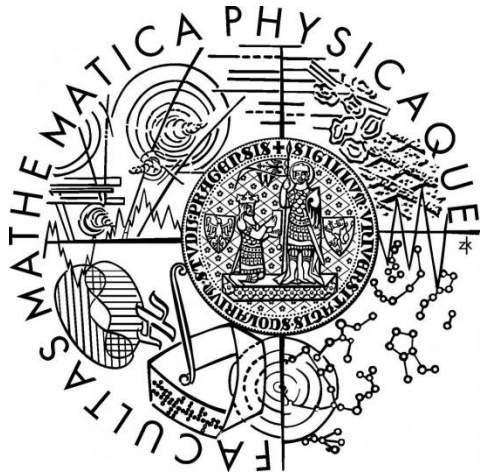


II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

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.

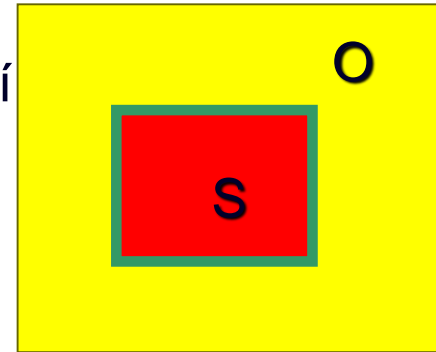
Termodynamický systém

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)

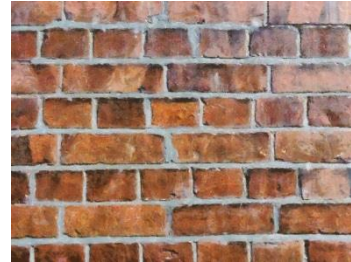
Vlastnosti systému:

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)



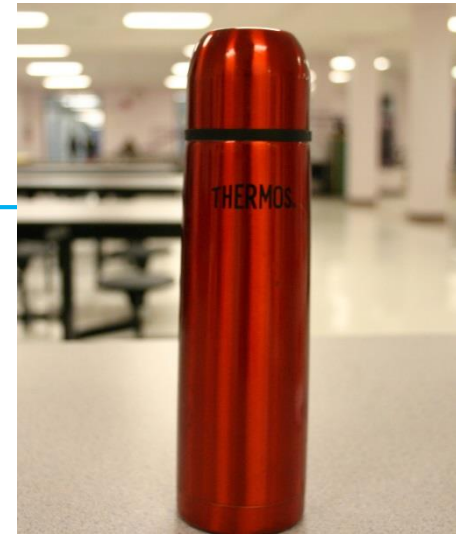
Vlastnosti stěn

- 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)



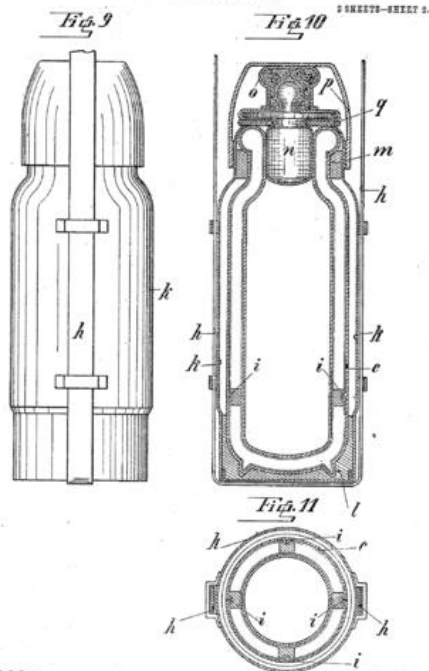
Adiabatická izolace

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



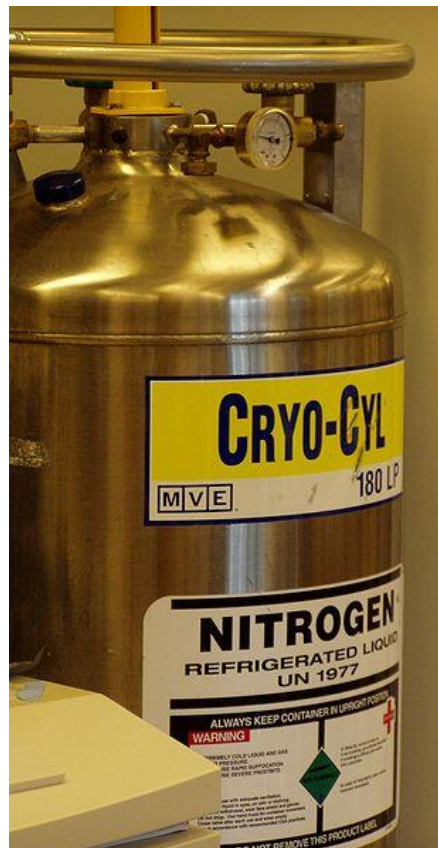
User:Dhscmmtech [CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>)], via Wikimedia Commons

No. 872,795. PATENTED DEC. 3, 1907.
R. BURGER.
DOUBLE WALLED VESSEL WITH A SPACE FOR A VACUUM
BETWEEN THE WALLS.
APPLICATION FILED OCT. 23, 1906.



