

Obsah přednášky

- Termický pohyb
- Vysvětlení základních pojmů termodynamiky, práce a teplo
- 1. a 2. termodynamický zákon
- Vysvětlení vztahu mezi entropií a neuspořádaností termodynamického systému, Boltzmannův princip

Termický pohyb a termodynamické zákony

- Molekulová fyzika zkoumá vlastnosti látek na základě jejich vnitřní struktury, pohybu a vzájemného působení velkého počtu částic, ze kterých se látky skládají.
- Základem je kinetická teorie látek. Metoda zkoumání - statistická metoda
 - Rozdělení molekulové fyziky
 - - mol.fyzika plyných látek
 - - mol. fyzika pevných látek
 - - mol. Fyzika kapalných látek

Základní pojmy kinetické teorie látek

- Součet celkových energií částic soustavy nazýváme vnitřní energií soustavy U
- $U = U_k + U_p$
- Podle skupenství může být vnitřní energie záporná (př.) nebo kladná (př.)

Změna vnitřní energie:

- konáním práce
- tepelnou výměnou
- současně konáním práce a tepelnou výměnou

Fyzikální veličiny popisující soustavu částic (př.)

Termodynamika

Druhý způsob vychází s empiricky zjištěných vztahů mezi makroskopickými veličinami, charakterizující soustavu jako celek a formuluje obecné zákony pro tyto veličiny.

Termodynamika – se zabývá přeměny různých forem energie na energii vnitřní a naopak, a důsledky, které z toho vyplývají

- Základem termodynamiky jsou tři zákony

Termodynamika - fyzikální obor, zabývající se přeměnami energie v makroskopických systémech.

- Rozvoj: 19. století - parní stroje, výbušné motory, turbíny.
- Začátkem 20. století - Základ fyzikální chemie
- Klíč k pochopení zvláštností života - nerovnovážná termodynamika

TERMODYNAMICKÝ SYSTÉM - jakékoliv makroskopické těleso (statistický soubor částic, v 19. stol. kontinuum)

- Izolovaný systém nemůže se svým okolím vyměňovat energii a částice.
- Uzavřený systém nemůže vyměňovat částice, energii ano.
- Otevřený systém vyměňuje částice i energii.
- Izolovaný termodynamický systém musí dospět do rovnovážného stavu, v němž se makroskopicky nemění.
- Existence živých systémů je neslučitelná se stavem termodynamické rovnováhy.
- **ŽIVÉ SYSTÉMY JSOU SYSTÉMY OTEVŘENÉ**

Základní pojmy

- Veličiny, které termodynamický systém v rovnovážném stavu popisují, se nazývají stavové.
- K úplnému popisu termodynamického systému je nutný určitý soubor stavových veličin /tlak, teplota, objem, energie/.
- Definice tlaku
- $p = dF/dS$ (N/m² = Pa)
- Definice teploty – lze definovat jako míru vnitřní energie soustavy /Celsiova a termodynamické stupnice/
- Tyto veličiny jsou uváděny do vzájemného vztahu ve stavových rovnicích

Ideální plyn

Nejjednodušší tmd. systém: ideální plyn.

- Stavová rovnice ideálního plynu:

$$p.V = n.R.T$$

$$[\text{Pa}, \text{m}^3, \text{mol}, \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}, \text{K}]$$

- Příklady :
- $p.V = \text{konst.}T$ (konstanta úměrnosti nezávisí na druhu plynu, ale jen na množství).
- - pro 1 mol plynu $p.V = R.T$ ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ plynová konstanta)
- - pro plyn o hmotnosti m je $p.V = m/M_m . RT$

Reverzibilní (vratný) děj:

- Prochází-li systém posloupností rovnovážných stavů, které se od sebe liší pouze nekonečně malými rozdíly hodnot stavových veličin, hovoříme o reverzibilním (vratném) ději, protože při “změně znaménka” těchto rozdílů se může posloupnost těchto rovnovážných stavů realizovat v opačném sledu.
- Ireverzibilní (nevratný) děj
- Kruhový děj: počáteční a konečný stav systému jsou totožné
- Znaménková konvence: Teplo i práci přijímanou systémem považujeme za kladné, teplo systémem odevzdávané a práci systémem konanou považujeme za veličiny záporné.

