

10. Termodynamika

Anotace

10. Základy termodynamiky (TD)

Termodynamická soustava a její rovnováha. Teplo, teplota, tepelná kapacita. První termodynamický zákon, vnitřní energie ideálního plynu. Stavová rovnice ideálního plynu. Vratné a nevratné děje, Carnotův cyklus, termodynamická teplota. Druhý termodynamický zákon, entropie. Třetí termodynamický zákon.

Přístupy TD:

- zkoumá vlastnosti **makroskopických systémů** (složených z obrovského množství částic) a tepelné děje probíhající v nich, zejména z hlediska **transformace různých forem energie**
- zabývá se studiem **rovnováhy** makroskopických systémů zejména v souvislosti s přenosem energie a s teplotou
- centrální pojmy TD: **teplota**
energie (vnitřní energie, teplo, práce)
entropie

Literatura

Literatura:

P.Atkins, J.dePaula...: Fyzikální chemie, str. 1-144 (výborná učebnice)

D.Halliday, R.Resnick: Fyzika (elementární, pozor na znaménka - nedodrží konvenci !)

P.Atkins – Čtyři zákony, které řídí vesmír (vynikající příručka, doporučuji všem!)

v nouzi: Svoboda, Bakule - Molekulová fyzika

Termodynamika

Základní přístupy TD

A) Statistická metoda

- vychází z poznatků o částicové struktuře látek a používá teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky k popisu fyzikálních vlastností makroskopického systému

**statistická
fyzika**

B) Fenomenologická metoda

- makroskopický přístup, jenž nepřihlíží k částicové struktuře látek, vychází z empirického a experimentálního pozorování

termodynamika

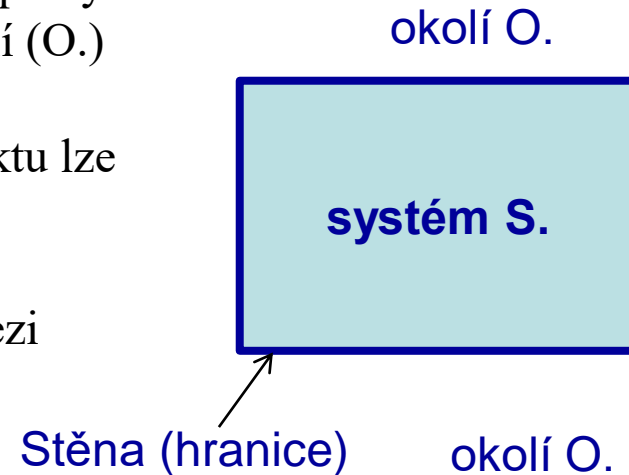
Fenomenologická = popisná, neobsahuje vysvětlení jevů samotných (makroskopický popis)
Mikroskopický popis - viz např. **molekulová fyzika**, kvantová fyzika

Základní pojmy TD

Termodynamický **system/soustava (S.)**: soustava makroskopických objektů, které jsou odděleny **hranicí** (stěnou) od svého okolí (O.)

Hranice - přesně definovaná (i virtuální) → o každém objektu lze rozhodnout zda patří do S. nebo O.

S. a O. spolu mohou spolu **interagovat**, podobně dva S. mezi sebou (interakce = vzájemné působení)



Makroskopický S. – dostatečně "obsáhlý", i nejmenší vydělená část obsahuje velké množství molekul, (prakticky: vše co "vidíme" i vyzbrojeným okem, např. pod optickým mikroskopem)

Částice systému – "diferenciál hmoty" $dm = \rho dV$

Mikroskopické objekty – např. atomy, molekuly, shluky molekul

Modelový systém: (ideální) plyn → abstrakce/zobecnění

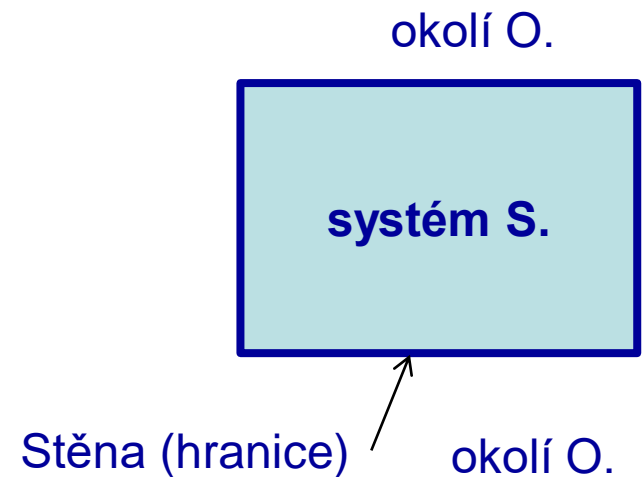
Základní pojmy TD

Typy soustav:

- **Izolovaná** - neexistuje výměna energie ani částic s okolím
- **Uzavřená** - není výměna částic, avšak je možná výměna energie
- **Otevřená** – je možná výměna energie i částic s okolím

Stěna (hranice):

- **Adiabatická** – neexistuje výměna tepla mezi S. a O.
- **Diatermická** – umožňuje výměnu tepla mezi S. a O.



Termodynamika

Nové pojmy:

- **teplota, T**
- **energie** – vnitřní energie U , a její různé formy, přenos energie, teplo Q
- **entropie, S**

Rovnováha:

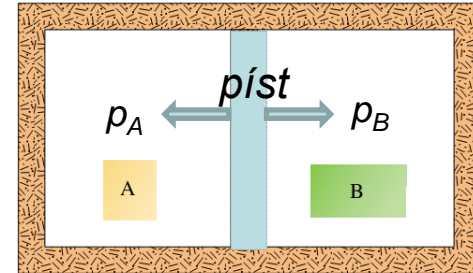
- **mechanická** – např. vyrovnání tlaků
- **teplotní** – vyrovnání teplot (tok tepla přes stěnu)

→ **úplná TD rovnováha**

Rovnováha - mechanická

Důsledky:

Systemy (tělesa) A, B – uvolnění pístu → posun vyrovnání tlaku p → sys. A a B jsou v **mechanické rovnováze**



Teplota

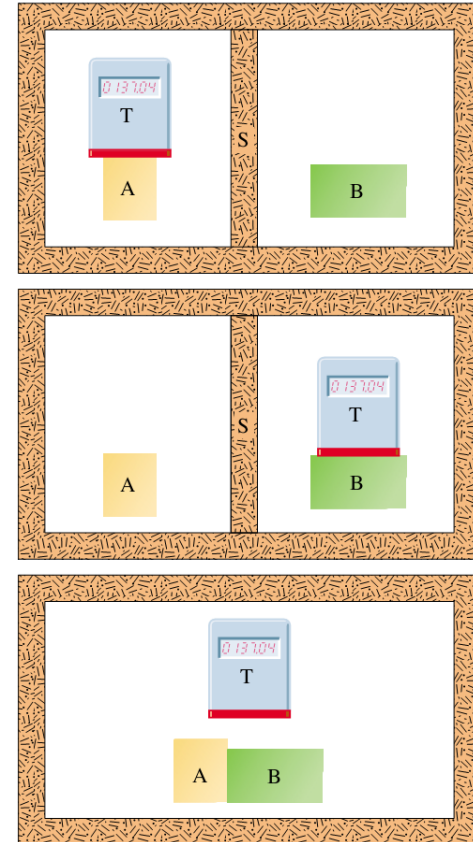
Důsledky:

Systemy (tělesa) A, B ve vzájemném kontaktu \rightarrow vyrovnání T
 \rightarrow S. se stejnou T jsou v **tepelné rovnováze**
extrapolací \Rightarrow

Nultý zákon TD:

Je-li každé z těles A i B v tepelné rovnováze se třetím tělesem T, budou v tepelné rovnováze také tělesa A a B navzájem. K očíslování stavů tepelné rovnováhy stačí jediný spojitě proměnný parametr — teplota.

Pozn. každé těleso v tepelné rovnováze má určitou T
2 tělesa ve vzájemné tepelné rovnováze mají stejnou T



Teplota

Teplota (T) - stavová veličina, charakterizuje stav S .

Empirická teplota – měření (stanovení):

→ pomocí vlastností těles (roztažnost, el.odpor ...)

→ očíslování stavů

pozn. T . souvisí s en.částic soustavy, ale u každé látky jinak

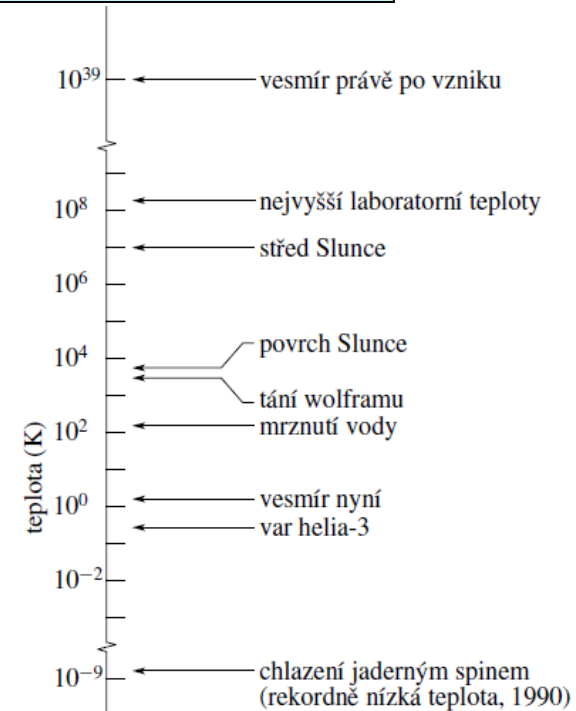
Jednotky T : °C, K

2 systémy (tělesa) ve vzájemném kontaktu:

mění se T → v důsledku přenosu energie → **přenos**

tepla (x přenos energie pomocí práce)

Energie **samovolně přechází** z tělesa s vyšší T na těleso s nižší T



Teplota Q – energie přenesená mezi systémy, které mají různou teplotu

pozn.: S . neobsahuje žádné teplo!! (viz teorie kalorika)

Přenos Q probíhá v každém prostředí (i vakuem)

Jednotky T : K (°C), jednotky Q : Joule

Základní veličiny TD

Látkové množství – mol

Avogadrova konstanta $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (přesně) = počet částic v jednom molu
(dříve: počet atomů ve 12g izotopu uhlíku ^{12}C)

Jednotka: mol

Počet částic: N

Počet molů (molární množství): $n = N/N_A = m/m_M$

Molární parametry:

molární hmotnost: $m_M = m/n \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$

molární objem $V_M = V/n$, molární energie $U_M \dots$

objemová hustota částic látky: $N_V = N/V = N_A/V_M$

Základní pojmy TD

Stavové proměnné (veličiny, parametry)

Libovolná fyzikální veličina charakterizující S.,) – např. p , V , T , n , ...

pozn. stavové proměnné mohou být vzájemně závislé – jsou vázány **stavovou rovnicí** (pro každé těleso jinou)

Stavové funkce - funkce stavových proměnných, např.:

Vnitřní energie $U = U(T, V)$,

Entropie S

Entalpie H

Volná energie F

Gibbsova en. G

Parametry:

Extenzivní úměrné látkovému množství: platí $U = \sum U_i$, např. m , V , U , el. náboj...

Intenzivní v rovnováze: $I = I_1 = I_2 = \dots$, např. p , T , ρ , V_M

TD postuláty

Rovnovážný stav – definice: stav S., kdy:

- a) všechny jeho parametry zůstávají neproměnné v čase,
- b) neexistují žádné toky (energie, hmoty apod.)

TD rovnováha (neboli stav úplné TD rovnováhy): jest rovnováha

- mechanická – vyrovnání sil, tlaků uvnitř S. a mezi S. a O.
- tepelná – vyrovnání teplot
- fázová – ukončení vzniků fází (vypařování, krystalizace...)
- chemická – ukončení chemických, jaderných reakcí a procesů emise a absorpce ...
- ...

1. TD postulát: libovolný izolovaný systém dospěje po určité době do rovnovážného stavu a samostatně z něj nikdy nevyjde

Rovnovážný stav: při infinitezimální změně proměnných (p , T , ...) se systém samovolně vrátí do původního stavu

Pozn1. Rovnováha se týká vždy statisticky "významného" souboru částic (nikoli jednotlivých molekul apod.)

Pozn2. Fluktuace (kolem středních hodnot)

Pozn3. Relaxace (relaxační čas)

Pozn4. Zůvodnění postulátu – viz statistická fyzika

TD postuláty

Kolik parametrů potřebujeme k úplnému makroskopickému popisu S.:

2. TD postulát: stav homogenního systému v TD rovnováze je jednoznačně určen souborem všech vnějších parametrů a jediným parametrem vnitřním

Vnitřním parametrem může být teplota T , vnitřní energie U , hustota apod.

