

Historie VII.

Termika a termodynamika



Vladimír Štefl

Ústav teoretické fyziky a astrofyziky

Počátky termiky

spekulace antických filozofů - **Leukippos, Demokritos, Aristoteles:**

čtyři základní vlastnosti: teplé **T**, chladné **-T**, suché **S**, vlhké **-S**

čtyři základní živly oheň **O** (plazma), voda **W** (kapalina),

vzduch **V** (plyn), země **Z** (pevná látka)

čtyři základní živly jsou výsledkem dovolených kombinací primárních

vlastností **O = T + S**, **W = -T - S**, **V = T - S**, **Z = S - T**

Kvantifikace teploty byla z počátku pouze subjektivní

Herón Alexandrijský r. 10 - 70, popis zařízení

demonstrující roztažnost vzduchu -

vzduchový termoskop

Galileo Galileo 1564-1642, termoskop 1603, experimenty,

první teploměrná látka - vzduch, výhodná pro značnou

teplotní roztažnost, použil skleněnou kulovou nádobku

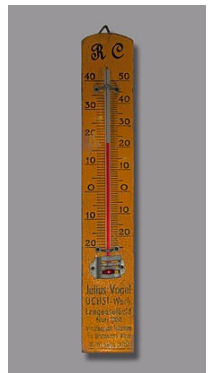
s natavenou kapilárou, v níž byla umístěna kapka vody, pohyb

demonstroval teplotní roztažnost vzduchu,



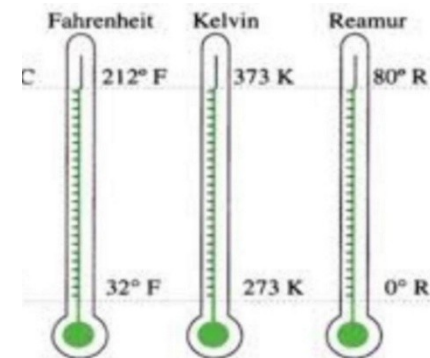
Teplotní stupnice, teploměry

Gabriel Daniel Fahrenheit 1686-1736, holandský fyzik, první vynález teploměru plněného rtutí, později líhem, teplotní stupnice r. 1714, za základní teplotní bod zvolil teplotu mrazící směsi ledu, vody a salmiaku, horní bod teplota těla zdravého člověka 96, teplota ledu vzniklého z čisté vody 32 stupňů, jedna třetina zvoleného intervalu, Fahrenheit pro dělení stupnice použil 24 dílů, proto 96 (= 4x24), určil hodnotu varu vody 212 stupňů *F* při tlaku 29,8 palců Hg. Jeho teplotní stupnice se používá. **René Antoine Ferchault de Réaumur 1683-1757, francouzský fyzik a zoolog, r. 1730** teploměr se směsí lihu a vody, určil stupeň teploty tak, aby odpovídal jedné tisícině změny objemu teploměrné látky (směs lihu a vody) z teploty tajícího ledu na teplotu varu vody. Teplotní interval rozdělil na 80 stupňů, v intervalu mezi bodem tuhnutí vody a jejím varem se objem lihu zvětšil o 80 tisícin původního objemu. Vytvořil pravidla pro konstrukci teploměrů, jejichž stupnice lze vzájemně porovnávat.



Teplotní stupnice, teploměry

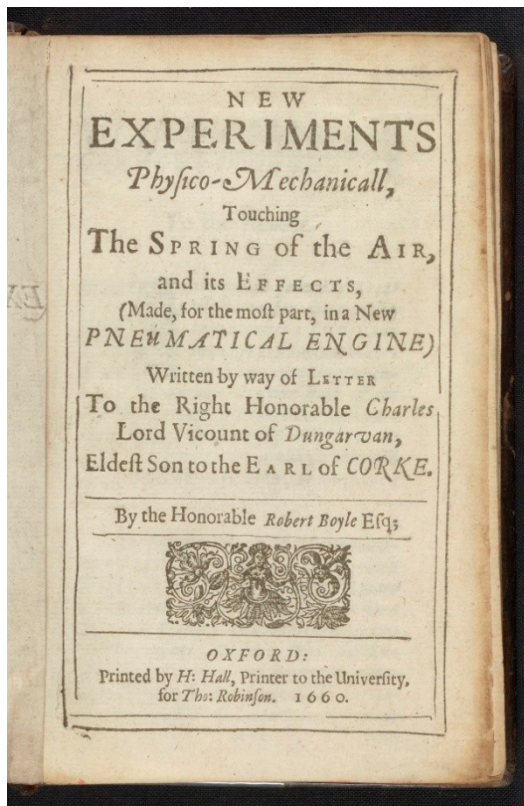
Anders Celsius 1701-1744, švédský astronom a fyzik, Uppsala, hvězdárna, r. 1736, doporučil k užívání svoji teplotní stupnici, základní teplotní bod tuhnutí vody (neboli teplotu tajícího ledu) s označením 100° , bod varu vody s označením 0° , po přehození Jeanem Christinem 1743 teplota tání ledu 0° a varu vody 100° , Celsiův teplotní interval jednoho stupně



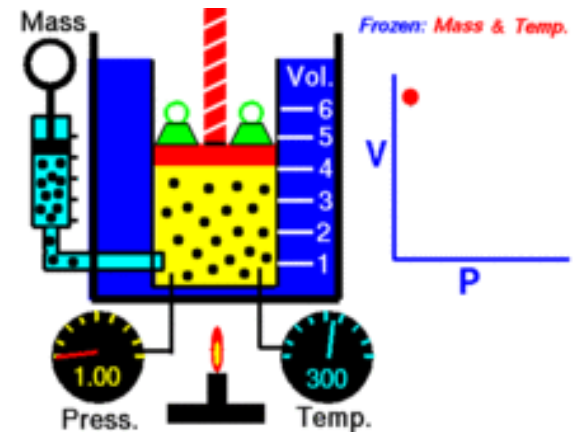
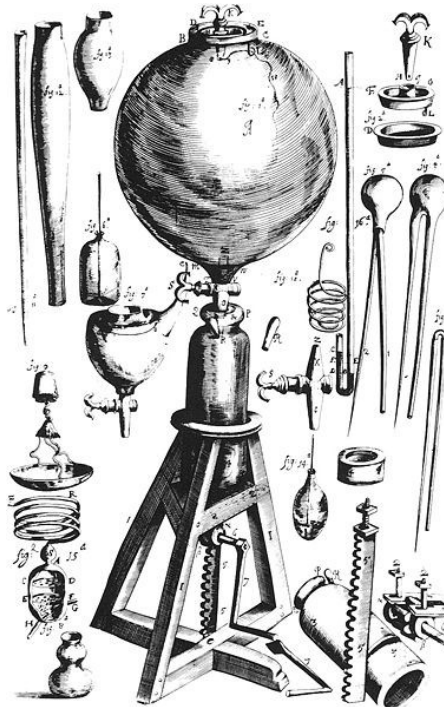
Teplotní stupnice	Jednotka ⁴	Značka jednotky	Hlavní teplotní interval
Celsiova	stupeň Celsia	$^{\circ}\text{C}$	0°C (bod tání vodního ledu) až 100°C (bod varu vody)
Termodynamická Kelvinova	Kelvin	K	0 K (nula Kelvinovy stupnice) až $273,16\text{ K}$ (trojný bod vody)
Réaumurova (dnes již nepoužívaná)	stupeň Réaumura	$^{\circ}\text{Re}$ ($^{\circ}\text{R}$)	0°Re (bod tání vodního ledu) až 80°Re (bod varu vody)
Fahrenheitova	stupeň Fahrenheita	$^{\circ}\text{F}$	0°F (teplota eutektické směsi vody, ledu a salmiaku) 96°F (teplota zdravého lidského těla)
Rankinova teplota	stupeň Rankina	$^{\circ}\text{R}$	0°R (nula Rankinovy stupnice) až 0°F Fahrenheitovy stupnice

Robert Boyle 1627 - 1691

irský přírodovědec, spis *Nové experimenty fyzikálně-mechanické, týkající se pružnosti vzduchu*, formulace Boyle-Mariotova zákona pro izotermický děj - součin tlaku a objemu je konst., platí pro ideální plyn, tento pojem zavedl až r. 1854 Clausius, francouzský fyzik Edme Mariotte 1620 - 1684

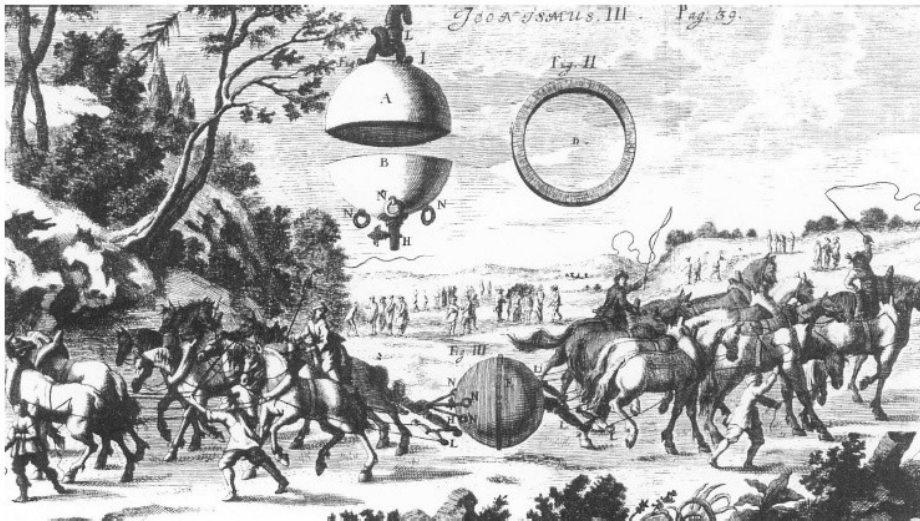


pumpa, čerpadlo



Otto von Guericke 1602 - 1686

německý fyzik, vynálezce, filozof, starosta Magdeburku, narušil Aristotelovo tvrzení, že příroda má strach ze vzduchoprázdna (*horror vacui*), spis *Otto von Guerickeovy nové /tzv/ magdeburské experimenty s prázdným prostorem r. 1672*, pojednává o Koperníkově heliocentrickém systému, včetně výpočetních důkazů, prázdném prostoru mezi hvězdami, popisuje experimenty s vakuem i sírovou koulí (první třecí elektrika), plynový teploměr a měření hustoty vzduchu.



Obr. 2. První zobrazení experimentu s velkými magdeburskými polokoulemi (1664).



