5 Základy termodynamiky

Teplo, teplota, tepelná kapacita, metody jejich měření. Termodynamická soustava a její rovnováha. Hlavní věty termodynamiky. Ideální plyn. Stavová rovnice, Carnotův cyklus. Reálné plyny a fázové přechody. Stavová rovnice, skupenská tepla fázových přechodů.

5.1 Základní termodynamické pojmy

Termodynamika je fenomenologická věda, která se zabývá studiem nejobecnější rovnováhy makroskopických systému, zejména v souvislosti s přenosem tepla a s teplotou.

Mezi základní termodynamické pojmy patří pojem **systému** – daného předmětu zkoumání. Obyčejně požadujeme, aby byl makroskopický (a popsatelný klasickou fyzikou) a aby byly přesně definovány jeho hranice a tím pádem i okolí.

Stav systému pak popisujeme souhrnem nezávislých makroskopických parametrů. Stav může být **statický**, obvykle zvaný **rovnovážný**, charakterizovaný nepřítomností toků fyzikálních veličin a jejich časovou neměnností, potom **stacionární**, kde připouštíme toky, a **nestacionární**, kde připouštíme i situace, kdy systém v některých okamžicích nemůžeme popsat obvyklými makroskopickými parametry vůbec.

Posloupnost stavů systému pak nazýváme **termodynamický děj**. Posloupnost statických stavů nazýváme **kvazistatický děj**, stacionárních **kvazistacionární děj** a nestacionárních **nestacionární děj**.

Parametry popisující systém mohou být **extenzivní** (aditivní, objem, energie) nebo **intenzivní** (v rovnováze se vyrovnají, tlak, teplota).

5.2 Rovnováha termodynamické soustavy

Rovnovážný stav soustavy je charakterizován nepřítomností toků a časovou neměnností fyzikální veličin (vnitřních parametrů).

Termodynamika je založena na dvou postulátech. **První postulát termodynamiky** nám říká, že *libovolný izolovaný systém po uplynutí určité doby dospěje do rovnovážného stavu, který není nikdy spontánně narušen.* Podle **druhého postulátu termodynamiky** pak je *stav systému v rovnováze jednoznačně určen souborem všech vnějších parametrů a jediným parametrem vnitřním.*

5.3 Teplo, teplota a tepelná kapacita

Teplota je stavová intenzivní veličina určující stav systému. Předpokládáme-li platnost druhého postulátu termodynamiky a dále že stav termodynamické rovnováhy je tranzitivní (tj. jsou-li v rovnováze tělesa 1 a 2 i tělesa 1 a 3, jsou v rovnováze i tělesa 2 a 3), můžeme odvodit, že existuje funkce závislá pouze na parametrech systému, která má v rovnováze všude stejnou hodnotu. Nazveme ji **empirická teplota**.

Teplo je forma energie. Existují pouze dva možné způsoby přenosu energie, jedním je práce, druhým teplo, které vždy přechází z teplejších tělesa na chladnější. Teplo můžeme definovat jako souhrn mikroskopických procesů mezi systémem a okolím. Práce popisuje uspořádaný, vratný proces, zatímco teplo je popisem procesu chaotického.

Poměr mezi přírůstkem tepla a přírůstkem teploty nazýváme **tepelnou kapacitou**

$$C = \frac{đQ}{dT}. \tag{1}$$

Udává nám, kolik tepla je třeba k zahřátí tělesa o 1 K. Můžeme zavést i **měrnou tepelnou kapacitu** (na jednotku hmotnosti nebo na 1 mol).

5.4 Metody měření základní termodynamických veličin

K měření teploty používáme **teploměry**. Nejběžnějšími typy teploměrů jsou

- *kapalinové teploměry* – pracují na základě objemové roztažnosti kapalin, nejznámější je rtuťový teploměr
- *plynové teploměry* – pracují na základě objemové roztažnosti plynů při konstantním tlaku nebo objemu
- *bimetalové teploměry* – založené na různé teplotní roztažnosti dvou různých kovů, z nich složený pásek se při změně teploty deformuje
- *odporové teploměry* – založené na teplotní závislosti elektrického odporu
- *termočlánky* – založené na termoelektrickém jevu: pokud svaříme dva různé vodiče a spoje uvedeme na různou teplotu, vznikne mezi nimi napětí úměrné teplotnímu rozdílu