Procesy:

Statický, kvazistatický – probíhá pomalu (při kvazi-TD rovnováze), v každém okamžiku ho můžeme považovat za rovnovážný

Stacionární – mohou existovat konst. toky, avšak makrosk. parametry se s časem nemění (př. vedení tepla, difúze)

Kvazistacionární – toky se mění "málo", lze ho popisovat jako posloupnost stacionárních procesů

Nestacionární – komplikovaný popis, často nelze popsat obvyklými makroskopickými parametry (popisuje nerovnovážná TD)

př. tůňka (s přítoky)

Plyny

Ideální plyn

- Dokonale stlačitelný (zanedb. vlastní objem molekul)
- Chaotický pohyb molekul (žádný směr není preferovaný)
- Molekuly spolu neinteragují s výjimkou srážek, které jsou dokonale pružné
- Vnitřní energie id.plynu = součtu K.E. *chaotického pohybu* molekul, neuvažujeme P.E. vzájemné interakce molekul ani žádné další druhy en. (vazbová, jaderná...)
- Popis – např. stavová rce id.plynu

Reálný plyn

- Blíží se id.plynu při nízkých tlacích (hustotách), $p \rightarrow 0$
- Stavová rce – každý reálný systém má svoji vlastní stavovou rci
- Vnitřní energie zahrnuje i interakční energii (P.E.) popř. další druhy energií

Teplota

Měření teploty:

Referenční bod - T. standardního pevného bodu:

např. trojný bod vody, přiřazena $T = 273,16$ K (přesně)

Plynový teploměr – objemová roztažnost zředěných plynů, def.:

$$T = c \cdot p, \quad T_3 = c \cdot p_3 \Rightarrow T = T_3 \cdot p / p_3 = 273,16 \cdot p / p_3 \quad [K]$$

Kde T_3 je referenční bod, např. trojný bod vody

Pozn1. $T \geq 0$, pro $p = 0$ je $T = 0$

Pozn2. různé plyny dávají poněkud rozdílné hodnoty

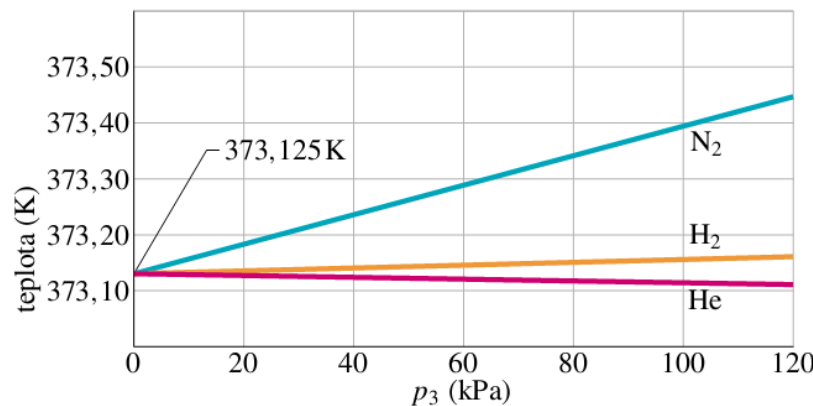
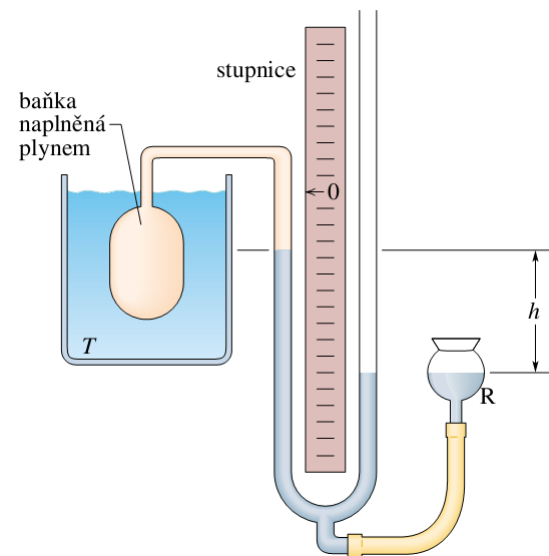
T_{var} v závislosti na hustotě plynu – viz obr. →

$$T = 273,16 \times \lim_{\rho \rightarrow 0} p / p_3$$

Teplota takto definovaná je nezávislá na plynu a materiálových vlastnostech –

tzv. **ideální plynová teplota - absolutní T.**

Pozn3. Celsiova stupnice: $T_C = T - 273,15$ [°C]



Plyny

Stavová rovnice **ideálního plynu** (Clapeyron):

$$pV = nRT \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Izotermický děj $T = konst$ (Boylův zákon):

$$pV = konst$$

Izobarický děj $p = konst$ (Gay-Lussacův z.):

$$\frac{V}{T} = konst$$

Izochorický děj $V = konst$

$$\frac{p}{T} = konst$$

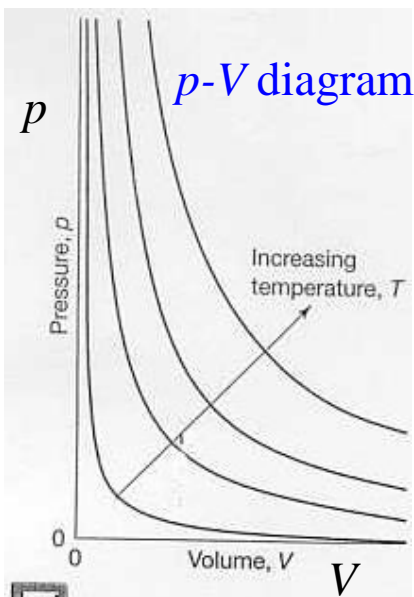
Pozn.1 Molekulární interpretace p – srážky mol. se stěnami

Pozn.2 Molární objem, $V_m = V/n$, je přibližně stejný pro všechny plyny – Avogadrův princip

Pozn.3 Reálný plyn \rightarrow id.plyn při nízkých tlacích $\rightarrow 0$

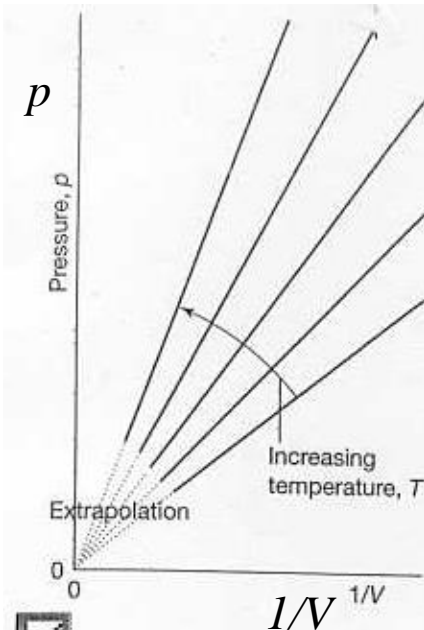
Daltonův zákon: výsledný tlak směsi plynů je roven součtu parciálních tlaků jednotlivých plynů, $p = p_1 + p_2 + \dots$, kde $p_i = n_iRT/V$

Plyny

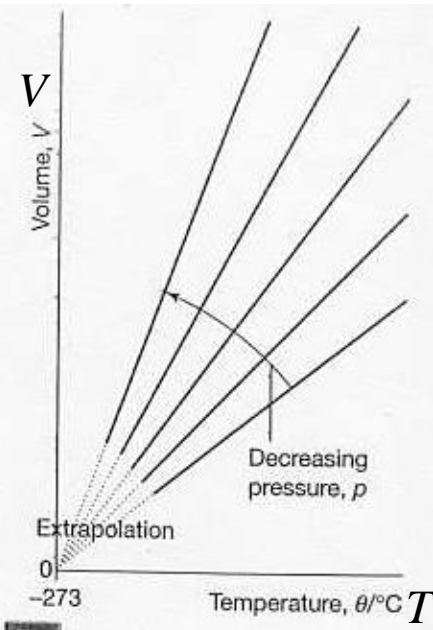


1.5 The pressure-volume dependence of a fixed amount of perfect gas at different temperatures. Each curve is a hyperbola ($pV = \text{constant}$) and is called an *isotherm*.

Izotermický děj

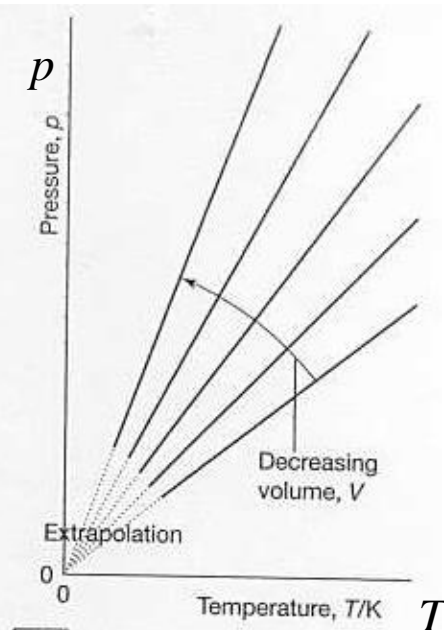


1.6 Straight lines are obtained when the pressure is plotted against $1/V$ at constant temperature.



1.7 The variation of the volume of a fixed amount of gas with the temperature at constant pressure. Note that in each case the isobars extrapolate to zero volume at -273°C .

Izobarický děj



1.8 The pressure also varies linearly with the temperature at constant volume, and extrapolates to zero at $T = 0$ (-273°C).

Izochorický děj

$$p = nRT/V$$

Teplo, Q

Teplo - přenos energie mezi S. a O., dochází ke změně (vyrovnání) teplot:

$$Q = K \Delta T, \quad K - \text{tepelná kapacita}$$

$K = mc$, kde c - specifické teplo

$K = nC_m$, kde C_m - molární teplo

$$Q = mc_V \Delta T = nC_{Vm} \Delta T$$

c_V, C_{Vm} ... tepla při izochorickém ději, $V = \text{konst}$

$$Q = mc_p \Delta T = nC_{pm} \Delta T$$

c_p, C_{pm} ... tepla při izobarickém ději, $p = \text{konst}$

Teplo Q – energie, která proudí mezi dvěma S. s rozdílnou teplotou

Teplo je dějová veličina – hodnota Q vázána na děj

(neboli Q je liší pro různé typy dějů, např. děj izobarický \times izochorický, viz dále)

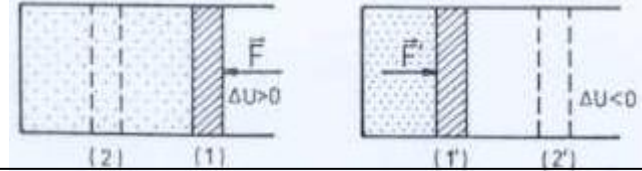
POZOR: S. neobsahuje žádné teplo! – výraz ΔQ je proto nesmyslný, teplo je přenesená energie \Rightarrow neexistuje tedy "změna tepla", fluidová teorie (teorie kalorika ...)

Př.z mechaniky: „K.E. se vlivem tření mění na teplo“, nepružné srážky

Mechanický ekvivalent tepla – Joule 1851

Práce plynové soustavy, W

Práce W se koná proti působící síle (stlačení pružiny, zvedání tělesa, stlačení plynu...)



Plyn v rovnováze: $F = -F_{ex}$, $p = p_{ex}$

Znaménková konvence - veškerá energie dodávaná do systému je kladná (odebíraná ze systému záporná) !!

Práce vnějších sil: $dW = \vec{F} \cdot d\vec{r} = -p_{ex} S dx = -p_{ex} dV$ neboť $dW > 0$, $p > 0$, $dV < 0$

$$dW = -p_{ex} dV$$

Práce soustavy: $dW' = -dW = p_{ex} dV$
(proti vnějším silám)

Ot.1: proč p_{ex} ?

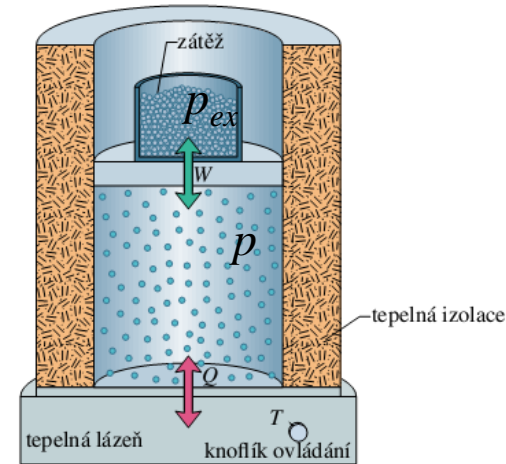
Ot.2: kdy můžeme nahradit $p \leftrightarrow p_{ex}$? **Jen pokud děj probíhá za TD rovnováhy**

Pozn. Vzorec platí i pro šikmý píst, píst lib.tvaru

Celková práce:

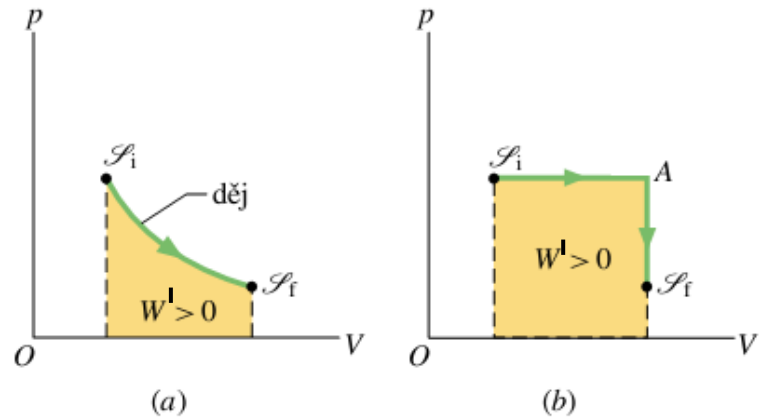
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$$

pozn. během změny objemu plynu se může měnit také tlak a teplota !

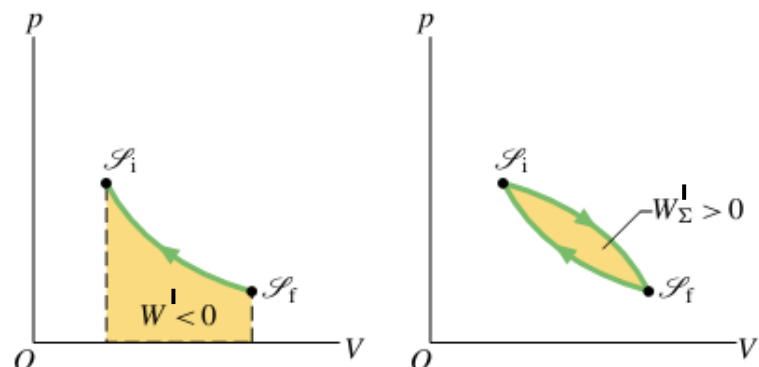
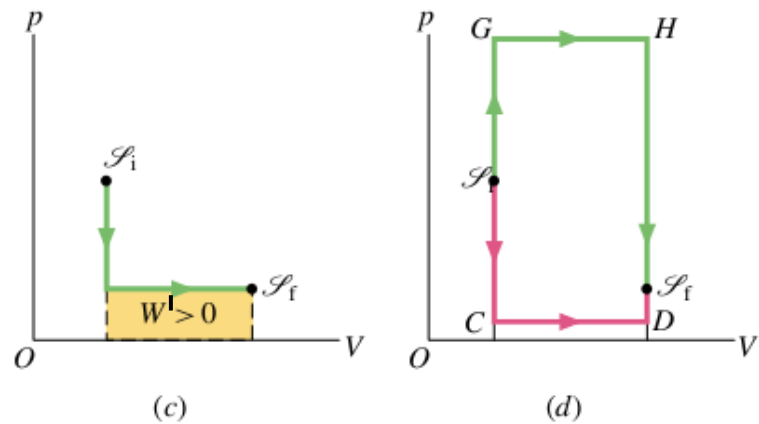


Práce je **dějová veličina**, obecně **závisí na cestě**

Práce plynové soustavy



$$W = -W' = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$$



Práce i teplo jsou dějové veličiny, závisí na cestě – práce mezi dvěma stavy A a B může být „libovolně“ malá nebo libovolně velká

Práce plynu

Expanzní práce plynu - změna objemu plynu (+ nebo -) \times okolnímu tlaku

$$dW = -p_{ex} dV \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$$

Práce při speciálních dějích:

