

TERMIKA III

- Nultý a první princip termodynamický;
- Práce termicky homogenní chemické soustavy;
- Aplikace 1.P.T na děje v ideálních plynech;
- Děje v ideálním plynu;

Termodynamika – studium procesů probíhajících v tělesech které si z okolím vyměňují teplo a působí na ně vnější síly.

Encyclopaedia Britannica

Pozn: Často se synonymně používají názvy: termostatika a termostatistika.

Nultý a první princip (zákon) termodynamický

!!! Primitivní koncepty termodynamiky: zřejmé nedefinované věci analogické pojmům “bod” či “přímka” v Euklidovské geometrii.

⊗ System: např., plyn, kapalina, magnet.

⊗ Stav systému: specifikovaný např., tlakem p a objemem V pro plyn, či magnetickým polem H a magnetizací M pro magnet.

⊗ Tepelná rovnováha (equilibrium) systému: stav systému který se nemění s časem.

⊗ Stavová rovnice: Rovnice svazující p, V a Θ pro plyn, či H, M a Θ pro magnet.

⊗ Proces: Posloupnost stavů systému seřazených v čase.

!!! Z kontextu je většinou jasné který pojem je primitivní.

Pozn.: Pro jednoduchost budeme uvažovat jen jednosložkový systém jehož stav je určen hodnotou tlaku p a hodnotou objemu V .

Postulát: Každému páru systémů **A** a **B** lze přiřadit funkci $f_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2)$ stavu (p_1, V_1) systému **A** a (p_2, V_2) systému **B** takovou, že **A** a **B** jsou v tepelné rovnováze tehdy a jen tehdy pokud

$$f_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0$$

⇒ stavy dvou systémů které jsou v tepelné rovnováze nemohou být vybrány libovolně.

Nultý princip termodynamický (0.P.T.): Existuje stav tepelné rovnováhy a je tranzitivní. T.j., jestliže systém **A** je v tepelné rovnováze se systémem **B** a **B** je v tepelné rovnováze se systémem **C**, potom **A** je v tepelné rovnováze s **C**.

$$f_{AB}(p_1, V_1; p_2, V_2) = 0 \wedge f_{BC}(p_2, V_2; p_3, V_3) = 0 \Rightarrow f_{AC}(p_1, V_1; p_3, V_3) = 0$$

Tranzitivita umožňuje roztrždit termodynamické systémy do tříd ekvivalence (“sourozenectví” vs. “kamarádství”) \Rightarrow

Transitivita umožňuje definovat teplotní stupnici – empirickou teplotu !!!

Necht' **B** je testovací systém, např., plynový teploměr. Předpokládejme, že f_{AB} a f_{BC} mohou být řešeny pro p_2 vzhledem k p_1, V_1, V_2 a p_3, V_3, V_2 t.j.,

$$p_2 = \Theta_A(p_1, V_1; V_2) = \Theta_C(p_3, V_3; V_2)$$

Protože **B** je fixní systém, můžeme ignorovat V_2 (a B) závislost ve funkcích Θ_A a Θ_C . Veličina $\Theta_A(p_1, V_1)$ potom definuje empirickou teplotu systému **A** měřenou testovacím systémem — teploměrem **B**.

Např., je-li plynový teploměr z ideálního plynu \Rightarrow

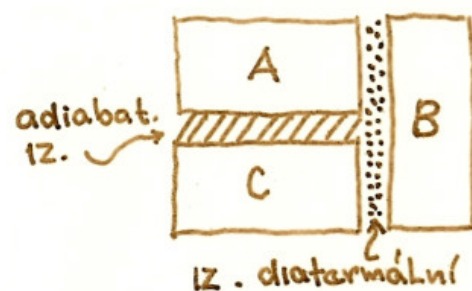
$$p_2 = nR \frac{\Theta_2}{V_2} = \Theta_A(p_1, V_1; V_2)$$

a při fixním V_2 je empirická teplota Θ_A opravdu úměrná abs. teplotě Θ_2 .