WITNESSES:
Wm. H. Barrigan
Georg. Schenklandt

INVENTOR,
REINHOLD BURGER,
BY *J. Van Deemmel*
ATTORNEY



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

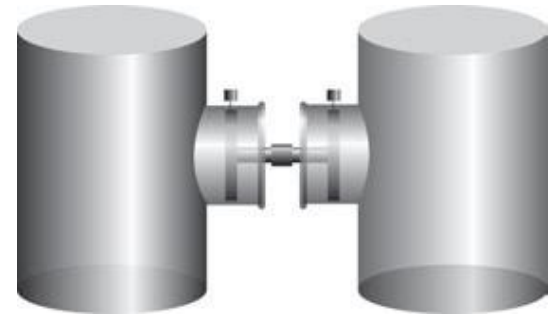
Libovolný izolovaný systém po uplynutí určité doby dospěje do rovnovážného stavu a samovolně z něj již nevyjde.

- 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

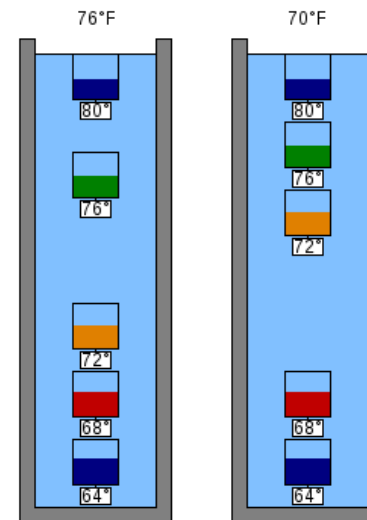
- každé skupině objektů, které jsou navzájem v rovnováze, můžeme přiřadit určitou hodnotu nové veličiny nazvané teplota
- zbývá jednotlivé teploty uspořádat a (libovolně) spojitě očíslovat
- uspořádání vychází ze zkušenosti – pokud se do tepelného kontaktu dostanou objekty s různou teplotou, výsledná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

Měření teploty

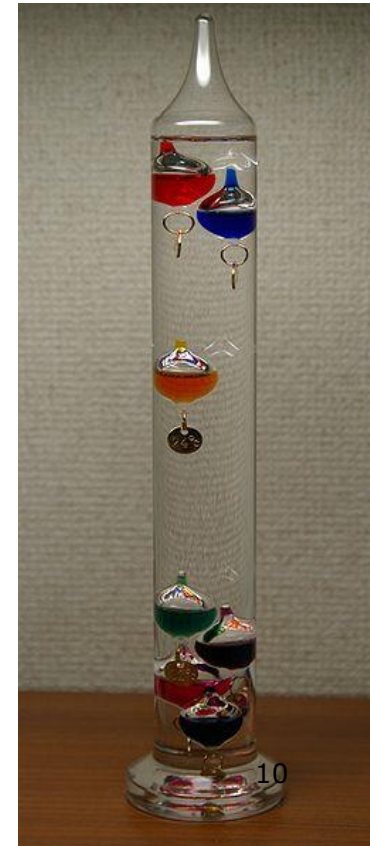
- empirická teplotní stupnice – příliš mnoho volnosti
- pro praktickou realizaci možno užít teplotní závislost nejrůznějších veličin
- pro praxi výhodné zavést jednotný způsob měření teploty

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

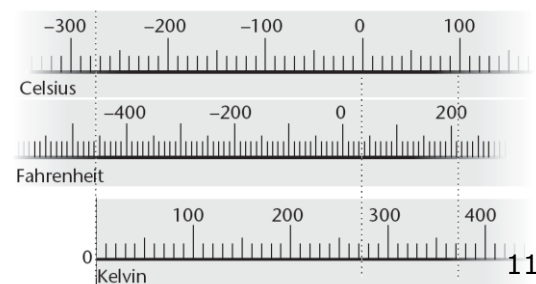
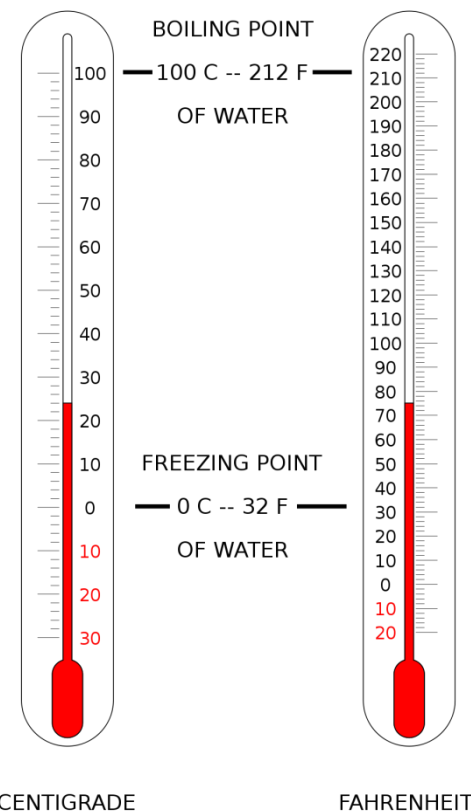
Teplotní stupnice