Otto von Guericke

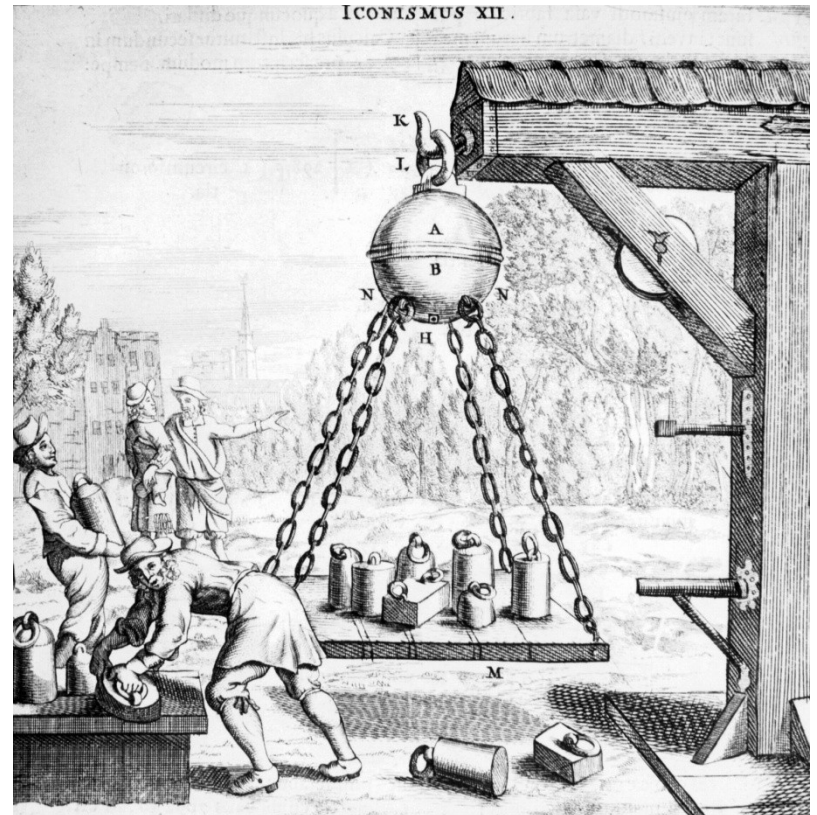
spis *Otto von Guerickeovy nové /tzv/ magdeburské experimenty s prázdným prostorem r. 1672,*

ukázka...Jak mohou být odděleny jedna od druhé s pomocí závaží

„Odtud vyplývá, že jestliže na polokoule na spodním konci jsou zavěšena závaží 2 686 funtů, potom spodní polokoule může být odtržena od horní prostřednictvím tohoto závaží –

viz obr. , Je vhodné připomenout, že (protože tlak vzduchu se zvětšuje nebo zmenšuje) se váha také mění v závislosti na stavu vzduchu. “

1 funt = 0.409 kg



Otto von Guericke

důkaz heliocentrické soustavy

argumentace Guerickeho ve prospěch heliocentrické soustavy je **podrobně rozvinutá**. Zkoumal, co spojuje její jednotlivé části, co vede k pohybu a jakým způsobem se naplňuje. Názory aplikoval na problematiku hvězd. Podrobně rozebírá, že nejbližší hvězda k nám, kterou může být např. Sírius A, je natolik vzdálena od Sluneční soustavy, že žádné působení nemůže od hvězdy k nám dorazit. Předpokládá, že hvězdy jsou vzájemně vzdáleny obdobně jako Sírius od Slunce. Jestliže nehybné hvězdy jsou tak velmi vzdáleny a ještě v různých vzdálenostech, bylo by podle Guerickeho absurdní předpokládat, že všechny obíhají kolem Země s oběžnou dobou 24 hodin. Jako příklad spočítal, že hvězda s paralaxou 1“ by musela urazit za 1 sekundu 200 000 německých mil (něm. míle = 7,5 km). To by bylo, jak nyní víme, **pětinásobek rychlosti světla**. Guericke rozvedl, že ještě více vzdálenější hvězdy by se musely pohybovat mnohem většími rychlostmi. Proto je nutno přijmout závěr, že **Země rotuje jednou za 24 hodin kolem své osy a pohyb hvězd je pouze pozorovaným důsledkem**. Celou úvahu uzavírá tvrzením o nemožnosti geocentrické koncepce společného pohybu velmi vzdálených hvězd v rozdílných vzdálenostech.

Vývoj názorů na podstatu tepla

podstata tepla je nyní vysvětlována kinetickou energií kmitajících atomů, jaký však byl historický vývoj?

Existovaly dvě základní hypotézy.

a) **Korpuskulární teorie tepla**, přesněji hypotéza vycházející z pohybu částic, již z dob antických

b) Hypotéza existence **tepelné látky**, tzv. **kalorika**, *teplo je substance, fluidum, kalorikum*, nevažitelná a nestvořitelná.

První etapa zahrnovala hypotézy o podstatě tepla (korpuskulární, kalorickou), od konce 17. století do poloviny 19. století, kdy byly získány experimentální zkušenosti, přeměna tepla v práci.

Laplace: kalorikum považoval za fluidum, složené z navzájem se odpuzujících částic, ale vážících se na molekuly, ty jsou obklopeny částicemi kalorika....

Vývoj názorů na podstatu tepla

základní představy - teplo je vnějším projevem kmitavého pohybu molekul, tlak plynu je výsledkem působení molekul na stěny nádoby pocházely z prací

Johann Bernoulli 1667 - 1748 švýcarský matematik, fyzik, lékař

Jacob Bernoulli 1655 - 1705 bratr filozof, teolog, matematik, fyzik,

Daniel Bernoulli 1700 - 1782 syn Johanna spis *Hydrodynamika aneb komentáře o silách a pohybu tekutin 1738* - studium kapalin, jejich proudění, Bernoulliho rovnice, v dodatku

vytvořeny první představy o kinetice

plynů - pružná kapalina složená

z částic, všechny mají stejnou rychlost,

pravděpodobnostní úvahy, z mikroskopického přístupu formuloval makroskopické rovnice,

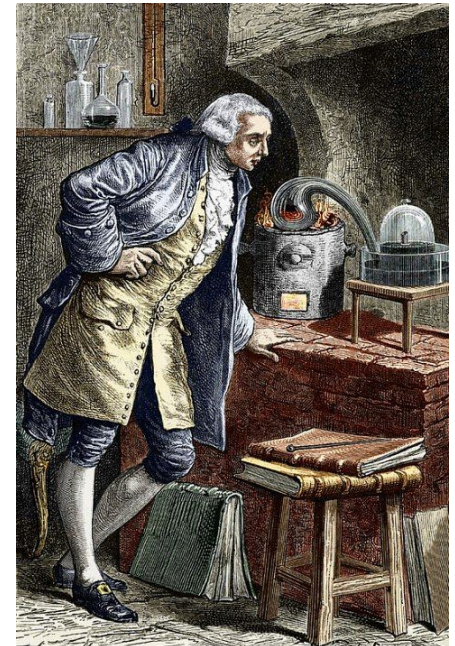
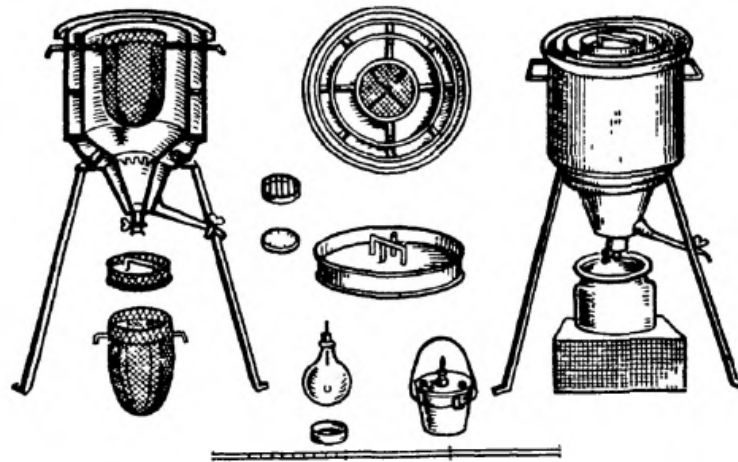
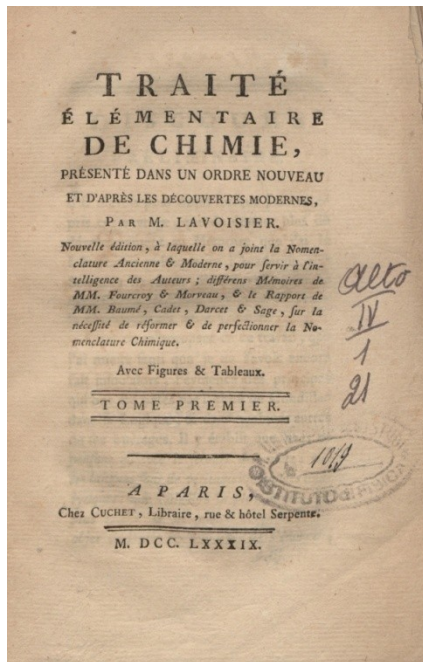
teplo rozptýlená kinetická energie částic,

odvodil Boyle-Mariottův zákon,



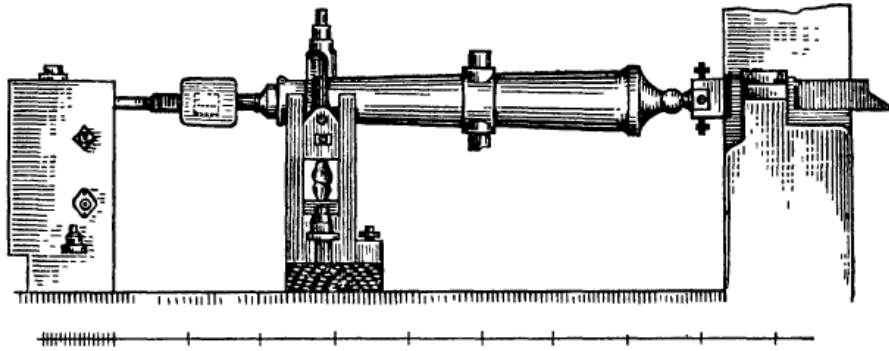
Rozvoj kalorimetrie

francouzský matematik, fyzik, chemik **Antoine Lavoisier 1743 - 1794**, studoval chemické reakce, zavedl kvantitativní stechiometrické výpočty, používal váhy, 1774 formuloval zákon zachování hmoty + Lomonosov spis *Pojednání o základech chemie 1789*, měřil množství tepla vytvářeného živými organismy, tání ledu vyvolané živočišným teplem, kalorikum a světelný éter považoval za chemické substance, prováděl experimenty s kalorimetrem, zakladatel kalorimetrie