K měření tepelné kapacity slouží **kalorimetry** – izolované nádoby, ve kterých dodáme zkoumané látce známe množství tepla a ze změny teplotu určíme její tepelnou kapacitu. Kalorimetry mohou být

- *směšovací kalorimetr* – zkoumané látce je dodáváno nebo odebíráno teplo jinou látkou známe tepelné kapacity
- *elektrický kalorimetr* – teplo je dodáváno z odporové spirály, můžeme ho určit z protékajícího proudu, napětí a doby

5.5 Hlavní věty termodynamiky

První věta termodynamiky nám říká, že *energii systému lze zvýšit dodáním tepla nebo práce*

$$\mathrm{d}U = đQ + đW. \tag{2}$$

$\mathrm{d}U$ je úplný diferenciál, vnitřní energie charakterizuje stav (množství vnitřní energie nezávisí na způsobu přechodu), kdežto $đQ$ a $đW$ nejsou úplné diferenciály, teplo a práce charakterizují děj a ne stav. První věta termodynamiky vyjadřuje zákon zachování energie.

Existuje více formulací **druhé věty termodynamické**: *transformace tepla na práci bez změny stavu tělesa nebo okolí není uskutečnitelná* nebo *v každém okolí každého stavu teplotně homogenního systému existují adiabaticky nedosažitelné stavy.*

Pro vratné děje lze k $đQ$ najít integrační faktor tak, aby vzniklý výraz byl totálním diferenciálem. Tato veličina se nazývá **entropie** a integrační faktor obsahuje **termodynamickou teplotu**

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T}. \tag{3}$$

Toto může být považováno za formulaci druhé termodynamické věty pro vratný děj. Pokud spojíme první a druhou větu, dostaneme

$$\mathrm{d}U \leq T\,\mathrm{d}S + đW \tag{4}$$

(rovnost platí pro vratné děje).

Třetí termodynamická věta nám říká, že není možné dosáhnout absolutní nuly: *vratná nulová izoterma splývá s adiabatou.*

5.6 Stavová rovnice, ideální plyn a reálné plyny

Parametry popisující rovnovážný stav na sobě nejsou nezávislé, ale jsou svázány vztahy, které nazýváme **stavové rovnice**. Rovnice, která stanovuje vnitřní energii systému, nazýváme **kalorickou** $U = U(a_i, T)$, rovnici spojující ostatní veličiny **termickou** $A_j = A_j(a_i, T)$. Stavovou rovnici nemůžeme v rámci termodynamiky odvodit.

Kalorická a termická stavová rovnice na sobě nejsou nezávislé, ale jsou svázány **rovnicí devadesáti procent**

$$T\Big(\frac{\partial A}{\partial T}\Big)_a = \Big(\frac{\partial U}{\partial a}\Big)_T + A(a, T) \tag{5}$$

(a označuje vnější parametry, A vnitřní).

V termodynamice často studovaným systémem je **ideální plyn**. U ideálního plynu předpokládáme, že nemá vnitřní tření a je dokonale stlačitelný; většinu plynů lze za běžných podmínek považovat za ideální. Termická, resp. kalorická stavová rovnice pro ideální plyn má tvar

$$p = \frac{nRT}{V}, \qquad \text{resp.} \quad U = n(c_V T + U_0). \tag{6}$$

Jeden ze složitějších modelů popisujících plyn je model **van der Waalsova plynu**

$$\Big(p + \frac{n^2 a}{V^2}\Big)(V - nb) = nRT. \tag{7}$$

V tomto modelu započítáváme jednak přitažlivé síly, kterými na sebe molekuly plynu působí, započtením vnitřního tlaku, který vzájemným působením vytvářejí, jednak odpudivé síly působící na blízké vzdálenosti zmenšením objemu, do kterého „jedna molekula ostatní pustí“. Kromě van der Waalsova modelu můžeme použít i **viriálový rozvoj**

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{A(T)}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \dots, \tag{8}$$

jehož koeficienty mohou být v principu vypočteny.

Lze napsat stavové rovnice i např. pro záření absolutně černého tělesa

$$p = \frac{1}{3}\sigma T^4, \qquad \text{resp.} \quad U = \sigma V T^4, \tag{9}$$

apod.

5.7 Carnotův cyklus

Carnotovým cyklem nazýváme vratný cyklický děj, který se skládá ze dvou adiabatických a dvou izotermických částí. Je to dobré schéma činnosti tepelných strojů. Nakreslíme-li si Carnotův cyklus v pV-diagramu, bude plocha, kterou křivky ohraničují, rovna získané práci.

