

8 Termodynamika

8.1 Základní veličiny molekulové fyziky

V molekulové fyzice se pro popis vlastností atomů a molekul používají některé základní veličiny, které se označují jako molární.

V izotopu uhlíku $^{12}_6\text{C}$ se v jádře nachází 6 protonů a 6 neutronů, které prakticky tvoří hmotnost atomu, jelikož hmotnost elektronu je mnohem menší než hmotnost jednotlivých nukleonů (protonu a neutronu) v jádře. V tomto izotopu je stejný počet protonů a neutronů, které mají téměř stejnou hmotnost. Na základě tohoto izotopu je definována **atomová hmotnostní jednotka** m_u jako $\frac{1}{12}$ hmotnosti atomu uhlíku $^{12}_6\text{C}$ a je rovna

$$m_u = \frac{1}{12} m_C = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} . \quad (8.1)$$

Tato jednotka byla zavedena, protože na úrovni atomů je kilogram příliš velká jednotka a je lepší zavést jednotku odpovídající hmotnostem atomů. **Atomová hmotnostní jednotka značí přibližně průměrnou hmotnost 1 nukleonu v jádře.**

Další veličinou je **relativní atomová hmotnost** A_r , která popisuje, kolik hmotnostních jednotek daný atom obsahuje. Je dána **poměrem hmotnosti atomu m_a k atomové hmotnostní jednotce**

$$A_r = \frac{m_a}{m_u} . \quad (8.2)$$

Analogicky je zavedena **relativní molekulová hmotnost** M_r jako **poměr hmotnosti molekuly m_m k hmotnostní jednotce**

$$M_r = \frac{m_m}{m_u} . \quad (8.3)$$

V přírodě jsou látky složeny z různých izotopů, pro uhlík například izotopy $^{12}_6\text{C}$ až $^{22}_6\text{C}$. Relativní atomová hmotnost vyjadřuje průměrnou hmotnost daného izotopu na Zemi v hmotnostních jednotkách. U uhlíku to je 12,011 15 a u vodíku 1,007 97 atd.

Mezi relativní molekulovou a atomovou hmotností existuje jednoduchý vztah. Součet relativních hmotností všech atomů dané molekuly je roven relativní hmotnosti dané molekuly.

Látkové množství n je veličina, která udává počet částic v látce. Látkové množství látky je **jeden mol**, jestliže látka obsahuje tolik částic, kolik jich obsahuje **12 g izotopu uhlíku $^{12}_6\text{C}$** . A to je $6,022 \cdot 10^{23}$ částic. **Počet částic v 1 molu** látky se označuje jako **Avogadrova konstanta** N_A a její

8. TERMODYNAMIKA

hodnota je $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Tato konstanta slouží k přepočtu mezi počtem částic a mezi látkovým množstvím v molech. **Látkové množství n** vyjadřuje kolik „molů částic“ je v dané látce a musí být tedy zavedeno jako **poměr počtu částic látky N k počtu částic v jednom molu** (Avogadrova konstanta)

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (8.4)$$

Jelikož jsme zavedli měření množství látky v molech, tak je třeba zavést i hmotnost a objem jednoho molu látky. K tomu slouží veličiny molární hmotnost a molární objem.

Molární hmotnost M_m látky je definována jako **hmotnost jednoho molu dané látky** a je zavedena jako **poměr hmotnosti látky m k látkovému množství n**

$$M_m = \frac{m}{n} . \quad (8.5)$$

Jednotkou molární hmotnosti je $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Molární objem V_m je pak **objem jednoho molu dané látky** a je zaveden jako **poměr objemu látky V k látkovému množství n**

$$V_m = \frac{V}{n} . \quad (8.6)$$

Jednotkou molárního objemu je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Existuje přímý vztah mezi relativní molekulovou hmotností molekuly a molární hmotností látky, která je složena z těchto molekul. Hmotnost látky m je dána hmotností jedné molekuly m_m a jejich počtem N jako $m = Nm_m$. Hmotnost molekuly je dána relativní molekulovou hmotností jako $m_m = m_u M_r$. Pro molární hmotnost M_m platí

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{Nm_m}{\frac{N}{N_A}} = N_A m_m = N_A m_u M_r = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} M_r = M_r \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Vidíme tedy, že molární hmotnost látky lze snadno určit z její relativní molekulové hmotnosti tak, že relativní molekulovou hmotnost vynásobíme 10^{-3} a výsledkem je molární hmotnost v $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ resp. relativní molekulová hmotnost je přímo molární hmotností ale v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M_m = M_r \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = M_r \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

8.2 Brownův pohyb, plyny a ideální plyn

Pokud budeme pozorovat zrnko pylu ve vodě či prachové částičky ve vzduchu, zjistíme, že se chaoticky pohybují a jejich trajektorie je lomená čára. Toto je tzv. **Brownův pohyb** pojmenovaný po skotském biologovi Robertu Brownovi. Tento pohyb vzniká náhodnými nárazy molekul plynu či kapaliny do malé částičky, která se v nich vznáší. Tento jev je **důkazem částicové povahy látek**. Molekuly vody narážejí náhodně z různých směrů do zrnka pylu. To se vždy pohne vlivem nárazu a výsledkem je chaotický pohyb zrnka. Čím vyšší je teplota vody, tím rychleji se zrnko pylu pohybuje.

Kromě toho, že Brownův pohyb je důkazem existence částic, tak také ukazuje, že tyto **částice se neustále pohybují**. Všechny částice v látce jsou v neustálém pohybu a tento pohyb je spjat s teplotou látky, a z toho důvodu se mu říká **tepelný pohyb**. V pevných látkách se tento pohyb projevuje jako kmity atomů v krystalické mřížce. U kapalin a plynů se jedná o posuvný a otáčivý pohyb částic, z nichž jsou složeny, a s tím souvisí i jejich tekutost. Z předchozích znalostí chemie a fyziky již víte, že tyto částice jsou atomy a molekuly.

Plyn je složen z volně se pohybujících částic, na které působí velmi malé přitažlivé síly a odpudivé síly jen v případě srážky částic plynu. Vlivem toho plyn vyplní jakýkoliv objem, který má k dispozici. Kinetická energie částic plynu je řádově větší než jejich potenciální energie (s tím souvisí volný pohyb částic plynu).

Jako nejjednodušší model plynu se používá tzv. **ideální plyn**. Oproti reálnému plynu zanedbáme jakékoliv přitažlivé síly mezi částicemi ideálního plynu. Srážky částic ideálního plynu jsou dokonale pružné (zachová se při nich mechanická energie a hybnost). Rozměry částic ideálního plynu jsou zanedbatelné vzhledem k vzdálenostem mezi nimi. Čím je vyšší teplota plynu nebo čím je nižší jeho tlak, tím více se přibližuje modelu ideálního plynu.

Pro plyny platí **Avogadrův zákon** (lze snadno dokázat ze stavové rovnice ideálního plynu (8.41). **Stejně objemy všech plynů mají za stejných podmínek (tlak a teplota) stejný počet částic**. Čili objem, který zaujímá 1 mol plynu je za stejných podmínek stejný pro všechny plyny. Za normálních podmínek (0 °C a $1,01325 \cdot 10^5$ Pa) je to tzv. **normální molární objem** V_{nm}

$$V_{nm} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Hustota molekul plynu za normálních podmínek se nazývá **Loschmidtova konstanta**. Již známe objem 1 molu plynu a víme i kolik částic se v něm nachází (N_A částic). Hustota molekul plynu n_0

je

$$n_0 = \frac{N_A}{V_{nm}} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

8.2.1 Teplota a její měření

Jakékoliv dvě soustavy, které jsou ve společném styku, časem přejdou do **rovnovážného stavu**, pro který je charakteristická **rovnost teplot obou soustav**. Přesněji je to **stav, ve kterém se již nemění stavové veličiny** (jsou to veličiny, které **charakterizují stav soustavy** a nikoliv děj soustavy – například teplota, tlak, objem, entropie atd., naopak děj soustavy by popisovaly např. práce nebo teplo). Horký čaj po chvíli zchladne a ustálí se na teplotě okolního vzduchu.

Obecně **termodynamický stav** je nějaká konfigurace soustavy, kterou popisují příslušné hodnoty stavových veličin (např. plyn má daný objem, tlak a teplotu – to popisuje jeho stav). Rovnovážný stav je speciální případ termodynamického stavu.

Můžeme zformulovat tzv. **nultý termodynamický zákon** (princíp) – dvě soustavy, z nichž každá je v rovnovážném termodynamickém stavu s jistou třetí soustavou, jsou v rovnovážném termodynamickém stavu i navzájem. Není to nic jiného, než $a = c \wedge b = c \Rightarrow a = b$. Všechny tyto soustavy mají v rovnovážném stavu stejné teploty.

Obecně je teplota vlastnost látek, kterou člověk vnímá a přiřadí jí pocity studeného, teplého či horkého. Víme, že čím vyšší je teplota vody, tím rychleji se v ní vylouhuje čaj.

Fyzikálně tak **teplota souvisí s pohybem částic uvnitř látky**. Čím vyšší teplotu látka má, tím rychleji se pohybují její částice. Ve fyzice se používá **termodynamická teplota T** kvůli její přímé souvislosti s kinetickou energií částic. Její jednotkou je kelvin K. Je to jedna ze základních jednotek soustavy SI. **Teplota 0 K** odpovídá stavu, kdy se částice látky nepohybují, tzv. **absolutní nula**. Velikost dílku této stupnice je zavedena z trojného bodu vody (rovnovážný stav vody, páry a ledu), který má teplotu 273,16 K (0,01 °C) a tlak 610,61 Pa. Důsledkem toho je **jeden kelvin zaveden jako 1/273,16 trojného bodu vody**.

Kromě termodynamické teploty v kelvinech je mezinárodně stanovena i **Celsiova teplota t** , jejíž jednotkou je Celsiův stupeň °C. Celsiova teplotní stupnice je zavedena pomocí teploty tání ledu a varu destilované vody (za normálního tlaku), kterým je přiřazena teplota 0 °C resp. 100 °C. Převodní vztah mezi Celsiovou teplotou a termodynamickou teplotou je

$$t[{}^{\circ}\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15 \quad . \quad (8.7)$$

Velikost dílku 1 K a 1 °C na teploměrech je stejná.

K měření teploty se využívá závislosti některých fyzikálních veličin na teplotě (objem, odpor atd.).