Experimenty vyvracející hypotézu kalorika

Benjamin Thomson Rumford 1753 - 1814 zkoumal změny hmotností těles při zahřívání, experimenty r. 1798 *při vrtání dělových hlavních*, jejich hmotnost se neměnila, var vody bez dodání kalorika



Rumford obhajoval **korpuskulární teorii tepla**, uváděl: *„Musím přiznat, že výsledky všech mých experimentů nevedou k žádnému jinému závěru, než pouze k představě o teple, známé již ze starých dob. Tato představa je založena na předpokladu, že teplo není nic jiného než kmitající pohyb částíček tělesa.“*

Experimenty vyvracející hypotézu kalorika

Humpry Davy 1778 - 1829 fyzik, chemik, vynálezce, objevitel elektrického oblouku, Davyho kahanu, anestetikum - rajský plyn, prováděl tání kousků ledu vyvolané vzájemným třením...

spis *Výzkumy tepla, světla a jejich souvislosti 1799*

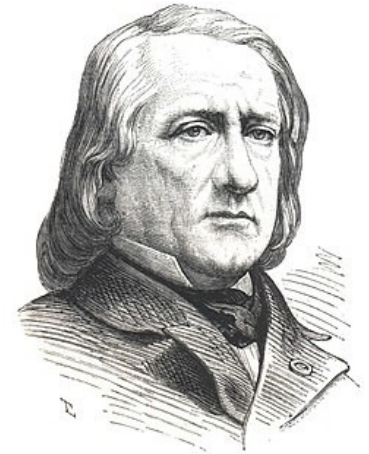
„Led téměř všecken se přeměnil ve vodu, kterou jsem shromáždil a její teplota dosahovala 35 ° F po tom, co zůstala několik minut v chladné atmosféře. Tření se provádělo pouze mezi ledem a tání probíhalo pouze na povrchu ledu.“

„Myslím, že objev skutečné příčiny odpuzující síly je neobyčejně důležitý pro vědu, pokoušel jsem se pomocí pokusů zkoumat tento oddíl chemie; pokusy mne přivedly k závěru, že fluidum neexistuje.“



Experimenty vyvracející hypotézu kalorika

Henry Victor Regnault 1810-1878 francouzský chemik, fyzik, založil **výzkumnou laboratoř v Paříži**, kam jezdili fyzikové z celé Evropy - Thomson - Kelvin, zkoumal organické sloučeniny, tepelné konstanty plynů, par, měření rychlosti zvuku ve vzduchu, plynech, kapalinách, tepelnou roztažnost kapalin, tuhých těles, ověřoval platnost Boyle-Mariottova zákona, atd...



*Dospěl po shrnutí experimentů k závěru **neexistence kalorika**...*

Nicolas Sadi Carnot 1796 - 1832

francouzský vojenských inženýr, studoval na Polytechnice, učitelé Poisson, Ampère, Arago, využití matematiky, fyziky v technice, předčasná smrt *Úvahy o hybné síle ohně a strojích vhodných k jejímu vyvolání 1824*



obsahuje slovní formulace matematických vyjádření fyzikálně-technických úvah, **teoretických rozbor principů činnosti parních strojů**, nezávislosti na určitém mechanismu či pracovní látce. Hybná síla = mechanická práce, definuje ji jako součin tíhy tělesa a výšky, do které bylo zvednuto

RÉFLEXIONS
SUR LA
PUISSANCE MOTRICE
DU FEU
ET
SUR LES MACHINES
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

PAR S. CARNOT,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,
QUAI DES AUGUSTINS, n°. 55.

1824

Nicolas Sadi Carnot

*„Z této nesmírné zásoby (myšleno tepla) můžeme čerpat hybnou sílu nezbytnou pro naše potřeby; příroda poskytující nám všude palivo, dala nám možnost vyvinout kdykoliv a kdekoliv teplo i hybnou sílu, která je jeho důsledkem... Vytvořit tuto sílu, upůsobit ji k našemu užitku, to je účelem **ohňových strojů**. Studium těchto strojů je věcí nejvyššího zájmu, jejich význam je nesmírný...“*

Carnot si klade dvě otázky:

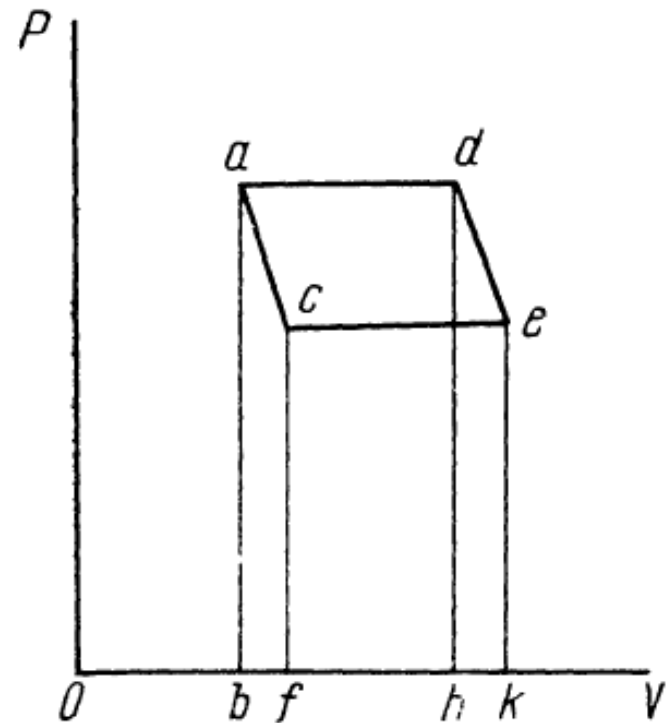
1. zda dosažitelná síla a výkon ohňových strojů jsou nějakým způsobem omezeny
2. Zda největší dosažitelná účinnost závisí nějak na volbě pracovní látky a způsobu přeměny tepla v práci.

Carnot zkoumal činnost ideálního „ohňového stroje“, pracovní cyklus složený ze dvou izotermických a dvou adiabatických fází.

Nicolas Sadi Carnot

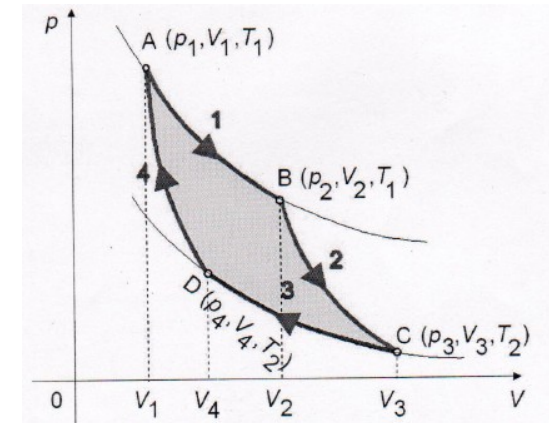
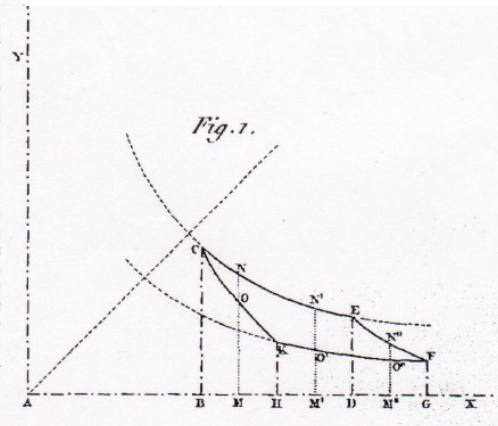
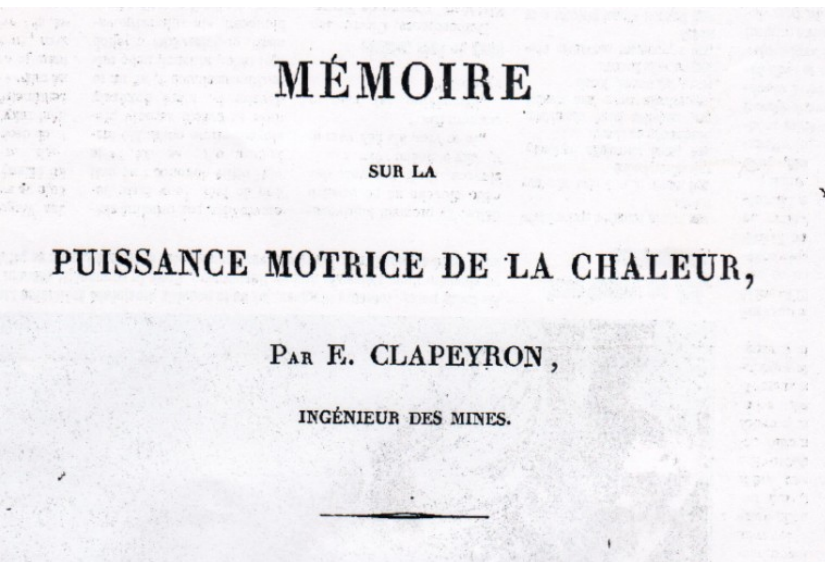
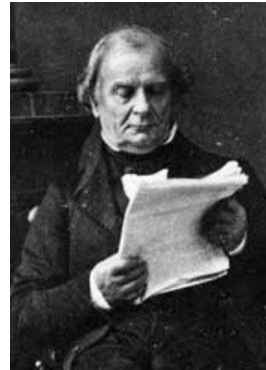
Carnot jako první zkoumal kruhový děj: „množství pohybující se síly, rozvité v úplném cyklu procesů, je poměřováno součinem objemu páry na rozdíl mezi jeho pružností při teplotě tělesa A a tělesa B. Co se týče spotřeby tepla, tj. přeneseného z tělesa A k tělesu B, je zřejmé, že to množství, nezbytné pro přeměnu vody v páru, zanedbáváje pokaždé malé množství, jdoucím pro zvýšení teploty kapalné vody od teploty tělesa B do tělesa A.

Cyklus byl vratný, umožňoval přeměnu tepla v práci a práce v teplo. Předpokládal 100% přeměnu, nejvyšší možnou účinnost, závisující na teplotě ohříváče a chladiče, nikoliv na druhu pracovní látky. Pochopil, že účinnost nelze neomezeně zvyšovat. Vycházel **teplo - fluidum**.