1) Izolovaný S.: $Q = 0, W = 0$
S. nepracuje, ale uvnitř S. mohou probíhat lib. změny

2) Volná expanze id.plynu: $W = 0$

3) Izochorický děj: $\Delta V = 0 \Rightarrow W = 0$

4) Izobarický děj – expanze/komprese proti konst.tlaku

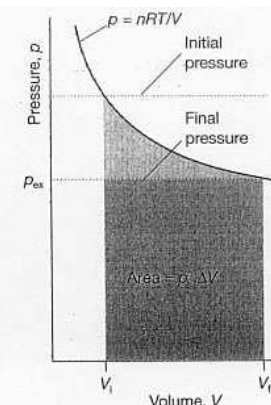
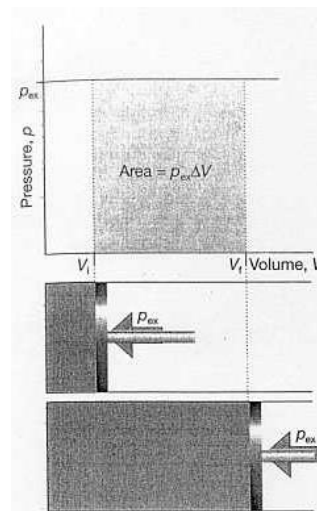
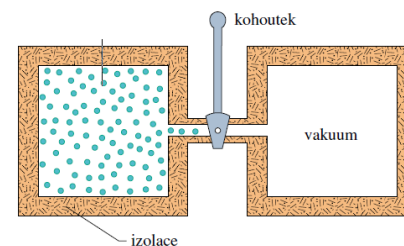
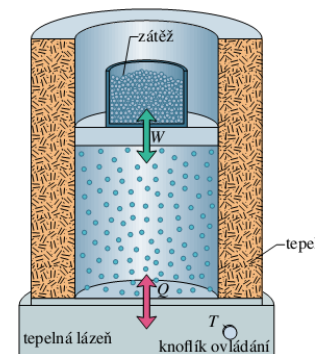
$$p_{ex} = konst \Rightarrow W = -\int p_{ex} dV = -p_{ex} \Delta V$$

5) Izotermický děj: $T = konst$

pokud: $p = p_{ex}$ (**TD rovn!**), $pV = nRT$ (**id.plyn**) \Rightarrow

$$W = -\int_1^2 p_{ex} dV = -\int_1^2 p dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(id.,rev.)



2.8 The work done by a gas when it expands against a constant external pressure, p_{ex} , is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

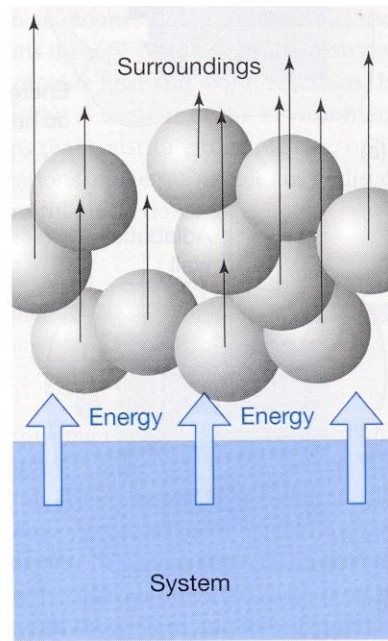
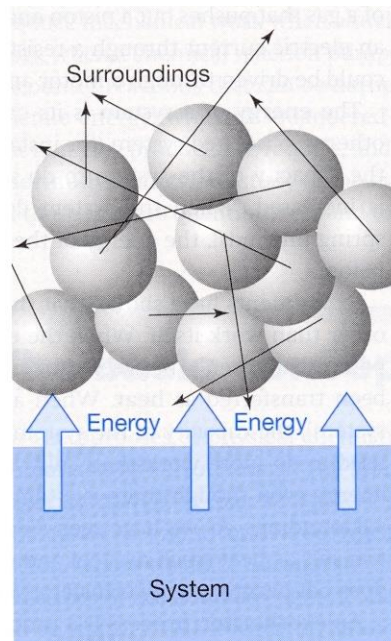
2.9 The work done by a perfect gas when it expands reversibly and isothermally is equal to the area under the isotherm $p = nRT/V$. The work done during the reversible expansion against the same final pressure is equal to the rectangular area shown slightly darker. Note that the reversible work is greater than the irreversible work.

Práce a teplo

Shrnutí:

Teplo je energie přenesená z jednoho tělesa na jiné formou neuspořádaného pohybu mikročástic. Tento přenos je zpravidla důsledkem rozdílu teplot těles.

Práce je energie, která je přenesena z jednoho tělesa na jiné formou uspořádaného pohybu; zpravidla je to důsledkem vnější síly působící mezi tělesy.



Vnitřní energie, U

Přenos energie (mezi S. a O. nebo mezi dvěma S.) se může dít buď **prací nebo přenosem tepla** (v důsledku T. rozdílu mezi S. a O.)

Znaménková konvence:

- veškerá energie (teplo, práce, ...) dodávaná do systému je kladná
- veškerá energie, která proudí ze S. do O. je záporná

pozor na různé učebnice!

Vnitřní energie, U : každý S. má určitou vnitřní energii (viz stlačení pružiny, stlačení plynu \times expanze plynu, vyzdvižení závaží ...)

U - **schopnost S. konat práci** (U lze změnit různým způsobem – pomocí W , Q) – dodáním energie z O. se tato schopnost zvýší

Molekulární interpretace U : chaotický pohyb molekul plynu (= termální pohyb)

Energie předaná ve formě tepla \rightarrow zvýšení **chaotického pohybu** (molekuly okolí vyvolávají zvýšení chaotického pohybu v S. v důsledku interakcí se S.)

Vnitřní energie, U

Rozdíl mezi prací a teplem se projeví v okolí O.:

- práci určuje přenos energie uspořádaným pohybem molekul v O. (stlačení pístu, pružiny)
- teplo jako přenos energie ve formě neuspořádaného pohybu molekul využívající termálního pohybu molekul v O. (chaotický pohyb molekul)

Vnitřní energie U ideálního plynu: součet kinetických energií **chaotického** pohybu molekul S.

Vnitřní energie reálného plynu: započteme rovněž potenciální energie vzájemné interakce molekul (příp. další energie - chemická, jaderná ...)

U je stavová funkce – závisí pouze na okamžitém stavu S. (popsaném stavovými parametry např. p , T ...) a je nezávislá na tom, jak se S. do tohoto stavu dostal (na historii)

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U \dots \text{nezávisí na cestě} \quad \Rightarrow \quad \oint dU = 0$$

$\Rightarrow dU$ je **totální diferenciál**

Pozn. Uspořádaný pohyb molekul systému vede k práci – nemá vliv na vnitřní en.

Pozn. Změna lib.stavového parametru má za následek změnu U

Vlastnosti totálního diferenciálu

totální diferenciál:

$$dY = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial X_i} dX_i$$

vyjadřuje lineární
přírůstek funkce

změna funkce Y :

$$\Delta Y = \int_1^2 dY = Y_2(X_i) - Y_1(X_i)$$

závisí pouze na
počáteční a koncové
hodnotě funkce

$$\oint_C dY = Y_2 - Y_1 = 0$$

křivkový integrál z
dané funkce po
uzavřené křivce C
je roven nule

$$U = U(T, V, \dots), \quad \text{tj.} \quad dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \dots$$

1. TD Zákon

Experiment – změna vnitřní energie S . se může dít buď vykonáním práce na systém nebo přenosem energie ve formě tepla \Rightarrow

W , Q – dva ekvivalentní způsoby vedoucí ke změně U

1. TDZ: přírůstek vnitřní energie uzavřeného systému je roven součtu práce vykonané okolím na systém a tepla přijatého z okolí (=Z.Z.E.)

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = dQ + dW$$

diferenciální tvar

$$dU = \delta Q + \delta W$$

(jiný zápis)

Jiné formulace:

- **Vnitřní energie izolovaného systému je konstantní**
- **Neexistuje perpetuum mobile 1. druhu**
- **Dodané teplo se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie a na práci vykonanou systémem**

(\times vnějším silám) $dQ = dU + dW'$

Pozn.

- dQ , dW (δQ , δW) **nejsou totální diferenciály** (závisí na cestě) - **dějové veličiny** (nadále pro jednoduchost je budeme zapisovat jako: dQ , dW)
 dQ = elementární teplo, dW = elementární práce
- avšak jejich součet $dQ + dW = dU$ je **totální diferenciál !!**
- U nelze v TD stanovit absolutně, pouze rozdíl ΔU
- Pojem tepla a práce má přesný smysl jen pro S . v rovnováze

1. TD Zákon

Otevřené systémy (s výměnou částic) – formulace 1.TDZ:

počet částic se mění - výměnou s okolím, částice mohou vznikat/zanikat, např. při chemických nebo jaderných reakcích...

⇒ Energie systému se změní v závislosti na počtu částic

1. TDZ pro otevřený systém:

$$\Delta U = Q + W + \sum_k \mu_k \Delta n_k$$

$$dU = dQ + dW + \sum_k \mu_k dn_k$$

kde

μ - **chemický potenciál** ... energie 1 molu částic k -té složky, je obecně různá pro různé látky a závisí i na stavu systému:

$$\mu = \mu(V_m, T) \quad \text{resp.} \quad \mu = \mu(p, T)$$

Pozn. V dalším výkladu se budeme zabývat pouze uzavřenými systémy (bez výměny částic), není-li uvedeno jinak

1. TD Zákon

Základní ot. – jak změříme Q ? Ve 2 krocích:

a) Adiabaticky izolovaný S.: experiment \Rightarrow libovolný druh práce vykonané na adiabaticky izolovaný S. způsobí stejnou změnu T ,

Zobecnění – práce W_{ad} vedoucí k přechodu adiabatického S. z jednoho stavu do druhého je stejná nezávisle na způsobu provedení (mechanická, elektrická, ...)
(\Rightarrow pozn. W je zde stavovou fcí, nezávisí na cestě!)

$$W_{ad} = U_f - U_i = \Delta U$$

b) S. je v termálním kontaktu s O. (diatermální stěna): převedeme S. mezi stejnými stavy jako v a) a změříme opět práci W_{dia} – bude obecně jiná. Jejich rozdíl tedy definuje Q :

$$\Delta U = Q + W_{dia} \quad \text{tedy:} \quad Q = W_{ad} - W_{dia}$$

\rightarrow **mechanická definice tepla pomocí práce**

Př.

Cyklický (kruhový) děj:

$$\Delta U = dQ + dW = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = -W = W'$$

(konečný stav \equiv počáteční stav)

Práce id.plynu při cyklickém ději se děje na úkor dodaného tepla,

$$Q = \sum Q_i$$

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

Jak změříme ΔU ?

- 1) **Izochorický děj:** $V = konst$, $dV = 0 \Rightarrow W = 0$, $dU = dW + dQ = dQ$
práce se nekoná, dodané teplo zvýší vnitřní energii S.:

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

$$dU = nC_{Vm}dT \Rightarrow C_{Vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{id.}) \quad \text{integrací za předp. } C_{Vm} = \text{const.}, \neq f(T):$$

$$U = nC_{Vm}T + U_0 \quad \underline{U = f(T)}, \quad \underline{U \neq f(p, V)}, \quad U \sim \text{abs.teplotě } T \dots \underline{\text{TD definice id.plynu}}$$

Při izochorickém ději: přijaté teplo = přírůstku vnitřní energie

Pro ideálního plynu: vnitřní energie závisí pouze na teplotě, $U = f(T)$

$$\Rightarrow \text{1.TDZ: } dQ = nC_{Vm}dT + p_{ex}dV$$

Zobecnění na reálný plyn: $U = f(T, V)$, $p = f(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = nC_{Vm}dT + \pi_T dV$$

π_T - interní (kohezní) tlak (= 0 pro id.plyn), původ – vzáj.působení molekul E_{pot}

$\pi_T > < 0$... Joule-Thompsonův jev (zahřívání/ochlazování při expanzi)

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

2) Izobarický děj: $p = konst, dp = 0$

$$\left. \begin{aligned} dQ &= nC_{pm} dT \\ dQ &= dU - dW = dU + p_{ex} dV = nC_{Vm} dT + p_{ex} dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow nC_{pm} dT = nC_{Vm} dT + p_{ex} dV$$

Teplo přijaté plynem při izobarickém ději = přírůstku U a práce vykonané plynem W'

předp.: $p_{ex} = p$... (TD rovnováha), id.plyn \Rightarrow stav.rce: $p dV + \underbrace{V dp}_0 = nR dT \Rightarrow$

$$nC_{pm} dT = nC_{Vm} dT + nR dT$$

$$\boxed{C_{pm} - C_{Vm} = R} \quad \text{Mayerova rce, } C_{pm} > C_{Vm}, \quad (\text{id.rev.}) \quad (\text{pozn. } C_p > C_v \text{ v důsledku objemové práce } \times \text{ vnější atm.})$$

Zobecnění na reálný plyn:

$$dQ = dU - dW = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p_{ex} dV = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{nC_{Vm}} dT + \left(\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{\pi_T} + p_{ex} \right) dV$$

$$nC_{pm} dT = nC_{Vm} dT + (\pi_T + p_{ex}) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

$$C_{pm} = C_{Vm} + \frac{1}{n} (\pi_T + p_{ex}) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{pro } \pi_T = 0, \text{ TD rovn. } p = p_{ex}, \rightarrow \text{Mayerova rce}$$

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

Entalpie:

(definice)

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + Vdp + pdV \stackrel{p=\text{konst}}{=} dU + pdV = dQ \quad (\text{izobr.děj, } p = \text{konst})$$

$$dH = nC_{pm} dT$$

$$C_{pm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{id.})$$

Teplo přijaté při izobarickém ději = přírůstku entalpie

Pozn. Entalpie pro izobarický děj má podobný význam jako vnitřní energie pro izochorický děj

Pozn. Entalpie je stavová fce

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

3) Izotermický děj:

Ot.: přenáší se teplo při izoterm. ději?

