

# ÚVOD DO TERMODYNAMIKY

**Termodynamika:** Nauka o obecných zákonitostech, kterými se se řídí transformace CELKOVÉ energie makroskopických systémů v její různé formy.

Je založena na výsledcích experimentálních pozorování, která jsou shrnuta do několika postulátů a axiomů. Pomocí těchto axiomů se pak odvozují další vlastnosti a vztahy.

Souhrn VŠECH vnějších podmínek, v nichž se zkoumaný systém nachází určuje **stav** tohoto systému.

V principu je stav systému dán souhrnem vlastností částic (atomů, molekul, iontů,...) tvořících systém. V termodynamice se koukáme na systém jako celek a místo vlastností jednotlivých částic používáme jisté makroskopické veličiny, zvané **vnější** a **vnitřní parametry**.

**Vnější parametry** daného systému jsou takové makroskopické veličiny, které jsou funkcemi pouze zobecněných souřadnic vnějších (vzhledem ke zkoumanému systému) těles, s nimiž je zkoumaný systém v interakci.

Jsou to tedy různá silová pole působící na daný systém. Typickým příkladem je objem: Je to nekonečně silná potenciálová bariéra, která nedovolí molekulám systému opustit daný prostor (objem nádoby).

**Vnitřní parametry** daného systému jsou takové makroskopické veličiny, které jsou pro daný systém při stejných vnějších parametrech charakteristické pouze pro daný systém.

Vnitřními parametry jsou např. hustota, chemické složení, elektrická polarizace, tlak.

Soubor nezávislých vnitřních a vnějších parametrů definuje stav systému. Počet těchto parametrů je nutno určit empiricky.

Mezi vnitřními a vnějšími parametry existují jisté souvislosti (vztahy). Fenomenologická termodynamika neumožňuje tyto vztahy (např. stavovou rovnici) nalézt, je nutno je získat empiricky. Termodynamika však formuluje obecné rovnice, ze kterých je možné z těchto empirických vztahů získat/odvodit všechny další vlastnosti zkoumaného systému.

## **Stav termodynamické rovnováhy.**

Ve stavu termodynamické rovnováhy mají VŠECHNY makroskopické stavové parametry časově konstantní hodnoty.

## **1. postulát termodynamiky**

Každý makroskopický systém, který se nachází v časově neměnných vnějších podmínkách, dospěje nutně do stavu termodynamické rovnováhy a tento stav se může změnit pouze následkem vnějšího zásahu (spontánní nenarušitelnost termodynamické rovnováhy).

# MAKROSKOPICKÁ PRÁCE A ADIABATICKÝ PROCES

Práce je obecně dána součinem síly a posunutí.

Posunutí nemusí být nutně mechanické, např. práce vykonaná při změně náboje, apod.

V aplikacích velmi často vystupuje v roli síly tlak,  $P$ , kterým systém působí na své okolí (stěny nádoby).

Příklad:

Síla na povrchový element je  $P ds$ , kde  $ds$  je element plochy. Je-li po celou dobu konání práce systém v mechanické rovnováze a neexistují tečné složky, pak tlak je v každém okamžiku konstantní podél celého povrchu tělesa. Práce při posunutí o  $dl$  elementu  $ds$  pak je  $P ds dl$ . Integrací přes celý povrch pak dostaneme pro práci vykonanou systémem

$$(1) \quad dW = \int P ds dl = P dV$$

Obecně lze práci vyjádřit ve tvaru

$$(2) \quad dW = \sum A_i(a_1, \dots, a_k) da_i$$

kde  $a_i$  jsou vnější parametry (zobecněné Lagrangeovy souřadnice vnějších těles) a  $A_i$  příslušné zobecněné síly, jimiž systém působí na okolí.

Závisí-li síly na vnitřních parametrech, NEMŮŽE být  $dW$  totálním diferenciálem.  $dW$  pouze představuje *infinitesimální změnu energie* systému v důsledku infinitesimální změny jeho vnějších parametrů.

Důsledek:

Při cyklickém procesu (systém se vrátí do počátečního stavu, tedy integrál po uzavřené křivce) není celková práce nulová; na tomto jsou založeny tepelné stroje (viz později).

## Adiabaticky izolovaný systém

Systém, jehož stav není možno změnit jinak, než změnou jeho vnějších parametrů, nazýváme adiabaticky izolovaným.