Dilatační teploměr využívá k určování teploty závislosti objemu určité látky nebo délky určitého pevného tělesa na teplotě. Teploměr, u něhož je touto látkou kapalina, se nazývá **kapalinový teploměr** (rtuťový teploměr, lihový teploměr aj.).

U **plynových teploměrů** se určuje teplota na základě závislosti objemu plynu na teplotě při stálém tlaku (stejn tlakový plynový teploměr) nebo závislosti tlaku plynu na teplotě při stálém objemu (stejnoobjemový plynový teploměr).

Bimetalový teploměr (dvojkovový teploměr) má pásek složený ze dvou pevně spojených kovů s různou teplotní roztažností. Proto se pásek při změně teploty ohýbá a podle velikosti této deformace se určuje teplota.

U **odporového teploměru** se k měření teploty využívá závislosti elektrického odporu vodiče nebo polovodiče na teplotě.

Termistorový teploměr má jako čidlo polovodičovou součástku termistor, jehož elektrický odpor klesá s rostoucí teplotou.

Termoelektrický teploměr využívá závislosti napětí termoelektrického článku na teplotě.

Radiační teploměr (pyrometr) využívá zákonů tepelného záření vysílaného povrchem měřeného tělesa. Používá se zpravidla k měření vysokých teplot.

8.2.2 Teplotní roztažnost pevných látek a kapalin

Teplotní roztažnost je závislost délky či objemu tělesa na jeho teplotě. Teplotní roztažnost dělíme na teplotní délkovou roztažnost (pevné látky) a teplotní objemovou roztažnost (kapaliny a pevné látky).

Změna délky tělesa Δl závisí na **počáteční délce** l_0 tělesa, **změně teploty** Δt a materiálové konstantě, která se nazývá **teplotní součinitel délkové roztažnosti** α . Čím větší je změna teploty, tím větší je změna délky. Čím delší bylo těleso na počátku, tím větší bude i změna jeho délky, a proto

$$\Delta l = l_0 \alpha \Delta t .$$

Délka l tělesa **po změně teploty** bude

$$l = l_0 + \Delta l = l_0 + l_0 \alpha \Delta t = l_0 (1 + \alpha \Delta t) . \quad (8.8)$$

Změna objemu tělesa ΔV závisí na jeho **počátečním objemu** V_0 , **změně teploty** Δt a materiálové konstantě, která se nazývá **teplotní součinitel objemové roztažnosti** β a platí

$$\Delta V = V_0 \beta \Delta t .$$

Objem V tělesa **po změně teploty** bude

$$V = V_0 + \Delta V = V_0 + V_0\beta\Delta t = V_0(1 + \beta\Delta t) . \quad (8.9)$$

Pro pevné látky platí, že $\beta \approx 3\alpha$. Jednotka pro obě veličiny je K^{-1} nebo $^{\circ}C^{-1}$.

8.3 Teplo, vnitřní energie

Teplo je fyzikální veličina, která **popisuje energii předanou mezi dvěma tělesy při tepelné výměně** (děj probíhající mezi dvěma a více soustavami o odlišných teplotách, které jsou spolu ve styku). **Teplo** se značí Q a jeho **jednotkou** je **joule J**. Čím větší bude změna teploty Δt tělesa, tím větší bude i teplo, které přijalo (odevzdalo). Když budeme chtít ohřát těleso o $1^{\circ}C$, tak čím větší bude jeho hmotnost m , tím více tepla bude potřeba na jeho ohřátí a samozřejmě bude předané teplo záviset i na typu látky, což charakterizujeme veličinou **měrná tepelná kapacita** c . Předané teplo bude

$$Q = mc\Delta t . \quad (8.10)$$

Měrnou tepelnou kapacitu lze vyjádřit jako

$$c = \frac{Q}{m\Delta t} . \quad (8.11)$$

Jednotkou měrné tepelné kapacity je $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ nebo $J \cdot kg^{-1} \cdot ^{\circ}C^{-1}$. Měrná tepelná kapacita udává, kolik tepla je třeba dodat látce o hmotnosti 1 kg, aby se změnila teplota o $1^{\circ}C$. Měrná tepelná kapacita se lehce mění s teplotou tělesa, a tak pro velké teplotní změny či velmi přesné výpočty je třeba použít její průměrnou hodnotu nebo jiné metody výpočtu.

Podobně se definuje i **tepelná kapacita** C vztahem

$$C = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{mc\Delta t}{\Delta t} = mc , \quad (8.12)$$

která popisuje, kolik tepla je třeba dodat látce, aby se její teplota změnila o $1^{\circ}C$. Jednotkou tepelné kapacity je $J \cdot K^{-1}$ nebo $J \cdot ^{\circ}C^{-1}$.

Pro pozdější účely si zavedeme i teplo δQ , které se předá při nekonečně malé změně stavu soustavy. Teplota se změní o infinitesimální (nekonečně malou) hodnotu dt a výsledné teplo bude

$$\delta Q = mc dt = C dt . \quad (8.13)$$

8. TERMODYNAMIKA

Tepelnou výměnu, při které se mění teploty obou zúčastněných těles, popisuje kalorimetrická rovnice. **Teplejší těleso předává teplo tělesu chladnějším.** Rovnice je založena na rovnosti přijatého tepla Q_1 a odevzdaného tepla Q_2 mezi tělesy. Musí tedy platit následující vztah pro tepla

$$Q_1 = Q_2 \quad .$$

Necht' chladnější těleso má počáteční teplotu t_1 , teplejší těleso počáteční teplotu t_2 a obě tělesa se po tepelné výměně ustálí na konečné teplotě t , pak lze **kalorimetrickou rovnici** rozepsat pomocí vztahu (8.10) pro teplo jako

$$m_1 c_1 (t - t_1) = m_2 c_2 (t_2 - t) \quad , \quad (8.14)$$

kde m_1 , m_2 jsou hmotnosti obou těles a c_1 , c_2 jejich měrné tepelné kapacity.

Molární tepelná kapacita C_m určuje tepelnou kapacitu připadající na 1 mol látky, takže její zavedení musí být

$$C_m = \frac{C}{n} \quad , \quad (8.15)$$

kde n je látkové množství dané látky. Jednotkou molární tepelné kapacity je $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Teplo se pomocí molární tepelné kapacity dá zapsat jako:

$$Q = C\Delta t = nC_m\Delta t \quad . \quad (8.16)$$

8.3.1 Vnitřní energie a střední kvadratická rychlost

Vnitřní energie U soustavy je **součtem kinetické a potenciální energie** všech jejích částic, tedy

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ki} + E_{pi} \quad , \quad (8.17)$$

kde E_{ki} je kinetická energie i -té částice a E_{pi} je potenciální energie i -té částice a N je počet částic soustavy.

U ideálního plynu zanedbáváme vazby mezi částicemi, a tudíž je **potenciální energie jeho částic nulová**. Pro jeho vnitřní energii musí platit

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ki} \quad . \quad (8.18)$$

Celková kinetická energie je součtem kinetické energie posuvného (translačního) pohybu a kinetické energie otáčivého (rotačního) pohybu.

Kinetická energie posuvného pohybu částic plynu E_{pos} je dána vztahem:

$$E_{pos} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2, \quad (8.19)$$

kde v_i je rychlost i -té částice a m je hmotnost každé částice plynu.

Nyní zavedeme rychlost, která bude reprezentovat všechny částice plynu, tzv. **střední kvadratickou rychlost** v_k . Zavedeme ji tak, aby zůstala zachována celková kinetická energie posuvného pohybu plynu. Pokud budou mít všechny částice plynu tuto rychlost, tak jeho kinetická energie posuvného pohybu bude

$$E_{pos} = N \frac{1}{2} m v_k^2, \quad (8.20)$$

protože všechny částice mají stejnou kinetickou energii $\frac{1}{2} m v_k^2$ a je jich celkově N . Jelikož zavedení je takové, aby se tyto kinetické energie rovnaly, pak platí

$$N \frac{1}{2} m v_k^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2. \quad (8.21)$$

A odtud můžeme vyjádřit střední kvadratickou rychlost jako

$$v_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}} = \sqrt{\overline{v^2}}, \quad (8.22)$$

kde $\overline{v^2}$ je její průměrná hodnota (aritmetický průměr). Střední kvadratická rychlost je odmocnina z aritmetického průměru kvadrátů rychlostí jednotlivých částic.

8.3.2 Ekvipartiční teorém

Již víme, že **rychlost pohybu částic souvisí s teplotou tělesa** (např. čajový sáček obarví teplou vodu rychleji než studenou, tudíž rychlost částic látky je spjata s teplotou). Zřejmě tedy bude kinetická energie částic tělesa záviset na teplotě. Vztah mezi kinetickou energií částic tělesa a teplotou popisuje **ekvipartiční teorém**, který je náročné odvodit, ale jeho výsledek je velmi jednoduchý.

Molekula se v trojrozměrném prostoru **může pohybovat třemi nezávislými směry**. Pokud zároveň s posuvným pohybem koná i otáčivý pohyb, tak se také může molekula otáčet ve třech nezávislých směrech. Jinými slovy **může rotovat vůči maximálně třem na sobě nezávislým osám**. Celkem tedy máme **maximálně 6 stupňů volnosti** (3 za posuvný pohyb a 3 za rotační pohyb). Ještě bychom mohli uvažovat i další stupně volnosti za kmitavý pohyb atomů, ale tato energie je zanedbatelná pro běžné teploty plynů.

Ekvipartiční teorém říká, že **na každý stupeň volnosti molekuly ideálního plynu připadá průměrná kinetická energie $\frac{kT}{2}$** , kde k je **Boltzmannova konstanta** ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) a T je **termodynamická teplota**. Jinými slovy ekvipartiční teorém popisuje rovnoměrnost rozdělení kinetické energie v molekule mezi jednotlivé stupně volnosti. U ideálního plynu je jeho celková kinetická energie zároveň jeho vnitřní energií. Toto neplatí nutně pro každou jednotlivou molekulu plynu, ale jedná se o statistické zprůměrování.