$$T = konst, \quad dT = 0, \quad dU = 0 \quad (\text{neboť } U = f(T), \quad U \neq f(V, p), \quad \dots \text{ id. plyn})$$

$$dQ = -dW = dW'$$

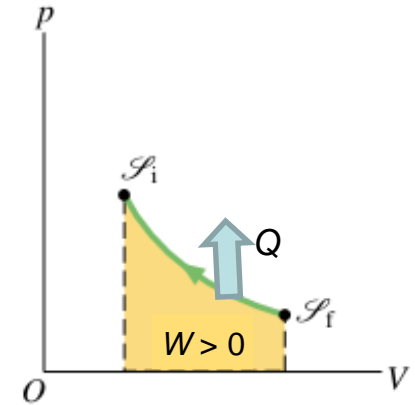
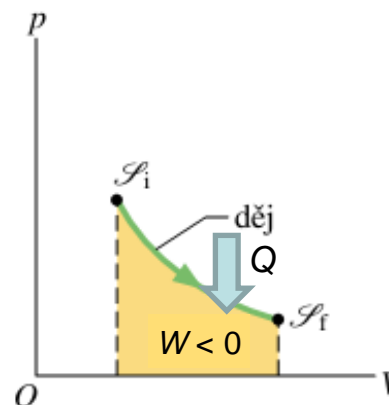
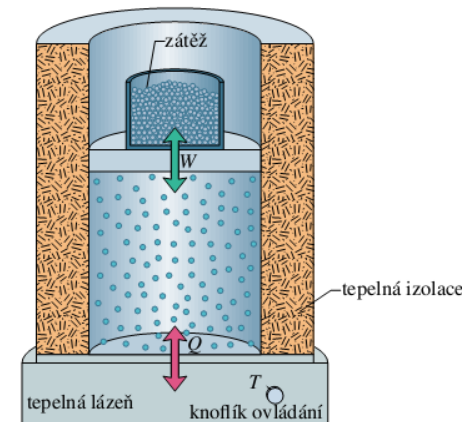
Teplo přijaté při vratném izotermickém ději se spotřebuje na práci, kterou plyn vykonal

Předp.: $p = p_{ex}$, (TD rovnováha, rev.), $pV = nRT$ (id. plyn)

$$W = -\int_1^2 p_{ex} dV = -\int_1^2 p dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{id., rev.})$$

Expanze: $W < 0$, $W' > 0$... plyn koná práci

Komprese: $W > 0$, $W' < 0$... plynu je dodána en. ve formě práce



1. TDZ – aplikace na ideální plyn

4) Adiabatický děj: $dQ = 0 \rightarrow dU = dW$, tj. $dW' = -dU$

$$dW = nC_{Vm}dT \quad W = \int_1^2 nC_{Vm}dT = nC_{Vm}(T_2 - T_1), \text{ předp.: } C_V = \text{konst}$$

Při adiabatickém ději plyn koná práci na úkor své vnitřní energie

$$dQ = nC_{Vm}dT + p_{ex}dV = 0 \quad \text{předp.: } p = p_{ex}, \text{ (TD rovnováha, rev.), } pV = nRT \text{ (id.plyn)}$$

$$(C_{Vm} + R)pdV + C_{Vm}Vdp = 0$$

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0, \quad \text{kde } \kappa = \frac{C_p}{C_V} \dots \text{Poissonova konst. } \Rightarrow$$

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

adiabatický děj

(id., rev.)

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}, \quad T^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}/p = \text{konst}$$

Pozn. adiabatická komprese \times expanze

Ot.: jak může probíhat adiabatický děj?

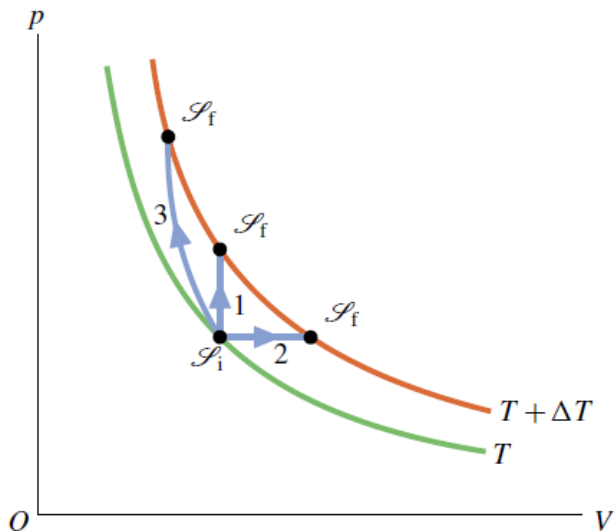
Př.: práce $W = -\int_1^2 p_{ex}dV$ a použitím výrazu pro adiabatický děj vypočítat práci, ukažte, že vede k výrazu výše

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

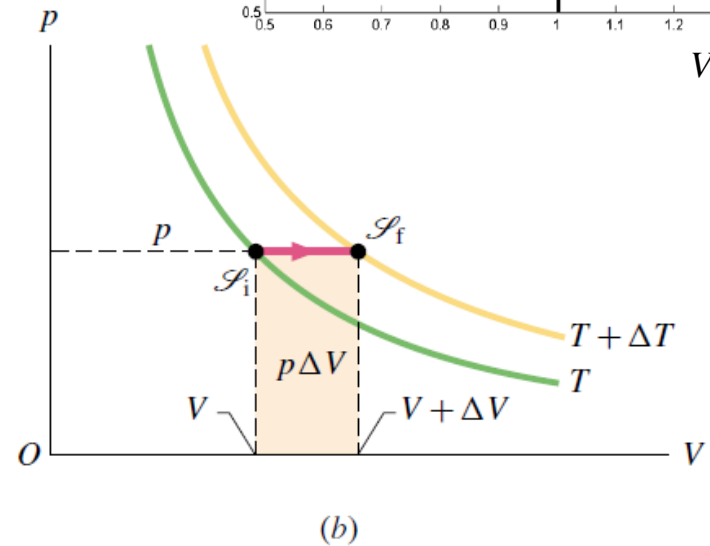
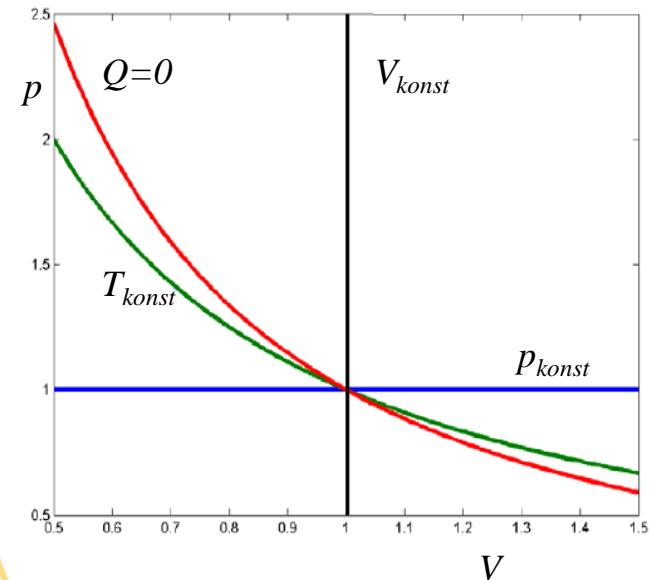
Polytropický děj:

$$pV^n = \text{konst}, \quad n \in (1, \kappa)$$

n charakterizuje tepelný kontakt s okolím



Obr. 20.9 Tři cesty odpovídají třem různým dějům, při kterých přešel ideální plyn z počátečního stavu \mathcal{S}_i s teplotou T do koncového stavu \mathcal{S}_f s teplotou $T + \Delta T$. Změna ΔU vnitřní energie plynu je stejná pro všechny tyto procesy a také pro libovolný jiný proces se stejnou změnou teploty.



Obr. 20.10 (a) Plynu dodáme teplo Q za stálého tlaku p . Tím vzroste jeho objem o ΔV , plyn vykoná práci $p\Delta V$ a jeho teplota vzroste o ΔT . (b) Znárodnění tohoto děje na p - V diagramu. Práce $p\Delta V$ je dána obsahem zvýrazněné plochy.

1. TDZ – aplikace na ideální plyn

5) Volná expanze

„rozpínání do vakua“, adiabaticky izolovaný děj $Q = 0$

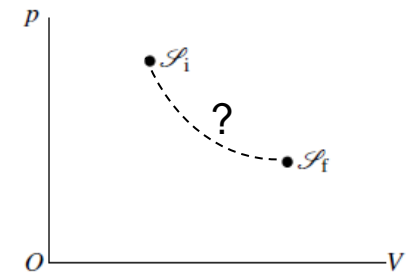
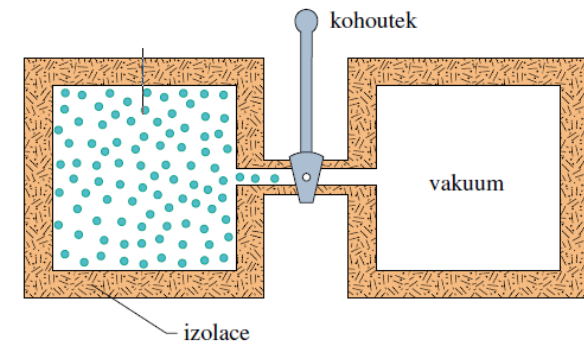
$W = 0$, experiment: $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

(ideální plyn, experiment – Joule 1850)

$$\Rightarrow U \neq U(p, V), \quad U = U(T)$$

Volná expanze probíhá samovolně, nelze ji provést vratně
(nevratný adiabatický, izotermický děj)

Ot.: zobrazení děje v p - V diagramu?



Volná expanze reálného plynu – **Joule Thompsonův jev** (1852), viz. kap.reálné plyny

Plyn se při expanzi ochlazuje (popř. ohřívá)

Inverzní teplota T_i :

He 40 K

H₂ 205 K

Všechny ost.plyny $T_i >$ pokojová teplota:

O₂ 893 K

Vratný (reverzibilní) děj

Ot.: mohu vrátit S. do poč.stavu?, probíhá samovolně?, samovolně v opačném směru?, Př. volná expanze?

- **Vratný (reverzibilní) děj** - běh vratného děje lze kdykoliv obrátit – systém přitom **prochází posloupností stejných stavů**, ale v opačném pořadí \Rightarrow nutná podmínka:
- Vratný TD děj - spojitý sled stavů, kdy **v každém okamžiku je S. a O. v TD rovnováze**
- \Rightarrow Proces může být **obrácen infinitezimální (lib.malou) změnou** proměnných (vnějších parametrů, stavových veličin)

Vratný děj může probíhat jen za podmínek TD rovnováhy

Rovnováha – S. je v rovnováze s O., pokud infinitezimální změna proměnné (podmínek) v jednom směru vyvolá opačné změny proměnné vedoucí k návratu do původního stavu

Pozn.: rovnováha mechanická - tlak plynu, termální - teplota, minimum P.E....,

Pozn.: v praxi - **kvazistatická rovnováha**

Pozn. Pokud S. není v rovnováze (např. tlaky se měřitelně liší) – malé změny podmínek nemají vliv na vývoj S.

Vratný (reverzibilní) děj

Důsledek - Věta: přijme-li při cestě mezi dvěma stavy $A \rightarrow B$ systém nějaké teplo Q od okolí a vykoná-li okolí na systém nějakou práci W , musí **systém při opačném běhu $B \rightarrow A$ vrátit okolí stejné množství tepla a vykonat na okolí stejnou práci** (a rovněž všechna pomocná zařízení se musí vrátit do původního stavu) \Rightarrow S. i O. se budou nacházet v identickém stavu jako na počátku!

(Ot.: volná expanze a následná komprese do pův.stavu; jde při tomto cyklu o vratný děj ?)

Vratná expanze – bude vratná jen tehdy, pokud $p = p_{ex}$ v každém okamžiku děje!

V praxi – děj bude probíhat **kvazistaticky** (tj. dostatečně pomalu), v každém okamžiku se vyrovnávají proměnné S. a O. (jsou v kvaziTD rovnováze)

$$p = p_{ex} \quad \Rightarrow \quad W = -\int p_{ex} dV = -\int p dV$$

Potom vnější tlak můžeme nahradit vnitřním tlakem plynu a použít např. stavovou rovnici pro vyjádření $p = p(V)$

Nevratný (ireverzibilní) děj

Nevratný (ireverzibilní) děj *může* probíhat bez vnějšího působení **samovolně** (spontánně) – **nevyžaduje práci (energii)** aby proběhl !

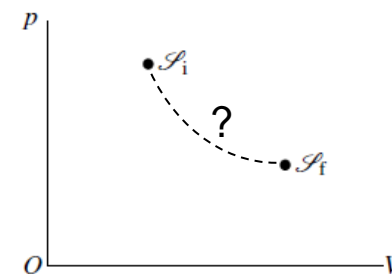
Nevratné děje probíhají v jednom směru, **žádnou vnitřní interakcí nelze obrátit** směr probíhajícího děje, nebo je zastavit

Nepatrné (infinitesimální) změny podmínek nemají vliv na vývoj S. - **směr děje neobrátil**

Má-li se S. vrátit do původního stavu, je třeba obvykle vykonat na systém **dodatečnou práci** příp. mu předat dodatečné teplo z okolí.

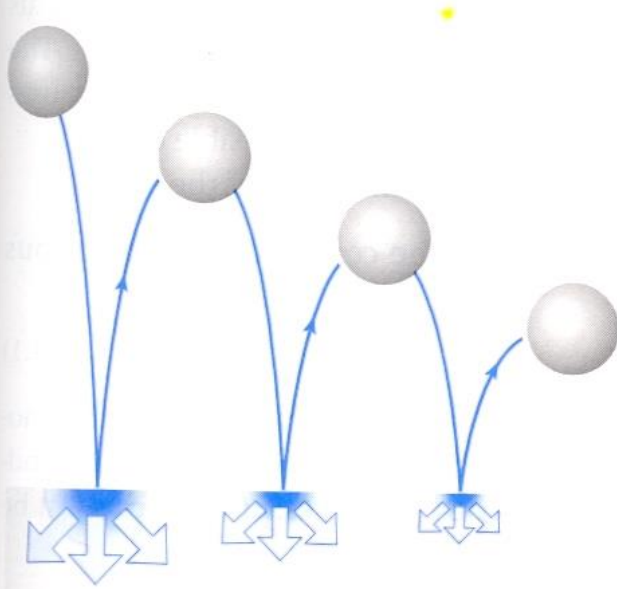
Př.:

- **přechod do TD rovnováhy !**
- volná expanze (nevratný adiabatický a izotermický děj – nelze zobrazit v pV diagramu)
- vedení (proudění) tepla - **vyrovnání teplot** dvou S.
- **vyrovnání tlaků** (mech.rovnováha)
- Tření: K.E. \rightarrow vnitřní energie,
- difúze (promíchávání částic),
- magnetické děje,
- ... a obecně jevy na makroskopické úrovni



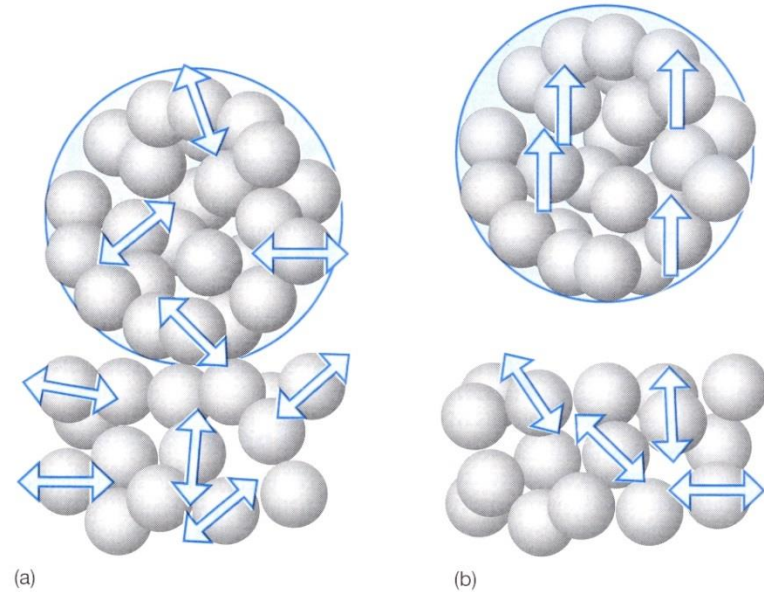
Obr.21.2 p - V diagram ukazuje počáteční S_i a koncový S_f stav volné expanze z obr. 21.1. Přechodné stavy nelze zakreslit, neboť nejsou rovnovážné.

