Fyzika II

Termodynamika

- Nultý termodynamický zákon $\text{Je-li } A \odot C \text{ a } B \odot C \Rightarrow A \odot B \text{ (tranzitivnost)}$
- Stavová rovnice ideálního plynu $PV = n\theta$
- Látkové množství vyjádřené z Avogadrovy konstanty $n = \frac{N}{N_A}$
- Termodynamická teplota z empirické teploty $T = \frac{\theta}{R} \quad (\mathrm{K})$
- Stavová rovnice ideálního plynu $PV = nRT$
- Celsiova teplota $t = T(\mathrm{K}) - 273,15 \quad {}^\circ\mathrm{C}$
- Vnitřní energie ideálního plynu $U = N\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$

  $U = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}nRT$
- Stavová rovnice ideálního plynu $PV = \frac{2}{3}U$
- Boltzmannova konstanta $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{JK}^{-1}$
- Konstantní počet molekul $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$
- Střední kvadratická rychlost molekul ideálního plynu $v_k = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$
- Ekvipartiční teorém *Na každý nezávislý stupeň volnosti připadá energie* $\frac{1}{2}k_BT$.
- Van der Waalsova stavová rovnice $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \left(P + n^2\frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Kvazistatické (rovnovážné) termodynamické děje

  izobarický - probíhá při konstantním tlaku soustavy

  izochorický - probíhá při konstantním objemu soustavy

  izotermický - probíhá při konstantní teplotě soustavy

  adiabatický - při tomto ději neprobíhá tepelná výměna mezi soustavou a okolím

- Přenos energie do/ze soustavy
  - Přenos tepla Q
    - Kondukce (vedení tepla)
    - Tepelný tok vyjádřený součinitelem tepelné vodivosti λ

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda \frac{A}{\Delta x}(T_1 - T_2) = -\lambda \frac{A}{\Delta x}(T_2 - T_1) = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} \qquad \dot{Q} = -\lambda A \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

    - Fourierův zákon (1D a 3D) $q = -\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$ $\quad \boldsymbol{q} = -\lambda \nabla T(x, y, z)$
    - Konvekce (proudění tepla) $\dot{Q}_k = hA(T_s - T_f)$
    - Radiace (tepelné záření/sálání) $\dot{Q}_e = \varepsilon \sigma A(T_s^4 - T_o^4)$
  - Konání práce W
  - Tok hmoty (částic)
- Objemová práce

$$\delta W = F\mathrm{d}s = P \underbrace{A\mathrm{d}s}_{=\mathrm{d}V} = P\,\mathrm{d}V \qquad W_{12}(C) = \int_1^2 P(V)\,\mathrm{d}V$$

$$\delta W = \oiint_A P\mathrm{d}A\mathrm{d}s = P \underbrace{\oiint_A \mathrm{d}A\mathrm{d}s}_{\mathrm{d}V} = P\mathrm{d}V$$

- První termodynamický zákon

$$Q = \Delta U + W \qquad \delta Q = \mathrm{d}U + \delta W \qquad T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \delta W$$

- Je-li soustava izolovaná, potom $Q = 0$, $W = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$. V izolované soustavě zůstává vnitřní energie konstantní bez ohledu na to, zda v ní probíhají jakékoliv děje.
- Je-li soustava adiabaticky izolovaná, pak $Q = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $\Delta U = -W$, tedy adiabaticky izolovaná soustava koná práci na účet své vnitřní energie.
- Nekoná-li soustava práci a ani není na soustavě konaná práce, tj. $W = 0$, potom soustava buď soustava odevzdává teplo okolí, čímž se snižuje její vnitřní energie $\Delta U < 0$, nebo přijímá teplo od okolí, čímž její vnitřní energie roste $\Delta U > 0$.
- Koná-li soustava kruhový (cyklický) děj, tj. soustava se vrací do stavu, z něhož vyšla, potom $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $Q = W$. Při kruhovém ději zůstává vnitřní energie konstantní a teplo přijaté soustavou je rovno práci, kterou soustava vykonává.