Benoit Paul Emile Clapeyron 1799 - 1864

výsledky Carnotových úvah dovedl do matematické a názorné podoby francouzský inženýr teoretik a konstruktér, ve spisu *Pojednání o hybných silách tepla* indikátorové diagramy, Carnotův cyklus, p - V diagram, dále vyjádřil stavovou rovnicí ideálního plynu



Joseph Fourier 1768 - 1830

spis *Analytická teorie tepla* 1822

matematické rozpracování teorie vedení tepla, Fourierova metoda řešení parciálních diferenciálních rovnic s danými okrajovými podmínkami, Fourierovy řady



THÉORIE
ANALYTIQUE
DE LA CHALEUR,
PAR M. FOURIER.



A PARIS,
CHEZ FIRMIN DIDOT, PÈRE ET FILS,
LIBRAIRES POUR LES MATHÉMATIQUES, L'ARCHITECTURE HYDRAULIQUE
ET LA MARINE, RUE JACOB, N° 24.

1822.

Julius Robert Mayer 1814 -1878

německý lékař, fyzik, zkoumal přeměny energie

článek *O kvantitativním a kvalitativním určení sil*

obsahuje první, ikdyž z fyzikálního hlediska vágní, formulaci zákona zachování energie, Mayer uvedl: „*všechny jevy můžeme odvodit z jakési prvotní síly...Pohyb, teplo a jak chceme v budoucnosti ukázat, i elektřina jsou všechno jevy, které mohou být převedeny na jednu sílu, mohou být vzájemně poměřovány a mohou přecházet jeden v druhý podle určitých zákonů.*“

Dále prováděl fyzikální experimenty a výpočty, se zaměřením na otázku v jakém poměru se mechanická energie mění na tepelnou energii, např, při nepružném dopadu tělesa, tedy určil tzv. *mechanický ekvivalent tepla*

článek *Poznámky o silách v neživé přírodě 1842*

později úvahy rozšířil na platnost všeobecného zákona o kvantitativním zachování energie v neustálých kvalitativních přeměnách

Julius Robert Mayer

článek *Poznámky o silách v neživé přírodě* 1842



Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur;

von *J. R. Mayer*:

Der Zweck folgender Zeilen ist, die Beantwortung der Frage zu versuchen, was wir unter „Kräften“ zu verstehen haben, und wie sich solche untereinander verhalten. Während mit der Benennung Materie einem Objecte sehr bestimmte Eigenschaften, als die der Schwere, der Raumerfüllung, zugetheilt werden, knüpft sich an die Benennung Kraft vorzugsweise der Begriff des unbekanntem, unerforschlichen, hypothetischen. Ein Versuch, den Begriff von Kraft ebenso präcis als den von Materie aufzufassen, und damit nur Objecte wirklicher Forschung zu bezeichnen, dürfte mit den daraus fließenden Consequenzen, Freunden klarer Hypothesenfreier Naturanschauung nicht unwillkommen seyn.

Kräfte sind Ursachen, mithin findet auf dieselbe volle Anwendung der Grundsatz: *causa aequal effectum*. Hat die Ursache *c* die Wirkung *e*, so ist $c = e$; ist *e* wieder die Ursache einer andern Wirkung *f*, so ist $e = f$, u. s. f. $c = e = f \dots = e$. In einer Kette von Ursachen und Wirkungen kann, wie aus der Natur einer Gleichung erhellt, nie ein Glied oder ein Theil eines Gliedes zu Null werden. Diese erste Eigenschaft aller Ursachen nennen wir ihre *Unzerstörlichkeit*.

Julius Robert Mayer

dopis Mayera redaktoru časopisu Poggendorfa Annalen der Physik 1841

An die Wohlthätig. Redaktion des Poggendorff'schen Annalen

Ich ist die Ihre beifolgende Aufsatz zu übersehen, was demselben, falls Sie es
den Zweck Ihrer Zeitschrift angemessen finden, die Aufmerksamkeit zu übergeben.
Zahn die die Ihre in gefälliger Liebe mir für Ihren Nachsicht zu verbleiben, und
im Fall daß die Ihre Gebühre nicht mehr zu zahlen, und
zu stellen, im andern Fall mich in die Aufsatz geben, mich 1/2 Duzent Exemplare des betreffenden
Zustat. zu kommen zu lassen. Am Ende des Aufsatzes steht. Fortsetzung folgt, ob wohl jeder
in meine Aufsatz, vorerst Ihnen über das Abgeben zu empfangen, was die Art und Weise mich
me Mithilfe der Zeitung wird für mich zu können.

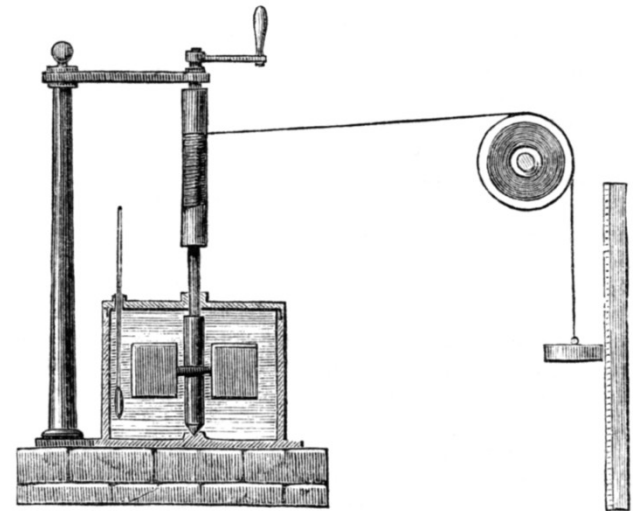
I will können Zufrieden

Heilbronn
16 Juni 1841.

L. J. R. Mayer.

James Prescott Joule 1818 - 1889

anglický sládek - pivovarník, experimentátor, vazba mezi energetickými ději v mechanice a termice, zkoumal **přeměnu mechanické energie na teplo**, určoval *mechanický ekvivalent tepla*, na základě 13 experimentů stanovil nesprávně $1 \text{ kcal} = 460 \text{ J}$, r. 1845 a později....



James Prescott Joule

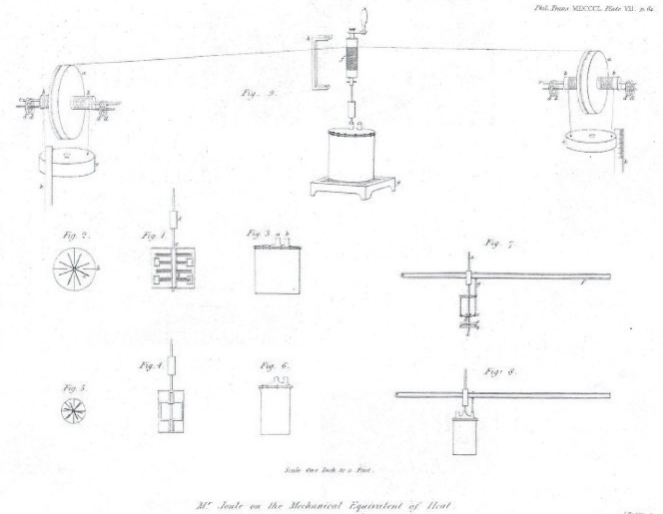
III. *On the Mechanical Equivalent of Heat.* By JAMES PRESCOTT JOULE, F.C.S.,
Sec. Lit. and Phil. Society, Manchester, Cor. Mem. R.A., Turin, &c. Commu-
nicated by MICHAEL FARADAY, D.C.L., F.R.S., Foreign Associate of the Academy
of Sciences, Paris, &c. &c. &c.

Received June 6,—Read June 21, 1849.

"Heat is a very brisk agitation of the insensible parts of the object, which produces in us that sensation from whence we denominate the object hot; so what in our sensation is *heat*, in the object is nothing but *motion*."—LOCKE.

"The *force* of a moving body is proportional to the square of its velocity, or to the height to which it would rise against gravity."—LEIBNITZ.

IN accordance with the pledge I gave the Royal Society some years ago, I have now the honour to present it with the results of the experiments I have made in order to determine the mechanical equivalent of heat with exactness. I will commence with a slight sketch of the progress of the mechanical doctrine, endeavouring to confine myself, for the sake of conciseness, to the notice of such researches as are immediately connected with the subject. I shall not therefore be able to review the valuable labours of Mr. FORBES and other illustrious men, whose researches on radiant heat and other subjects do not come exactly within the scope of the present memoir.



Michail Vasiljevič Lomonosov 1711 - 1765

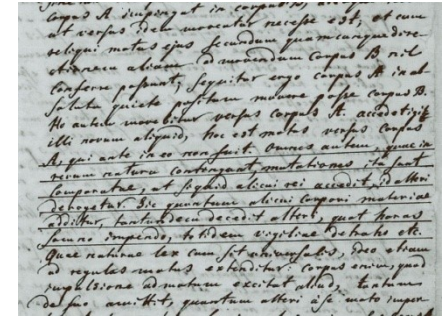
ruský fyzik, chemik, astronom, geograf, filozof, literát

teplo - forma rotačního a vibračního pohybu částic, **rotační pohyb částic** tělesa je příčinou **teploty tělesa**, částice horkých těles rotují rychleji než částice chladnějších těles, v tuhém tělese se částice vzájemně dotýkají, protože při zahřívání těleso zachovává svůj tvar, dopis Eulerovi

předpokládal působení na blízko,

látka je složena z částic - korpuskulí

formuloval zákon zachování hmotnosti 1756



O nepostižitelných hmotných částicích tvořících tělesa v přírodě, v nichž spočívá podstata korpuskulárních vlastností 1743

Úvaha o příčině tepla a chladu 1744

Teorie pružnosti vzduchu 1749

Teorie elektřiny na matematickém základě 1756



Michail Vasiljevič Lomonosov

Úvahy o příčině tepla a chladu 1744

§ 6. *Vnitřní pohyb si představujeme jako probíhající trojím způsobem:*

- 1) nevázané částice neustále mění místo nebo*
- 2) rotují, zůstávajíce na místě, nebo nakonec*
- 3) neustále kmitají vpřed i vzad nezaznamenávající prostor a interval času.*

První z nich nazýváme postupným, druhý rotačním a třetí kmitavým vnitřním pohybem. Nyní je třeba zkoumat, který z těchto pohybů vytváří teplo. Abychom to vyjasnili, přijmeme za základ následující stanoviska:

§ 6

Motum intestinum triplici ratione fieri posse concipimus; nimirum 1) si particulae corporis insensibiles locum continuo mutant, vel 2) in eodem loco persistendo continuo gyrantur, aut denique 3) per insensibile spatiolum insensibili tempusculo ultro citroque continuo agitantur. Primum genus *progressivi*, alterum *gyratorii*, tertium *tremuli* motus intestini nomine salutamus. Rursum itaque ratio reddenda est, a quonam istorum motuum calor proficiscatur. Quod ut appareat, principiorum loco sequentia ponenda sunt. 1) *Eum motum intestinum caloris causam*

Hermann Helmholtz 1821 - 1894

německý fyzik, fyzikálně přesněji formuloval zákon zachování energie pro uzavřenou izolovanou soustavu r. 1847, článek *O zachování síly*, tehdy pro děje mechanické a tepelné, později postupně rozšířeno na všechny fyzikální děje, nevyjasněnost pojmu energie, podstata tepla (tepelné výměny) nebyla zřetelně známa, doznívala fluidová hypotéza...hypotéza, že vnitřní příčinu vzájemné přeměny tepla v práci lze nalézt, pokud převedeme tepelné jevy na mechanické, tedy pohybové



H. v. Helmholtz

ARTICLE IV.