Nevratný děj



4.2 The direction of spontaneous change for a ball bouncing on a floor. On each bounce some of its energy is degraded into the thermal motion of the atoms of the floor, and that energy disperses. The reverse has never been observed to take place on a macroscopic scale.

4.3 The molecular interpretation of the irreversibility expressed by the Second Law. (a) A ball resting on a warm surface; the atoms are undergoing thermal motion (chaotic vibration, in this instance), as indicated by the arrows. (b) For the ball to fly upwards, some of the random vibrational motion would have to change into coordinated, directed motion. Such a conversion is highly improbable.



Nevratný děj

Nevratnost v přírodě – zcela běžná

Avšak fyzikální zákony umožňují průběh dějů v **obou směrech** - děje probíhající v opačném pořadí nenarušují žádný fyz.zákon

Statistická fyzika:

nevratné procesy (změny)

- souvisí s **distribucí (přerozdělením) energie** – vždy doprovázeny přerozdělením energie do méně uspořádaných stavů → v přírodě se **zvyšuje neuspořádanost S.**, zvyšuje se entropie (viz 2.TDZ)
- příčina nevratnosti: děje v přírodě probíhají směrem **od méně pravděpodobného stavu do stavu s vyšší pravděpodobností**, až systém dosáhne termodynamické rovnováhy, tj. stavu s nejvyšší pravděpodobností výskytu (přechod do stavu TD rovnováhy – nevratný proces)

Pozn. pravděpodobnost → vyšetřujeme makroskopické soustavy složené z mnoha částic ...
statistické jevy nemající analogii v Newtonově fyzice

Nevratný děj

Př.:

Izobarický děj nevratný – práce \times vnějšímu

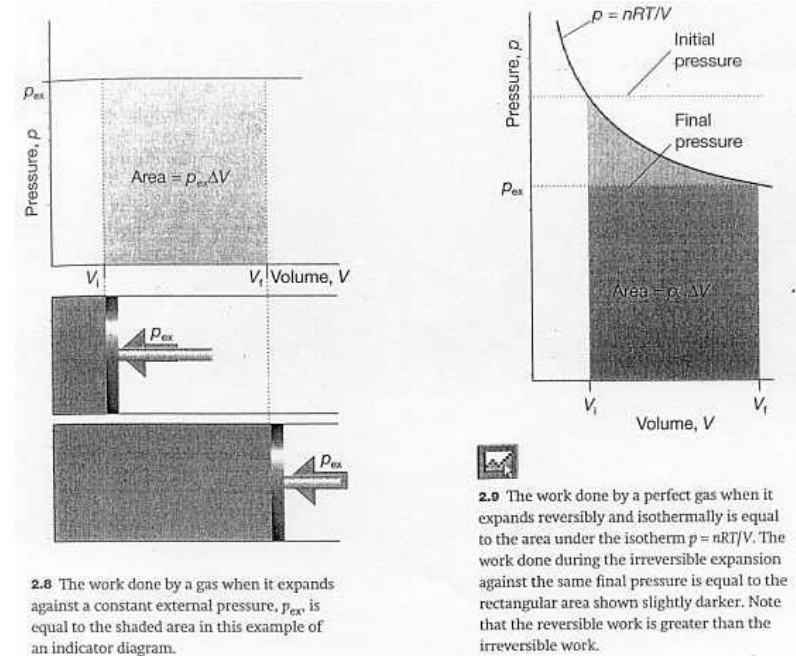
tlaku $p_{ex} = konst$

$$W = -\int_1^2 p_{ex} dV = -p_{ex}(V_2 - V_1)$$

Izotermický děj vratný: $T = konst$, $p = p_{ex}$

$$W = -\int_1^2 p dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Práce vykonaná při vratném ději je vždy větší než práce při nevratném ději



Př. práce postupně roste při: volné expanzi \rightarrow nevratném izobarickém ději (při konst. p_{ex}) \rightarrow vratném izotermickém ději! zdůvodnit!

Tepelné stroje

Ot.: Jak přeměnit Q na W s max. účinností? (opačně lze se 100% účinností)

Sadi Carnot 1824 – otázka konstrukce nejúčinnějšího stroje, tj. jakým způsobem využít veškeré dodané teplo na konání práce – mech. energii lze přeměnit na tepelnou beze zbytku a naopak?

Pozn. Clausius / zakladatel TD

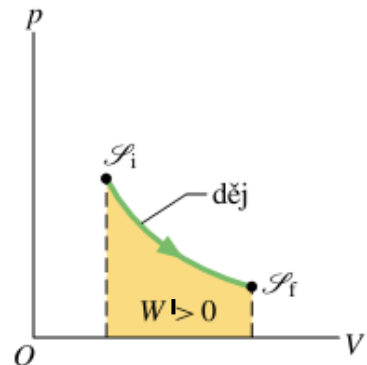
Pozn. Tepelný stroj – parní stroj, spalovací motor, turbína, raketový motor,...

Předpoklady: **ideální stroj, všechny děje jsou vratné** tj. děje probíhají kvazistaticky (při TD rovnováze), tedy stroj může běžet v lib. směru, nenastávají ztráty energie (třením, vířením prac.látky), pracujeme s ideálním plynem

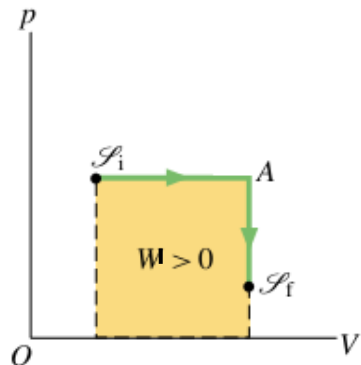
Př. Izotermická expanze: $dQ = dW' \rightarrow W' = nRT \ln(V_2/V_1)$
veškeré dodané teplo se přeměnilo na práci stroje

- Avšak $V_2 \rightarrow \infty$ nelze!
- Je nutné **cyklické opakování** \rightarrow tj. S. převést kompresí do původního stavu
- Komprese musí běžet při jiné – nižší T , jinak by $W = 0$
- Cyklický (kruhový) děj – plyn se vrací po proběhnutí cyklu do původního stavu

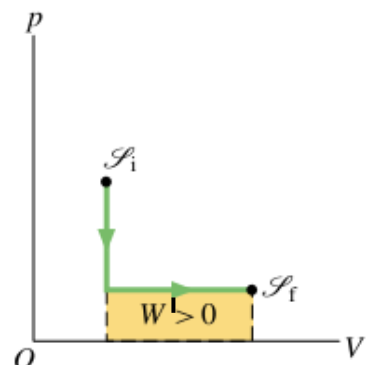
Tepelné stroje



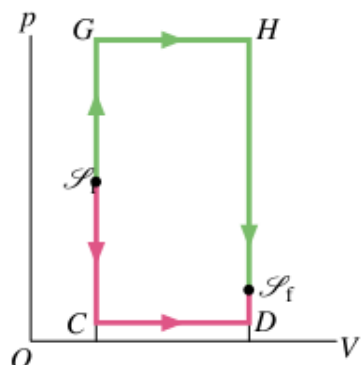
(a)



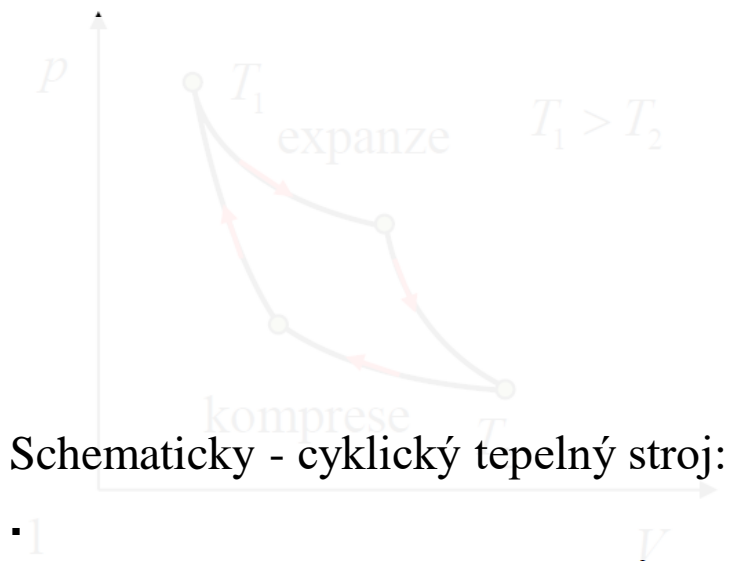
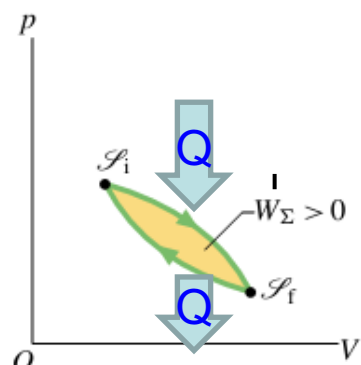
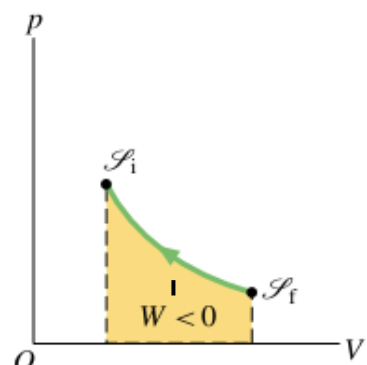
(b)



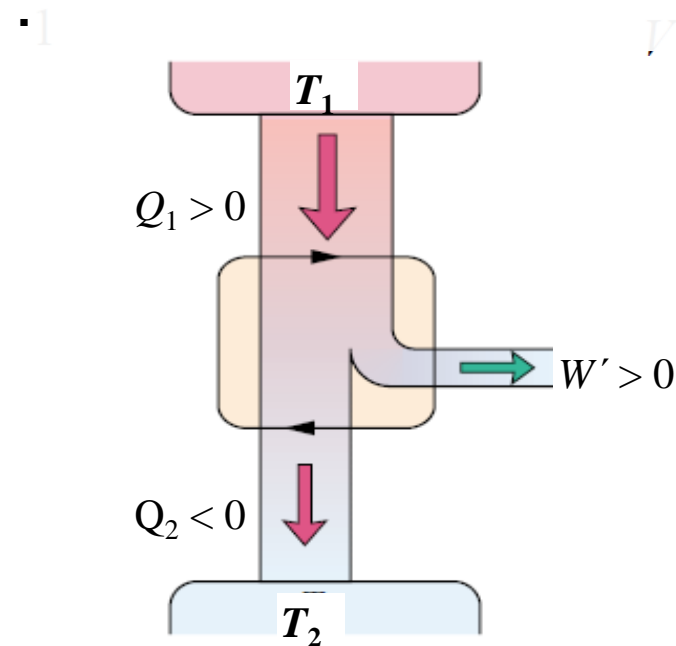
(c)



(d)



Schematically - cyklický tepelný stroj:



Tepelné stroje

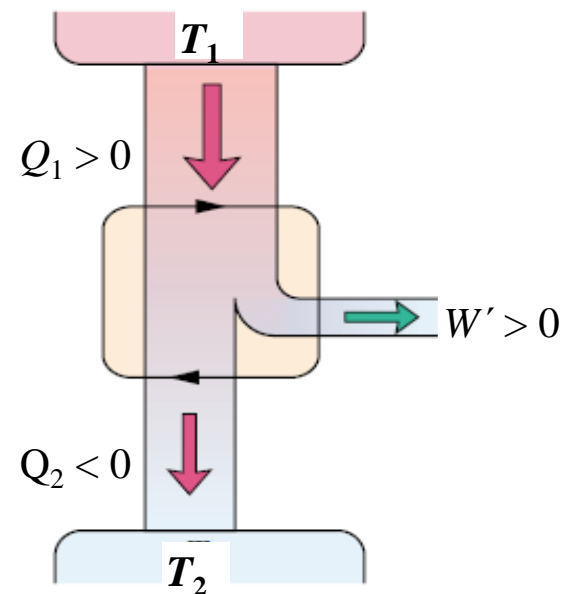
- Plyn musí pracovat mezi 2 lázněmi různých teplot – ohřívač, chladič, část tepla se předává lázni
- Cyklický (kruhový) děj – plyn se vrací po proběhnutí cyklu do původního stavu, tedy

$$\Delta U = dQ + dW = 0 \Rightarrow Q = -W = W'$$

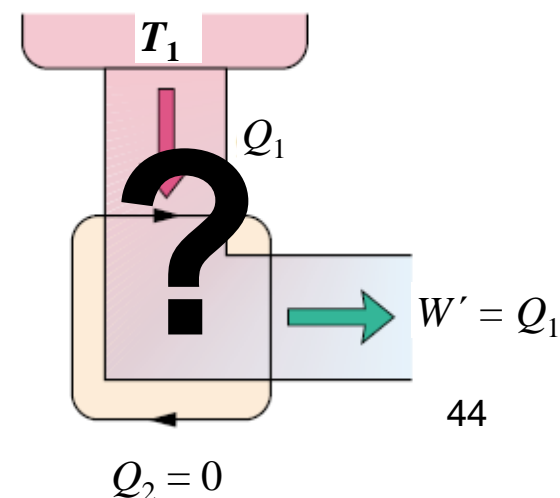
Práce id.plynu při cyklickém ději se děje na úkor dodaného tepla:

$$Q = \sum Q_i = W'$$

kde $\sum Q_i$ = celková tepelná bilance
(součet všech dodaných a odebraných tepel)