Pozn.: Několik užitečných pojmů:

- ⊗ Uzavřená soustava: nevyměňuje si částice s okolím $\Rightarrow m = konst.$ (\nleftrightarrow). Může, ale vyměňovat teplo a práci.
- ⊗ Diatermální izolace (teplopropustná izolace): změna teploty okolí způsobí změnu teploty soustavy. Může (ale nemusí) izolovat soustavu např., proti výměně částic či práce.
- ⊗ Adiabatická izolace: není-li možné změnit stav systému jinak než v důsledku přenosu energie od/do systému ve formě práce (mechanické, elektrické, atd.) nikoli tepla.
 $\Leftarrow \Delta Q = 0$.
- ⊗ Izolovaná soustava: Nevyměňuje s okolím ani teplo, ani práci ani hmotu
- ⊗ Otevřená soustava: Vyměňuje i teplo, i práci i hmotu

Schematická ilustrace 0.P.T.:



$$v_A^0 = v_B^0, v_B^0 = v_C^0 \Rightarrow v_A^0 = v_C^0$$

První princip termodynamický (1.P.T.): (J.P.Joule, 1843)

Každá uzavřená soustava ($m = \text{konst.}$) která je adiabaticky izolovaná a která nekoná práci má úhrnou energii $E = \text{konst.}$ at' v soustavě probíhají libovolné mechanické či termické děje. (ZZE)

Několik užitečných pojmů:

- ⊗ Kvazi-statický proces: změna stavu je tak pomalá, že systém může být považován, že je termální rovnováze (s testovacím systémem) v každém kroku svého vývoje.
- ⊗ Reverzibilní (vratný) proces: jestliže výchozí stav lze získat z konečného stavu obrácením všech kroků původního procesu — nevzniká hystereze.

⊗ Práce: jestliže se plyn mění kvazi–staticky z jednoho stavu do druhého podél křivky Γ v (p, V) rovině, potom práce vykonaná systémem v tomto procesu je definována jako

$$\Delta W = \int_{\Gamma} p \, dV$$

Jestliže je proces reverzibilní potom práce vykonaná systémem po inverzní dráze Γ^{-1} má opačné znaménko, ale stejnou velikost.

⊗ Stavová funkce/veličina: je funkce stavových proměnných která je jednoznačně určena okamžitým stavem systému a nikoli jeho historií/budoucností.

Matematická formulace 1.P.T.: (R.J.E. Clausius, 1850)

A) S každým systémem **A** je asociována funkce stavových veličin U_A nazývaná vnitřní energie systému **A**, taková, že práce vykonaná systémem ze stavu (p_1, V_1) do stavu (p_2, V_2) v libovolném adiabatickém procesu je

$$\Delta W = U_A(p_1, V_1) - U_A(p_2, V_2) \equiv - \Delta U_A$$

nezávisle na dráze spojující počáteční a konečný stav. \Rightarrow Je–li proces kvazi–statický potom $\int_{\Gamma} p \, dV$ je nezávislý na dráze Γ .

B) Množství tepla Q_A absorbované systémem **A** při libovolné stavové změně je definováno vztahem

$$Q_A = \Delta U_A + \Delta W$$

a pro infinitezimální kvazi–statické změny (bez sub–indexu A)

$$\delta Q = dU + pdV$$

Pozn: píšou δQ a nikoli dQ protože obecně pravá strana není nezbytně exaktním diferenciálem nějaké funkce.

Pozn: pro kvazi–statické procesy triviálně platí

$$\Delta U = U(p_2, V_2) - U(p_1, V_1) = \int_{\Gamma} dU = \int_{\Gamma} (\delta Q - pdV)$$

Je-li kvazi-statistický proces cyklický, t.j., počáteční stav se rovná konečnému

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \int_{\Gamma} \delta Q = \int_{\Gamma} p dV$$

T.j., není žádná změna vnitřní energie i když systém může absorbovat teplo a může vykonat práci. **(ZZE)**

Znaménková konvence:

přijaté teplo $Q > 0$

odevzdané teplo $Q < 0$

práce soustavy na okolí $\Delta W > 0$

práce okolí na soustavu $\Delta W < 0$

Náš vztah

$$Q_A = \Delta U_A + \Delta W$$

se dá potom číst: Teplo dodané soustavě se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie a na práci kterou soustava vykoná na vnějších tělesech.

Pozn I: Není možné sestrojít zařízení zvané perpetuum mobile prvního druhu které by trvale vykonávalo kladnou práci ($\Delta W > 0$) aniž se mění energie tohoto zařízení nebo energie jeho okolí.

Pozn II: Vnitřní energie U_A reprezentuje úhrnnou energii systému a ta z $1.P.T$ závisí jen na stavových proměnných $\Rightarrow dU$ je totální diferenciál.