On the Conservation of Force; a Physical Memoir.

By Dr. H. HELMHOLTZ.

[Read before the Physical Society of Berlin on the 23rd of July, 1847.
Berlin. G. Reimer.]

CONTENTS.

Introduction.

- I. The principle of the Conservation of *vis viva*.
- II. The principle of the Conservation of Force.
- III. The application of the principle in Mechanical Theorems.
- IV. The Force-equivalent of Heat.
- V. The Force-equivalent of the Electric Processes.
- VI. The Force-equivalent of Magnetism and ~~Electro~~-magnetism.

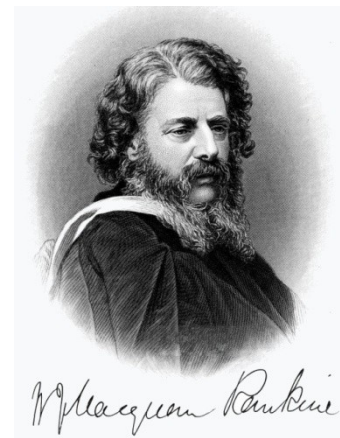
INTRODUCTION.

THE principal contents of the present memoir show it to be addressed to physicists chiefly, and I have therefore thought it judicious to lay down its fundamental principles purely in the

William John Rankine 1822 - 1872

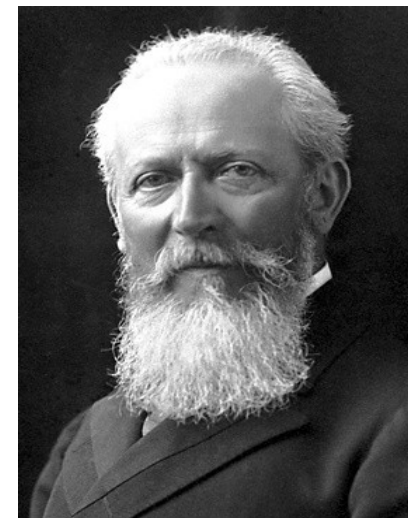
skotský matematik a inženýr, přednáška r. 1853 - **Obecný zákon přeměn energie**, r. 1872 zavedl pojmy **energie** (z řeckého $en = v$, $ergon = práce$), pro schopnost tělesa konat práci, **potenciální energie**, zákon zachování energie vyslovil slovy: „*součet všech energií (kinetické a potenciální) se ve vesmíru nemění.*“

pokoušel se o formulaci termodynamiky bez první a druhé věty termodynamiky, samostatně propracoval technickou termodynamiku, výpočet tepelných strojů, izotermický, adiabatický zákon, přispěl k rozvoji kinetické teorie plynů, r. 1850 interpretoval teplo jako speciální druh neviditelných pohybů, probíhajících v atomárně-molekulové oblasti, atom se skládá z jádra a pružného ovzduší, které je udržováno v blízkosti jádra přitažlivými silami, tepelný pohyb je daný rotací a kmity těchto atomových atmosfér



August Krönig 1822 - 1879

německý chemik, fyzik, formuloval mechanickou teorii plynů
článek *Základy teorie plynů 1857*, předpokládal, že molekuly plynu
(ideální pružné kuličky) se nacházejí ve stavu absolutně neuspořádaného
chaosu, objem molekul je nesrovnatelně menší ve srovnání s celkovým
objemem plynu, bez jejich vzájemné interakce, tlak plynu je roven
dvěma třetinám **translační** kinetické energie molekul obsažených v
objemové jednotce, střední rychlost určuje teplotu a kinetický tlak plynu,
Krönig zavedl do *kinetické teorie plynů statistické představy* i prvky
teorie pravděpodobnosti, v úvodu článku napsal: „*Ještě před tím, než
jsem roku 1850 uveřejnil svoji práci o teple,
v které se předpokládá, že teplo je pohyb,
vytvořil jsem představu, o povaze tohoto
pohybu a použil jsem ji při různých
výpočtech a úvahách. V první práci jsem
tuto představu záměrně nevzpomínal, neboť
jsem chtěl oddělit závěry, ke kterým jsem došel...*



August Krönig

VII. *Grundzüge einer Theorie der Gase;* *von Dr. A. Krönig.* (Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Die mechanische Wärmetheorie behauptet, dass die Wärme eines Körpers in nichts anderem besteht als in einer Bewegung seiner kleinsten Theile. Es fehlt aber durchaus an einer klaren Anschauung darüber, wie diese Bewegung eigentlich beschaffen ist. Für die gasförmigen Körper, welche in Beziehung auf mechanische Wärmetheorie bis-

„Vzhledem na atomy plynu se na první pohled hladká stěna musí pokládat za velmi hrbolatou (představa vysvětlující chování se částic plynu při nárazu na stěnu nádoby) a proto dráha každého atomu je natolik neuspořádaná, že se nedá opsat žádnými výpočty (autor má na mysli deterministické sledování pohybu částic). Přesto můžeme pomocí teorie pravděpodobnosti dostat místo chaosu úplnou uspořádanost.“

Rudolf Clausius 1822 - 1888

německý matematik, fyzik, zakladatel termodynamiky, článek *O pohybové síle tepla a zákonech, které lze z nich odvodit pro samotnou teorii tepla 1850*, formulace termodynamických vět

V. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; von R. Clausius.

Seit man mit Hilfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch practisch darauf hingewiesen hat, eine gewisse Arbeitsgröße als Aequivalent für die dazu nöthige Wärme zu betrachten, lag es nahe, auch theoretisch eine bestimmte Beziehung zwischen einer Wärmemenge und der durch sie möglicher Weise hervorzubringenden Arbeit vorauszusetzen, und diese Beziehung zu benutzen, um aus ihr Schlüsse über das Wesen und die Gesetze der Wärme selbst abzuleiten. Es sind auch in der That schon einige erfolgreiche Versuche der Art gemacht; doch glaube ich, daß der Gegenstand damit noch nicht erschöpft ist, sondern die fortgesetzte Beachtung der Physiker verdient, indem sich theils gegen die bisher gezogenen Schlüsse noch erhebliche Einwendungen machen lassen, theils andere Schlüsse, zu welchen sich Gelegenheit bietet, und welche zur Begründung und Vervollständigung der Wärmetheorie wesentlich beitragen können, entweder noch ganz unerwähnt geblieben, oder doch noch nicht mit hinlänglicher Bestimmtheit ausgesprochen sind.

vyvrácení hypotézy kalorika na základě Carnotovy práce a Jouleových experimentů, zákony termodynamiky vyjádřil s odvoláním na Carnotův cyklus, použil formulaci „*teplo nemůže přecházet z chladnějšího tělesa na teplejší bez kompenzace.*“

Man kann die Gleichung auch auf die Form einer vollständigen Differentialgleichung bringen, nämlich:

$$(II a.) \quad dQ = dU + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv,$$

worin U eine willkürliche Function von v und t ist. Diese Differentialgleichung ist natürlich nicht integrabel, sondern

Rudolf Clausius

článek *O jedné úpravě tvaru druhé základní věty mechanické teorie tepla 1854*, význam pro termodynamiku → zde zavedl nové termodynamické veličiny, tzv. termodynamické funkce

(dU , dA , dQ ..) novým způsobem formuloval první větu termodynamiky

$dU = dQ - dA$ nyní $dU = \delta Q - \delta A$

$$dW = p dv,$$

und wenn man dieses auf die Gleichung (I) anwendet, so erhält man:

$$(2) \quad dQ = dU + A \cdot p dv.$$

tepelné procesy - přeměna tepla v práci a přechod tepla od tělesa s vyšší teplotou k tělesu s nižší teplotou, jevy stejného druhu, tudíž navzájem nahraditelné, proto při kruhovém vratné cyklu platí

Demnach gilt für alle *umkehrbaren Kreisprocesse* als analytischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$(II) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

1854.

ANNALEN

No. 12.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XCIII.

I. *Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie; von R. Clausius.*

In meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen“⁽¹⁾ habe ich gezeigt, daß der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und der Carnot'sche Satz sich nicht als einander ausschließend gegenüber stehen, sondern daß sie durch eine geringe Aenderung des letzteren, welche den Haupttheil seines Inhaltes nicht berührt, mit einander in Einklang gebracht werden können. Mit Ausnahme dieser dem Principe nach nothwendigen Aenderung liefs ich den Carnot'schen Satz in seiner ursprünglichen Form, indem es mir damals hauptsächlich darauf ankam, durch Anwendung beider Sätze auf specielle Fälle zu Schlüssen zu gelangen, welche, je nachdem sie sich auf schon bekannte oder noch unbekannte Eigenschaften der Körper bezogen, geeignet waren, entweder als Beweise für die Zuverlässigkeit der Sätze oder als Beispiele für ihre Fruchtbarkeit zu dienen.