100 % stroj: $\eta = 1$ tj. $Q_2 = 0$



Carnotův cyklus

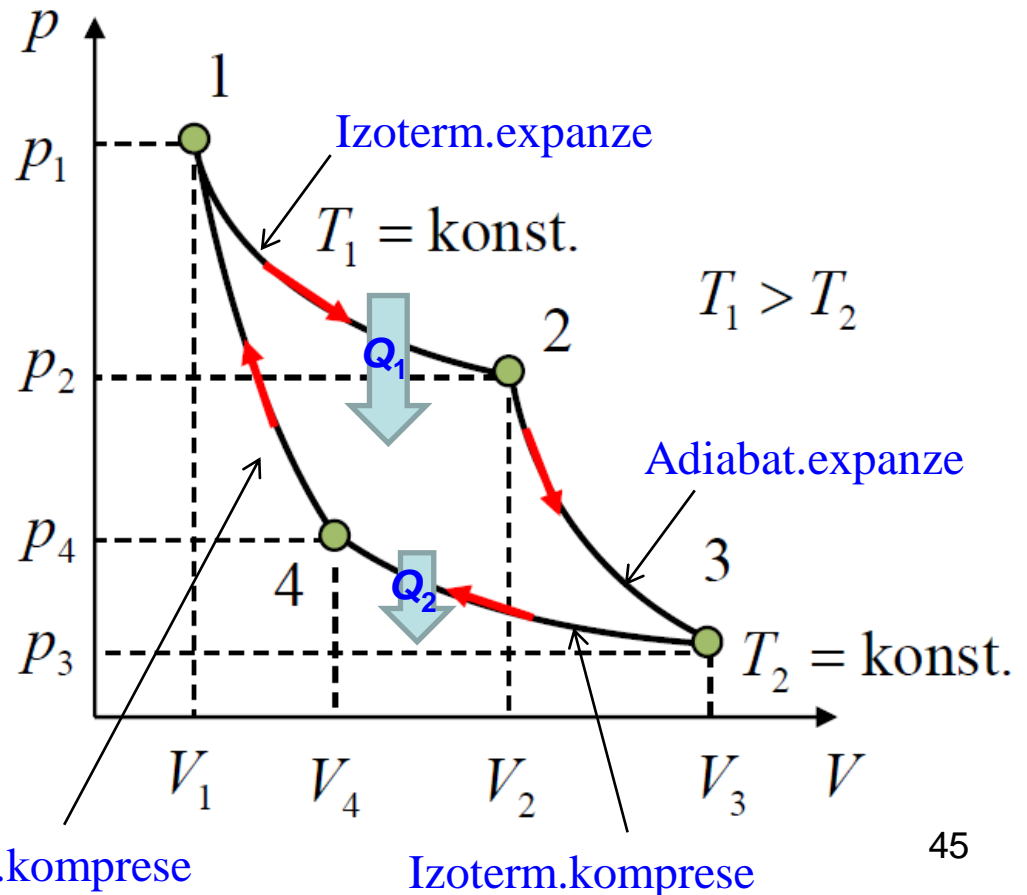
ideální tepelný stroj s maximální teoretickou účinností
pro dané teploty chladíče a ohřívače ($T_1 > T_2$)

skládá se ze 2 izotermických a 2 adiabatických vratných
dějů pro ideální plyn jako pracovní látku

Účinnost def.:

$$\eta = \frac{\text{co jsme získali}}{\text{co jsme do toho vložili}}$$

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1}$$



Carnotův cyklus

a) izotermická expanze:

$$T_1 = \text{konst.}$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q_1 = W_1' = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b) adiabatická expanze:

$$Q = 0$$

$$W_2' = C_V(T_1 - T_2)$$

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$$

Celková práce cyklu:

$$W' = \sum_i W_i' = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$W' = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

c) izotermická komprese:

$$T_2 = \text{konst.}$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q_2' = -W_3' = W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

d) adiabatická komprese:

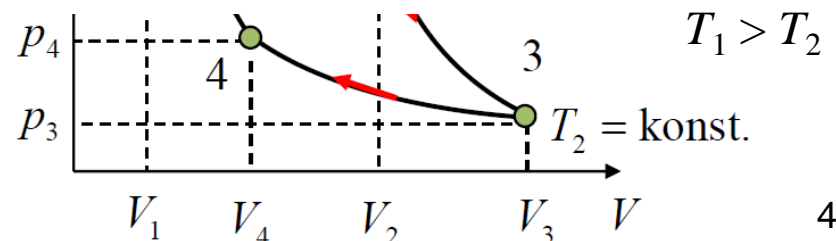
$$Q = 0$$

$$W_2' = -W_4' = C_V(T_1 - T_2)$$

$$T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$$

Účinnost cyklu:

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$



Carnotův cyklus

Carnotův ideální cyklus:

- Všechny vratné Carnotovy stroje pracující mezi stejnými teplotami mají **stejnou účinnost** nezávisle na jejich konstrukci a použitém plynu
- **Nelze přeměnit na práci všechno dodané teplo**, část je nezbytné předat chladiči
- Účinnost vždy < 1 , pro 100 % stroj $T_2 = 0$... **perpetuum mobile II. druhu**

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

... TD definice teploty

maximální možná účinnost

Absolutní teploměr:

- nezávisí na pracovní látce, závisí jen teplotě ohřivače a chladiče, platí pro každý id.plyn
- definice T pomocí makroskopických veličin, je třeba zvolit pouze referenční T
- měření T převedeno na měření Q (energie)
- definuje absolutní nulu, záporné T nepřipustné
- $Q_2 = 0$ jen pro $T_2 = 0 \rightarrow$ izotermický děj bez výměny Q s okolím (zároveň adiabatický) může existovat jen při 0 K
- **bez chladiče žádný stroj nemůže pracovat !**

Carnotův cyklus

Carnotovy věty:

1. Účinnost všech vratných Carnotových strojů, pracujících s týmiž tepelnými lázněmi, je stejná a závisí jen na teplotách obou lázní.
2. Účinnost libovolného nevratného Carnotova stroje není nikdy větší nežli účinnost vratného Carnotova stroje

Účinnost nevratného Carnotova stroje – nevratné procesy v důsledku ztrát:

$$Q_1 = W' + Q_2' \quad \dots \text{vratný}$$

$$Q_1 = w' + Q_2' + \Delta Q' \quad \dots \text{nevratný, } \Delta Q' \text{ – ztráty energie} \quad (Q_1, \Delta Q' > 0)$$

$$\eta' = \frac{w'}{Q_1} = \frac{W' - \Delta Q'}{Q_1} = \eta - \frac{\Delta Q'}{Q_1} < \eta$$

Carnotův cyklus

Obrácený Carnotův kruhový děj:

princip chladicích strojů
a tepelných čerpadel

... dodáním práce odvádí tepelnou energii Q_2 z chladice o teplotě T_2 a předává tep.en. Q'_1 zásobníku o teplotě T_1 ($>T_2$)

$$K = \frac{\text{co chceme}}{\text{co jsme do toho vložili}}$$

*) pro $T_2 \rightarrow 0$ účinnost chlazení $K \rightarrow 0$

(W – práce potřebná na kompresi pracovní látky)

Účinnost chlazení:

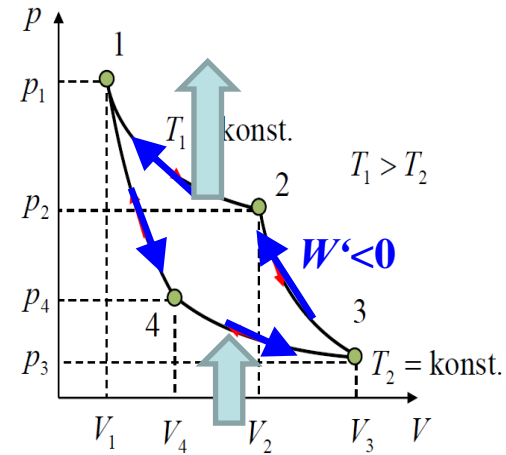
$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (*)$$

chladičí faktor, ~ 5 (lednička)

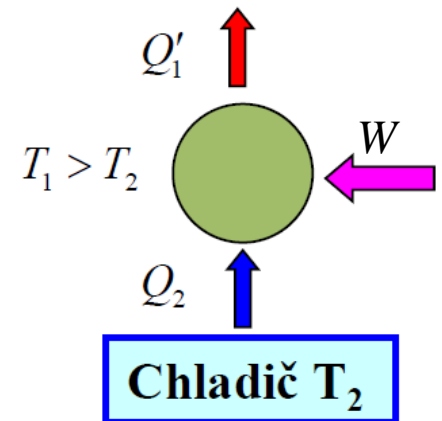
Účinnost vytápění:

$$K = \frac{Q'_1}{W} = \frac{-Q_1}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1$$

Tepelné čerpadlo
topný faktor > 1 (vždy)



Ohřivač T_1



Tepelné stroje

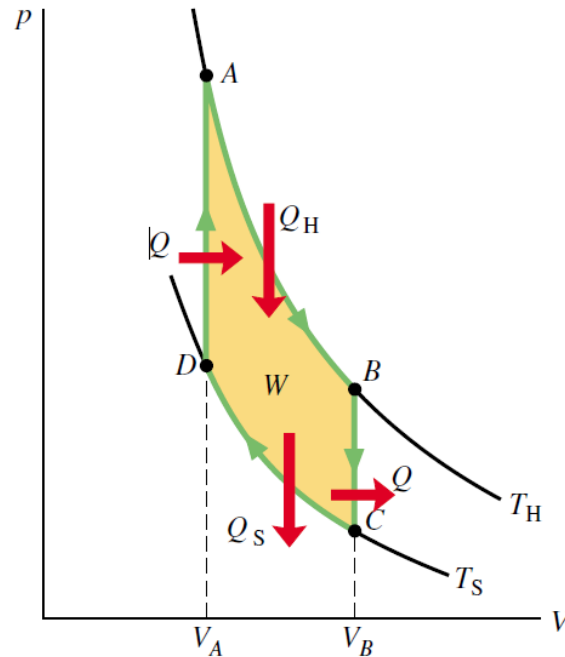
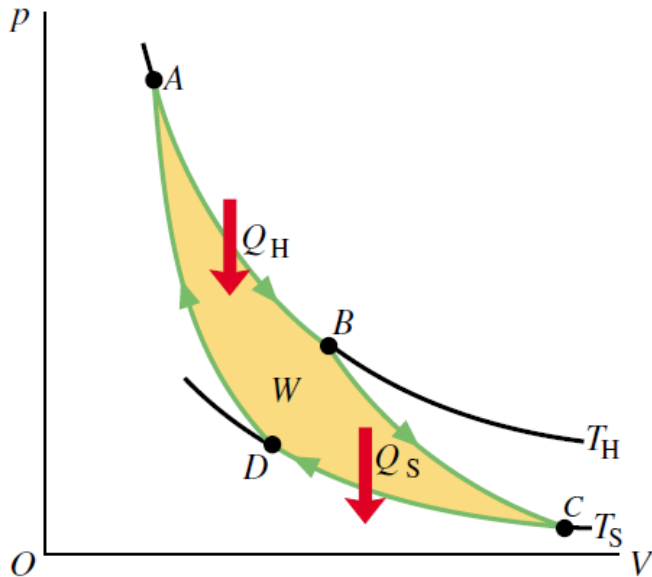
Účinnost tepelného stroje – pro kruhový děj:

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{\sum Q_{\text{celk}}}{\sum Q_{\text{dod}}} = \frac{\text{celková tepelná bilance}}{\text{dodané teplo}}$$

$$\eta_{\text{skut}} < \eta_T < 1$$

Tepelné motory

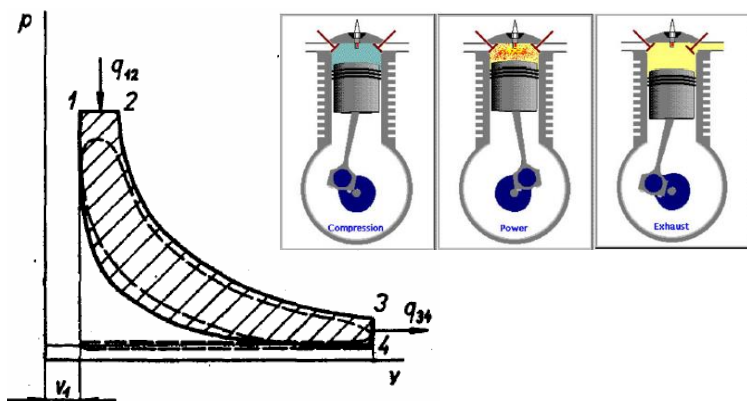
- ⊕ pístové
- ⊕ rotační
- ⊕ tryskové
- ⊕ raketové ...