Příklad -práce plynu

- Při stavových změnách se může měnit objem soustav. Se změnou soustavy je spojená práce soustavy.

- Příklad. Plyn uzavřený ve válcové nádobě dokonale těsněný pístem

$$F = p \cdot S \quad W = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx \quad W = p \cdot dV$$

Práce je kladná, jestliže se objem soustavy zvětšuje a záporná při zmenšování objemu. Vnější síla vykoná stejně velkou práci opačného znaménka, Práci koná soustava (V se zvětšuje), práci koná vnější síla (V se zmenšuje)

Rovnovážné změny ideálního plynu

- **Izobarický děj**,

$$p = \text{konst.} \quad p/T = R/V = \text{konst.}$$

$$p\text{-}V \text{ diagram} \quad W = \text{intg. } p \cdot dV = p_0 (V_1 - V_2)$$

- **Izochorický děj**

$$V = \text{konst} \quad V/T = \text{konst.} \quad W = 0$$

- **Izotermický děj**

$$T = \text{konst}, \quad p \cdot V = \text{konst.} \quad W = p_0 V_0 \int dV/V$$
$$= p_0 V_0 \ln V_1 / V_0$$

- **Adiabatický děj** $dQ = 0$ $p, V^\xi = p_0 \cdot V_0^\xi \quad (\xi = c_p/c_v)$

Vyjádření stavových veličin pomocí rychlosti pohybu molekul

- Střední kvadratická rychlost

$$c^2 = 1/n \{ v_i^2$$

- Rovnice pro tlak plynu

$$p = 1/3 n_0 \cdot m \cdot c^2 \qquad n_0 = N/V$$

Souvislost mezi teplotou a střední kvadratickou rychlostí

$$T = 1/3 m / k \cdot c^2 \quad (k \text{ Boltzmannov konstanta } k = R/N)$$

Rychlost pohybu molekul $c = \text{odm. } \sqrt{3k \cdot T/m}$

Vnitřní energie plynu a některé výsledky kinetické teorie

- Pro ideální plyn je $U = U_k$
- Podle definice střední kvadrat. rychlosti $U = n \cdot \frac{1}{2} m \cdot c^2$
- Pro 1 mol plynu $U = \frac{3}{2} N \cdot kT = \frac{3}{2} R \cdot T$
- Pro 1 molekulu (jednoatomového plynu- 3 stupně volnosti) je střední energie určena jen teplotou
- $E_k = \frac{1}{2} m \cdot c^2 = \frac{3}{2} k \cdot T$
- J.C. Maxwell – musí platit zákon rovnoměrného rozdělení energie — Na každý stupeň volnosti pohybu částic soustavy v rovnovážného stavu připadá stejná střední hodnota vnitřní energie rovná $\frac{1}{2} k \cdot T$

Obecně lze psát

- Jestliže počet stupňů volnosti označen i , bude střední kinetická energie částice
- $E_k = i/2 \cdot k \cdot T$
- 1 mol plynu bude mít vnitřní energii
- $U = i/2 N \cdot k \cdot T = i/2 \cdot R \cdot T$ ($i = 3, 5, 6$)
- Zákon rovnoměrného rozložení energie na stupně volnosti musí platit i pro jiné látky než plyn – obecný princip . (Př.)

Tepelná kapacita látek

- $C = dQ/dT$ (J.K-1)
- $c = C/m$ (J.K-1 kg-1) nebo (J.K-1.mol-1)
- Tepelná kapacita při stálém objemu $dQ=dU$, $c_v=dU/dT$
po dosazení $C_v = i/2.R$

V pevných látkách (na každý směr kmitů 2 stupně volnosti)

Pro jeden mol pevné látky je vnitřní energie

$$U = i/2NkT = 6/2.N.kT = 3.R.T$$

Molární tepelná kapacita $C_v = 6/2 R = 3R$

Tzv. Dulongovo Petitovo pravidlo

Práce termodynamického systému

Objemová, též mechanická, práce tmd. systému (“práce pístu”):

$$W = p \cdot \Delta V$$

Elektrická práce:

$$W = Q \cdot U$$

- *Práce nutná pro přenos elektrického náboje Q mezi místy o potenciálovém rozdílu U*

Chemická práce:

$$W = \mu \cdot \Delta n$$

- *Práce potřebná k tomu, aby se zvětšilo nebo zmenšilo množství chemické látky o Δn při chemické reakci. μ je chemický potenciál.*

opakování

- Termodynamická (Kelvinova, absolutní) teplota je veličina úměrná střední kinetické energii jedné částice ideálního (jednoatomového) plynu, definovaná vztahem:
- $T = 2/3k E$ $E = 3/2 kT$

Vnitřní energie systému je součet kinetických energií všech částic, které tvoří systém, a potenciálních energií vzájemných interakcí těchto částic.