V závislosti na tom, jaký počet atomů molekula ideálního plynu má, jí snadno můžeme přiřadit odpovídající vnitřní energii. **Pro jednoatomovou molekulu** jsou pouze **3 stupně volnosti**. Jednoatomová molekula se může pohybovat třemi různými směry a rotovat nemůže, protože atomy u ideálního plynu považujeme za bodové. Její vnitřní energie je rovna

$$U = \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad (8.23)$$

Na dvouatomovou molekulu plynu připadá **5 stupňů volnosti**. Tuto molekulu si můžeme představit jako činku. Může se pohybovat ve třech směrech a zároveň rotovat kolem 2 os. Rotace kolem osy procházející vazbou není možná vlivem zanedbání rozměrů atomů. Její vnitřní energie bude mít tvar

$$U = \bar{E}_k = \frac{5}{2} kT \quad (8.24)$$

Tříatomovým a víceatomovým molekulám plynu připadá vždy **6 stupňů volnosti**. Mohou se pohybovat třemi směry a rotovat kolem tří os. Vnitřní energie každé molekuly je tudíž

$$U = \bar{E}_k = \frac{6}{2} kT = 3kT \quad (8.25)$$

Za vyšších teplot či v případě velkých molekul je třeba jim přisoudit i stupně volnosti za kmitavé pohyby. Obecně můžeme **vnitřní energii celého plynu** zapsat ve tvaru

$$U = N \bar{E}_k = \frac{s}{2} N k T = \frac{s}{2} n N_A \frac{R_m}{N_A} T = \frac{s}{2} n R_m T, \quad (8.26)$$

8. TERMODYNAMIKA

kde s značí počet stupňů volnosti a \bar{E}_k střední kinetickou energii jedné molekuly plynu, $N = nN_A$ a $k = \frac{R_m}{N_A}$, kde R_m je **molární plynová konstanta** ($R_m = kN_A = 3,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Definujme ještě **molární vnitřní energii** U_m (vnitřní energie připadající na 1 mol látky)

$$U_m = \frac{U}{n} = \frac{s}{2} R_m T \quad (8.27)$$

Vnitřní energie ideálního plynu je rovna kinetické energii jeho částic. Celková kinetická energie může nabývat dvou forem – kinetická energie posuvného pohybu a kinetická energie otáčivého pohybu (případně i třetí – kinetická energie kmitavého pohybu molekul). Označme si **střední hodnotu kinetické energie posuvného pohybu** jedné molekuly jako \bar{E}_{pos} .

Podle (8.23) již víme, že tuto energii lze zapsat jako

$$\bar{E}_{pos} = \frac{1}{2} m v_k^2 = \frac{3}{2} k T \quad (8.28)$$

Posuvný pohyb je vykonáván ve třech směrech, a proto jsou zde použity 3 stupně volnosti. Nyní můžeme odvodit ze vztahu (8.28) závislost střední kvadratické rychlosti na teplotě

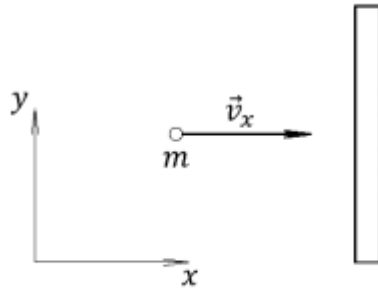
$$v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (8.29)$$

kde m je hmotnost částice plynu.

8.3.3 Tlak plynu

Tlak plynu je způsoben neustálými nárazy částic plynu na stěny nádoby. Při nárazu působí částice na stěnu silou. Tlak je dán střední hodnotou velikosti této síly, kterou vyvolají nárazy molekul na stěnu, vzhledem k dané ploše. Jelikož síla není v každém okamžiku stejná, tak hodnota tlaku mírně kolísá (fluktuuje) kolem jeho střední hodnoty.

Mějme N částic plynu uzavřených v krychlové nádobě o objemu V . Hustota částic v krychli je $n_v = \frac{N}{V}$. Budeme studovat částice, které narazí na plochu jedné stěny krychle. Necht' je tato stěna kolmo na směr osy x (obr. 8.1).



Obr. 8.1

Za čas Δt urazí částice v ose x vzdálenost $v_x \Delta t$, kde v_x je x -ová složka rychlosti částice. Na plochu S dané stěny rychle narazí za čas Δt částice, které jsou v objemu $V' = Sv_x \Delta t$ přímo u stěny rychle. V objemu V' je těchto částic $n_V V'$. Vlivem náhodného pohybu částic se jich polovina pohybuje od stěny a polovina směrem ke stěně. Počet částic N' , které za čas Δt narazí do naší stěny je

$$N' = \frac{n_V V'}{2} = \frac{n_V S v_x \Delta t}{2} . \quad (8.30)$$

Mějme částici plynu, která narazí na stěnu rychlové nádoby o obsahu plochy S . Při nárazu se mění vektor rychlosti (tudíž i hybnosti) částice. Částice má nejdříve složku rychlosti \vec{v}_x a po odrazu má složku rychlosti $-\vec{v}_x$. Změna rychlosti částice $\Delta \vec{v}_x$ ve směru osy x je

$$\Delta \vec{v}_x = -\vec{v}_x - \vec{v}_x = -2\vec{v}_x . \quad (8.31)$$

- Celková změna hybnosti $\Delta \vec{p}_1$ jedné částice je potom

$$\Delta \vec{p}_1 = m \Delta \vec{v}_x = -2m\vec{v}_x \text{ a } \Delta p_1 = |\Delta \vec{p}_1| = 2mv_x , \quad (8.32)$$

kde m je hmotnost částice plynu.

- Celková změna hybnosti Δp všech částic, které za čas Δt narazí na stěnu je

$$\Delta p = N' 2mv_x = \frac{n_V S v_x \Delta t}{2} \cdot 2mv_x = n_V m v_x^2 S \Delta t . \quad (8.33)$$

- Střední síla \bar{F} působící na stěnu za čas Δt je

$$\bar{F} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{n_V m v_x^2 S \Delta t}{\Delta t} = n_V m v_x^2 S . \quad (8.34)$$

- Tlak působící na stěnu bude z Pascalova zákona

8. TERMODYNAMIKA

$$p = \frac{\bar{F}}{S} = \frac{n_V m v_x^2 S}{S} = n_V m v_x^2 . \quad (8.35)$$

Rychlost, kterou můžeme v průměru přiřadit všem částicím plynu, je střední kvadratická rychlost v_k , kterou můžeme rozepsat do složek jako

$$v_k^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 . \quad (8.36)$$

Uvědomíme-li si, že vlivem náhodného pohybu jsou rychlosti ve všech směrech v průměru stejné, tak platí $v_x \approx v_y \approx v_z$ a my můžeme psát

$$v_k^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2 \Rightarrow v_x^2 = \frac{1}{3} v_k^2 .$$

Vztah (8.35) pro tlak lze přepsat na konečný tvar

$$p = n_V m v_x^2 = \frac{1}{3} n_V m v_k^2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_k^2 , \quad (8.37)$$

kde $n_V = \frac{N}{V}$.

8.3.4 Stavová rovnice ideálního plynu

Do vztahu (8.37) pro tlak plynu dosadíme ze vztahu (8.29) za střední kvadratickou rychlost a dostaneme

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_k^2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \frac{3kT}{m} = \frac{NkT}{V} . \quad (8.38)$$

Jednoduchou úpravou poté vyjádříme **stavovou rovnici ideálního plynu**

$$pV = NkT . \quad (8.39)$$

Dosazením za počet částic $N = nN_A$ získáme **jiné vyjádření stavové rovnice ideálního plynu**

$$pV = nR_m T = nN_A kT = NkT , \quad (8.40)$$

8. TERMODYNAMIKA

kde R_m je **molární (univerzální) plynová konstanta** ($R_m = kN_A = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Uvědomíme-li si, že látkové množství n můžeme rozepsat jako $n = \frac{m}{M_m}$, pak lze psát stavovou rovnici i ve tvaru

$$pV = \frac{m}{M_m} R_m T \quad (8.41)$$

Stavová rovnice (8.41) popisuje pouze chování ideálního plynu. Pro modely reálného plynu lze tuto rovnici modifikovat pro jejich přesnější popis.

8.3.5 Van der Waalsova rovnice

Stavová rovnice ideálního plynu (8.41) popisuje reálné plyny lépe při nižších tlacích a vyšších teplotách. **Chování reálných plynů** přesněji vystihuje **van der Waalsova rovnice**, která bere v úvahu i drobné korekce při přechodu od modelu ideálního plynu k reálnému plynu. Van der Waalsova rovnice má následující tvar

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = R_m T, \quad (8.42)$$

kde V_m je molární objem. **Od stavové rovnice** ideálního plynu se liší **dvěma korekcemi**, z nichž jednu korekci představuje člen $\frac{a}{V_m^2}$, který označuje **kohezní tlak molekul** a druhou korekci člen b , který zohledňuje **vlastní objem molekul**. Tlak p v této rovnici je tlak, kterým plyn působí na stěnu nádoby, tj. tlak, který naměříme.

Rozeberme si jednotlivé korekční členy.

- Člen $\frac{a}{V_m^2}$ přihlíží k přitažlivým silám mezi molekulami plynu, jež se nazývají kohezní nebo van der Waalsovy síly. Přitažlivé působení každé molekuly se prakticky projevuje jen v relativně malém kulovém prostoru kolem molekuly. Je-li molekula blízko stěny nádoby, výslednice kohezních sil od sousedních molekul vtahuje uvažovanou molekulu do vnitřku nádoby. Výsledná síla na molekulu působí ve směru od stěny dovnitř nádoby, a dojde proto ke zvýšení tlaku plynu. Kohezní tlak je roven $\frac{a}{V_m^2}$, kde a je konstanta, která se liší pro různé plyny.
- Člen b souvisí s tím, že molekuly plynu nejsou ve skutečnosti hmotné body (v modelu ideálního plynu jsou molekuly považovány za hmotné body), ale každá z nich má vlastní objem. Při svém neuspořádaném tepelném pohybu uvnitř nádoby se jednotlivé molekuly nemohou volně pohybovat v celém objemu V nádoby, protože jeho část zaplňují objemy ostatních

molekul. Objem, který je molekulám skutečně k dispozici, je proto menší než celkový V objem nádoby, v níž je plyn. Zmenšení b objemu V bude záviset na počtu molekul plynu.

8.4 Zákony termodynamiky

8.4.1 První termodynamický zákon

První termodynamický zákon (1.TDZ) vyjadřuje **obecný zákon zachování energie v izolované soustavě**. Izolovaná soustava si nevyměňuje s okolím částice ani energii. Uvnitř izolované soustavy může docházet k přeměnám energie z jedné formy v jinou, ale **celková energie izolované soustavy zůstává konstantní při jakýchkoliv dějích**, které v ní probíhají.