Tepelné stroje

Dieselův cyklus

- ❖ adiabatická komprese (4-1)
- ❖ izobarické hoření (1-2)
- ❖ adiabatická expanze (2-3)
- ❖ izochorická expanze (3-4)



kompresní poměr

$$\varepsilon = \frac{V_4}{V_1} \approx 11 - 25$$

plnicí poměr

$$\varphi = \frac{V_2}{V_1}$$

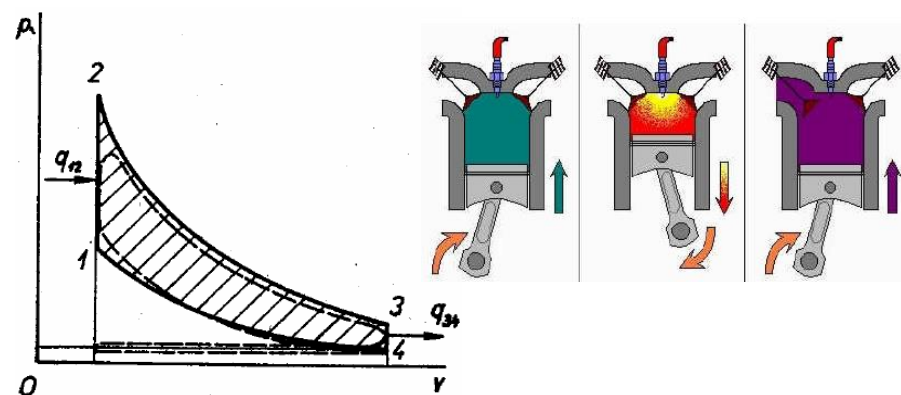
tepelná účinnost až 50%

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \frac{\varphi^{\kappa-1}}{\kappa(\varphi-1)}$$

Ottův cyklus

(benzín. motor)

- ❖ adiabatická komprese (4-1)
- ❖ izochorické hoření (1-2)
- ❖ adiabatická expanze (2-3)
- ❖ izochorická expanze (3-4)



kompresní poměr

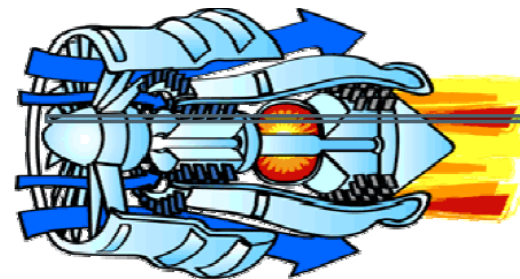
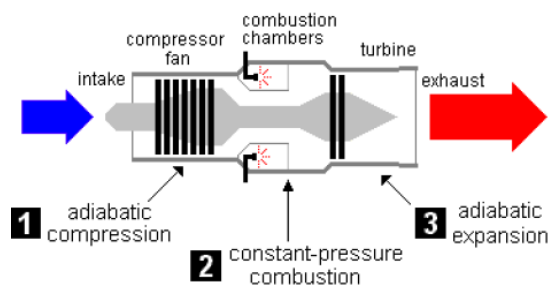
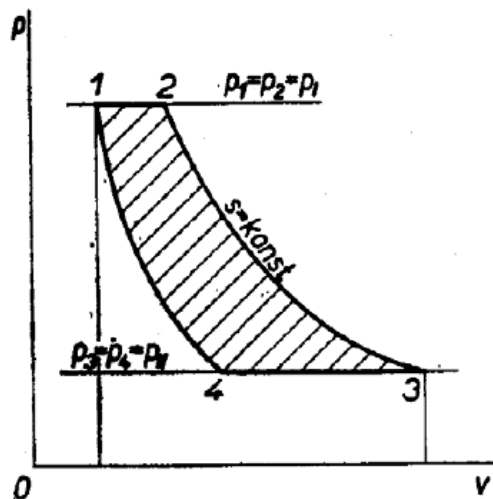
$$\varepsilon = \frac{V_3}{V_2} \approx 8 - 11$$

tepelná účinnost ≈ 30%

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

Tepelné stroje

Tryskový motor



tepelná účinnost

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

$$\varepsilon = \frac{V_4}{V_1}$$

2. TD zákon - formulace

Thomson, Planck:

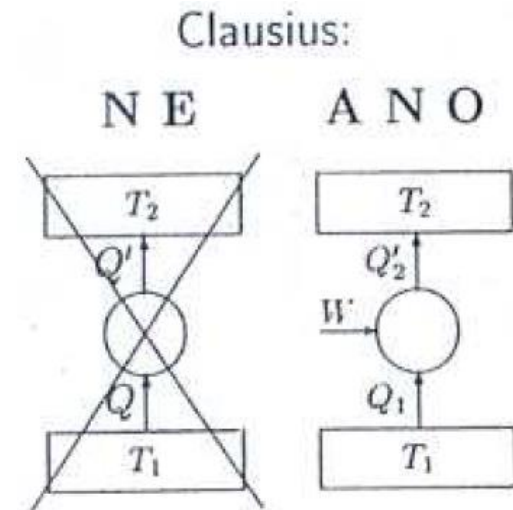
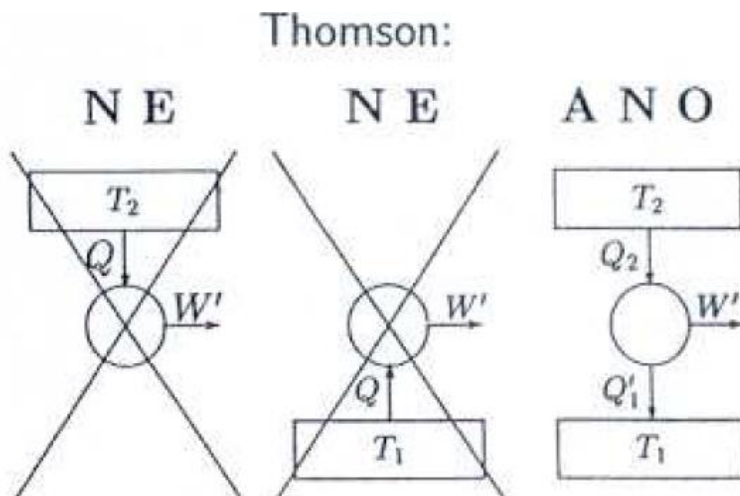
Nelze sestrojít periodicky pracující tepelný stroj, který by trvale konal práci pouze tím, že by ochlazoval jedno těleso, aniž přitom přejde část tepla na těleso chladnější.

Clausius:

Při styku dvou těles různých teplot teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

Thomson, Ostwald:

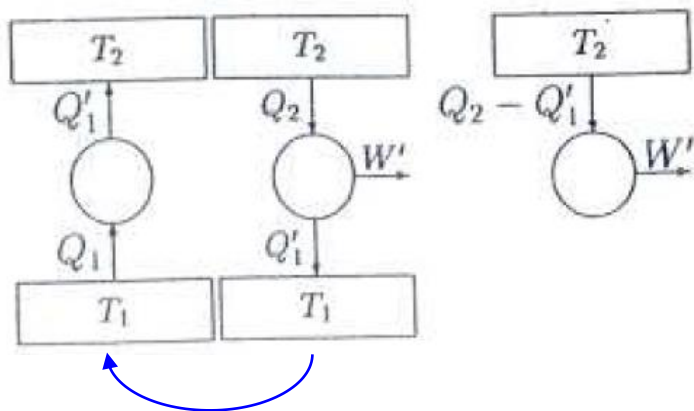
Nelze sestrojít perpetuum mobile druhého druhu (stroj, který by cyklicky získával práci jen ochlazováním okolních těles).



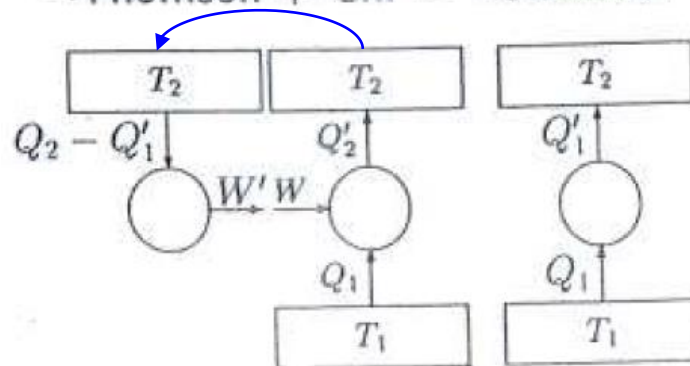
2. TD zákon

Všechny formulace jsou ekvivalentní:

\neg Clausius + TS = \neg Thomson



\neg Thomson + Chl = \neg Clausius



Konstrukce T.S.:

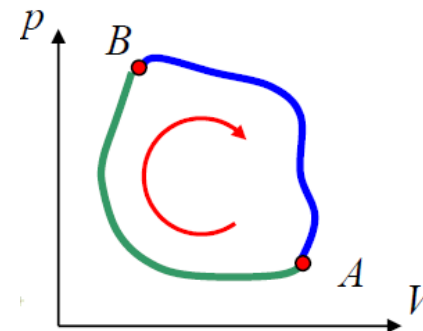
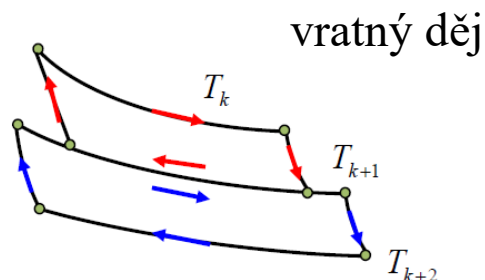
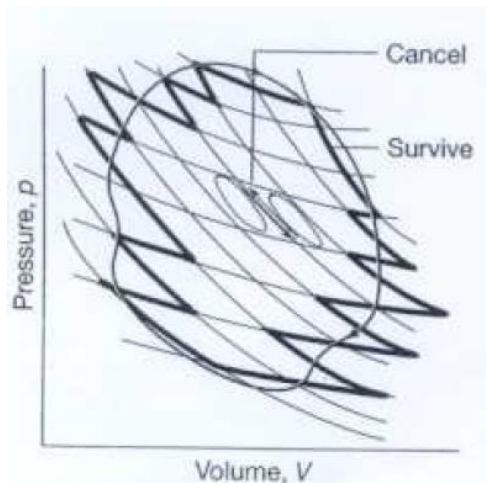
- horký zdroj energie
- pracovní zařízení (píst, turbína, ...)
- chladná jímka (např. okolí)

Co je pro činnost T.S. nejdůležitější ?

2. TD zákon, Entropie

Matematická formulace 2.TDZ

Obecný vratný cyklický děj:



$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \sum_k \frac{Q_k}{T_k} = 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0, \text{ kde } \frac{Q_{rev}}{T} \dots \text{"redukované teplo"}$$

Entropie S - TD definice:
(**stavová funkce**)

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\oint dS = 0$$

tot.diferenciál

Změna entropie:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Q_{rev} ... teplo vyměněné
při **vratném** ději

Entropie

Vlastnosti:

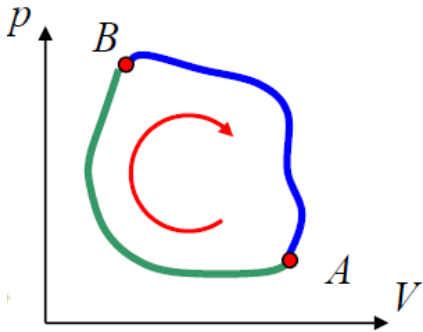
- **stavová funkce**
- definovány pouze **změny entropie** mezi 2 stavy
- pro entropii, na rozdíl od energie, neplatí zákon zachování
- vratný adiabatický děj, $dQ_{\text{rev}} = 0$, $\rightarrow dS = 0$, tj. $S = \text{const}$

Entropie

⊕ pro nevratné děje platí (podle Carnotovy věty):

nevratný děj

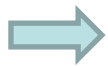
$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} < -\frac{Q_2}{T_2} \longrightarrow \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} < 0 \longrightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B(\text{vrat.})}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T} - \underbrace{\int_{A(\text{vrat.})}^B \frac{\delta Q}{T}}_{S_B - S_A} < 0$$

$$S_B - S_A > \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T}$$

pozn. $\delta Q \equiv dQ$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \iff dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Entropie izolovaného systému roste při nevratných dějích a zůstává stálá při dějích vratných.

Entropie

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

definice změny entropie

Př. 1: Změna entropie při vratné izotermické expanzi ideálního plynu z objemu V_1 na objem V_2 při teplotě T .

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = - \int_1^2 \frac{dW}{T} = \int_1^2 \frac{p_{ex} dV}{T} = \int_1^2 \frac{nRT dV}{TV} = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tedy při expanzi entropie systému roste, neboť $V_2 > V_1$,
a naopak při kompresi klesá....

$$\Delta S_{ok} = - \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{tedy } \Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} = 0$$

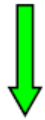
Zapamatujeme si: vždy je třeba vyšetřovat celkovou entropii systému + okolí !!

Entropie

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T}(dU - dW)$$

entropie ideálního plynu

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

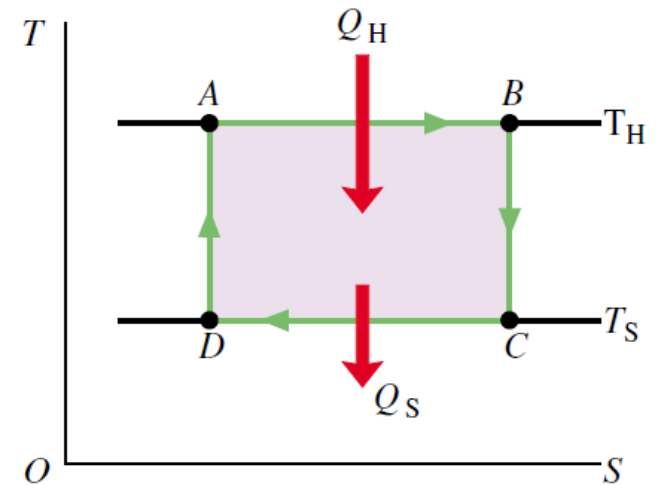


$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad S = f(V, T)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entropie je **aditivní funkcí** – celková změna entropie je dána součtem změn jednotlivých částí (procesů)

$$dQ = TdS \rightarrow Q = \int TdS$$



Carnotův cyklus v T-S diagramu

(id., rev.)

<= entropie je stavová fce

Entropie

Entropie S je **stavová fce** $\Rightarrow S$ systému nezávisí na cestě, ani na tom, zda-li po uzavřené cestě probíhá děj vratný nebo nikoli !!

(to plyne jen z experimentu, pro vratné děje a vratný Carnotův cyklus lze matem. dokázat, viz min.strany)

\Rightarrow Jak vypočítat ΔS soustavy nevratného děje?!

Změnu entropie ΔS_n soustavy během nevratného děje mezi dvěma rovnovážnými stavy určíme takto: Uvažujeme mezi těmito stavy libovolný vratný děj a změnu entropie ΔS_v vypočítáme pro něj z rov. (21.1). Pak platí $\Delta S_n = \Delta S_v$.

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Kde je tedy rozdíl mezi S vratného a nevratného cyklu?

v entropii okolí !

Entropie

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Příklad 2 (veledůležitý): Změna entropie při volné (izotermické) expanzi ideálního plynu, probíhající mezi stejnými počátečními a koncovými stavy (V_1, V_2, T) jako v př. 1.

Ř: nevratný děj, nekoná se práce, $dW = 0$, bez výměny tepla s okolím, $dQ = 0$, systém je tedy izolovaný.