Všechna interakce adiabaticky izolovaného systému s jeho okolím se děje pouze prostřednictvím zobecněných sil, které přísluší určitým vnějším parametrům.

# PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ

V jednotlivých disciplínách fyziky se zabýváme pouze těmi druhy energie, které s danou disciplínou souvisejí. Např. v mechanice je to energie kinetická a potenciální, v elektrodynamice elektromagnetická energie apod.

Ukazuje se, že celková energie se „neztrácí“, ale formy některé energie přecházejí na jinou. Platí tedy zákon zachování energie.

V termodynamice je zákon zachování energie obsahem první věty termodynamické, která představuje **univerzální zákon zachování energie** pro makroskopické systémy.

Máme-li adiabaticky uzavřený systém, pak při změně vnějších parametrů vykoná systém práci. Experimentální data ukazují, že v tomto případě vykonaná práce nezávisí na průběhu procesu, ale pouze na počátečním a koncovém stavu. Je tedy elementární práce,

$$dW = \sum_i A_i da_i$$

totální diferenciál. Pro adiabaticky uzavřený systém se jeho celková energie může změnit pouze tím, že systém vykoná práci. Platí tedy

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dW = \int_1^2 (dE)_{adiab} = (E_2)_{adiab} - (E_1)_{adiab}$$

Uvažujeme nyní systém S, který není adiabaticky izolován. Adiabaticky izolovaný systém si rozdělíme na dva podsystémy, zkoumaný S, a systém S' se zafixovanými vnějšími parametry, takže systém S' NEVYKONÁVÁ žádnou práci. Jejich energie necht' jsou E a E'. Celková energie systémů S a S' je E + E'. Práci vykonává pouze systém S, která ale jde na úkor úbytku CELKOVÉ energie. Tedy

$$dW = -d(E + E') = -dE - dE'$$

Protože systém S není adiabaticky izolován, NENÍ dW totální diferenciál. Rovnici přepíšeme,

$$(3) \quad dE = -dE' - dW$$

a vidíme, že

**energie adiabaticky neizolovaného systému se mění jednak změnou vnějších parametrů (tj. vykonáním práce) a také specifickou výměnou energie tohoto systému s okolními tělesy. Energií, kterou systém S získal v průběhu procesu od ostatních těles nazýváme teplem,  $dQ \equiv dE'$ .**

## 1. věta termodynamická:

**Množství tepla  $dQ$  ( $\equiv -dE'$ ) dodané do systému z okolí se spotřebuje na (1) vzrůst energie systému a (2) vykonání práce tímto systémem;**

$$(4) \quad dQ = dE + dW$$

### **Ekvivalentní formulace:**

Není možné sestavit zařízení, které by trvale (nebo po jistou dobu) vykonávalo kladnou práci, aniž by se měnila energie tohoto zařízení, nebo jeho okolí (perpetuum mobile 1. druhu)..

### **INTERPRETACE A APLIKACE**

1. První věta termodynamická UMOŽŇUJE existenci perpetua mobile 2. druhu, tj. zařízení, které by trvale vykonávalo kladnou mechanickou práci pouze následkem ochlazování jednoho tělesa.  
Důkaz: Energie  $E$  je stavová veličina, tudíž při cyklickém procesu je  $dE=0$  a tedy  $dQ=dW$ .
2. Pro adiabaticky uzavřený systém je změna energie rovna práci a tedy z rov. (4) plyne, že  $dQ=0$ . Adiabaticky uzavřený systém je tedy takový, ve kterém nedochází k výměně tepla s okolím.
3. V rov. (4) veličiny  $dQ$  a  $dW$  nejsou totální diferenciály, jejich součet však ano. PROČ?  
Všechny experimenty ukazují, že energie vždy závisí POUZE na počátečním a koncovém stavu (tj., je to stavová veličina). Kdyby  $dE$  nebyl totální diferenciál, pak by energie závisela i na průběhu procesu a to není pravda.
4.  $dQ$  a  $dE$  nejsou totální diferenciály a tudíž nelze mluvit o MNOŽSTVÍ tepla či práce.  
Celková energie je totální diferenciál a charakterizuje tedy STAV, a členy jejího rozkladu, teplo  $Q$  a práce  $W$ , charakterizují PROCES.

## (EMPIRICKÁ) TEPLOTA

Experiment ukazuje, že k popisu systému nestačí zadat pouze vnější parametry (dva různé systémy se ve stejných vnějších podmínkách chovají různě).