- Tepelná kapacita $$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \quad (\mathrm{JK}^{-1})$$
- Měrná tepelná kapacita $$c = \frac{C}{m}\,, \quad c_V = \frac{C_V}{m}\,, \quad c_P = \frac{C_P}{m}$$
- Molární tepelná kapacita $$C_m = \frac{C}{n}\,, \quad C_{mV} = \frac{C_V}{n}\,, \quad C_{mP} = \frac{C_P}{n}$$
- Výpočet tepla $$Q = cm(T_2 - T_1) = cm\Delta T$$
- Kalorimetrická rovnice $$c_1 m_1 (T_1 - T) = c_2 m_2 (T - T_2)$$
- Měrné skupenské teplo tání $$l = \frac{Q_l}{m}$$
- Tepelný rezervoár

  Tepelný rezervoár (tepelná lázeň) je TS natolik velký, že jeho tepelnou kapacitu považujeme za nekonečně velkou, tj. odebráním či dodáním tepla se jeho teplota nezmění.
- Tepelná kapacita při konstantním objemu
$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\mathrm{d}V + C_V \mathrm{d}T$$
- Tepelná kapacita při konstantním tlaku
$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$
  - Entalpie $H = U + PV$
- Vnitřní energie jako funkce objemu $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P$$
  - Součinitel objemové roztažnosti $$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$
- Některé důležité vztahy pro ideální plyn
$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T \qquad \delta Q = C_V \mathrm{d}T + P\mathrm{d}V \qquad C_P - C_V = \beta PV$$
  - Mayerův vztah $$C_P - C_V = nR$$
- Poissonův zákon $$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\,, \quad C_P = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$$
  - Poissonova konstanta $$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V} \qquad PV^\gamma = konst. \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

- Statistická termodynamická teplota

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \qquad 1 \leq \frac{\Omega_1(E_1^{(e)})\Omega_2(E - E_1^{(e)})}{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}$$

  - Boltzmannův faktor $\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}\right)_{\delta W = 0}$

- Statistická entropie

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$
$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\delta W = 0}$$

- Druhý termodynamický zákon (Clausiova nerovnost) $\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T}$
  - Clausiova nerovnost v integrálním tvaru $\oint \mathrm{d}S = 0$

- Boltzmannovo rozdělení $p_i(E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$ $\qquad T\mathrm{d}S = C_V \mathrm{d}T + P\mathrm{d}V$
  - Partiční funkce (suma) $Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$
  - Degenerovaný stav rozdělení $p_i(E_i) = \frac{g_i \exp(-\beta E_i)}{Z}$

- Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí molekul ideálního plynu

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m}{2 k_B T} v^2\right)$$

- Další formulace 2. TD

Thomsonova (Kelvinova) formulace: *Je nemožné cyklickým dějem odnímat jednomu tělesu teplo a to bezezbytku měnit v kladnou práci.*
Clausiova formulace: *Je nemožné cyklickým dějem přenášet teplo z chladnějšího tělesa na těleso teplejší, aniž se při tom změní jisté množství práce na teplo.*
Ostwaldova formulace: *Nelze sestrojit perpetuum mobile druhého druhu*[3]

- Tepelné motory

1. Přijímají teplo od vysokoteplotního zdroje (sluneční energie, jaderný reaktor, plynové či benzinové hořáky, apod.)
2. Část tohoto tepla přeměňují na práci (obvykle jako rotující hřídel).
3. Odevzdají zbytkové teplo chladiči.
4. Pracují cyklicky.

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

- Carnotův cyklus $$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$
- Carnotovy věty

Carnotovy věty se týkají tepelných motorů a mají následující znění:

1. *Tepelná účinnost všech vratných tepelných motorů je stejná, pracují-li mezi lázněmi o stejných teplotách*[4].
2. *Účinnost ideálního (vratného) tepelného stroje je vždy vyšší než účinnost nevratných tepelných strojů, pracují-li mezi lázněmi o stejných teplotách.*

- Třetí termodynamický zákon

Uvedeme si dvě formulace toho TD zákona:

- Konečnou posloupností TD procesů nelze čistou látku ochladit na termodynamickou teplotu $T = 0$ K.
- $$\boxed{\lim_{T \to 0} S = S_0 = konst.}$$

- Fázové přechody

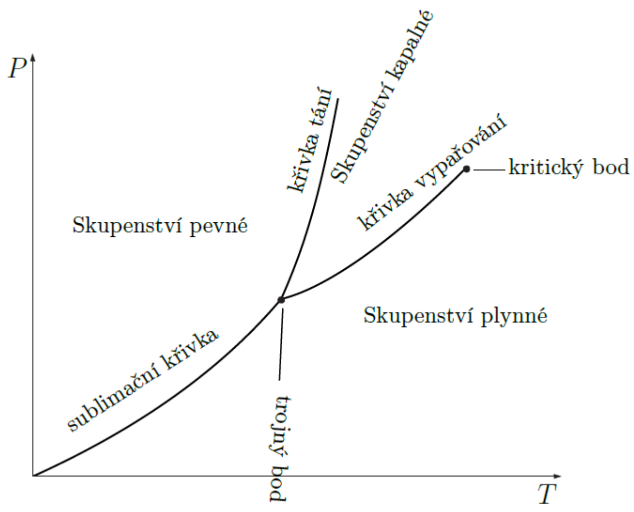
1. fázové přechody prvního druhu - jedná se o takové přechody, při kterých se entropie a specifický (měrný) objem $v = V/m$ (tj. i hustota $v = 1/\rho$) soustavy mění skokem a dochází při něm k přijímání nebo odevzdávání tepla fázového přechodu (latentní teplo). Mezi takovéto přechody patří např. změna skupenství.
2. fázové přechody druhého druhu - jedná se o přechody, během kterých se entropie a specifický objem mění spojitě a nedochází při něm k přijímání nebo odevzdávání tepla fázového přechodu. Mění se při nich skokem měrná tepelná kapacita, teplotní roztažnost apod. Příkladem může sloužit přechod železa ze stavu feromagnetického do stavu paramagnetického, přechod ze stavu běžné vodivosti do stavu supravodivosti apod.

- Skupenství a skupenské teplo tání

Skupenské teplo (latentní teplo) L je teplo přijaté nebo odevzdané soustavou při izotermické změně skupenství za stálého tlaku. Podle druhu fázové přeměny rozlišujeme skupenské teplo: tuhnutí, tání, vypařování, kondenzace, varu, sublimace a desublimace.

- Clausiova-Clapyeronova rovnice $$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\,(V_2 - V_1)}$$
  - Volná entalpie (Gibbsova rovnice) $G = H - TS$
  - Gibbsovo pravidlo fází $v = s - f + 2$

- Fázový diagram P–T



- Teplotní délková roztažnost $\Delta l = \alpha l_0 \Delta t$ $\quad l = l_0(1 + \alpha \Delta t)$
  - Součinitel délkové roztažnosti $\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{\Delta l}{\Delta t}$
- Teplotní objemová roztažnost $\Delta V = \beta V_0 \Delta t$ $\quad V = V_0(1 + \beta \Delta t)$
  - Součinitel teplotní objemové roztažnosti $\beta = \frac{1}{V_0}\frac{\Delta V}{\Delta t}$
- Izotropní těleso

  Pro izotropní těleso tvaru krychle můžeme pomocí vztahu (8.3) psát, že

  $$V = l_0^3(1 + \alpha\Delta t)^3 = V_0(1 + 3\alpha\Delta t + 3\alpha^2\Delta t^2 + \alpha^3\Delta t^3) \approx V_0(1 + 3\alpha\Delta t)\ .$$

  Porovnáním výsledku (8.7) s výrazem (8.6) dostaneme, že

  $$\beta \approx 3\alpha\ .$$

- Pojmy používané v termodynamice
  - Molární hmotnost $M_m = \frac{m}{n}$
  - Molární objem $V_m = \frac{V}{n}$
  - Normální molární objem $V_{m0} = \frac{V_0}{n}$
  - Avogadrův zákon *Při stejné teplotě a tlaku zaujímají plyny stejný molární objem.*