$\Delta S_{sys} = 0$ a podobně $\Delta S_{ok} = 0$, tj. $\Delta S_{tot} = 0$ **NE**

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{ok} = 0 \quad \Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{celk.entropie vzrostla}$$

Čím se liší volná expanze od vratné izotermické expanze: **v entropii okolí!**

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{ok} = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{tot} = 0 \quad \text{celk.entropie se nezměnila}$$

A po vratné cestě, např. izotermickou kompresí, se v obou případech vrátím do pův.stavu -

Ot.: určete, jak se změní S_{sys} , S_{ok} , S_{tot} po návratu do poč.stavu v obou dějích výše

"Paradox" rozpínání do vakua: kam se podělo teplo Q ? $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$

Entropie ↔ 2.TD zákon

2. TD zákon:

Entropie izolovaného systému nikdy neklesá - roste při ději nevratném ději (samovolných změnách) a zůstává stálá při ději vratném.

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{druhý termodynamický zákon, pro izolovaný systém}),$$

obecně:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} \geq 0$$

- Důsledek: entropie systému, nebo jeho části, může klesnout. Musí však být kompenzována nárůstem entropie v jiné části, nebo nárůstem entropie okolí ⇒
- **Vždy je třeba vyšetřovat entropii nejen systému, ale i okolí !**

Princip růstu entropie: $\Delta S \geq 0$

Entropie izolovaného systému zůstává konstantní, pokud v něm probíhají jen vratné změny a roste, pokud v něm probíhají nevratné děje.

Rovnovážný stav = stav maximální entropie

Entropie je mírou nevratnosti fyzikálních procesů

Entropie

Př. **Přenos tepla** - při styku 2 těles o teplotách $T_1 > T_2$

$$\text{Ř.: } dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = |dQ| \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad dQ_2 = -dQ_1 > 0 \quad (Q_1 < 0, Q_2 > 0)$$

Pozn. děj nevratný – předpokládáme však, že teploty se vyrovnávají v každém okamžiku děje.

Př. **Cyklický tepelný stroj** (Carnot) vratný: $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ tj. $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$ ($Q_1 > 0, Q_2 < 0$)

nevratný: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$ tj. $\frac{Q_1}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}$

- je nutný chladič?
- jaké minimální teplo je nutno do chladiče odevzdat?

Př. Entropie při **fázových změnách**

Skupenské (latentní) teplo tuhnutí / tání, výparné / kondenzační:

$$Q = mL = nL_m$$

Pozn. Vratné děje (probíhají v rovnováze)

$$Q = nL_m = \Delta H \quad \text{pro } p = \textit{konst}$$

$$\Delta S = \Delta H / T_{\text{faz}} \quad \dots > 0 \quad \text{endotermní procesy (var, tání)}$$

$$< 0 \quad \text{exotermní procesy (kondenzace, tuhnutí)}$$

Základní rovnice TD

Spojením obou TD zákonů:

$$\left. \begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ dQ_{rev} &= TdS \\ dW &= -p_{ex}dV \end{aligned} \right\} \boxed{dU = TdS - p_{ex}dV} \quad (\text{rev})$$

$$U = f(S, V) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (\text{TD definice } T, p)$$

Nevratný děj: $dU = TdS - pdV$, avšak $TdS > dQ$, $dW > -pdV \neq -p_{ex}dV$
 $dU < TdS + dW$

Podobně pro entalpii: $H = U + pV \Rightarrow \boxed{dH = TdS + Vdp}$

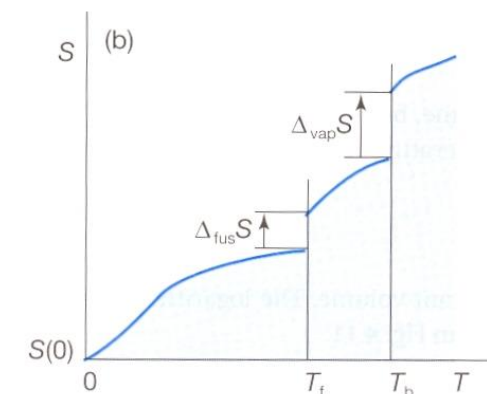
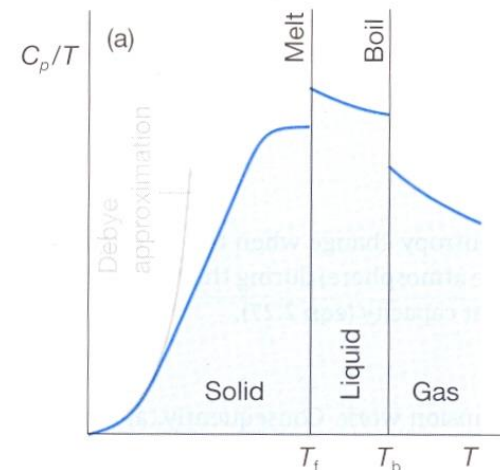
$$H = f(S, p) \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

Měření entropie

→ měřením tepelných kapacit:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

$$S(T) = S(0) + \dots$$



4.12 The calculation of an entropy from heat capacity data. (a) The variation of C_p/T with the temperature for a sample. (b) The entropy, which is equal to the area beneath the upper curve up to the corresponding temperature, plus the entropy of each phase transition

Statistická TD

TD – nepodává žádné vysvětlení proč platí 2.TD zákon (\Leftarrow statistická fyzika)

Statistická interpretace entropie – souvislost mezi entropií a uspořádáním systému

Rozlišitelné částice:

Mikrostav – mikroskopicky pozorovatelný stav plynu – tj.konkrétní způsob rozložení jednotlivých molekul v nádobě (molekuly jsou rozlišitelné)

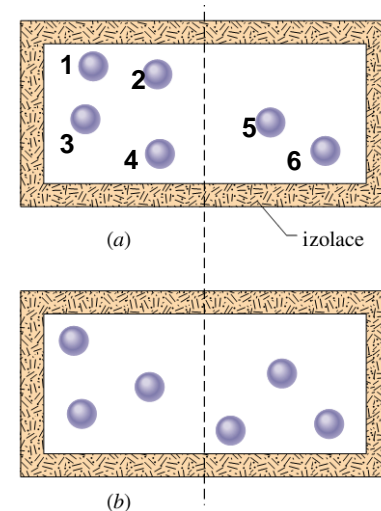
Základní pravidlo statistické fyziky:

Každý mikrostav může nastat se stejnou pravděpodobností jako kterýkoliv jiný.

Makrostav (\equiv konfigurace) - tvořen mikrostavy

Násobnost konfigurace (\equiv TD pravděpodobnost): w

w = počet mikrostavů systému, kterými lze realizovat daný makrostav (konfiguraci)

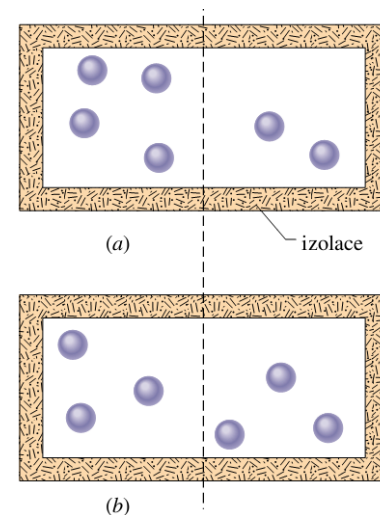


Statistická TD

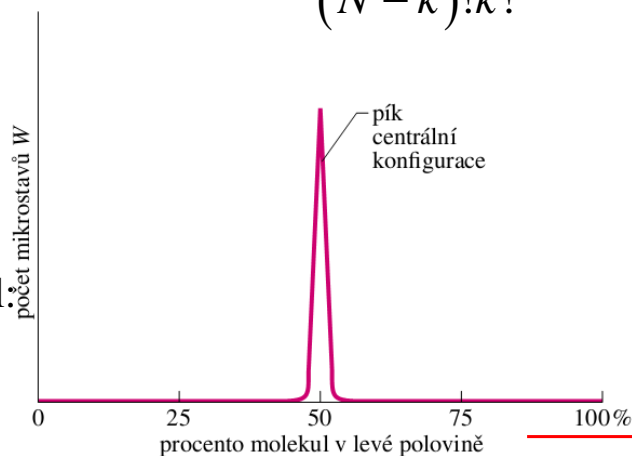
Násobnost konfigurace (\equiv TD pravděpodobnost): w

Pravděpodobnost:
$$p_i = \frac{\text{počet } \mu\text{stavů téže konfigurace}}{\text{počet všech možných } \mu\text{stavů}} = \frac{w_i}{W} \rightarrow 2^N$$

Rozlišitelné částice: $w = \frac{N!}{(N-k)!k!}$ (resp. $w = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!}$)



Pro 60 molekul:



$$w(0:60)=1$$

$$w(1:59)=60$$

$$w(5:55)=5,5 \cdot 10^6$$

$$w(20:40)=4,2 \cdot 10^{15}$$

$$w(30:30)=1,2 \cdot 10^{17}$$

KONFIGURACE	NÁSOBNOST W	W	S	
			$10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	
OZNAČENÍ	$(n_L; n_P)$	(POČET MIKROSTAVŮ)	PODLE ROV. (21.18)	
I	(6; 0)	1	$6!/(6!0!) = 1$	0
II	(5; 1)	6	$6!/(5!1!) = 6$	2,47
III	(4; 2)	15	$6!/(4!2!) = 15$	3,74
IV	(3; 3)	20	$6!/(3!3!) = 20$	4,13
V	(2; 4)	15	$6!/(2!4!) = 15$	3,74
VI	(1; 5)	6	$6!/(1!5!) = 6$	2,47
VII	(0; 6)	1	$6!/(0!6!) = 1$	0
Celkový počet mikrostavů:		64	$2^6 = 64$	

Statistická TD

System se bude nacházet nejčastěji v konfiguraci s maximální pravděpodobností (tj. je realizován největším počtem mikrostavů, w)

Nejpravděpodobnější stav pokládáme za rovnovážný stav

Důsledky:

- pokud se S. nachází v nerovnovážném stavu, samovolným vývojem přejde do stavu TD rovnováhy
 - Připouští se fluktuace – avšak odchylka od rovnováhy $<$ směrodatná odchylka
 - Podle TD: při nevratných dějích entropie systému roste až dosáhne maxima S
- ⇒ **Přechod do stavu TD rovnováhy – nevratný proces**

Rovnováha se vyznačuje maximální entropií

Příčina nevratnosti: děje v přírodě probíhají směrem od méně pravděpodobného stavu do stavu s vyšší pravděpodobností

Samovolné (nevratné) procesy: není třeba dodatečné energie, probíhají spontánně, jsou doprovázeny s **rozptylem (přerozdělením) energie** do méně uspořádaných stavů → v přírodě se zvyšuje neuspořádanost systému, zvyšuje se entropie (viz 2.TDZ)

Statistická TD

⇒ musí existovat souvislost mezi entropií (def. v TD) a pravděpodobností stavu systému:

- Entropie je aditivní fce (E. dvou nezávislých dějů je dána součtem entropií)
- pp. nezávislých jevů je součinem jejich pp.

$$S = f(w)$$

Tedy: $S = S_1 + S_2$ celk.entropie
 $w = w_1 \cdot w_2$ pravd.dvou nezávislý dějů
tomuto požadavku vyhovuje fce logaritmus:

$$f(w_1 \cdot w_2) = f(w_1) + f(w_2)$$

Boltzmann: $S = a \ln w + b$

a – univ. charakter pro všechny typy dějů (w rovněž nezávisí na typu děje)

b – počáteční entropie

w – násobnost konfigurace

Entropie

Boltzmann: $S = a \ln w + b$

Určení konstant – volná expanze $V \rightarrow 2V$:

TD: $S_2 - S_1 = nR \ln 2$

Statistika: $w_1 = \frac{N!}{N!0!} = 1, \quad S_1 = a \ln w_1 + b = b$

$$w_2 = \frac{N!}{N/2!N/2!}, \quad S_2 = a \ln w_2 + b = a(\ln N! - 2 \ln(N/2)!) + b = aN \ln 2 + b$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = aN \ln 2$$

$$nR = aN$$

$$a \equiv k_B = \frac{R}{N_A}$$

Boltzmanova konstanta: $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

Boltzmanův vzorec:

$$S = k_B \ln w + S_0$$

Stirlingův vztah: $\ln N! = \sum_1^N \ln k \approx \int_1^N \ln x dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N - 1 \approx N \ln N - N$

Entropie

Max.možné uspořádání \leftrightarrow min.entropie

Clausius: celková entropie izolovaného systému může růst až do rovnovážného stavu

Nevratnost – původ:

přechod od uspořádaného seskupení k neuspořádanému

tj. přechod od méně pravděpodobného uspořádání k pravděpodobnějšímu

Mírou neuspořádanosti systému je entropie

Vratnost \times nevratnost \Rightarrow kterým směrem plyne čas: **entropie - šipka času**

Pozn. Nevratné procesy mohou být založeny na vratných událostech (na elementární úrovni, viz. mísení plynů)

3. TD zákon

... aneb o nedosažitelnosti teploty absolutní nuly

Experiment:

- čím nižší teplota, tím je chladicí proces méně účinný a tím více práce je třeba vykonat
- některé fyz.vlastnosti (materiálové parametry) $\rightarrow 0$ při $T \rightarrow 0$ (např. měrné teplo, el.odpor kovů, tepl.roztažnost...)

Nernstův princip (1906):

Při lib. izotermickém ději při $T = 0$ je změna entropie $\Delta S = 0$.

Např: $C_V, C_p \rightarrow 0$ při $T = 0$ K

Důsledek:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_{pm} \frac{dT}{T} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{nC_{pm}}{T}$$

\Rightarrow pokud $T \rightarrow 0$ a rovněž $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0 \Rightarrow$ pak musí $C_p \rightarrow 0$

\Rightarrow nejsou-li fyz. vlastnosti závislé na T , nelze vnějším působením snižovat jejich T

3. TD zákon

Molekulární interpretace: při $T \rightarrow 0$ zamrzá tepelný pohyb molekul \Rightarrow i nerovnovážné stavy mohou lib.dlouho existovat

\Rightarrow Pravděpodobnosti stavů v blízkosti 0 K jsou stejné, $p_i \approx p_{i0}$

$$\Rightarrow S - S_0 = k_B \ln \frac{P_i}{P_{i0}} = 0$$

\Rightarrow Při $T \rightarrow 0$ je maximální možné uspořádání

\Rightarrow Entropie všech látek pro $T \rightarrow 0$ je neproměnná a můžeme položit $S_0 = 0$

$$S = k_B \ln w$$

3. TD zákon:

Při absolutní nule je i entropie dokonale uspořádaného systému nulová: je-li $T = 0$ je též $S = 0$.

Teploty absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem kroků.