zvykové stupnice

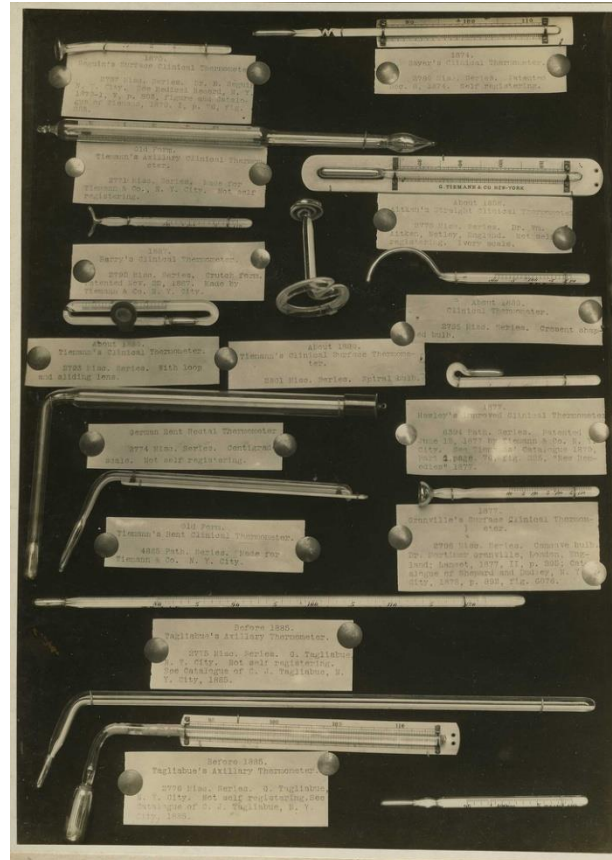
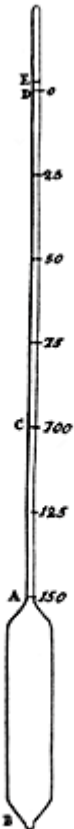
- Celsiova stupnice
 - Anders Celsius 1742
 - bod tání ledu (0°C)
 - bod varu vody při normálním tlaku (100°C)
 - původně stupnice klesající (otočil ji Carl Linné 1744)
- Fahrenheitova stupnice
 - Gabriel Fahrenheit 1714
 - rovnovážná teplota chladící směsi ledu, salmiaku (NH_4Cl) a vody v poměru 1:1:1 (0°F)
 - tělesná teplota zdravého člověka, resp. zvířete (96°F)
 - teplota tání ledu (32°F)
 - snadné dělení stupnice: $32+64=2^5+2^6$
 - později redefinováno – teplota varu přesně 180°F nad teplotou tání ledu

termodynamické teplotní stupnice, absolutní teplota

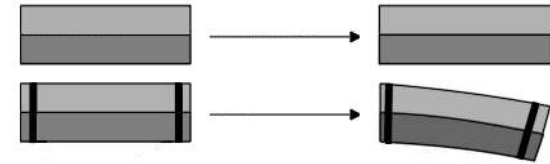
- Kelvinova stupnice
 - velikost stupně převzata ze stupně Celsia
- Rankinova stupnice
 - velikost stupně převzata ze stupně Fahrenheita



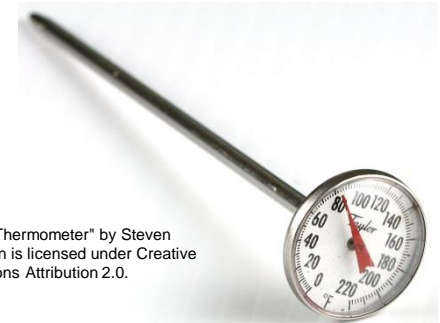
Kapalinové a bimetalové teploměry



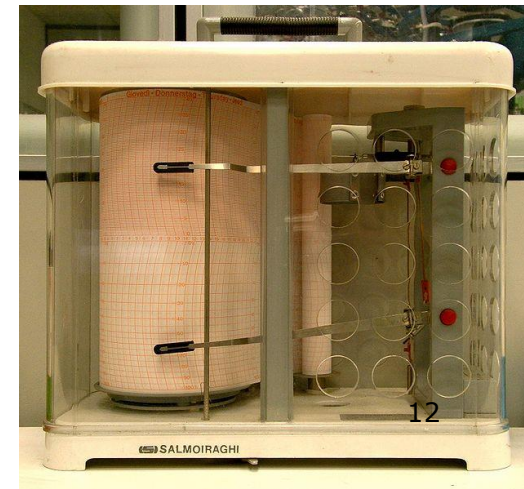
By Otis Historical Archives Nat'l Museum of Health & Medicine (Reeve45162 Uploaded by zafiroblue05) [CC-BY-2.0] (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/>), via Wikimedia Commons



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

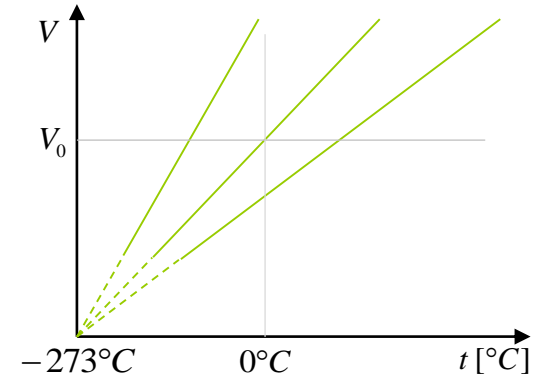


"Meat Thermometer" by Steven Jackson is licensed under Creative Commons Attribution 2.0.