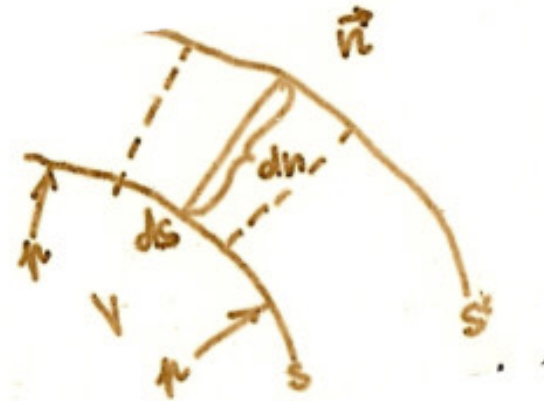
Z mikroskopického hlediska U odpovídá součtu kinetické a potenciální (ne-gravitační) energie stavebních částic (atomů, molekul, iontů). Pokud síly mezi částicemi jsou radiální potom infinitezimální změna energie částice (t.j., práce) je totální diferenciál ($dE = -dU = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = -(\nabla U) \cdot d\mathbf{r}$)

Pozn III: Infinitezimální změny tepla a práce δQ a δW nejsou totální dif. — závisí na ději v soustavě (t.j., závisí na dráze Γ).

Práce termicky homogenní chemické soustavy

Chemická soustava: p, V, Θ

Předp. termická tepelně homogenní soustava zvětšuje V pod tlakem p



Práce při elementárním rozepnutí $S \mapsto S'$ ($p = konst.$) je

$$\delta W = \int_{(S)} p \, dn \cdot dS = p \, dV$$

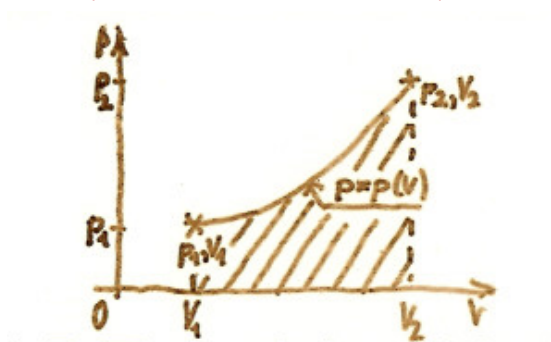
použili jsme faktu, že $\int_{(S)} dn \cdot dS = dV$. Všimněte si, že $p \, dS = dF$ t.j., síla

Celková práce soustavy při změně $V_1 \mapsto V_2$ je tedy

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

Děj, při němž tlak zůstává trvale konstantní, je děj izobarický.

V (p, V) diagramu je ΔW reprezentován plochou pod funkcí $p = p(V)$



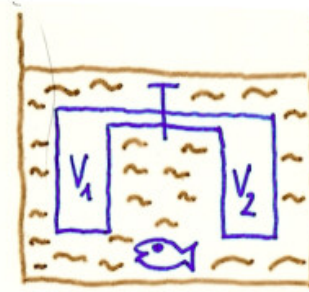
Aplikace 1.P.T na děje v ideálních plynech

Ideální plyn:

- homogenní chemická soustava v níž platí stavová rovnice $pV = nR\Theta$ (R je univerzální plynová konstanta $R \doteq 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- $U = U(\Theta)$
- c (resp. C) nezávisí na teplotě.

Důkaz, že $U = U(\Theta)$

Pokus Gay–Lussacův:



teplota kalorimetrické lázně se během pokusu nemění

$$\Rightarrow d\Theta = 0 \Rightarrow \delta Q = 0$$

expanze do vákua $\delta W = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow U = U(p, \Theta_0) = \textit{konst.}$

protože tlak se měnil (objem se měnil) $\Rightarrow U = U(\Theta)$

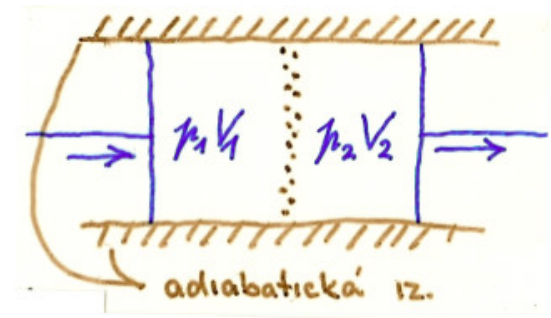
Pokus Jouleův a Thomsonův (Kelvinův):

adiabaticky izolovaný systém $\delta Q = 0$

tlaky p_1 a p_2 ($p_1 > p_2$) jsou udržovány konstantní

z *Boyle–Mariotova* zákona $p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow dU = 0$

protože objem se změnil, ale celková teplota ne $\Rightarrow U = U(\Theta)$



Děje v ideálních plynech

Předpoklad: 1 mol ideálního plynu

⊗ izochorický děj: $dV = 0$

podle definice molárního tepla $\delta Q = C_V d\Theta$

z 1.P.T. $\delta Q = dU + pdV = dU$

srovnáním $\Rightarrow U = C_V \Theta + konst.$

izochora: grafická závislost tlaku na teplotě v (p, Θ) rovině

$\Leftarrow p = p_0 \Theta / \Theta_0$ (*Gay-Lussacův zákon (1809)*)

