 1 \quad pV^{\frac{C_p}{C_V}} = \text{konst}$$

$$pV^\kappa = \text{konst}$$

# Práce ideálního plynu

---

- izochorický děj –  $p_1, V, T_1 \rightarrow p_2, V, T_2$

$$W = 0$$

- izobarický děj –  $p, V_1, T_1 \rightarrow p, V_2, T_2$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$

- izotermický děj –  $p, V_1, T \rightarrow p, V_2, T$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = [RT \ln V]_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- adiabatický děj –  $p_1, V_1, T_1 \rightarrow p_2, V_2, T_2$

$$W = -C_V(T_2 - T_1)$$