Carl Neumann 1832 - 1925

německý matematik, fyzik, spis *Lekce mechanické teorie tepla 1875*
vytvořil matematickou analýzu diferenciálních vztahů termodynamiky,
rozdíl v označování úplných diferenciálů a nekonečně malých veličin δ

současná symbolika $dU = \delta Q - \delta A$



Die Formel (v.) bezieht sich auf einen beliebigen Zeitraum $t^{(0)} \dots t^{(1)}$, und wird, bezogen auf einen *unendlich kleinen* Zeitraum dt , darzustellen sein durch

$$(w.) \quad dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q,$$

wo alsdann $\bar{d}S$ und $\mathfrak{A}\bar{d}Q$ diejenigen Quantitäten von Arbeit und Wärme vorstellen, welche dem Systeme während dieses unendlich kleinen Zeitraums von Aussen zugeführt sind. Alles zusammengefasst, können wir also das in Rede stehende Princip folgendermassen aussprechen:

Für ein empirisch gegebenes System finden stets die die Formeln statt:

$$(38. \alpha) \quad dE = \bar{d}S + \mathfrak{A}\bar{d}Q,$$

$$(38. \beta) \quad E^{(1)} - E^{(0)} = S + \mathfrak{A}Q.$$

Carl Neumann

původně u Clausiuse dQ úplný diferenciál, jak u Poissona, Clapeyrona, nyní množství tepla a práce, spojených nejen s vlastnostmi soustavy ale i s procesem, převádějícím soustavu z určitého počátečního do koncového stavu. Neumann pochopil, že ***nelze dQ a dA zkoumat jako úplné diferenciály***, ale pouze jako nekonečně malé veličiny vnitřní energie U , která je skutečně určována vlastnostmi soustavy, její přírůstek nezávisí na cestě přechodu soustavy z počátečního do koncového stavu, tudíž ***dU je úplným diferenciálem***. Matematická obtížnost důkazu, znak úplného diferenciálu musí být použit ve svém přímém významu, tedy označovat nekonečně malé přírůstky veličin, charakterizujících vlastnosti soustavy (dV , dp) a současně s tím vyjadřovat nekonečně malá množství.

$$dU = \delta Q - \delta A$$

I.+ II. věta termodynamiky, 1850 - Clausius

$$\delta A = \delta W$$

Clausius věnoval velkou pozornost rovněž matematické formulaci základů termodynamiky. Je autorem pojmu vnitřní energie E , pomocí něž vyjádřil roku 1850 první větu termodynamickou v dnešním tvaru

$$\partial Q = dE + \partial W$$

(teplo ∂Q dodané do systému se spotřebuje na zvýšení jeho vnitřní energie dE a práci ∂W vykonanou systémem). Roku 1865 pak zavedl na základě matematického rozboru obecného cyklického děje entropii S vztahem

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}.$$

II. věta termodynamiky, 1850 - Clausius, Thomson

Clausius: *Je nemožné cyklickým procesem přenášet teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž se přitom změní jisté množství práce na teplo.*

Ekvivalentní formulace Thomsonova (1851) zní:

Thomson 1: *Je nemožné cyklickým procesem odnímat jednomu tělesu teplo a měnit je v kladnou práci, aniž přitom přejde jisté množství tepla z tělesa teplejšího na chladnější.*

Thomson 2: *Je nemožné získat cyklickým procesem práci jen tím, že by se jedna lázeň ochlazovala pod teplotu nižší, než je teplota nejchladnějšího místa v okolí.*

II. věta termodynamiky, 1930 - Planck

Planck: *Je nemožné sestrojít periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazením jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v ostatních tělesech.*

III. věta termodynamiky, 1906 - Nernst, 1930 - Planck

Nernst: *Pro teplotu klesající k absolutní nule probíhá vratný izotermický děj beze změny entropie; při absolutní nule, tj. $T = 0$, splývá vratná izoterma s adiabatou.*

Planck: *Izoterma $T = 0$ chemicky čisté látky splývá s vratnou adiabatou $S = 0$.*

Rudolf Clausius

článek *O druhu pohybu, který nazýváme teplem* 1857

1857.

ANNALEN

No. 3.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND C.

I. *Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen; von R. Clausius.*

1. Schon bevor ich meine erste, im Jahre 1850 veröffentlichte Abhandlung über die Wärme schrieb, in welcher vorausgesetzt ist, daß die Wärme eine Bewegung sey, hatte ich mir über die Art dieser Bewegung eine bestimmte Vorstellung gebildet, welche ich auch schon zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Ich habe diese Vorstellung in meinen bisherigen Abhandlungen absichtlich unerwähnt gelassen, weil es mein Wunsch war, die Schlüsse, welche sich aus gewissen allgemeinen Principien ableiten lassen, von denjenigen, welche eine bestimmte Art der Bewegung voraussetzen, zu trennen, und weil ich hoffte, meine Ansicht über die letztere und die daraus hervorgehenden speciellen Folgerungen später in einer besonderen Abhandlung zusammenfassen zu können. Die Ausführung dieses Planes hat sich aber länger verzögert, als ich anfangs glaubte, indem ich, theils wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes, theils wegen anderer Arbeiten, der Entwicklung noch nicht den Grad von Vollständigkeit geben konnte, welcher mir für die Publication nothwendig zu seyn schien.

In neuerer Zeit ist nun von Krönig eine Abhandlung unter dem Titel »Grundzüge einer Theorie der Gase«¹⁾

definoval tlaku plynu jako střední hodnotu změny hybnosti molekul, které se pružně odrazí za jednotku času od jednotkové plochy nádoby, určil tlak ideálního plynu a střední hodnotu energie translačního pohybu molekul,
*tlak plynu se rovná 2/3 translační kinetické energie molekul
obsažených v objemové jednotce*

Rudolf Clausius

článek *O různých formách hlavních rovnic mechanické teorie tepla vhodných pro aplikaci*, 1865 zavedl entropii S - řecky *éntropo* - přeměňuje se, veličinu charakterizující podobně jako vnitřní energie stav soustavy, schopnost jejích tepelných přeměn, při pomalých vratných dějích je malá změna entropie rovna malému množství dodaného nebo vydaného tepla dělenému termodynamickou teplotou soustavy



*I. Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme
Formen der Hauptgleichungen der mechanischen
Wärmethorie; von R. Clausius.*

(Vorgetragen in der naturf. Gesellsch. zu Zürich den 24. April 1865.)

In meinen bisherigen Abhandlungen über die mechanische Wärmethorie habe ich vorzugsweise den Zweck verfolgt, eine sichere Basis für die Theorie zu gewinnen, indem ich namentlich den zweiten Hauptsatz, welcher dem Verständnisse viel schwerer zugänglich ist, als der erste, in seine einfachste und zugleich allgemeinste Form zu bringen und seine Nothwendigkeit zu beweisen suchte. Specielle Anwendungen habe ich nur in soweit durchgenommen, als sie mir entweder als Beispiele zur Erläuterung zweckmäfsig oder für die Praxis von besonderem Interesse zu seyn schienen.

Rudolf Clausius

článek *Nad jedním použitím mechanické věty na teplo 1870,*
virial - lat. vis, viris.. síla, energie, vyjádření viriálové věty ...
obrovský obecný význam

IX. Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz; von R. Clausius.

(Vorgetragen in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 13. Juni 1870 und mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer im Jahre 1862 erschienenen Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie ¹⁾ habe ich einen Satz aufgestellt, welcher in seiner einfachsten Form lautet: *die wirksame Kraft der Wärme ist proportional der absoluten Temperatur.* Aus diesem Satze, in Verbindung mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, habe ich im weiteren Verlaufe jener Abhandlung verschiedene Schlüsse über das Verhalten der Körper zur Wärme abgeleitet. Da der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sich auf einen einfachen mechanischen Satz, nämlich den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und mechanischer Arbeit, zurückführen läßt, so war ich im Voraus davon überzeugt, daß es auch einen mechanischen Satz geben müsse, in welchem der Satz über das Wachsen der wirkamen Kraft der Wärme mit der Temperatur seine Erklärung findet. Diesen Satz glaube ich im Folgenden mittheilen zu können.

Die mittlere lebendige Kraft des Systems ist gleich seinem Virial.

Wenn wir den Mittelwerth einer GröÙe von ihrem veränderlichen Werthe dadurch unterscheiden, daß wir über die Formel, welche die veränderliche GröÙe darstellt, einen wagerechten Strich machen, so können wir unseren Satz durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\sum \frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \overline{\sum (Xx + Yy + Zz)}.$$

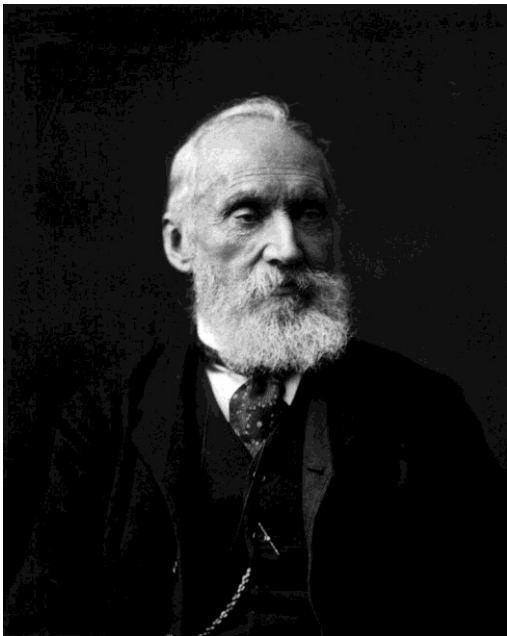
William Thomson - lord Kelvin 1824 - 1907

zabýval se výzkumem tepelných strojů, teorie a vedení tepla, spoluobjevitel druhého zákona termodynamiky, objevil tzv. **Joulův-Thomsonův jev**, atlantický telegrafní kabel, patenty vylepšování telegrafních přístrojů, námořních kompasů, podmořské tlakové hloubkoměry, 660 publikací, 70 patentů, působil na univerzitě v Glasgowě 53 roků, r. 1892 ustanoven členem sněmovny lordů ...