Teplo (tepelná energie) je ta část vnitřní energie systému, kterou si mohou vyměnit tmd. systémy s různými teplotami a která se nemění v práci.

1. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

(formulace zákona zachování energie
užívaná v termodynamice):

$$\Delta U = W + Q \quad dU = dW + dQ$$

Čteme např.: Vnitřní energie systému se zvýší o práci, kterou vykonalo okolí na systému, a o teplo, které systém z okolí přijal.

Vnitřní energie je stavovou veličinou, teplo a práce nejsou

Příklad – molární tepelná kapacita při stálém tlaku

- Molární tepelná kapacita 1 molu ideálního plynu za obecných podmínek pomocí 1. zákona termodynamiky
- $C = dQ/dT = dU/dT + dW/dT$ $dW = p \cdot dV$
- $C = dU/dT + p \cdot dV/dT$ $C_v = dU/dT = \text{konst.}$

V případě izochorického děje $p = \text{konst.}$

$$C_p = dU/dT + (p \cdot dV/dT)_{p=\text{konst}}$$

$$(p \cdot dV/dT)_{p=\text{konst}} = R$$

$$C_p = C_v + R \quad \text{platí pro všechny ideální plyny}$$

Mayerův vztah

Rozdíl a dělení tepelných kapacit

- $C_p - C_v = R$ $C_v = i/2 \cdot R$
- $C_p = C_v + R$
- $C_p = (i+2)/2 \cdot R$
- $C_p/C_v = (i+2)/i = \gamma$
- γ Poissonova konstanta závisí na tvaru molekul tj. na počtu stupňů volnosti

Odvození rovnice adiabaty

- $dQ = 0$ $W = -dU$
- 1.z.term. $0 = C_v dt + p \cdot dV$

diferencováním $p \cdot dV + V \cdot dp = R \cdot dT$ dosadíme za T

$$p dV + V dp = - R/C_v \cdot p dV$$

$$(1 + R/C_v) p dV + V dp = 0 \qquad C_p/C_v = \gamma$$

- $\gamma dV/V = - dp/p$ integ. stavu $p_0 V_0$ do stavu dV

$$\gamma \ln V/V_0 = - \ln p/p_0 \qquad \text{odlogaritmováním}$$

$$p_0 V_0^\gamma = p \cdot V^\gamma = \text{konst.}$$

Příklad -práce při kruhovém ději

Plyn je ve stavu 1 ze kterého se rozpíná po cesta a ze stavu 2 do 1 se vrací po cestě b.

Při expanzi $Q_a = U_2 - U_1 + W_a$

Při kompresi $Q_b = U_1 - U_2 + W_b$

$$Q_a + Q_b = W_a + W_b = W$$

W_a je kladná, W_b je záporná, $W_a > W_b$

celková práce cyklu W je kladná, cyklus pracovní. Teplo dodané soustavě Q_1 , teplo které během děje předala soustava Q'_2

$$W = Q_a + Q_b = Q_1 - Q'_2 > 0$$

Účinnost (η) pracovního cyklu

- Kolik z tepla Q_1 přijatého soustavou se přemění v práci
- $\eta = W / Q_1 = Q_1 - Q'_2 / Q_1$

2) Obrátíme-li směr změn plynu, expanze po cestě b a komprese po cestě a, bude výsledná práce záporná $W = Q_1 - Q'_2 < 0$

$Q'_2 > Q_1$ mluvíme o chladícím cyklu, protože soustava odebírala teplo při nižších teplotách a předává do okolí teplo při vyšších teplotách (vnější síly musí vykonat práci)

Carnotův cyklus

- 1 mol plynu, děje jsou vratné:
 - 1) Izotermická expanze
 - 2) Adiabatická expanze
 - 3) Izotermická komprese
 - 4) Adiabatická komprese
- Práce je rovna součtu prací při jednotlivých dějích