Další dva typy soustav jsou **soustava uzavřená a otevřená**. Uzavřená soustava si nevyměňuje s okolím částice, ale energii ano. Otevřená soustava si vyměňuje s okolím jak částice, tak energii.

Ke **změně vnitřní energie uzavřené soustavy** ΔU může dojít pouze tehdy, pokud na ní je vykonána práce vnějšími silami (či sama práci vykoná na okolí) nebo pokud je jí dodáno (či odebráno) teplo. Vztah pro změnu vnitřní energie je pak součtem těchto dvou dějů

$$\Delta U = Q + W', \quad (8.43)$$

kde Q je **přijaté teplo** a W' je **vykonaná práce** vnějšími silami. Vztah (8.43) je matematická formulace 1.TDZ v uzavřené soustavě. Pro představu jedná se např. o plyn v uzavřené nádobě, který je stlačován a zahříván zároveň.

Zavedeme konvenci, že pro přijaté teplo je $Q > 0$ a pro odevzdané teplo je $Q < 0$. Pro vykonanou práci na soustavě je $W' > 0$ a pro práci vykonanou soustavou je $W' < 0$. Při zvýšení vnitřní energie soustavy je ΔU kladné a při jejím snížení je záporné.

Kromě práce W' , kterou na soustavě vykonají vnější síly, se zavádí i **práce** W , která značí práci vykonanou soustavou. Je zřejmé, že vztah mezi nimi musí být $W' = -W$, aby práce W byla kladná, pokud ji soustava vykoná na okolí.

Rovnice (8.43) popisuje, že **změnit vnitřní energii** soustavy lze **výměnou tepla nebo konáním práce**, a je zároveň **matematickým zápisem 1.TDZ**.

Při elementární (základní) změně stavu uzavřené soustavy (myslí se tím velmi malé změně) bude pro změnu její vnitřní energie dU platit

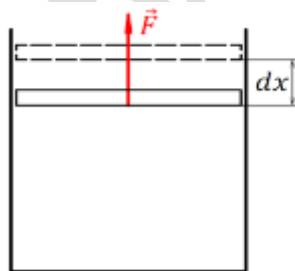
$$dU = \delta Q + \delta W' = \delta Q - \delta W, \text{ nebo } \delta Q = dU + \delta W. \quad (8.44)$$

Zde dU značí infinitesimální (nekonečně malou) změnu vnitřní energie. Z pohledu matematiky je dU totálním (úplným) diferenciálem, a proto se u ní používá značení s písmenem d . Infinitesimální výměna tepla δQ a infinitesimální vykonaná práce δW nejsou z pohledu matematiky totálními diferenciály, a proto se značí písmenem δ . Součet či rozdíl $\delta Q \pm \delta W$ totálním diferenciálem je. Fyzikální rozdíl je ten, že změna vnitřní energie závisí pouze na rozdílu mezi konečným a počátečním stavem soustavy, ale ne na tom, jakým způsobem se soustava vyvíjela. Oproti tomu u tepla a práce obecně závisí na způsobu, jakým soustava přešla z počátečního do konečného stavu. Fyzikální rozdíl je v tom, že **vnitřní energie popisuje stav soustavy**, zatímco **práce a teplo popisují děj soustavy**. Důkaz tohoto tvrzení bude proveden v následujících kapitolách.

1.TDZ lze formulovat i tak, že **není možné sestavit perpetuum mobile prvního druhu** (stroj, který by měl účinnost větší než 100 %), které by trvale konalo práci, aniž by se mu odněkud dodávala energie. Byl by to stroj, který by **bral energii odnikud. energii nelze ani vytvořit ani zničit, může se pouze přeměňovat z jedné formy v jinou.**

8.4.2 Práce plynu

Práci v termodynamice vykoná soustava, která působí na okolí silami, anebo vnější síly působící na soustavu. Takovým modelem termodynamického systému je plyn, který je v nádobě a je stlačován pístem či naopak se rozepíná a na píst tlačí. Práce je tedy spjata u plynu se změnou jeho objemu. Působí-li plyn svým tlakem na stěnu nádoby o ploše S , vyvolá sílu $F = pS$, která je kolmá na povrch nádoby (obr. 8.2)



Obr. 8.2

Posune-li se stěna nádoby o vzdálenost dx vlivem této síly, pak plyn vykoná práci

$$\delta W = F dx = p S dx = p dV, \quad (8.45)$$

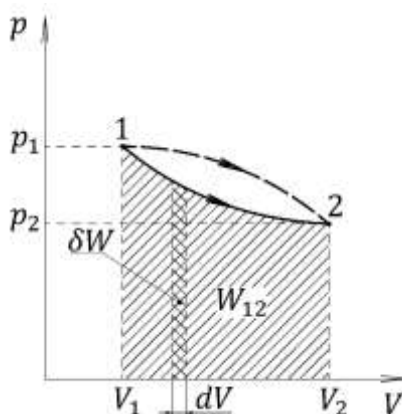
kde změna objemu plynu $S dx = dV$, je vlivem posunutí plochy S o vzdálenost dx . Práce δW je kladná, když změna objemu dV je kladná (zvětšuje se objem) a práce δW je záporná, když změna objemu dV je záporná (zmenšuje se objem).

Přejde-li soustava ze stavu 1 do stavu 2, pak musíme sečíst všechny jednotlivé příspěvky práce δW a **celková vykonaná práce W** při tomto ději se určí jako integrál

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV, \quad (8.46)$$

kde funkce $p(V)$ vyjadřuje, jak se mění tlak s objemem. V_1 je počáteční objem a V_2 je konečný objem soustavy.

Průběh různých termodynamických dějů se graficky zakresluje do tzv. **stavového diagramu**. Stavový diagram je běžný graf, který má na osách stavové veličiny (tlak p , teplotu T , objem V , entropii S apod.). Často se ke znázornění používá **p - V diagram** (obr. 8.3). V p - V diagramu je na ose x objem a na ose y tlak. Podle vztahu (8.4.6) je tedy práce v p - V diagramu rovna velikosti plochy pod křivkou funkce $p(V)$.



Obr. 8.3

Každý bod v tomto diagramu představuje určitý stav plynu. Přejít-li plyn z počátečního stavu 1, v němž má objem V_1 a tlak p_1 , do konečného stavu 2, v němž má plyn objem V_2 a tlak p_2 , je průběh této změny znázorněn nějakou křivkou. Elementární práce $\delta W = p dV$ vykonaná plynem při změně jeho objemu dV je na tomto obrázku znázorněna elementární ploškou pod grafem. Celková práce W_{12} , kterou plyn vykoná při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 je v tomto diagramu zobrazena součtem všech elementárních ploch, tedy obsahem plochy pod křivkou změny 1-2. Tato plocha je na obr. 8.3 vyšrafovaná. Celková práce W_{12} při přechodu plynu ze stavu 1 do stavu 2 závisí nejen na počátečním a konečném stavu plynu, ale závisí i na způsobu přechodu (cestě) plynu z počátečního stavu 1 do konečného stavu 2. Pokud je tato cesta jiná, což je znázorněno čárkovanou čarou na obr. 8.3, má také celková práce W_{12} jinou hodnotu. Tudiž i práce δW nezávisí jen na rozdílu konečné a počáteční hodnoty, a **proto není δW totálním diferenciálem. Práce popisuje děj soustavy.**

8.4.3 Tepelná kapacita a molární tepelná kapacita

Tepelnou kapacitu soustavy, kterou jsme již zavedli vztahem (8.12), lze obdobně zavést i ze vztahu pro teplo (8.11). Vyjádříme-li z tohoto vztahu tepelnou kapacitu, dostaneme

$$C = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (8.47)$$

kde dt je změna teploty ve stupních Celsia a dT změna teploty v kelvinech. Díky stejné velikosti dílků obou stupnic se obě změny teplot rovnají ($dt = dT$).

Definujme dvě tepelné kapacity, a to při stálém objemu a tlaku, **tepelnou kapacitu při stálém objemu C_v** a **tepelnou kapacitu při stálém tlaku C_p** . Odvodíme si vztahy, které pro ně platí.

Mějme uzavřenou soustavu a její vnitřní energie bude funkcí objemu a teploty $U(T, V)$. Pro totální diferenciál dU platí

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV. \quad (8.48)$$

Vztah (8.48) dosadíme do matematické formulace 1.TDZ (8.44) a s využitím vztahu $\delta W = p dV$ dostaneme:

$$\delta Q = dU + \delta W = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV + p dV = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV. \quad (8.49)$$

Při stálém objemu bude $dV = 0$ a platí

$$\delta Q = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV = \frac{\partial U}{\partial T} dT. \quad (8.50)$$

A vydělením rovnice členem dT dostaneme přímo **definiční vztah pro tepelnou kapacitu při stálém objemu**

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (8.51)$$

kde závorka s dolním indexem V značí, že derivace je brána při konstantním objemu.

Dosazením definičního vztahu pro C_v do 1.TDZ dostaneme

$$\delta Q = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV. \quad (8.52)$$

8. TERMODYNAMIKA

Objem je obecně funkcí tlaku a teploty $V(p, T)$, ale při stálém tlaku bude jeho změna dV pouze záviset na změně teploty

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT \quad (8.53)$$

a tuto změnu dosadíme do vztahu (8.52) a vychází

$$\delta Q = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) \frac{\partial V}{\partial T} dT . \quad (8.54)$$

Po vydělení rovnice (8.54) dT dostaneme **definiční vztah pro tepelnou kapacitu při stálém tlaku**

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) \frac{\partial V}{\partial T} . \quad (8.55)$$

Tepelná kapacita při stálém tlaku a objemu je zavedena jako derivace tepla podle teploty. Jednou je to ale při stálém tlaku a podruhé při stálém objemu, a proto se jejich výsledné vztahy odlišují.

U **pevných látek** bývá změna objemu s teplotou malá, a tudíž je $\frac{\partial V}{\partial T} \doteq 0$. Proto platí $C_p \doteq C_V$.

U plynů je změna objemu s teplotou nezanedbatelná.

U ideálního plynu závisí jeho vnitřní energie jen na teplotě a nikoliv na objemu viz vztah (8.27).

