

TERMODYNAMIKA

1. AXIOMATICKÁ VÝSTAVBA KLASICKÉ TD

1.1. Základní pojmy

Soustava (systém) je část prostoru od **okolí** oddělený **stěnou**

– **uzavřená** - stěna brání výměně hmoty mezi soustavou a okolím

vers. **otevřená** (uzavřená i otevřená soustava může vyměňovat energii s okolím)

– **izolovaná** – stěna brání výměně energie i hmoty s okolím

tepelně izolovaná soustava = adiabatická – nevyměňuje teplo s okolím

Fáze – část soustavy, ve které jsou její vlastnosti konstantní nebo se mění plynule.

Fázové rozhraní - vlastnosti soustavy se změní skokem.

Soustava – **homogenní** - obsahuje pouze jednu fázi

vers. **heterogenní**

Termodynamický **děj** - přechod soustavy z jednoho stavu do druhého.

Děj – **reverzibilní = vratný** - soustava prochází velkým počtem stavových změn tak, že ∞ malé změně okolí odpovídá ∞ malá změna soustavy, soustava a okolí jsou stále **v rovnováze**. Reverzibilní děj lze kdykoliv zastavit a soustavu vrátit zpět do původního stavu dějem opačným.

– **ireverzibilní = nevratný** - velké změně okolí odpovídá velká změna systému. Soustavu lze vrátit do výchozího stavu, ale nelze to uskutečnit dějem přesně opačným.

Děj – izotermický – konstantní teplota T

– **izobarický** - konstantní tlak p

– **izochorický** - konstantní objem V

– **adiabatický** - nedochází k výměně tepla mezi soustavou a okolím

Veličina – extenzivní - závisí na velikosti soustavy, např. hmotnost, objem, energie,..

je aditivní, např. $m = m_1 + m_2$.

vers. **intenzivní** - např. tlak, teplota,..

Převod extenzivní veličiny X na intenzivní \rightarrow molární $X_m = X/n$

\rightarrow měrná = specifická $X_{sp} = X/m$

(výjimka specifická vodivost)

Stavová veličina, stavová funkce (funkce stavových veličin) - popisují stav soustavy

ΔX - celková (měřitelná) změna stavové funkce X

dX – úplný (totální) diferenciál funkce X , infinitesimální změna X .

Vztah mezi ΔX a dX :

$$\Delta X = \int_{poč}^{koneč} dX = X_{koneč.} - X_{poč.}$$

ΔX při kruhovém ději:

$$\Delta X = \oint dX = 0$$

definice stavové funkce

Axiom - tvrzení, která jsou ve shodě s naší zkušeností, ovšem nelze je dokázat.

1.2. I. věta termodynamiky

Slovní formulace

- (1) Probíhá-li v izolovaném systému jakýkoliv děj, je celková energie systému konstantní.
- (2) Probíhá-li v uzavřeném systému děj spojený s výměnou energie mezi systémem a okolím, pak změna energie systému je až na znaménko stejná jako změna energie okolí.
- (3) Nelze sestrojít perpetuum mobile I. druhu, tedy stroj, který by konal práci bez dodávání energie z okolí.

Energie soustavy v těchto formulacích = **vnitřní energie** U – celková kinetická a potenciální energie částic tvořících soustavu, nezahrnuje kinetickou a potenciální energii, která souvisí s pohybem a polohou soustavy jako celku.

Vnitřní energie je stavovou funkcí.

Systém může vyměňovat energii s okolím ve formě práce W a tepla Q :

$$\Delta U = Q + W$$

matematický zápis I. věty TD

Práce a teplo nejsou stavovými funkcemi.

Znaménková konvence:

$W, Q > 0$ systém práci či teplo přijal

$-W, -Q > 0$ systém práci vykonal, teplo odevzdal

Celková práce $W = W_{\text{obj.}} + W^*$ $W_{\text{obj.}}$ práce objemová, W^* práce neobjemová

Objemová práce obecně:

$$dW_{\text{obj.}} = -p_{\text{ex}} dV$$

p_{ex} externí tlak, znaménko minus plyne z konvence:

při expanzi ($dV > 0$) plyn práci koná ($dW < 0$)

při kompresi ($dV < 0$) plyn práci přijímá ($dW > 0$)

Při reverzibilním ději $p_{\text{ex}} \equiv p_{\text{systém}} \equiv p \Rightarrow dW_{\text{obj}} = -p dV$

Jouleův experiment, Jouleův-Thomsonův experiment

- měření tepelných efektů při expanzi plynu do vakua
- závěr: vnitřní energie ideálního plynu je funkcí pouze teploty, nezávisí tedy ani na objemu, ani tlaku

Entalpie H

Definice:

$$H = U + pV$$

Entalpie je stavovou funkcí.