### 2. postulát termodynamiky

Stav termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému je určen jednoznačně souborem vnějších parametrů a alespoň jedním vnitřním parametrem. Za tento parametr bereme energii systému.

Důsledek: Všechny zbývající vnitřní parametry lze vyjádřit jako funkci vnějších parametrů a energie.

Uvažujeme rovnovážný termicky homogenní systém. Rozdělíme ho na tři části a pro jednoduchost předpokládáme, že každý podsystém je určen jedním vnějším parametrem,  $a_i$ , a odpovídající energií  $U_i$ . Je známo, z experimentu, že celková energie je rovnoměrně rozložena přes celý systém a tedy lze psát

$$U_1 = f_1(U, a_1, a_2); \quad U_2 = f_2(U, a_1, a_2)$$

Tyto rovnice lze jednoznačně vyřešit pro celkovou energii  $U$ ,

$$U = U_1 + U_2 = F_1(U_1, a_1, a_2) = F_2(U_2, a_1, a_2)$$

Ze čtyř proměnných jsou tedy pouze tři nezávislé; tedy např.

$$(5) \quad U_2 = \omega(U_1, a_1, a_2).$$

Lze sestavit funkce  $\varphi_1$  a  $\varphi_2$  takové, které implicitně definují funkci  $\omega$ , a platí

$$(6) \quad \varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_2(U_2, a_2)$$

Podobný postup uděláme i pro dvojice 1+3, 2+3 a vyplyne z toho tranzitivnost funkce  $\varphi$ .

### Výsledek:

Je-li termicky homogenní systém složený z podsystémů 1, 2, a 3, ve stavu termodynamické rovnováhy, pak pro každý podsystém existuje funkce  $\varphi_i(U_i, a_i)$  závislá POUZE na parametrech příslušného podsystému, přičemž tato funkce má na všech podsystémech stejnou hodnotu,

$$(7) \quad \varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_2(U_2, a_2) = \varphi_3(U_3, a_3)$$

**Rov. (7) říká, že ve stavu termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému existuje jistá intenzivní veličina  $\tau$ , která má ve všech částech tohoto systému stejnou hodnotu. Tuto společnou intenzivní veličinu nazýváme teplotou.**

### **2. postulát termodynamiky můžeme nyní přeformulovat následovně:**

Ve stavu termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému jsou všechny vnitřní parametry určeny jednoznačně souborem vnějších parametrů a teplotou.

Výše uvedená forma 2. termodynamického postulátu umožňuje realizaci teplotních stupnic.

K jednoznačnému určení EMPIRICKÉ teplotní stupnice (teploty) je potřeba

-- určit dva pevné (referenční) body

-- měřítko

Mezinárodní dohoda (stupnice Celsiova):

1. 0°C je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody na 45° severní šířky při hladině moře
2. 100°C je teplota při níž je chemicky čistá voda (na 45° ...) v rovnováze se svojí nasycenou párou.

### Měření teploty:

Založeno na různých vlastnostech látek, např. roztažnosti, elektrické vodivosti, atd.

### Rtuťová stupnice:

$$\tau_{\text{Hg}} = \frac{V_{\tau} - V_0}{\frac{1}{100}(V_{100} - V_0)}$$

Důsledek: Lineární roztažnost rtuti s teplotou

### Experiment:

Většina plynů se vzhledem ke rtuťové teplotě roztahuje přibližně stejně. Je přesnější a jednodušší měřit tlak než objem.

Plynová stupnice:

$$\tau_{\text{Hg}} = \frac{P_{\tau} - P_0}{\frac{1}{100}(P_{100} - P_0)} \rightarrow P = P_0(1 + \tau\gamma)$$

kde  $\gamma$  je koeficient rozpínivosti plynu.

Pro VŠECHNY řídké plyny (tj. v limitě ideálního plynu) je

$$\gamma = \frac{1}{273.15} [\text{grad}]^{-1}$$

### Důsledek:

-- Nejnižší možná teplota plynové stupnice je -273.15 °C.

-- Budeme-li teplotu počítat od minimální hodnoty, pak plynová teplota je vždy nezáporná.

**Teplota má svůj přesný fyzikální smysl pouze pro (makroskopické) termicky homogenní systémy ve stavu termodynamické rovnováhy.**