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = R(T_1 - T_2) \cdot \ln V_2/V_1$$

Účinnost (ζ) Carnotova cyklu

- Teplo dodané do soustavy jen při izotermické expanzi je rovno práci W_{12}

- $$\zeta = W / Q_1 = W / W_{12} = R(T_1 - T_2) \ln V_2 / V_1 / R \cdot T_1 \cdot \ln V_2 / V_1$$

- $$\zeta = T_1 - T_2 / T_1 = Q_1 - Q'_2 / Q_1$$

při $T_2 = 0$ by $\zeta = 1$ Pro ostatní teploty T_2 je $\zeta < 1$

III. zákon termodynamiky – žádný konečný dějem nelze ochladit látku na 0 Kelvin.

2. TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

2. Termodynamický zákon (definice entropie S):

Lze ukázat, že pro systémy, které mohou vyměňovat teplo se svým okolím, platí:

$$dS \geq dQ/T \quad (T \text{ je teplota})$$

*Celková entropie jakéhokoliv **izolovaného** termodynamického systému ($dQ = 0$) má tendenci růst v čase, dokud nedosáhne maximální hodnoty, tj.*

$$dS \geq 0.$$

Tento zákon určuje “směr” procesů probíhajících v přírodě a je jedním z nejdůležitějších přírodních zákonů.

$$dS = 0$$

Platí pouze pro vratné procesy.

Entropie a neuspořádanost

Entropie S termodynamického systému závisí na počtu různých možných *mikroskopických* uspořádání částic (mikrostavů), které vedou k témuž pozorovanému *makroskopickému* stavu termodynamického systému. Entropie systému je vyšší, je-li mikroskopické uspořádání systému více neuspořádané a nepravidelné.

Ludwig Boltzmann odvodil vzorec vyjadřující tuto skutečnost:

$$S = k \cdot \ln W$$

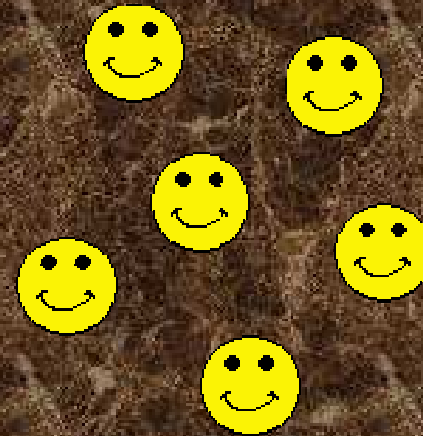
Kde W je počet mikrostavů, které mohou vytvořit daný makrostav
 k je Boltzmannova konstanta ($k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

S je stavovou funkcí.

Odvození výše uvedeného vzorce je zdlouhavé a relativně obtížné. V další části přednášky bude podáno je poněkud zjednodušené kvalitativní vysvětlení.

Předpoklad dalších úvah: celková energie částic a jejich počet v systému se nemění.

„Pokus s kuličkami“



- Kuličky mohou být rozlišeny pomocí písmen nebo zůstat nerozlišeny.
- V krabici od bot narýsujeme čáru, rozdělující její dno na dvě stejné poloviny.
- Krabicí zatřepeme, a pak zaznameneáme rozmístění kuliček.
- *Zjednodušení: zabýváme se pouze polohami kuliček, jejich hybnost nebo energii nebereme v úvahu.*

MAKROSTAV 1:

Počet mikrostavů: 1

ABCDEF

MAKROSTAV 2:

Počet mikrostavů: 6

ABCDE	F	ABCDF	E	ABCEF	D
ABDEF	C	ACDEF	B	BCDEF	A

MAKROSTAV 3:

Počet mikrostavů: 15

ABCD	EF	ABCE	DF	ABDE	CF
ACDE	BF	BCDE	AF	ABCF	DE
ABDF	CE	ACDF	BE	BCDF	AE
ABEF	CD	ACEF	BD	BCEF	AD
ADEF	BC	BDEF	AC	CDEF	AB

MAKROSTAV 4:

Počet mikrostavů: 20

ABC	DEF	ABD	CEF	ABE	CDF
ABF	CDE	ACD	BEF	ACE	BDF
ACF	BDE	ADE	BCF	ADF	BCE
AEF	BCD	BCD	AEF	BCE	ADF
BCF	ADE	BDE	ACF	BDF	ACE
BEF	ACD	CDE	ABF	CDF	ABE
CEF	ABD	DEF	ABC		