U Carnotova cyklu můžeme snadno určit jeho účinnost (na adiabatách je $đQ = 0$):

$$\int_1 \frac{đQ}{T_1} + \int_2 \frac{đQ}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{10}$$

Účinnost

$$\eta_C \equiv \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{11}$$

tedy závisí pouze na teplotě chladiče T_1 a ohřívače T_2, nezávisí na způsobu, jakým byl Carnotův cyklus proveden ani na použité hmotě.

Pro libovolný jiný vratný cyklus pak platí, že jeho účinnost je menší než účinnost Carnotova cyklu

$$\eta < \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{12}$$

5.8 Fázové přechody

Fázovými přechody nazýváme přechod látky z jednoho stavu do jiného, např. přechod z pevného do kapalného skupenství, ale i přechod mezi dvěma různými krystalickými formami, mezi feromagnetikem a paramagnetikem, přechod vodiče do supravodivého stavu, apod.

Stavová rovnice nám určuje rovnovážný stav systému. Pokud ji zakreslíme do prostorového grafu $\{A, a, T\}$ a vyznačíme navíc, které fázi odpovídají jednotlivé části této plochy, dostaneme **fázový diagram**. Často se používá průmět fázového diagramu pouze do os $\{A, T\}$. Tento diagram má dva význačné body – **trojný bod**, kdy mohou v rovnováze koexistovat všechny tři fáze, a **kritický bod**, kdy mizí rozdíl mezi plynem a kapalinou.

V praxi pozorujeme, že můžeme přehřát kapalinu nad bod varu, nebo naopak podchladit velmi čistou vodu pod bod tuhnutí. Jedná se o metastabilní stav; stačí malý podnět (úder nebo snítko) a látka přejde do stabilního stavu. Praktickou aplikací tohoto jevu je např. Wilsonova mlžná komora nebo bublinková komora.

Vyšetřujeme-li obecný systém s proměnným počtem částic, musíme do vyjádření energie přidat výraz, který má charakter práce; je to v podstatě energie, kterou si „vzniklá“ částice přinese

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - A\,\mathrm{d}a + \mu\,\mathrm{d}n. \tag{13}$$

μ se nazývá **chemický potenciál**, $\mathrm{d}n$ odpovídá změně počtu molů.

Chceme-li určit podmínku pro rovnováhu dvou fází, zjistíme, že se musí jednak rovnat tlaky (A) a jednak chemické potenciály. Pokud je splněna podmínka rovnosti chemických potenciálů, dostaneme v pT-diagramu křivku $p = p(T)$, která nám určuje křivku rovnováhu dvou fází.

5.9 Fázové přechody prvního a druhého druhu

V přírodě se vyskytující fázové přechody můžeme rozdělit do dvou skupin.

V případě **fázových přechodů prvního druhu** se sice rovnají chemické potenciály, ale nerovnají se jejich derivace

$$\mu_A = \mu_B, \qquad \text{ale} \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p \quad \text{nebo} \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T. \tag{14}$$

Tyto derivace odpovídají přenosu tepla, resp. změně molárního objemu. Při fázovém přechodu prvního druhu tedy látka mění svůj objem a k přechodu se spotřebuje teplo; jedná se o tzv. **skupenské teplo fázových přechodů**. Přenosem tohoto tepla nedojde ke změně teploty, ale pouze ke změně fáze. Mezi fázové přechody prvního druhu patří všechny skupenské přechody a většina přechodů mezi krystalickými fázemi.

Chceme-li charakterizovat fázové přechody prvního druhu, můžeme použít **Clausiovu-Clapeyronovu rovnici**

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Q_{sk}}{T\Delta V_m}, \tag{15}$$

kde derivace $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ je myšlena podél křivky koexistence dvou fází. Z této rovnice pak můžeme odhadnout závislost $p(T)$.

U **fázových přechodů druhého druhu** jsou spojité první derivace chemického potenciálu, ale skokově se mění druhé, což odpovídá skokové změně parametrů jako je molární tepelná kapacita, koeficient roztažnosti a stlačitelnosti. Mezi takovéto přechody patří změna mezi paramagnetikem a feromagnetikem v okolí Curieovy teploty nebo přechod kovů do supravodivého stavu. Vzhledem k tomu, že neexistuje skupenské teplo, neexistuje ani stav analogický přehřátí a podchlazení.