Platí tedy $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$ a vztahy pro δQ a C_p se zjednoduší :

$$\delta Q = dU + \delta W = \frac{\partial U}{\partial T} dT + p dV = C_V dT + p dV, \quad (8.56)$$

$$C_p = C_V + p \frac{\partial V}{\partial T} . \quad (8.57)$$

Pokud ve stavové rovnici ideálního plynu $pV = nR_m T$ vyjádříme objem a poté ho zderivujeme podle teploty, dostaneme

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR_m T}{p} \right) = \frac{nR_m}{p} . \quad (8.58)$$

Po dosazení do vztahu (8.57) bude výsledná **tepelná kapacita při stálém tlaku pro ideální plyn** rovna

$$C_p = C_V + nR_m , \quad (8.59)$$

8. TERMODYNAMIKA

kde n je látkové množství plynu a R_m je molární plynová konstanta. Tato rovnice se nazývá **Mayerův vztah**.

Analogicky jako je zavedena tepelná kapacita při stálém objemu lze zavést i molární tepelnou kapacitu při stálém objemu C_{mV}

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Rightarrow C_{mV} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_m}{\partial T} . \quad (8.60)$$

Jedná se pouze o vydělení vztahu pro C_V látkovým množstvím n , U_m je molární vnitřní energie.

Použijeme-li vztah (8.27) pro U_m , můžeme vyjádřit C_{mV} jako

$$C_{mV} = \frac{\partial U_m}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{s}{2} R_m T \right) = \frac{s}{2} R_m , \quad (8.61)$$

kde s je počet stupňů volnosti.

Pokud vydělíme rovnici (8.59) látkovým množstvím n , dostaneme pro molární tepelnou kapacitu při stálém tlaku C_{mp} vztahy

$$C_{mp} = \frac{C_V}{n} + R_m = C_{mV} + R_m , \quad (8.62)$$

což je jinak zapsaný Mayerův vztah. Dosadíme-li ještě za C_{mV} ze vztahu (8.61), dostaneme

$$C_{mp} = \frac{s}{2} R_m + R_m = \frac{s+2}{2} R_m . \quad (8.63)$$

Definujme ještě **Poissonovu konstantu** κ (malé řecké písmeno kappa) jako

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{s+2}{s} . \quad (8.64)$$

Odtud pro jednoatomové molekuly, pro které počet stupňů volnosti $s = 3$, $\kappa = \frac{5}{3}$. Pro dvouatomové molekuly platí $s = 5$, $\kappa = \frac{7}{5}$ a pro tříatomové a víceatomové molekuly $s = 6$, $\kappa = \frac{8}{6} = \frac{4}{3}$.

8.4.4 Vratné a nevratné děje

Termodynamický děj (proces) je každá změna stavu termodynamické soustavy. Soustava při ději prochází časovou posloupností různých termodynamických stavů. Při termodynamickém ději se mění stavové veličiny soustavy.

Vratný děj je takový děj, kdy po přechodu soustavy z rovnovážného stavu 1 do rovnovážného stavu 2 lze děj obrátit tak, aby se soustava dostala zpět do stavu 1. Při zpětném ději musí soustava projít stejnými mezistavy jako při ději původním a musí proběhnout stejná výměna energie mezi soustavou a okolím, ale s opačnými znaménky. Při vratném ději tedy není okolí celkově ovlivněno. **Vratný děj je idealizace**, která v přírodě nikdy neexistuje, ale lze se mu velmi přiblížit v některých procesech. Příkladem vratného děje je srážka dvou dokonale pružných koulí. Pokud bychom srážku obrátili, tak by vše probíhalo přesně obráceně (idealizace je v zanedbání tření s podložkou, odporu vzduchu a malého zahřátí koulí při srážce).

Nevratný děj je takový děj, který nesplňuje podmínky vratného děje. Nikdy při obrácení děje nedosáhneme původního stavu, aniž by to nějak neovlivnilo okolí. Při nevratném ději se část vnitřní energie tělesa přeměňuje na tepelné ztráty. Nepořádek se v pokoji udělá snadno, ale sám od sebe se pokoj neuklidí. Na uvedení pokoje do původního stavu musíte vynaložit nenávratně energii.

Všechny skutečné děje jsou nevratné. Vratným dějům se skutečné děje mohou přiblížit, jestliže probíhají tak pomalu, že při nich soustava prochází stavy, které se velmi málo odlišují od stavů rovnovážných. Tuto podmínku lze nejlépe splnit u procesů v plynech, u nichž místní změny např. tlaku, teploty apod. se vyrovnávají relativně rychle. Pro rovnovážné stavy soustavy platí stavová rovnice. To znamená, že v každém z rovnovážných stavů, z nichž se skládají vratné děje ideálních plynů, platí stavová rovnice pro ideální plyn.

8.4.5 Vratné děje v ideálním plynu

Pro matematický popis jednotlivých dějů v ideálním plynu vyjdeme ze stavové rovnice ideálního plynu a 1.TDZ ve tvaru $pV = nR_m T$, $\delta Q = C_V dT + p dV$. Integrací druhého výrazu dostaneme

$$Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} p dV = \Delta U + W, \quad (8.65)$$

kde integrál je brán od 1. stavu plynu do 2. stavu plynu. Q je teplo vyměněné při tomto ději. Teplo závisí i na tom, jak se mění objem tělesa. Není možné ho určit jen rozdílem konečné a počáteční hodnoty, a proto není δQ totálním diferenciálem. Teplo popisuje děj soustavy. Všimněme si, že ve vztahu (8.65) je

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = C_V T_2 - C_V T_1 = U_2 - U_1 . \quad (8.66)$$

Změna vnitřní energie ΔU závisí pouze na rozdílu mezi konečnou a počáteční hodnotou, a proto je dU totálním diferenciálem. Vnitřní energie popisuje stav soustavy.

V termodynamice mají důležitý význam některé jednoduché vratné děje, které probíhají v plynech, při nichž se jedna ze stavových veličin nemění (zůstává konstantní) – tzv. **izoprocesy**.

1) Izochorický děj

U izochorického děje se zachovává objem soustavy ($V = \text{konst.}$, $dV = 0$). Stavová rovnice pro počáteční stav 1 (p_1, T_1, V) a konečný stav 2 (p_2, T_2, V) má tvar

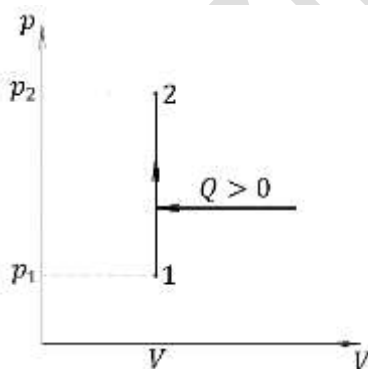
$$p_1 V = n R_m T_1 \quad \text{a} \quad p_2 V = n R_m T_2 \quad . \quad (8.67)$$

Vydělením první rovnice druhou rovnicí dostáváme

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{konst.} \quad (8.68)$$

Tato rovnice popisuje vztah mezi dvěma stavy plynu při izochorickém ději (tzv. Charlesův zákon).

V p - V diagramu (obr. 8.4) je tento děj znázorněn úsečkou rovnoběžnou s osou p , která se nazývá **izochora**.



Obr. 8.4

Objem plynu je konstantní, a plyn proto nekoná žádnou práci $dV = 0 \Rightarrow \delta W = p dV = 0 \Rightarrow W = 0$.

Teplo, které se při izochorickém ději vymění, bude ze vztahu (8.65)

$$Q = C_v (T_2 - T_1) = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (8.69)$$

2) Izobarický děj

U izobarického děje se zachovává tlak soustavy ($p = \text{konst.}$). Stavová rovnice pro počáteční stav 1 (p, T_1, V_1) a konečný stav 2 (p, T_2, V_2) má tvar

$$p V_1 = n R_m T_1 \quad \text{a} \quad p V_2 = n R_m T_2 \quad . \quad (8.70)$$

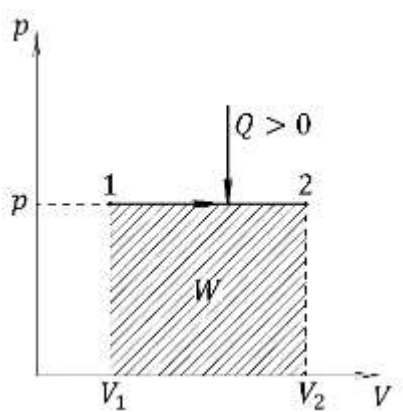
8. TERMODYNAMIKA

Vydělením první rovnice druhou rovnicí dostáváme

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst.} \quad (8.71)$$

Tato rovnice popisuje vztah mezi dvěma stavy plynu při izobarickém ději (tzv. Gay-Lussacův zákon).

V p - V diagramu (obr. 8.5) je tento děj znázorněn úsečkou rovnoběžnou s osou V , tato úsečka se nazývá **izobara**.



Obr. 8.5

Práci vykonanou plynem vypočítáme jako

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) \quad (8.72)$$

nebo také

$$pdV = nR_m dT \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} nR_m dT = nR_m(T_2 - T_1). \quad (8.73)$$

Oba vztahy pro práci jsou platné a rovnají se

$$W = p(V_2 - V_1) = nR_m(T_2 - T_1). \quad (8.74)$$

Teplu vyměněné při izobarickém ději bude určeno ze vztahu (8.65):

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + W = C_V(T_2 - T_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV = \\ &= C_V(T_2 - T_1) + nR_m(T_2 - T_1) = (C_V + nR_m)(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_1), \end{aligned} \quad (8.75)$$

kde jsme využili vztah (8.62) mezi C_p a C_V .

3) Izotermický děj

U izotermického děje se zachovává teplota soustavy ($T = \text{konst.}$). Stavová rovnice pro počáteční stav 1 (p_1, T, V_1) a konečný stav 2 (p_2, T, V_2) má tvar

$$p_1 V_1 = n R_m T \text{ a } p_2 V_2 = n R_m T. \quad (8.76)$$

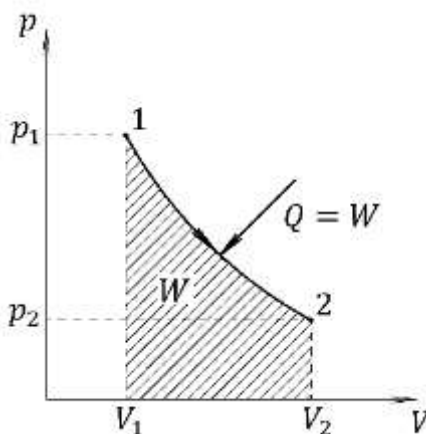
Vydělením těchto dvou rovnic dostaneme pro jejich podíl:

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = 1 \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow pV = \text{konst.} \quad (8.77)$$

Tato rovnice popisuje vztah mezi dvěma stavy plynu při izotermickém ději (tzv. Boyleův-Mariottův zákon).