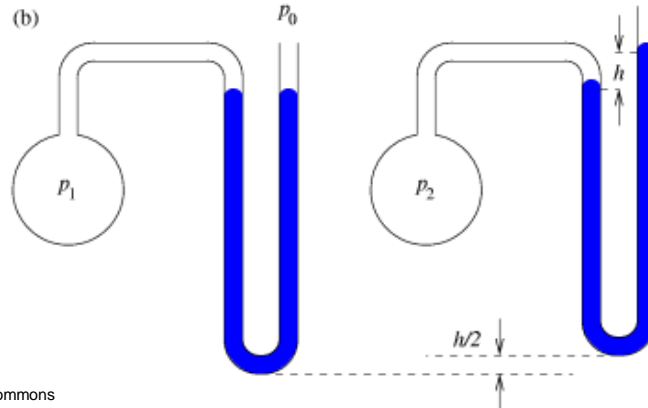
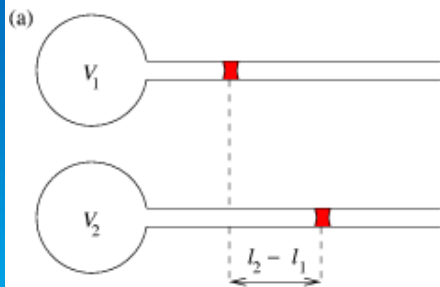


By Luigi Chiesa (Own work) [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) or CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

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 γ závisí na umístění počátku teplotní stupnice
- pro počátek stupnice v 0°C bylo experimentálně zjištěno $\gamma = 1/273^\circ\text{C}^{-1}$
- nabízí se možnost definovat „plynovou“ teplotní stupnici T , která má počátek v $t = -273^\circ\text{C}$
- 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

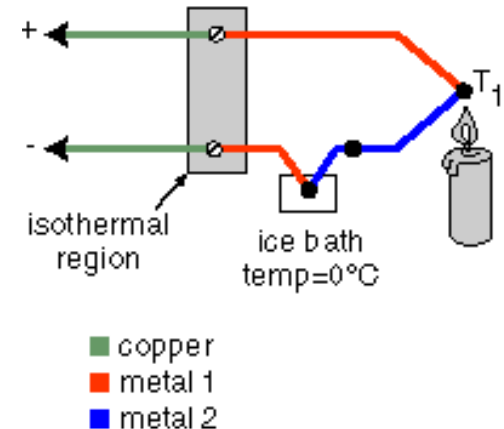
- stabilní, dobře lineární vůči plynovým teplotám
- užívají se i pro nejpřesnější metrologická měření
- relativní změny odporů jsou malé, je nutno užít citlivé můstkové metody

polovodičové – termistory

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

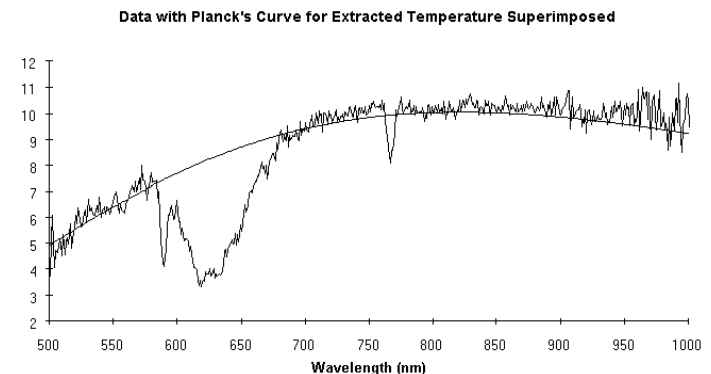
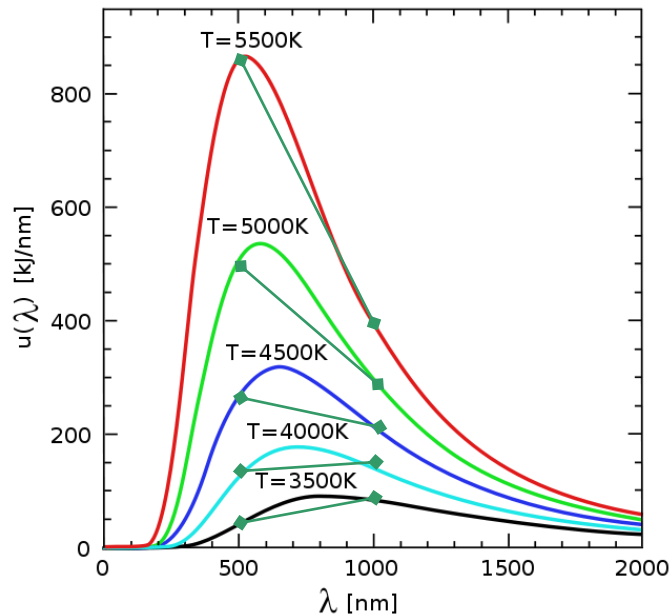
termoelektrické články (termočlánky)