William Thomson - lord Kelvin

autor absolutní termodynamické teplotní stupnice, Kelvinova stupnice, vycházel z Carnotovy teorie o pohybu síle tepla a vypočítané z experimentů francouzského fyzika, chemika, Henriho Victora Regnaulta 1810-1878, v jehož laboratoři zkoumal účinnost parního stroje, ... *spis O dynamické teorii tepla 1851*, navrhl představu kalorika: „*Teplo není nějaká látka, ale dynamická forma mechanického účinku*“
řička Kelvin



William Thomson - lord Kelvin

spis *O absolutní teplotní stupnici, založené na Carnotově teorii o pohybující se síle tepla a vypočítané z výzkumů Regnaulta*

Kelvin uvedl:

„ Určování teploty bylo odedávna považováno ve fyzikální vědě za problém největší důležitosti. Patříčně bylo předmětem největší neustále pozornosti , zejména v posledních letech – velmi pečlivých, důkladných a přesných experimentálních výzkumů. V současné době máme k dispozici natolik úplným praktickým řešením tohoto problému, natolik to může být žádoucí , dokonce pro nejvíce přesné výzkumy. “

spis *O všeobecné tendenci přírody k disipaci mechanické energie 1852*, ve kterém zkoumal nevratné procesy a dospěl k představě o degradaci energie - přeměně všech forem energie na teplo, vysvětleno měl na mysli představu, že mechanická energie je „zásoba“ energie schopné konat práci, při přechodu mechanické energie na tepelnou se tato schopnost ztrácí, proto se hovoří o degradaci, znehodnocení energie

Johannes Diderik van der Waalse 1837 - 1923

upřesnění stavové rovnice, která byly odvozena pro všechny plyny ve skutečnosti platí pouze pro silně zředěné plyny, proto autor provedl úpravu pro reálné plyny, r. 1873, umožňuje kvalitativní popis fázových přechodů

- a. Objem molekul není roven nule, proto při neohraničeném zvětšování tlaku plynu se blíží k určité konečné hodnotě objemu, spojené s objemem molekul b
- b. Tlak plynu byl zvětšen o vzájemnou soudržnost molekul a/V^2



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R T$$

Nobelova cena za fyziku 1910 za práci na stavové rovnici plynů a kapalin

James Clerk Maxwell 1831 - 1879

se zabýval **kinetickou teorií plynů**, nesouhlasil s hypotézou, že všechny molekuly plynů se pohybují stejnou rychlostí, navázal na Clausiuse, který začal zavádět do kinetické teorie nové pojmy - střední rychlost molekul, střední volná dráha, tedy statistické představy, Maxwell zvolil **pravděpodobnostní výklad**, dopracoval představy do konkrétní podoby, předpoklad - žádný směr pohybu molekul není privilegovaný, molekula může mít všechny rychlosti, od minimální k maximální **určil statistické rozdělení rychlostí**, stanovil kolik molekul má určitou rychlost v určitém čase, místo příčinných dynamických zákonů byly zavedeny statistické zákony, dovolující předpověď pouze s určitým stupněm pravděpodobnosti,

experimenty potvrdily **Maxwellův zákon rozdělení rychlostí**
...zavedl pojmy *střední volná dráha, střední rychlost*

James Clerk Maxwell

zkoumal průběh srážky dvou molekul, jeho souvislost s vnitřním třením, viskozitou plynu, vytvořil model plynu jako soustavy částic, které na sebe působí při těsném přiblížení, přičemž se zachovává hybnost a kinetická energie dvojice srážejících se molekul, podle druhé věty termodynamické (Clausius, Thomson) se ustálí tepelná rovnováha, při stejné teplotě a hustotě plynu, dokonalý chaos, všechny druhy energie přejdou v energii tepelnou



On the R. V. ATOME! $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS$ was done in the
and general form in 1867. I have now lagged B & y
from T & T and have the numerical value of $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS$
in 6 lines. This verifies T-T value of $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS$
You often see indept of T + T' in at me. Piddish!
I am busy applying the physical sciences of scientific life
within it Europe's Warren, Cambridge. Proves have
got $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS$ as grooves, corrugated plates, gratings
 $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS = \frac{8\pi a^2}{2i+1} \frac{11+5}{2^{2i}} \frac{11-5}{11}$
multiplication $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS = \frac{4\pi a^2}{2i+1} \frac{11+5}{2^{2i}} \frac{11-5}{11}$
where $\int \int (Y_i^{(1)})^2 dS = \frac{2}{2i+1} \frac{2^{2i} (11+5) (11-5)}{11+5}$ with $\frac{11-5}{11}$
you $\frac{11-5}{11}$



James Clerk Maxwell

článek *Komentáře k dynamické teorii plynů r. 1860*

V. *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases.*—Part I.
On the Motions and Collisions of Perfectly Elastic Spheres.
By J. C. MAXWELL, M.A., Professor of Natural Philosophy
in Marischal College and University of Aberdeen*.

SO many of the properties of matter, especially when in the gaseous form, can be deduced from the hypothesis that their minute parts are in rapid motion, the velocity increasing with the temperature, that the precise nature of this motion becomes a subject of rational curiosity. Daniel Bernouilli, Herapath, Joule, Krönig, Clausius, &c. have shown that the relations between pressure, temperature, and density in a perfect gas can be explained by supposing the particles to move with uniform velocity in straight lines, striking against the sides of the containing vessel and thus producing pressure. It is not necessary to suppose each particle to travel to any great distance in the same straight line; for the effect in producing pressure will be the same if the particles strike against each other; so that the straight line described may be very short. M. Clausius has determined the mean length of path in terms of the average distance

* Communicated by the Author, having been read at the Meeting of the British Association at Aberdeen, September 21, 1859.

James Clerk Maxwell

článek *Komentáře k dynamické teorii plynů r. 1860*

of Perfectly Elastic Spheres.

23

Solving this functional equation, we find

$$f(x) = Ce^{Ax^2}, \quad \phi(r^2) = C^3 e^{Ar^2}.$$

If we make A positive, the number of particles will increase with the velocity, and we should find the whole number of particles infinite. We therefore make A negative and equal to $-\frac{1}{\alpha^2}$, so that the number between x and $x + dx$ is

$$NCe^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx.$$

Integrating from $x = -\infty$ to $x = +\infty$, we find the whole number of particles,

$$NC \sqrt{\pi} \alpha = N, \quad \therefore C = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}},$$

$f(x)$ is therefore

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}.$$

Whence we may draw the following conclusions:—

1st. The number of particles whose velocity, resolved in a certain direction, lies between x and $x + dx$ is

$$N \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}} dx. \quad \dots \quad (1)$$

2nd. The number whose actual velocity lies between v and $v + dv$ is

$$N \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv. \quad \dots \quad (2)$$

3rd. To find the mean value of v , add the velocities of all the particles together and divide by the number of particles; the result is

$$\text{mean velocity} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}. \quad \dots \quad (3)$$

plyn - soubor velkého počtu částic - kuliček, které na sebe působí pouze při srážce, metoda analogie: „*Jestliže se ukáže, že vlastnosti podobné soustavy těles odpovídají vlastnostem plynu, dostaneme významnou fyzikální analogii, která by mohla vést ke správnějšímu pochopení vlastností hmoty.*“

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

James Clerk Maxwell

článek *Dynamická teorie plynů r. 1866*

rigoróznější **odvození zákona rozdělení rychlostí molekul**,

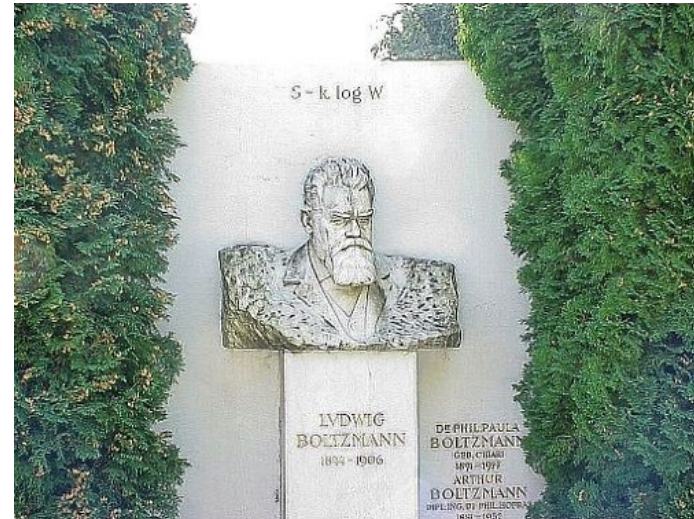
Maxwell uvažoval dva druhy molekul s dvěma rychlostmi, z analýzy srážek obou druhů molekul a hodnot jejich rychlostí před a po srážce obdržel rovnici, jejíž řešení bylo Maxwellovo rozdělení. Předpokládal platnost zákona zachování energie, ale opustil předpoklad o nezávislosti jednotlivých složek rychlostí molekul. Pro popis chování molekul použil teorii pravděpodobnosti. Důsledkem teorie byla předpověď, že koeficient vnitřního tření nezávisí na tlaku. Experimenty implikovaly přímou úměrnost koeficientu vnitřního tření na první mocnině absolutní teploty.

Dospěl k **ekvipartičnímu teorému**: „*Střední živá síla (energie) pohybu podél každé ze tří os je ve všech soustavách stejná a rovna střední živé síle rotace kolem každé ze tří hlavních os každé částice.*“

Ludvig Boltzmann 1844 - 1906

rakouský matematik, fyzik, filozof, rival Macha...., završil kinetickou teorie plynů, **souvislost mezi entropií a pravděpodobností**

$S = k \log W$, r. 1866 zobecnil Maxwellovo rozdělení zkoumáním srážek molekul, které se nacházejí ve vnějším silovém poli



Ludvig Boltzmann

článek *Další studie o tepelné rovnováze mezi molekulami plynu r. 1872*, Boltzmann odvodil Maxwelllovo rozdělení jiným obecnějším způsobem, kdy se plyn nachází v tíhovém poli (zemská atmosféra) i v případě, že částice jsou molekuly, které mají vnitřní strukturu, zkoumal nejen vlastní rozdělení, ale jak vzniká a vyvíjí se v čase, Boltzmannova transportní rovnice, odvozeny Boltzmannova kinetická rovnice, statistická analogie entropie, Boltzmannův H-teorém

článek *O souvislosti mezi druhým principem mechanické teorie tepla a teorií pravděpodobnosti r. 1877*

přesvědčený atomista Boltzmann zdůvodňoval druhý termodynamický zákon růstu entropie prostřednictvím mechanického pohybu částic plynu, atomů a molekul, pracoval s matematickým pojmem pravděpodobnost stavu, která je tím větší, čím více existuje možností, jak částice uspořádat. Druhý zákon termodynamiky platí pouze s velkou pravděpodobností...