V p - V diagramu (obr. 8.6) je tento děj znázorněn křivkou, která se nazývá **izoterma**.

Platí $p = \frac{\text{konst.}}{V}$ a grafem lomené funkce je hyperbola.



Obr. 8.6

Jelikož vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě, tak dochází při izotermickém ději k zachování jeho vnitřní energie. Musí tedy platit, že $\Delta U = 0$.

Práci vykonanou plynem při tomto ději vypočítáme jako

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n R_m T}{V} dV = n R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R_m T \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (8.78)$$

kde jsme využili stavovou rovnici (8.40) a vztah (8.77) pro izotermický děj.

Teplo vyměněné při izotermickém ději bude ze vztahu (8.65) rovno

$$Q = \Delta U + W = W = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} = nR_m T \ln \frac{p_1}{p_2} , \quad (8.79)$$

protože změna vnitřní energie je nulová. Plyn vykoná stejně velkou práci jako teplo, které mu bylo dodané.

4) Adiabatický děj

Při adiabatickém ději nedochází k výměně tepla mezi soustavou a okolím ($\delta Q = 0$, a tedy $Q = 0$). Pro vratný adiabatický děj je stavová veličina, která se zachovává při tomto ději, entropie (více v kapitole 8.4.7). Proto se mu také říká **izoentropický děj**.

Pokud zapíšeme 1.TDZ ve tvaru (8.56), dostáváme

$$0 = \delta Q = dU + \delta W = C_V dT + p dV = 0. \quad (8.80)$$

Abychom vyjádřili dT , tak zdiferencujeme stavovou rovnici (= přepíšeme ji pro malé změny stavových veličin)

$$V dp + p dV = nR_m dT \quad (8.81)$$

a nyní dosadíme za dT zpět do vztahu (8.80) a upravujeme jej

$$C_V dT + p dV = 0 , \quad (8.82)$$

$$\frac{C_V}{nR_m} (V dp + p dV) + p dV = 0 , \quad (8.83)$$

$$\left(\frac{C_V}{nR_m} + 1 \right) p dV + \frac{C_V}{nR_m} V dp = 0 , \quad (8.84)$$

$$(C_V + nR_m) p dV + C_V V dp = 0 . \quad (8.85)$$

Dále využijeme znalosti Mayerova vztahu (8.62)

$$C_p = C_V + nR_m$$

a po jeho dosazení do vztahu (8.85) dostáváme vztah

$$C_p p dV + C_V V dp = 0 . \quad (8.86)$$

Vydělením rovnice (8.86) tlakem, objemem a tepelnou kapacitou při stálém objemu získáme vztah

$$\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 . \quad (8.87)$$

8. TERMODYNAMIKA

Dále dosadíme do (8.87) Poissonovu konstantu $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad . \quad (8.88)$$

A to je již připraveno na integraci, kde pro počáteční stav 1 (p_1, T_1, V_1) a konečný stav 2 (p_2, T_2, V_2) dostáváme

$$\kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = 0 \quad (8.89)$$

$$\kappa \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{p_2}{p_1} = 0 \quad .$$

Upravujeme dále pomocí vztahů pro logaritmy na

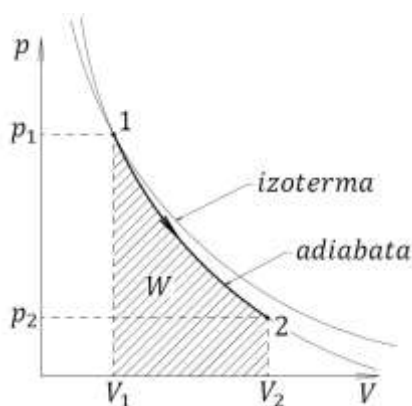
$$\ln \frac{p_2 V_2^\kappa}{p_1 V_1^\kappa} = 0 \quad . \quad (8.90)$$

A protože $e^0 = 1$ a $e^{\ln x} = x$, konečný vztah pro adiabatický děj lze upravit na

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \Rightarrow pV^\kappa = konst. \quad (8.91)$$

Tato rovnice popisuje vztah mezi dvěma stavy plynu při adiabatickém ději (tzv. Poissonův zákon). Pomocí stavové rovnice lze Poissonův zákon upravit i do tvaru

$$TV^{\kappa-1} = konst. \quad \text{nebo} \quad Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = konst. \quad (8.92)$$



Obr. 8.7

8. TERMODYNAMIKA

V p - V diagramu (obr. 8.7) je tento děj znázorněn křivkou, která se nazývá **adiabata**. Je to funkce

$$p = \frac{\textit{konst.}}{V^\kappa}.$$

Práci vykonanou plynem vypočítáme s pomocí 1.TDZ ve tvaru (8.56)

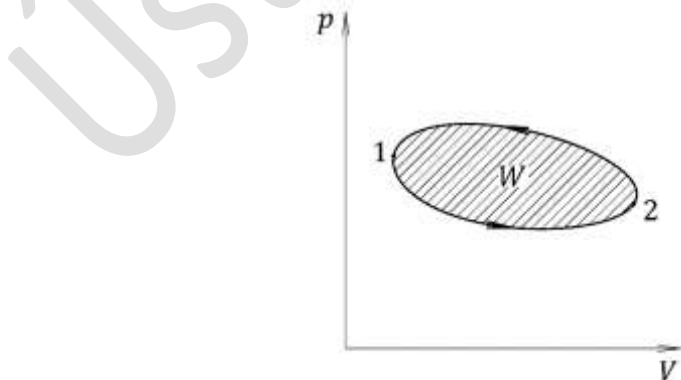
$$Q = \Delta U + W = 0 \Rightarrow W = -\Delta U = -C_V(T_2 - T_1) \quad . \quad (8.93)$$

Práce vykonaná plynem je rovna úbytku jeho vnitřní energie. Plyn koná práci na úkor své vnitřní energie.

Na rozdíl od izotermického děje je pro průběh adiabatického děje potřeba zajistit dokonalou tepelnou izolaci. Reálné děje nejsou ani přesně izotermické (nelze zajistit dokonalou konstantní teplotu plynu), ani přesně adiabatické (bylo by třeba dokonale izolovat soustavu), ale probíhají někde mezi těmito hraničními případy. Takové děje se nazývají **polytropické**. Pro polytropickou změnu v plynu platí vztah $pV^\kappa = \textit{konst.}$ a pro polytropický koeficient k platí $1 < k < \kappa$, kde κ je Poissonova konstanta. Při polytropickém ději zůstává konstantní tepelná kapacita soustavy.

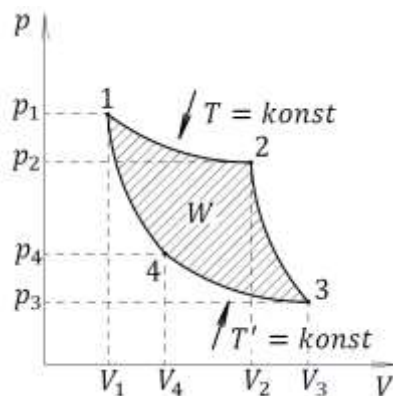
8.4.6 Kruhový děj a Carnotův cyklus

Kruhový děj je takový děj, pro který platí, že jeho **počáteční stav je shodný s koncovým stavem**. Jinými slovy plyn se vrátí po různých dějích do původního stavu. V p - V diagramu je znázorněn uzavřenou křivkou (obr. 8.8). Protože se plyn při kruhovém ději vrátí do původního stavu, tak změna jeho vnitřní energie je nulová ($\Delta U = 0$). Z 1.TDZ pak vyplývá rovnost $Q = W$. Vykonaná práce je dána přijatým teplem. Na Obr. 8.8 v první fázi plyn koná práci a ve druhé fázi je na něm konána práce. Celková práce je pak rozdíl ploch pod oběma křivkami a to je plocha obehnutá uzavřenou křivkou kruhového děje.



Obr. 8.8

Carnotův cyklus je kruhový děj, který se skládá ze čtyř po sobě jdoucích izoproců – 1. izotermická expanze, 2. adiabatická expanze, 3. izotermická komprese a 4. adiabatická komprese. Jeho znázornění je na obr. 8.9.



Obr. 8.9

- Izotermická expanze 1→2**, plyn se z počátečního stavu 1 (p_1, V_1) za stálé teploty T rozepne do stavu 2 (p_2, V_2). Přitom je plyn ve styku s ohřivačem (zdrojem tepla) o stálé teplotě T , která mu při expanzi dodá teplo Q (kladné) a vykoná práci W_{12} (kladná) danou vztahem (8.94) pro izotermický děj

$$W_{12} = Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (8.94)$$

- Adiabatická expanze 2→3**, plyn se z počátečního stavu 2 (p_2, V_2, T) adiabaticky rozepne do stavu 3 (p_3, V_3, T'). Plyn nevyměňuje teplo s okolím a jeho teplota se tak sníží ($T' < T$). Práce, kterou vykoná, se tak rovná úbytku jeho vnitřní energie (vztah 8.93)

$$W_{23} = -C_V (T' - T) > 0 \quad (8.95)$$

- Izotermická komprese 3→4**, plyn se z počátečního stavu 3 (p_3, V_3) za stálé teploty T' stlačí do stavu 4 (p_4, V_4). Přitom je plyn ve styku s chladičem o stálé teplotě T' , kterému při kompresi odevzdá teplo Q' (záporné) a vykoná zápornou práci W_{34} (práce je na něm konána) danou vztahem (8.96) pro izotermický děj

$$W_{34} = Q' = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nR_m T' \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (8.96)$$

- Adiabatická komprese 4→1**, plyn se z počátečního stavu 4 (p_4, V_4, T') adiabaticky stlačí do stavu 1 (p_1, V_1, T). Plyn nevyměňuje teplo s okolím a jeho teplota se tak zvýší ($T > T'$). Práce, která je na něm vykonána, se tak rovná přírůstku jeho vnitřní energie (vztah 8.97)