- 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

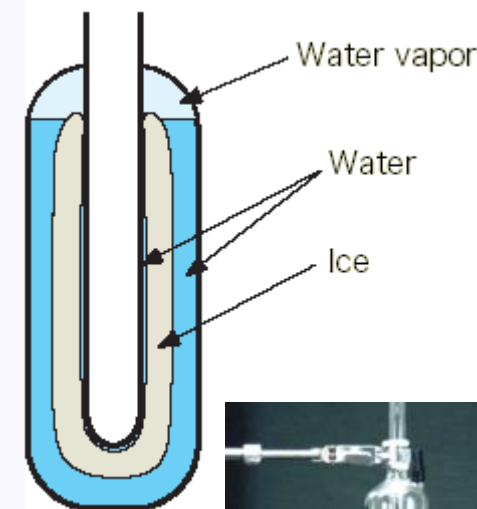
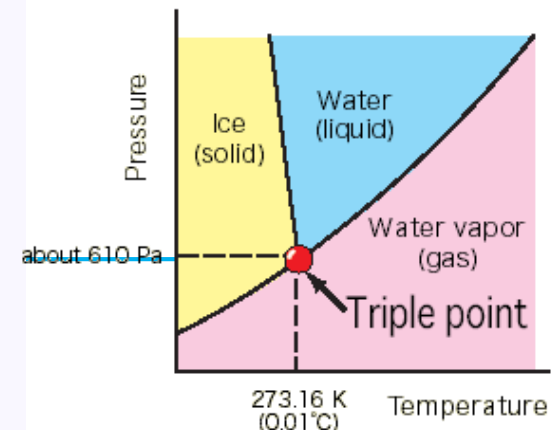
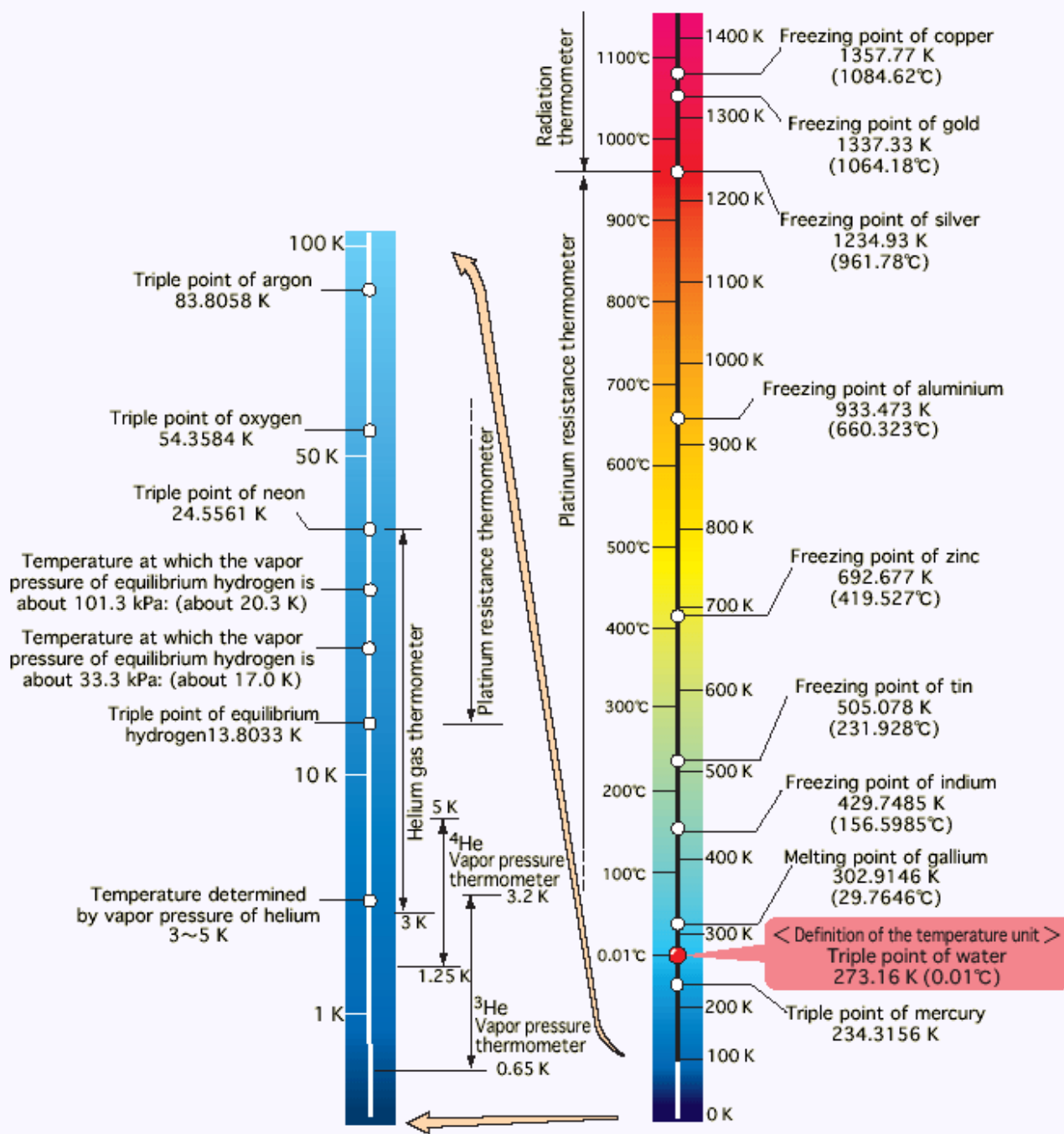


Mezinárodní teplotní stupnice z roku 1990

Pro přesné cejchování teploměrů se používá 17 význačných teplot: trojné body jistých látek, teploty tuhnutí vybraných kovů a význačné body H₂ a He