Proč se zavádí?

$$dU = dQ + dW = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV$$

$$\text{je-li } W^* = 0 \text{ a } dV = 0$$

$$dU = dQ_V$$

$$dH = dU + p dV + V dp = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV + p dV + V dp$$

$$\text{je-li } W^* = 0 \text{ a } dp = 0$$

$$dH = dQ_p$$

\Rightarrow při dějích probíhajících při konstantním objemu a dějích probíhajících za konstantního tlaku se teplo stane stavovou funkcí \rightarrow důležité v termochemii.

Pro ideální plyn a izotermický děj

$$dH = dU + d(pV), \quad dU = 0, \quad pV = nRT = \text{konst.}$$

\Downarrow

$$dH = 0$$

Tepelná kapacita c

Obecná definice:

$$c = \frac{dQ}{dT} [\text{JK}^{-1}]$$

c - veličina extenzivní, intenzivní veličinou je

specifická (měrná) tepelná kapacita $c_{\text{sp}} [\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}]$

molární tepelná kapacita $c_{\text{m}} [\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}]$.

Q a tedy i c závisí na způsobu provedení děje:

- netýká se dějů adiabatických ($Q = 0$)

- není definována pro děje izotermické (např. fázové přechody)

- je definována: tepelná kapacita při konstantním objemu c_V a při konstantním tlaku c_p :

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Pro ideální plyn

$$c_V = \frac{dU}{dT} \quad c_p = \frac{dH}{dT}$$

Mayerův vztah

$$R = c_{p,m} - c_{V,m}$$

Závislost tepelné kapacity na teplotě - nelze vystihnout obecným vztahem, vyjadřuje se pomocí mocninných řad - např.:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-3}$$

a, b, c, d - empirické konstanty

Pro ideální monoatomický plyn

- z kinetické teorie ideálního plynu vyplývá vztah

$$c_{V,m} = \frac{3}{2}R \Rightarrow c_{V,m} \text{ je konstantní.}$$

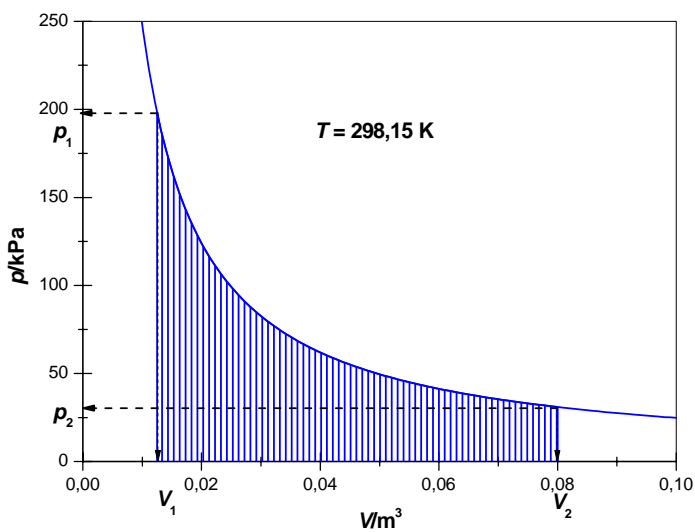
Aplikace I. věty TD na děje v uzavřeném systému

1) Děj izotermický $T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0$

Pro ideální plyn: $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W \Rightarrow$ plyn koná práci na úkor dodaného tepla

Objemové práce při expanzi z V_1 na V_2

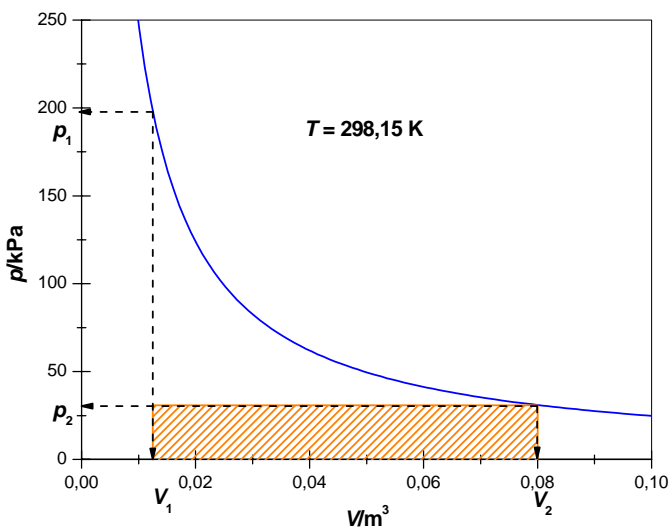
a) *děj reverzibilní*



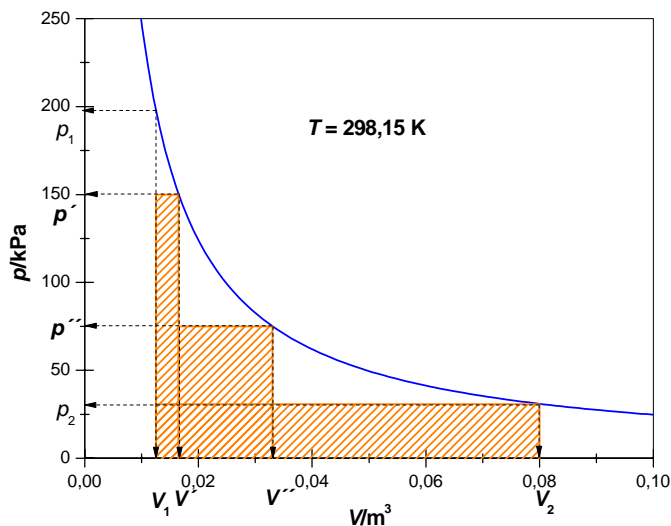
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{sys}} dV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b) *ireverzibilní děj* - může proběhnout mnoha způsoby