⊗ izobarický děj: $dp = 0$

podle definice molárního tepla $\delta Q = C_p d\Theta$

z 1.P.T. $\delta Q = dU + pdV = C_V d\Theta + pdV \Rightarrow (C_p - C_V) d\Theta = pdV$

ze stavové rovnice $pV = R\Theta \Rightarrow pdV + Vdp = Rd\Theta \Rightarrow C_p - C_V = R$
Mayerův vztah (J.R. Mayer, 1845)

práce: $\delta W = pdV = Rd\Theta$

izobara: grafická závislost objemu na teplotě v (V, Θ) rovině
 $\Leftarrow V = V_0\Theta/\Theta_0$ (Charlesův zákon (1787))

⊗ izotermický děj: $d\Theta = 0$

$\Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = pdV = \delta W$

práce:

$$\Delta W = Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} R\Theta_0 \frac{dV}{V} = R\Theta_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

izoterma: grafická závislost tlaku na objemu v (p, V) rovině

$\Leftarrow p = p_0V_0/V = \text{hyperbola}$. (Boyle–Mariotteův zákon (1672, 1676))

⊗ adiabatický děj: $\delta Q = 0$

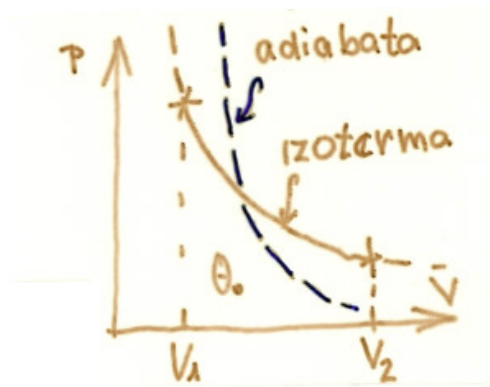
$$\Rightarrow 0 = C_V d\Theta + p dV; \left(p = \frac{R\Theta}{V}\right) \Rightarrow \frac{d\Theta}{\Theta} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

integrací $\ln \Theta + \frac{R}{C_V} \ln V = konst. \Rightarrow \Theta V^{C_p/C_V - 1} = konst.$

zavedu-li Poissonovu konstantu $C_p/C_V = \kappa > 1$

$$\Rightarrow \Theta V^{\kappa - 1} = konst. \Rightarrow p V^{\kappa} = konst. \equiv K$$

adiabáta: grafická závislost tlaku na objemu v (p, V) rovině.



práce:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} C_V d\Theta = C_V (\Theta_1 - \Theta_2) = \frac{C_V}{R} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \\ &= \frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{K}{1 - \kappa} (V_2^{1 - \kappa} - V_1^{1 - \kappa}) \end{aligned}$$

⊗ polytropický děj:

Polytropické děje jsou takové děje při nichž se tepelná kapacita nemění, tj. $C = konst.$

Rovnice pro polytropu se nalezne z 1.PT:

$$Cd\Theta = C_V d\Theta + pdV$$

Abychom získali rovnici polytropy v (p, V) prom., použijeme $R\Theta = pV \Rightarrow$

$$pdV + Vdp = Rd\Theta \Rightarrow (R - C + C_V)pdV = (C - C_V)Vdp$$

$$\Rightarrow (C_p - C)pdV = (C - C_V)Vdp \Rightarrow (C_p - C)\frac{dV}{V} = (C - C_V)\frac{dp}{p}$$

$$\Rightarrow (C - C_p) \log V + (C - C_V) \log p = konst.$$

Pokud $C \neq C_V$ můžeme rovnici polytropy řešit ve tvaru

$$pV^n = \text{konst.}, \quad n = \frac{C - C_p}{C - C_V}$$

n je stupeň polytropie

!!! Pokud se $C = C_V \Rightarrow (C - C_p) \log V = \text{konst.} \Rightarrow V = \text{konst.}$

Polytropický proces s $C = C_V$ je izochorickým procesem.

proces	n
izobarický	0
izotermický	1
adiabatický	κ
izochorický	$\pm\infty$

Aproximace polytropickým dějem se často používá v případech kdy izolace není perfektně adiabatická, např. $\delta Q \approx 0$