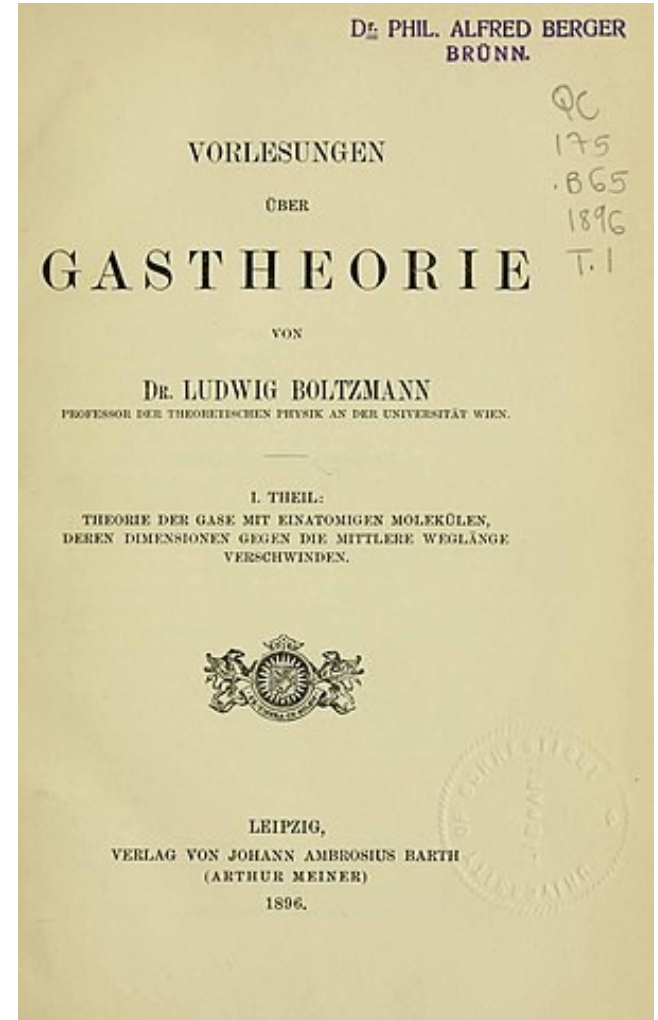
Ludvig Boltzmann

Vycházel při formulaci kinetické teorie plynů z předpokladů:

1. Molekuly se řídí obecnými zákony mechaniky

2. Stav plynu je molekulárně neuspořádaný, každá konečná část plynu se chová jinak než jakákoliv jiná

3. Stav plynu je molekulárně neuspořádaný, některé skupiny molekul, například dvě sousední molekuly, se mohou vyznačovat jistými zákonitostmi pohybu, přestože nezaujímají konečný objem. Takto Boltzmann dostal rozdělení částic plynu podle energie.



Ludvig Boltzmann

článek: *Další studie o tepelné rovnováze mezi molekulami plynu 1872*

Boltzmannovo* - Maxwelllovo rozdělení

n. 1872, 75*

velký počet molekul \rightarrow makroskopické těleso,
neusprávnost, rychlost pohybu - *porovnáme*
střední hodnoty - jejich výmě - úloha Leorie
pravidlo podobnosti, model plynu, molekuly se
nacházejí v poli potenciálních sil, stav popsan
rozdělovaní $f \sim x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, t$

Boltzmann odvodil

Ludvig Boltzmann

Další studie o tepelné rovnováze mezi molekulami plynu 1872,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial x} X + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial y} Y + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial z} Z =$$

$= \Delta f, X, Y, Z$... složky působících sil, Δf ... změna
rozdělovací funkce v důsledku srážek mezi molekulami

$\Delta f \sim$ rozměry molekul, jejich rozdělení a rychlosti
hypotéza elementární neupřesněnosti: nezávislost
polohy a rychlosti každé molekuly na sou-
řadnicích a rychlostech ostatních molekul

termodynamická rovnice $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$;

při $X = Y = Z = 0 \Rightarrow \Delta f = 0 \rightarrow$ zákon

Ludvig Boltzmann

Další studie o tepelné rovnováze mezi molekulami plynu r. 1872,

$\frac{\partial f}{\partial t} \neq 0$; rozdíl mezi f a f_e se musí zmenšit

Boltzmann: v průběhu času se přibližuje

k f_e popisuji stav statistické rovnováhy -
rozdíl mezi f a H.-B. rovnou veličinou

$$E = \int f \ln f \, dW, \quad dW = dx \, dy \, dz \, dx \, dy \, dz,$$

integrál přes všechny možné hodnoty $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$

dokazuje, že $\frac{\partial E}{\partial t} \leq 0$, veličina E se může

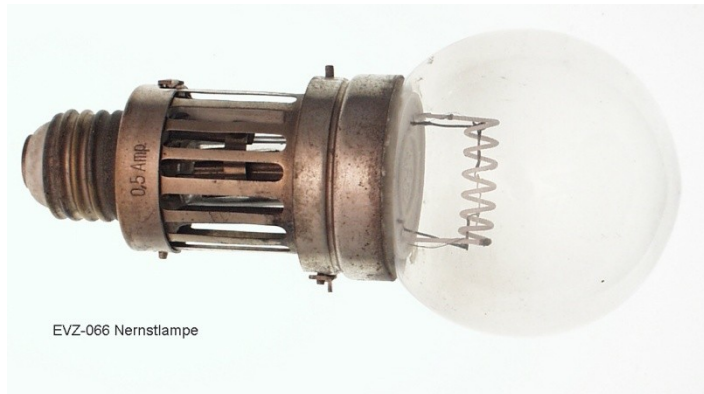
prose v průběhu času zmenšovat či být konst.

Walther Hermann Nernst 1864 - 1941

německý fyzik, chemik, r. 1906 na základě experimentů dospěl k závěru, že při přibližování k teplotě absolutní nuly mnohé termodynamické veličiny vymizí, stírá se rozdíl mezi adiabatickým a izotermickým dějem, při absolutní nulové teplotě by entropie měla být rovna nule, závěry upřesnil r. 1910 **Max Planck** „*přibližujeme-li se k absolutní nule, blíží se entropie k nule jako své limitní hodnotě*“

jde o tzv. třetí zákon termodynamiky

experimentálně velmi obtížně realizovatelné, reálně nedosažitelné, Nernst byl zakladatelem moderní chemické termodynamiky, Nernstova rovnice, konstruktérem řady přístrojů - Nernstova lampa, **r. 1920 Nobelova cena z práce v termochemii**



Walther Hermann Nernst

článek *Termodynamika a specifické teplo*, r. 1912, „...*neexistuje takový průběh v konečných měřeních kruhového děje, při kterém by se těleso ochlazovalo do absolutní nuly.*“

vyzdvihl **princip nedosažitelnosti absolutní nuly**

Nernst formuloval termodynamické zákony takto:

I. „Nelze sestrojiti tepelný stroj, který by neustále vytvářel teplo nebo vnější práci z ničeho.“

II. Nelze sestrojiti tepelný stroj, který by neustále přeměňoval teplo z okolního prostředí na vnější práci.“

III. Nelze vymyslet úpravy, odnímající veškeré teplo, tj. ochlazující těleso do teploty absolutní nuly.“

r. 1918 napsal spis *Teoretické a experimentální základy nového tepelného zákona*, v kterém zkoumal zákony termodynamiky, včetně třetího zákona

Josiah Willard Gibbs 1839 - 1903

americký teoretický fyzik, významně přispěl k chemické termodynamice, a statistické fyzice, objasnil zákonitosti fázových přechodů, **pravidla o počtu fází**, které mohou spolu koexistovat, našel **vztah mezi vnitřní energií soustavy a tzv. termodynamickými potenciály**, spis *O rovnováze heterogenních látek* 1876 formuloval zákon narůstání entropie k maximumu

THE COLLECTED WORKS

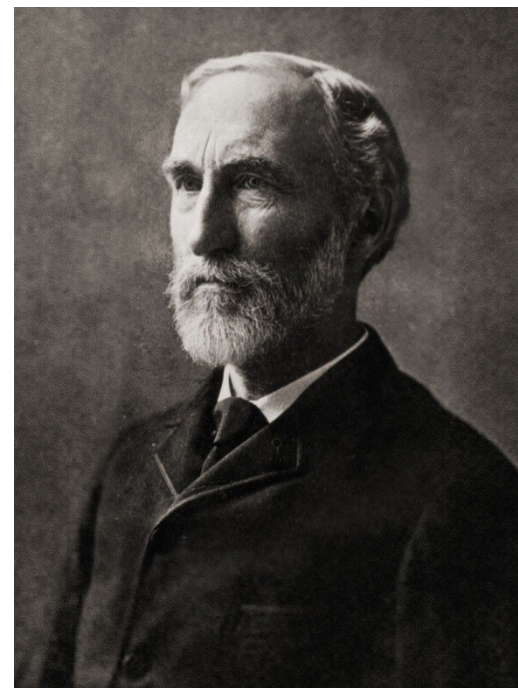
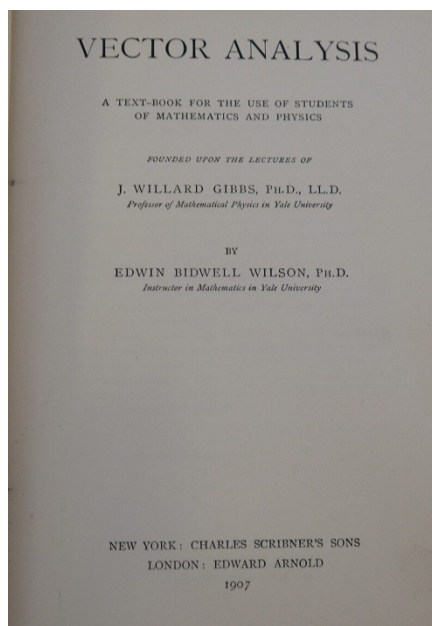
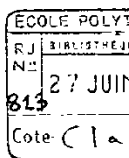
OF

J. WILLARD GIBBS, PH.D., LL.D.

FORMERLY PROFESSOR OF MATHEMATICAL PHYSICS IN YALE UNIVERSITY

IN TWO VOLUMES

VOLUME I
THERMODYNAMICS



zavedl **vektorový počet do výpočtů v nebeské mechanice, aplikace na Ceres**

Josiah Willard Gibbs

vybudoval teorii rovnovážných stavů založenou na zkoumání termodynamických potenciálů,

ve spisu *Grafické metody v termodynamice kapalin 1873* rozvinul původní Clapeyronovu grafickou metodu znázornění Carnotova cyklu zavedením diagramů v proměnných *entropie - energie, entropie - objem, logaritmus objemu - teplota, tlak*

ve spisu *Metoda geometrického znázornění termodynamických vlastností látek pomocí ploch* vytvořil abstraktní trojrozměrný prostor ve kterém se na jednotlivé navzájem kolmé osy nanášely hodnoty *objemu, entropie a energie daného tělesa*, termodynamické vlastnosti látek se znázorňovaly pomocí ploch - *tzv. termodynamických ploch*.

Základní pojem své teorie - *podmínku stabilní rovnováhy termodynamické soustavy* Gibbs formuloval pomocí *dvou veličin - entropie a energie*.