MAKROSTAV 5:

Počet mikrostavů: 15

MAKROSTAV 6:

Počet mikrostavů: 6

MAKROSTAV 7:

Počet mikrostavů: 1

Několik termínů ze statistické fyziky:

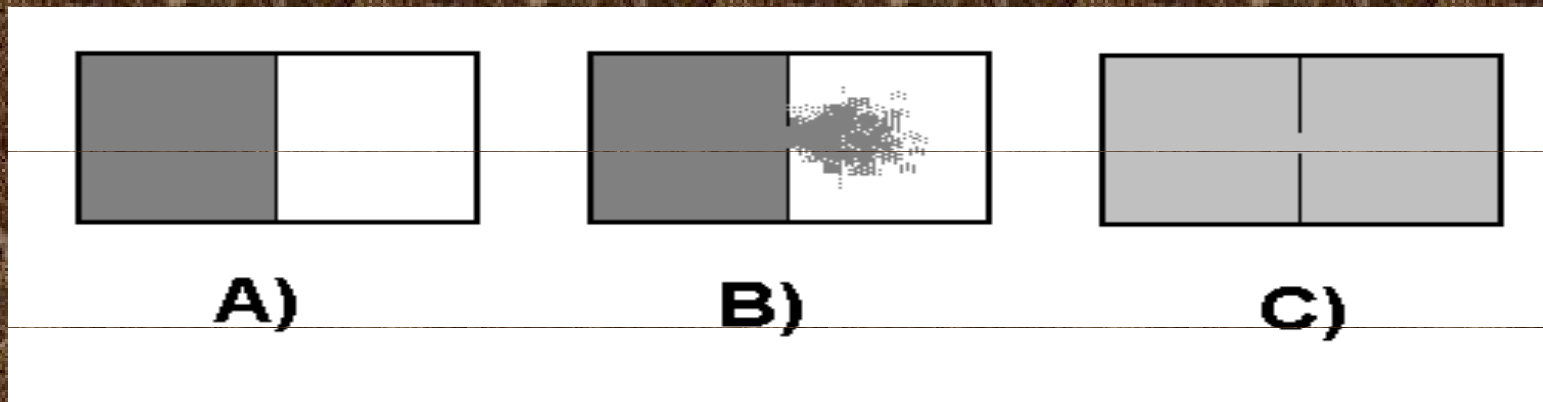
- fázový prostor („dno krabice“)
- buňka fázového prostoru („polovina dna krabice“)
- obsazovací čísla („počty kuliček v jedné nebo druhé polovině“)
- rozdělovací funkce
- mikrostav a makrostav

Věty (axiómy - soudy, jejichž pravdivost je předpokládána a ověřená praxí):

- Pravděpodobnost vzniku kteréhokoliv ze všech možných mikrostavů je stejná.
- V izolovaných systémech se s největší pravděpodobností realizuje makrostav, který je tvořen největším počtem mikrostavů.
- **Počet mikrostavů, které realizují tentýž makrostav, se nazývá statistická pravděpodobnost (P).**
- Makrostavy se od sebe liší svými obsazovacími čísly.

Gay-Lussacův pokus:

(průběh nevratného děje v ideálním plynu)




A) Nádoba je rozdělena na dvě části. V jedné z nich se nachází stlačený ideální plyn v rovnovážném stavu.

B) Do přepážky uděláme otvor, plyn expanduje do druhé části nádoby - probíhá nevratný děj.

C) Po uplynutí (relaxačního) času se v obou částech nádoby ustaluje tmd. rovnováha.

Mezi oběma myšlenými pokusy existuje analogie:

 Soubor částic		Ideální plyn
probíhá přechod z makrostavu 1 do makrostavu 2	↔	probíhá přechod z poč. stavu (A) do konečného stavu (C)
roste statistická pravděpodobnost	↔	proces je nevratný
uspořádanost se snižuje- -roste neuspořádanost	↔	roste ENTROPIE
system dosahuje maxima neuspořádanosti	↔	ENTROPIE dosahuje maxima

Autoři

Vojtěch Mornstein
Jiřina Škorpíková