6 Základy kinetické teorie

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení, tlak, teplota, vnitřní energie. Transportní jevy v plynech. Molekulární jevy v kapalinách, Avogadrovo číslo.

6.1 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

Molekulová fyzika vykládá chování makroskopických systémů z vlastností molekul a ze statistických zákonitostí, ale vzájemné chování molekul popisuje fenomenologicky, aniž by se snažila a jeho vysvětlení.

Důležitou charakteristikou pohybu molekul je jejich rychlost; chceme-li znát takové „rychlostní spektrum“ je často vhodné použít **Maxwellovo-Boltzmannovo** rozdělení

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}} \qquad (E = \frac{1}{2}mv^2 + U). \tag{16}$$

ve tvaru

$$\frac{n(\vec{r},\vec{r}+\,\mathrm{d}\vec{r},\vec{p},\vec{p}+\,\mathrm{d}\vec{p})}{N} = \mathrm{e}^{-\frac{E}{kT}}\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z. \tag{17}$$

Speciálně například pro molekuly, na které nepůsobí žádné síly, dostaneme (přeintegrováním přes objem, převedením do sférických souřadnic a přeintegrováním přes úhlovou část) výraz pro pravděpodobnost, že molekula se pohybuje rychlostí v

$$w_v = \frac{4\pi}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,v^2\,\mathrm{d}v. \tag{18}$$

Z tohoto výrazu můžeme určit nejpravděpodobnější rychlost, střední rychlost, střední kvadratickou rychlost, apod.

6.2 Tlak, teplota a vnitřní energie

Vnitřní energii můžeme chápat jako součet energií všech molekul; je tedy součtem kinetických energií molekul, jejich potenciálních energií ve vnějším poli i potenciální energií vzájemného působení a vnitřní potenciální energií danou strukturou molekuly (excitace, ionizace, apod.)

Uvažujeme-li speciální případ ideálního plynu bez vnějších vlivů, budou mít jeho molekuly pouze kinetickou energii

$$\bar{E_k} = \frac{1}{2}m\bar{v^2}. \tag{19}$$

Z ekvipartičního teorému můžeme určit konstanty $c_v = \frac{3}{2}R$ a $c_p = \frac{5}{2}R$, což velmi dobře souhlasí s experimentem u vzácných plynů.

Střední hodnotu čtverce rychlosti však můžeme určit z MB

$$\bar{v^2} \equiv \int_0^\infty v^2\rho(v)\,\mathrm{d}v = \frac{3}{2}\,\frac{2kT}{m} \Rightarrow \bar{u} = \bar{E_k} = \frac{3}{2}kT, \tag{20}$$

což se formuluje jako **ekvipartiční teorém**: *v ideálním plynu bez vnitřních stupňů volnosti platí, že každý stupeň volnosti molekuly přidává střední energii člen* $\frac{1}{2}kT$.

Tlak plynu potom můžeme modelovat jako srážky molekul se stěnami nádoby. Narazí-li molekula na stěnu nádoby, předá jí hybnost $\Delta p_x = 2mv_x$. Za dobu t narazí molekula celkově $\frac{tv_x}{2l}$-krát a předá tedy celkovou hybnost $\frac{tmv^2}{l}$. Jednotlivé nárazy na stěnu nahradíme střední silou $\Delta p_x = F_x t = \frac{tmv^2}{l}$, která vyvolává na stěnu tlak $p = \frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{V}$. Celkový tlak všech molekul má tedy tvar

$$p = \frac{N}{V}m\bar{v^2} = 2\frac{N}{V}\bar{E_k} = 2\frac{N}{V}\frac{1}{2}kT. \tag{21}$$

Pro jeden mol tedy dostaneme

$$pV = N_A kT = RT \tag{22}$$

stavovou rovnici pro ideální plyn.

Teplota je v kinetické teorii spojena právě s pohybem molekul (viz ekvipartiční teorém).

6.3 Transportní jevy v plynech

Vlivem neuspořádaného tepelného pohybu molekul dochází v plynu ke srážkám molekul. Pokud se v plynu vyskytnou makroskopické oblasti různé hustoty nebo teploty, překládá se přes neuspořádaný pohyb pohyb uspořádaný, kterým má vyrovnat zmíněné nehomogenity. Tento uspořádaný pohyb je pak příčinou **jevů přenosu**.