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

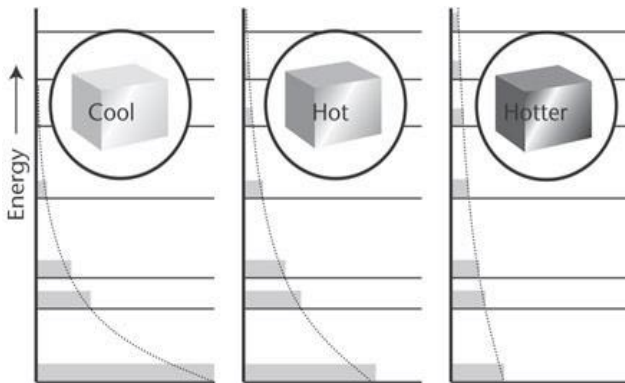
(interpolace platinovým teploměrem – polynom 9. případně 15. řádu pyrometricky)



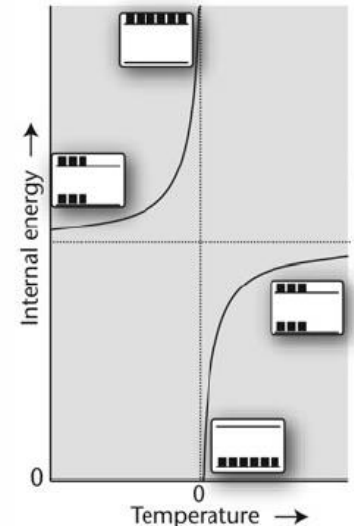
Záporné teploty

- SF předpokládá, že částice systému se mohou vyskytovat jen na určitých energetických úrovních (rozložení energetických hladin 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

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



- Boltzmannovo rozdělení v dvouhladinovém systému
- při libovolné kladné teplotě je hladina s vyšší energií obsazena menším počtem částic
- obě hladiny obsazené stejně – nekonečná teplota
- horní hladina více obsazená – záporná teplota
- čím více obsazená je horní hladina, tím vyšší je záporná teplota
- je-li obsazena jen horní hladina, teplota se blíží k absolutní nule zdola



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

Stavové rovnice a materiálové vztahy

- parametry pro popis rovnovážného stavu a rovnovážných procesů v libovolném materiálu jsou navzájem svázány stavovými rovnicemi resp. materiálovými vztahy (často v nich vystupují konstanty pro určitý materiál)
- 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

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
- měrná tepla, latentní (skupenská) tepla

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):

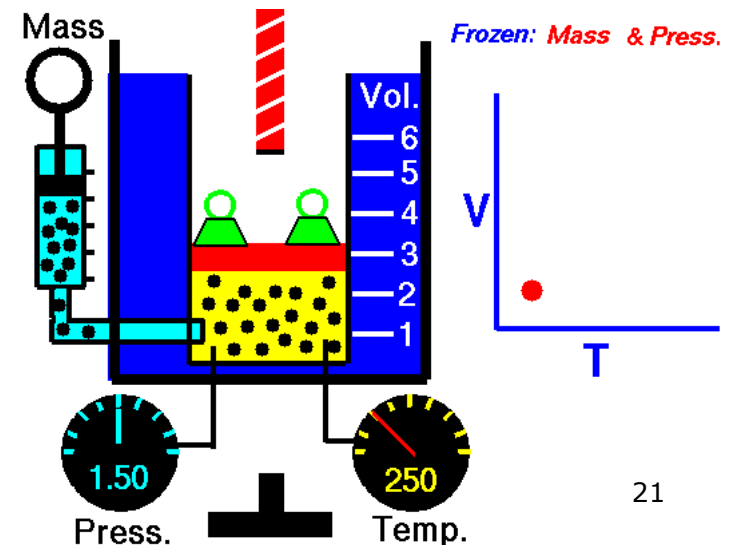
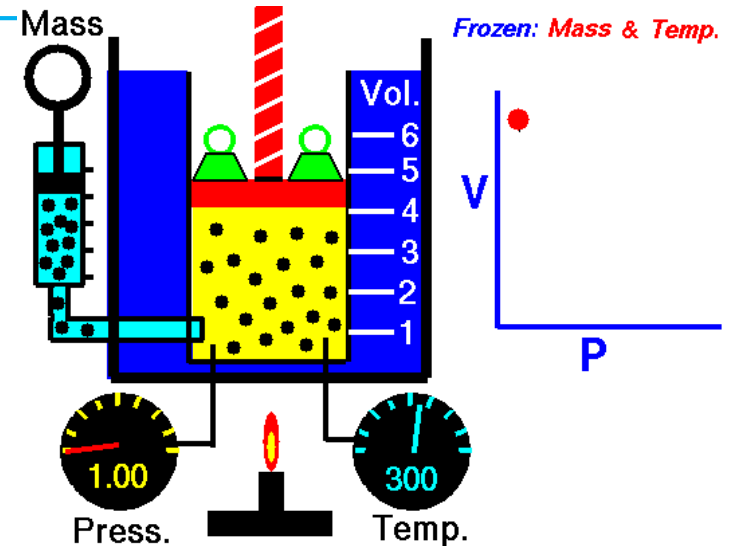
$$p/T = \text{konst} \quad \text{původně } p = p_0 (1 + \gamma t)$$

- 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)