8. TERMODYNAMIKA

$$W_{41} = -C_V(T - T') < 0 \quad . \quad (8.97)$$

Všimněme si, že platí $W_{41} = -W_{23}$. Celková práce, kterou plyn vykoná při jednom Carnotově cyklu:

$$\begin{aligned} W &= W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} = Q + W_{23} + Q' - W_{23} = Q + Q' = \\ &= nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} + nR_m T' \ln \frac{V_4}{V_3} = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - nR_m T' \ln \frac{V_3}{V_4} \quad . \end{aligned} \quad (8.98)$$

Nyní dokážeme, že pro poměr objemů platí $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Zapišeme stavovou rovnici pro všechny čtyři stavy a Poissonův zákon pro oba adiabatické děje

$$\begin{aligned} p_1 V_1 &= nR_m T, \quad p_2 V_2 = nR_m T, \quad p_3 V_3 = nR_m T', \quad p_4 V_4 = nR_m T' \\ p_2 V_2^\kappa &= p_3 V_3^\kappa, \quad p_1 V_1^\kappa = p_4 V_4^\kappa \quad . \end{aligned} \quad (8.99)$$

Vyjádříme všechny tlaky ze stavové rovnice

$$p_1 = \frac{nR_m T}{V_1}, \quad p_2 = \frac{nR_m T}{V_2}, \quad p_3 = \frac{nR_m T'}{V_3}, \quad p_4 = \frac{nR_m T'}{V_4}, \quad (8.100)$$

dosadíme je zpět do vztahů pro adiabatický děj (8.92) a dostaneme

$$nR_m T V_2^{\kappa-1} = nR_m T' V_3^{\kappa-1}, \quad nR_m T V_1^{\kappa-1} = nR_m T' V_4^{\kappa-1}. \quad (8.101)$$

Tyto dvě rovnice vydělíme mezi sebou a vyjde

$$\frac{V_2^{\kappa-1}}{V_1^{\kappa-1}} = \frac{V_3^{\kappa-1}}{V_4^{\kappa-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad . \quad (8.102)$$

Tento poměr objemů dosadíme do vztahu pro celkovou práci (8.98) a vyjde konečný vztah

$$W = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - nR_m T' \ln \frac{V_3}{V_4} = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - nR_m T' \ln \frac{V_2}{V_1} = nR_m (T - T') \ln \frac{V_2}{V_1} \quad . \quad (8.103)$$

Tepelná účinnost η je rovna poměru vykonané práce w k dodané energii (přijaté teplo Q)

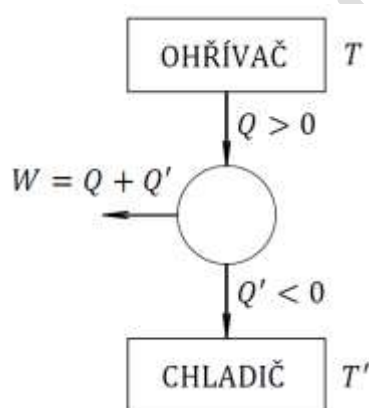
$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q + Q'}{Q} = \frac{nR_m (T - T') \ln \frac{V_2}{V_1}}{nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T - T'}{T} \quad . \quad (8.104)$$

8. TERMODYNAMIKA

Jelikož platí $T' < T$, tak je vždy $\eta < 1$. Odevzdané teplo Q' je ztrátové teplo (energetická ztráta). Je záporné, a snižuje proto vykonanou práci. Zařízení, které pracuje na základě výměny tepla a vykonává práci, se říká tepelný stroj (schéma na obr. 8.10).

Z rozboru Carnotova cyklu plynou pro možnost přeměny tepla v práci tyto závěry:

- K trvalé přeměně tepla v práci je třeba tepelného stroje, v němž probíhá kruhový děj.
- Aby přeměna tepla končila ziskem práce, musí mít teplo možnost přecházet z teplejšího tělesa (ohříváče) na chladnější těleso (chladič). Pro tuto přeměnu je třeba minimálně dvou těles různých teplot.
- Pouze část tepla přijatého z ohříváče koná práci ($Q + Q'$) a zbytek tepla odevzdá pracovní látka chladiči Q' . Tepelná účinnost každého tepelného stroje je menší než 1.
- Největší tepelnou účinnost má Carnotův cyklus. Všechny ostatní kruhové děje pracující mezi týmiž krajními teplotami T a T' mají menší účinnost. Z toho, co jsme si zatím řekli, to nijak nplyne, ale přesto je to fakt.



Obr. 8.10

8.4.7 Druhý termodynamický zákon a entropie

V předchozím textu jsme si ukázali, že termodynamické procesy probíhající samovolně v přírodě jsou nevratné. Podle prvního termodynamického zákona jsou v přírodě možné jen takové děje, při nichž platí zákon zachování energie. **Řada dějů, které si lze představit** a u kterých by byl tento zákon splněn, však ve skutečnosti **v přírodě nikdy nenastane**. 1.TDZ umožňuje, aby přeměna energie probíhala neomezeně v obou směrech. Ze zkušenosti však víme, že to není pravda. Práci lze téměř beze zbytku přeměnit např. třením na teplo. Příkladem může být roztočené kolo na hřídeli, které se časem vlivem tření zastaví, a dojde k ohřátí ložiska a hřídele kola. Využít tepelnou energii kola k jeho roztočení ale možné není. O tom ale 1.TDZ nic neříká, a proto jej doplňuje **druhý termodynamický zákon** (2.TDZ), který se zabývá nevratností termodynamických procesů.

8. TERMODYNAMIKA

Slovně byl 2.TDZ vyjádřen různými autory odlišně. Fyzikálně jsou však všechny tyto formulace ekvivalentní.

- **Clausiova formulace**

Teplu nemůže samovolně přecházet ze studenějšího tělesa na teplejší.

Zde má důležitý význam slovo samovolně – znamená, že při uvažovaném procesu nekonají vnější síly práci. Přesně k tomu dochází např. v ledničce. Teplu je odebíráno chladnějším tělesu uvnitř ledničky a je odevzdáváno do okolí, které má vyšší teplotu, než je teplota uvnitř ledničky. K tomu je ale zapotřebí konat práci (kompresor v ledničce).

- **Planckova formulace**

Není možné sestavit periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával mechanickou práci ochlazením jednoho tělesa, aniž by přitom nedošlo k jiným změnám v okolních tělesech.

V této formulaci mají podstatný význam slova periodicky a trvale. Není vyloučena možnost, aby soustava po omezenou dobu a jednorázově vykonala mechanickou práci z tepla nabraného z okolí, což se děje třeba u izotermické expanze plynu.

- **Ostwaldova formulace**

Není možné sestavit perpetuum mobile druhého druhu.

Perpetuum mobile druhého druhu je tepelný stroj, který by měl účinnost rovnou jedné. Neměl by žádné ztrátové teplo. Jinými slovy nelze sestavit tepelný stroj, který by neměl energetické ztráty.

- **Carnotova formulace**

Žádný tepelný stroj pracující mezi dvěma různými teplotami nemůže mít vyšší účinnost než Carnotův stroj pracující mezi stejnými teplotami.

Toto není snadné dokázat. Berme to jako fakt.

V podkapitole 8.4.5 jsme si ukázali, že teplo δQ dodané soustavě při elementární změně jejího stavu není obecně totálním diferenciálem nějaké stavové funkce. Vynásobíme-li však δQ integračním faktorem $\frac{1}{T}$, kde T je termodynamická teplota soustavy, tak dostaneme pro vratný děj totální diferenciál jisté stavové funkce, kterou nazýváme **entropie** a značíme ji S

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}} \quad (8.105)$$

Změna entropie soustavy ΔS je při libovolném vratném přechodu soustavy z rovnovážného stavu A do jiného rovnovážného stavu B rovna

$$\boxed{\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}} \quad (8.106)$$

8. TERMODYNAMIKA

příčemž integrace se provádí po libovolné vratné cestě ze stavu A, v němž má soustava entropii S_A , do stavu B, v němž má entropii S_B . Jednotkou entropie je $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Při vratném kruhovém ději (během něhož se soustava vrátí do původního stavu) tedy platí

$$\oint_{\text{vrat.}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad . \quad (8.107)$$

Pro vratné děje v ideálních plynech lze vztah (8.105) upravit pomocí 1.TDZ a stavové rovnice (8.40) na tvar

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta W}{T} = \frac{C_V dT}{T} + \frac{p}{T} dV = C_V \frac{dT}{T} + nR_m \frac{dV}{V}, \quad (8.108)$$

kde $dU = C_V dT$ a $\delta W = p dV$.

Přejde-li ideální plyn ze stavu A (p_A, T_A, V_A, S_A) po vratné cestě do stavu B (p_B, T_B, V_B, S_B), pak bude jeho změna entropie ΔS rovna (integrace vztahu 8.108)

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{S_A}^{S_B} dS = \int_{T_A}^{T_B} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_B} nR_m \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR_m \ln \frac{V_B}{V_A} = \\ &= \left(\underbrace{C_V \ln T_B + nR_m \ln V_B}_{S_B} \right) - \left(\underbrace{C_V \ln T_A + nR_m \ln V_A}_{S_A} \right) = S_B - S_A \quad . \end{aligned} \quad (8.109)$$

Změna entropie ΔS závisí pouze na rozdílu mezi konečnou a počáteční hodnotou, a proto je dS totálním diferenciálem. Je to dáno tím, že entropie popisuje stav soustavy a nikoliv děj soustavy.

Při adiabatickém ději platí $\delta Q = 0$. A z toho plyne $dS = 0$. Jinými slovy **entropie je konstantní při adiabatickém ději**, a proto se mu také říká **izoentropický děj**.

Matematická formulace 2.TDZ

Význam entropie je v tom, že umožňuje matematicky formulovat 2.TDZ a kvantitativně tak vyjádřit **nevratnost samovolných tepelných procesů**. V izolované soustavě mohou probíhat jen takové děje, u nichž entropie roste. Při vratném ději, který je idealizací, by entropie zůstala konstantní. A proto je matematická formulace 2.TDZ

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (8.110)$$

kde rovnost nastává pro vratné děje a nerovnost pro nevratné děje.