Pokud se vyrovnávají rozdíly koncentrace uvnitř plynu, dochází k **difúzi**. Máme-li na počátku dva různé plyny, které se setkají, dojde v poměrně krátké době k jejich promísení, a to i proti gravitaci (tj. těžší plyn byl původně dole, lehčí nahoře).

Můžeme napsat zákon zachování částic ve tvaru

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n = 0 \tag{23}$$

pomocí změny koncentrace a toku. Tok je množství částic, které projde jednotkou plochy za jednotku čase

$$(J_n)_x = \frac{1}{6}\bar{v}[n(x-\bar{l}) - n(x+\bar{l})] \approx \frac{1}{6}\bar{v}[n(x) - \frac{\partial n}{\partial x}\Big|_x \bar{l} - n(x) + \frac{\partial n}{\partial x}\Big|_x \bar{l}] \tag{24}$$

a pro tok tedy můžeme psát **Fickův zákon difúze**

$$\vec{J}_n(\vec{r},t) = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}\nabla n(\vec{r},t) = -D\nabla n(\vec{r},t), \tag{25}$$

kde je konstanta difúze vyjádřena pomocí střední rychlosti a střední volné dráhy molekul. Použijeme-li navíc výše uvedený zákon zachování částic, zjistíme, že výsledná diferenciální rovnice má tvar rovnice vedení tepla

$$\frac{\partial n(\vec{r},t)}{\partial t} = D\triangle n(\vec{r},t). \tag{26}$$

Pokud se nepřenáší částice, ale energie, dochází k **přenosu tepla**. Důvodem difúze jsou různé chemické potenciály, důvodem přenosu tepla různé teploty uvnitř plynu. Analogicky lze tedy pro tok tepla napsat

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{6}\bar{v}n[\bar{E}_k(x+\bar{l}) - \bar{E}_k(x-\bar{l})] \approx -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}n\frac{\partial \bar{E}_k}{\partial x} \tag{27}$$

a předpokládáme-li ekvipartiční teorém

$$\vec{J}_Q = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}n\frac{(c_V)_{\mathrm{mol}}}{N_A}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -D\rho(c_V)_{\mathrm{mol}}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\kappa\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}. \tag{28}$$

Pokud se vrstvy plynu pohybují vůči sobě různými rychlostmi, vznikají mezi těmito vrstvami třecí síly, které rychleji se pohybující vrstvy zpomalují a naopak. Příčinou **vnitřního tření** jsou různé rychlosti a zcela analogickým postupem dostaneme

$$\frac{F_{\mathrm{treci}}}{S} = \tau_{\mathrm{treci}} = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}\rho\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z} = -D\rho\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z} = -\eta\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z} \tag{29}$$

(η je součinitel vnitřního tření zvaný dynamická viskozita).

6.4 Mezimolekulové působení kapalin a pevných látek

Vrstva molekul, která se nachází v blízkosti povrchu kapaliny, má vlastnosti pružné blány. Je to důsledek toho, že molekula reaguje s jiným počtem molekul v kapalině a s jiným počtem molekul v pevném stavu. Povrchové vrstvě pak můžeme přiřadit energii

$$E = \sigma S, \qquad \text{kde} \quad F = \sigma l \tag{30}$$

vyjádřenou pomocí povrchového napětí. Hodnotu této energie lze zjistit z výparného tepla

$$\sigma \sim \frac{Q_{\text{vyp}}}{NS_{\text{molekuly}}} \approx \frac{1}{K} \frac{Q_{\text{vyp}}}{N\text{konst.}(V_{\text{molekuly}})^{\frac{2}{3}}} = \frac{1}{K} \frac{Q_{\text{vyp}}}{\left(\frac{N_A \rho^2}{M_{\text{mol}}^2}\right)^{\frac{1}{3}}}. \tag{31}$$

Zvolíme-li vhodné K (obyčejně 5-10), dostaneme dobrou shodu s experimentem.

Je-li kapalina v nádobě, je její povrch zakřivený a pak tímto povrchem vzniká přídavný **kapilární tlak**

$$\sigma = \frac{p_k \pi R^2}{2\pi R} \quad \Rightarrow \quad p_k = \frac{2\sigma}{R}. \tag{32}$$

6.5 Avogadrova konstanta

Avogadrovu konstantu lze určit při studiu Brownova pohybu.