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 δA 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 δA „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 α

$$\frac{S}{S'} = \cos \alpha$$
- 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 σ a element zvětšení plochy blány dS
 - elektrický potenciál ϕ 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

$$\delta W = F dx$$

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

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

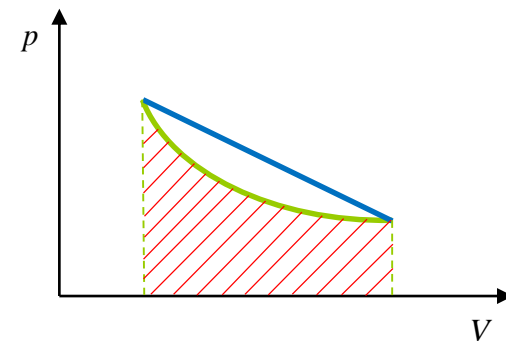
$$\delta W = p dV$$

$$\delta W = A da$$

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

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

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

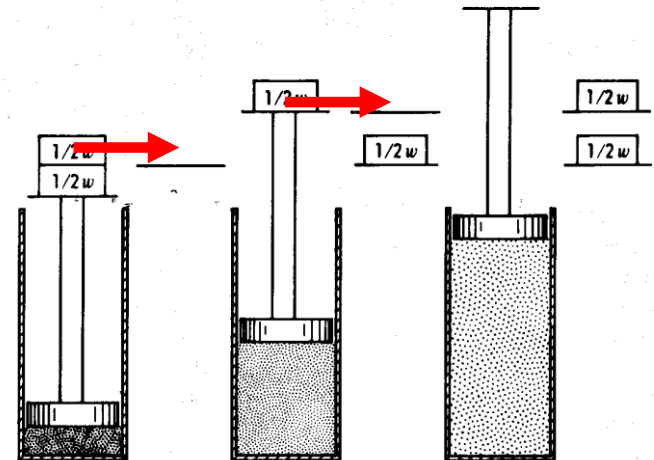
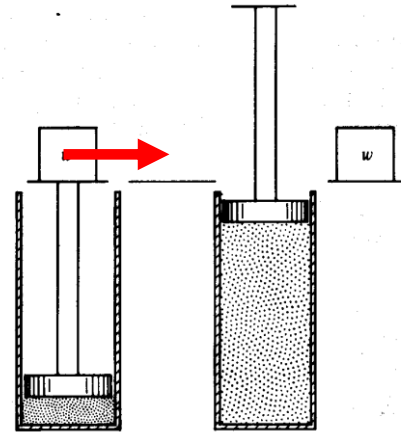
- \Rightarrow element práce δW není úplný diferenciál

- \Rightarrow práce není stavovou, nýbrž dějovou veličinou

- budeme hledat horní či dolní mez množství vykonané práce

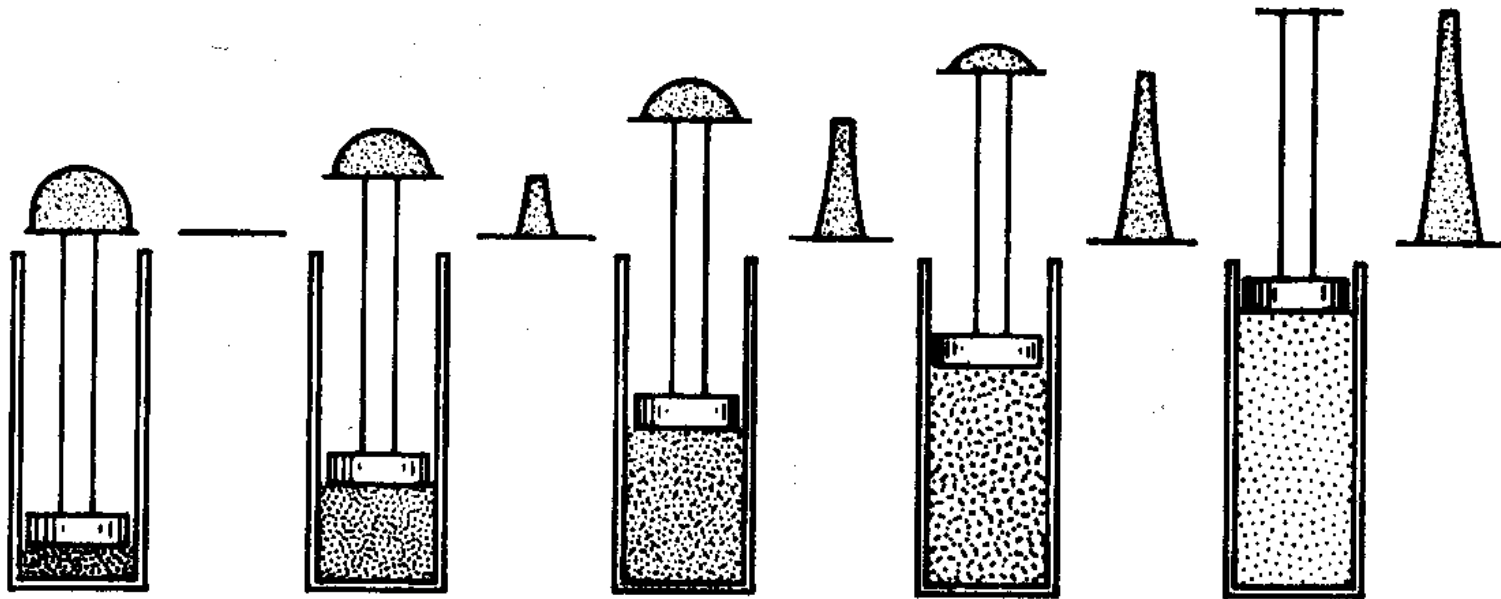
Maximální práce. Reverzibilita.