Entropie popisuje „míru neuspořádanosti“ v systému. 2.TDZ jinými slovy říká, že míra neuspořádanosti v systému s časem narůstá. Věci se rozbíjejí – nic nevydrží fungovat nekonečně dlouho. Vajíčko se může rozbít, ale samovolně se nikdy do původního stavu nevrátí. Není to tak, že by se teoreticky nemohlo složit zpět. Jen je to extrémně nepravděpodobné. Náhodným pohybem částic by k tomu principiálně dojít mohlo, ale ta šance je prakticky nulová. Změna entropie má tendenci posouvat systém do pravděpodobnějšího stavu. Tento zákon je čistě statistický, nikoliv absolutní. Ale pravděpodobnost některých stavů je velice malá. Ve statistické fyzice se entropie daného stavu soustavy zavádí přes pravděpodobnost jeho realizace. Důsledkem zvyšování entropie v systému je také to, že se snižuje dostupná energie pro konání práce tímto systémem. A když systém dosáhne své maximální entropie, tak již nemůže konat žádnou práci, protože veškerá „volná“ energie již byla přeměněna na teplo, a soustava se nachází v rovnovážném stavu. Jediná možnost, jak to změnit, je vnějším zásahem. S tímto souvisí i tzv. tepelná smrt vesmíru. Předpokládáme-li, že je náš vesmír izolovaná soustava, pak nevyhnutelně dojde časem k tomu, že v něm nebude žádná volná energie pro konání práce. Vesmír v podstatě „umře“. K tomuto dojde v momentě, když vesmír přejde do rovnovážného stavu a vyrovnají se všude teploty (až na nevyhnutelné mírné fluktuace vlivem náhodného pohybu částic).

8.4.8 Třetí termodynamický zákon

Třetí termodynamický zákon (3.TDZ) popisuje vlastnosti látek při teplotách blízkých 0 K.

- **Nernstova formulace** (tzv. Nernstův teorém)

Žádným konečným počtem dějů nelze dosáhnout teploty 0 K.

Důležité je zde slovo konečným. Nekonečným počtem kroků to teoreticky možné je, ale je to samozřejmě prakticky nerealizovatelné.

- **Planckova formulace**

Entropie čisté pevné látky je při teplotě 0 K rovna nule.

Tato formulace platí pro čisté krystalické látky. Jinak se entropie nemusí přesně rovnat nule.

Matematicky lze Planckova formulace zapsat jako

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad . \quad (8.111)$$

Pokud tento vztah plně rozepíšeme, dostaneme

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \int_{\text{vrat.}} \frac{\delta Q}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT = 0. \text{ Jelikož se limitně blíží entropie k nule, tak to znamená,}$$

že pro $T \rightarrow 0$ je i $dS \rightarrow 0$.

Jelikož dS lze rozepsat jako

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p(T)dT}{T} \quad \text{popř.} \quad dS = \frac{C_v(T)dT}{T}, \quad (8.112)$$

je potom nutné, aby i tepelné kapacity byly nulové při teplotě 0 K.

8.5 Přenos tepla

Přenos tepla (sdílení tepla) je samovolný nevratný proces šíření tepla v prostoru s nehomogenním teplotním polem. **Uskutečňuje se vedením (kondukcí), prouděním (konvekcí) nebo zářením (sáláním, radiací).** **Přenos tepla prouděním** je sdílení tepla kapalinou nebo plynem při jejich proudění, které vzniká buď jen rozdílem hustoty v tekutině, způsobeným např. rozdílností teplot při zahřívání tekutiny. **Přenos tepla zářením** je způsob sdílení tepla elektromagnetickým zářením, často nazývaným **tepelné záření**.

Přenos tepla vedením je přenos energie zejména v pevných látkách (může ale probíhat i v tekutinách) vyvolaný rozdílnými teplotami v různých místech zvolené termodynamické soustavy. Tato energie se šíří mikroskopickým pohybem částic látky (atomy, molekuly). Pokud se přenesené teplo bude s časem měnit, definujeme novou veličinu, která tuto časovou změnu popisuje, tepelný tok:

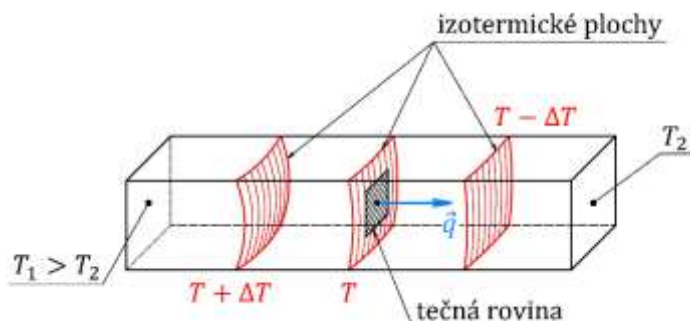
$$\Phi = \frac{dQ}{dt}. \quad (8.113)$$

Jednotkou tepelného toku je $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pro zjednodušení nahraďme částicově strukturovanou látku kontinuem. Toto kontinuum můžeme nyní proložit izotermickými plochami (obr. 8.11), podle nichž rozdělíme vedení tepla na dvě situace: pokud se tyto plochy nepohybují, jedná se o stacionární vedení tepla, a pokud se pohybují, jedná se o nestacionární vedení tepla. Z obr. 8.11 je patrné, že při šíření tepla z bodového zdroje (zde $T_1 > T_2$), mají izotermické plochy kulový tvar. Dále zavádíme plošnou hustotu tepelného toku \vec{q} jako veličinu energetického charakteru, jejíž směr popisuje směr šíření tepla těmito plochami. Plošná hustota tepelného toku $d\Phi$ v libovolném bodě izotermické plochy je vždy kolmá k její tečné rovině a její velikost je rovna

$$q = \frac{d\Phi}{dS} \quad (8.114)$$

Jednotka plošné hustoty tepelného toku $[q] = \text{W}\cdot\text{m}^{-2}$.



Obr. 8.11

8.5.1 Stacionární vedení tepla

Fourierův zákon

Při stacionárním vedení tepla nedochází ke změnám izotermických ploch. Nabízí se zde tedy možnost najít vztah mezi rozložením teplotního pole a plošnou hustotou tepelného toku. Tu empiricky popsal Fourier vztahem

$$\vec{q} = -\lambda \text{ grad } T \quad (8.115)$$

Konstanta λ se nazývá **součinitel tepelné vodivosti** a charakterizuje materiál, v němž vedení tepla probíhá. Její jednotka je $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

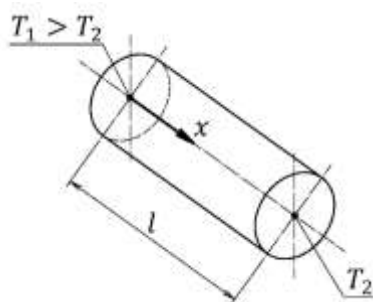
S operátorem gradient jsme se setkali už v kapitole o gravitačním poli. Gradient obecně je vektor, který udává směr největšího růstu funkce v daném bodě. Pro funkci např. o 3 neznámých je tedy

$$\text{grad } f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right) \quad (8.116)$$

U stacionárního vedení tepla je teplota funkcí pouze souřadnic, pokud je tedy $T = T(x, y, z)$, pak se jedná o nejobecnější případ, a to: trojrozměrné (prostorové) stacionární vedení tepla.

Jednorozměrné stacionární vedení tepla

Uvažujme tyč kruhového průřezu, jejíž příčné rozměry jsou mnohonásobně menší než její délka (obr. 8.12). Na koncích této tyče mějme teploty T_2 a T_1 tak, aby $T_1 > T_2$. Do osy této tyče umístíme osu x souřadného systému.



Obr. 8.12

Díky rozměrům tyče můžeme uvažovat, že se jedná pouze o jednorozměrné vedení tepla, kde teplota je pouze funkcí souřadnice x , tedy $T = T(x)$ a potom můžeme podle (8.116) zapsat

$$\text{grad } T = \left(\frac{dT}{dx}, 0, 0 \right). \quad (8.117)$$

Fourierův zákon pro velikost q nyní bude mít tvar

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (8.118)$$

což je diferenciální rovnice prvního řádu, kterou lze řešit metodou separace proměnných.

$$q \int_0^l dx = -\lambda \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (8.119)$$

$$ql = -\lambda(T_2 - T_1)$$

a potom plošná hustota tepelného toku bude

$$q = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{l}. \quad (8.120)$$

Pro tepelný tok podle (8.114) platí:

$$\Phi = qS = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{l} S. \quad (8.121)$$

Chceme-li zjistit teplotu v libovolném místě ve vzdálenosti x (obr. 8.13), nastavíme vhodně integrační meze a získáme

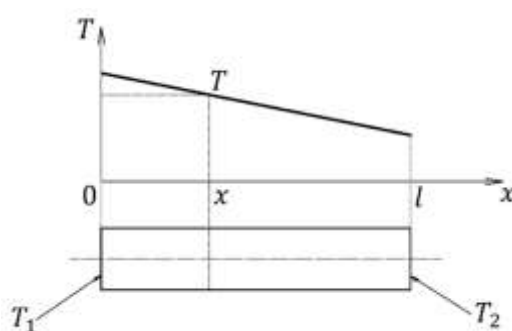
8. TERMODYNAMIKA

$$q \int_0^x dx = -\lambda \int_{T_1}^T dT \Rightarrow qx = -\lambda(T - T_1) . \quad (8.122)$$

Potom pro teplotu T ve vzdálenosti x platí

$$T = T_1 - \frac{q}{\lambda} x . \quad (8.123)$$

Ze vztahu (8.123) je vidět, že rozložení teplot je lineární, jak je znázorněno na obr. 8.13.



Obr. 8.13

Příklady:

1) Kolik molekul je při teplotě 20 °C a tlaku 100 000 Pa obsaženo v ideálním plynu o objemu 1 litr?

Řešení: Úkolem je vypočítat počet molekul a známe tlak, objem a teplotu. Použijeme stavovou rovnici ve tvaru

$$pV = NkT$$

a vyjádříme z ní počet částic a dosadíme vše v základních jednotkách (teplotu v K)

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{10^5 \cdot 10^{-3}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293,15} \approx 2,47 \cdot 10^{22}.$$

2) Určete práci, kterou vykonal plyn při izotermické expanzi, jestliže jeho počáteční objem je $V_1 = 10 \text{ dm}^3$, počáteční tlak $p_1 = 10^3 \text{ kPa}$, tlak po expanzi $p_2 = 10^2 \text{ kPa}$.

Řešení: Ze stavové rovnice platí pro počáteční stav plynu

$$p_1 V_1 = n R_m T.$$

Vztah pro práci při izotermickém ději jsme odvodili ve vztahu (8.79) a dosadíme do něj

$$W = n R_m T \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = 10^6 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \ln \frac{10^6}{10^5} = 10^4 \ln 10 \approx 23 \text{ kJ}.$$