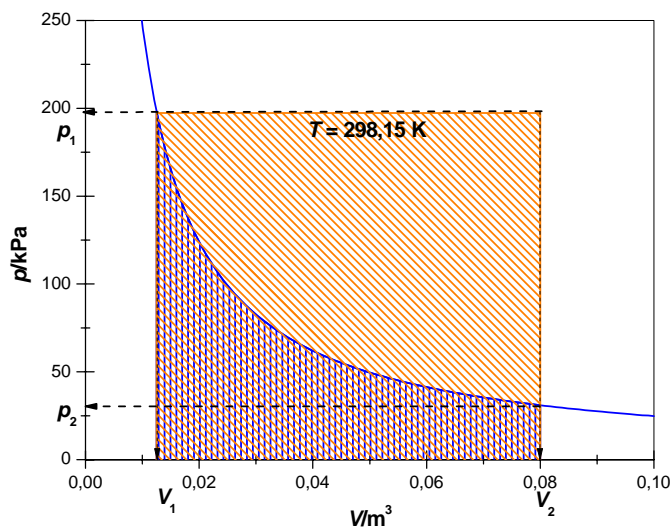


$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = -p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_2(V_2 - V_1)$$



$$W = [-p(V' - V_1)] + [-p''(V'' - V')] + [-p_2(V_2 - V'')]$$

Objemová práce při kompresi z objemu V_2 na objem V_1 :



////// ireverzibilní komprese

|||| reverzibilní komprese

Práce systémem přijatá bude nejmenší při reverzibilním průběhu.

2. Děj izochorický $V = \text{konst.} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow dW_{\text{obj.}} = 0$

$$dU = dQ_V = c_V dT = nc_{V,m} dT$$

jestli - že $c_V \neq f(T)$ $\Delta U = Q_V = nc_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} dT = nc_{V,m}(T_2 - T_1)$

3. Děj izobarický $p = \text{konst.} \Rightarrow dp = 0, p_{\text{ex}} = p$

$$dQ_p = dH = c_p dT = nc_{p,m} dT$$

jestli - že $c_p \neq f(T)$ $Q_p = \Delta H = nc_{p,m}(T_2 - T_1)$

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

4. Děj adiabatický - Poissonova rovnice adiabaty

$$dQ = 0 \Rightarrow dU = dW$$

Pro ideální plyn

$$dU = c_V dT$$

Pro reverzibilní děj

$$dW = -p_{id,p} dV$$

$$c_{V,m} dT = -\frac{RT}{V} dV \quad \text{diferenciální rovnice}$$

separace proměnných

$$c_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

integrace v určitých mezích

$$c_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$c_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Poissonův koeficient κ

$$\kappa = \frac{c_{p,m}}{c_{V,m}}$$

- definiční vztah

$$\frac{R}{c_{V,m}} = \frac{c_{p,m} - c_{V,m}}{c_{V,m}} = \kappa - 1$$

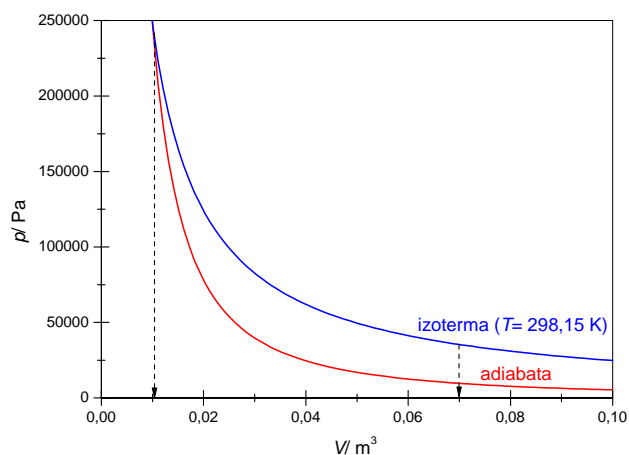
$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}$$

$$pV^\kappa = \text{konst}$$

! Poissonova rovnice adiabaty platí pro ideální plyn a reverzibilní děj!

Porovnání izotermy a adiabaty ideálního plynu



$$\text{izoterma } p = \frac{\text{konst}}{V} = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{adiabata } p = \frac{\text{konst}}{V^\kappa}$$