- 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 policičku 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)

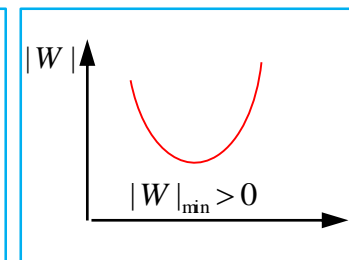
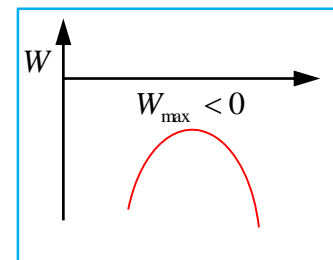
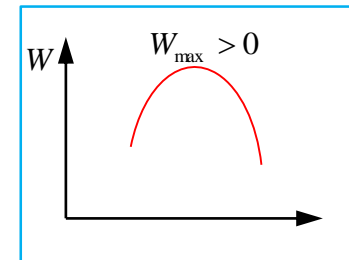


Reverzibilita.

Maximální a minimální práce.

- 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

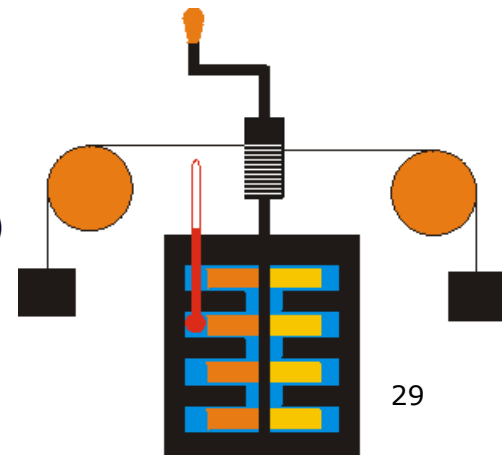


Vnitřní energie a její změny

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

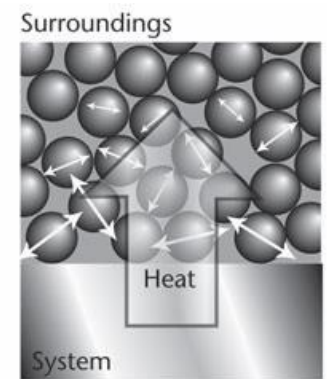
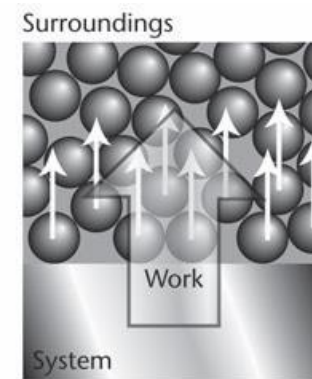
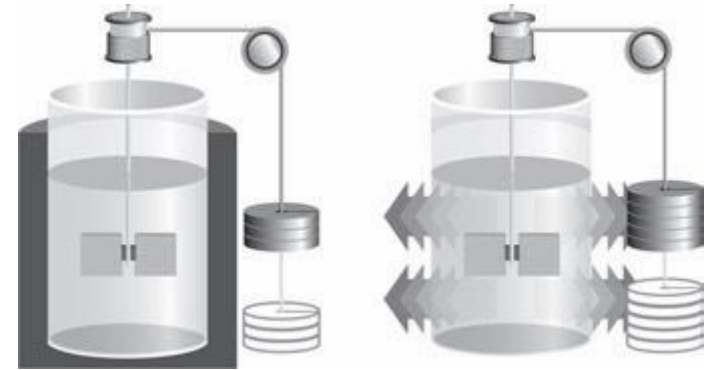
podrobné experimentování + každodenní zkušenost:

- 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 δQ 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 δQ a δW 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 ($\Delta W = \Delta U$)

Terminologická poznámka: Veličiny Q , ΔQ a δQ označují teplo vyměněné při určitém ději. Neměli bychom (neúplně) diferenciály ΔQ a δQ označovat jako „změny tepla“, protože nejde o stavovou veličinu. Podobně neříkáme „změna práce“.

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 δW , 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
 ΔH je změna entalpie
 H_{final} konečná entalpie systému, v chemické reakci je to entalpie výsledných produktů
 H_{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** (ΔH_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 ³
výhřevnost	44.4 MJ/kg	34.08 MJ/m ³

- 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 změni teplota na T_2 i hodnoty q_i se obecně změni

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

- 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 J mol^{-1}
 - měrné; jednotkou je 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 ($T_l < T_t$) v kalorimetru zalit vodou ($T_b > T_t$) a všechn 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 (+kalorimetru; $T_l < T_t$) 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.

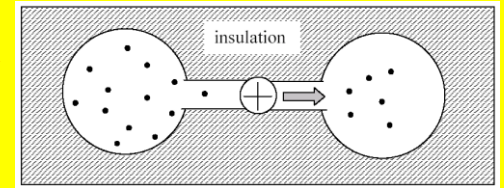
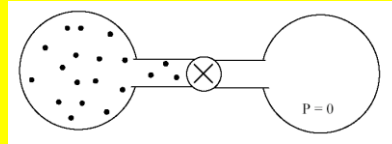
Realizace termostatu:

- 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)

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

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

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

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

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

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

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

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