

Termodynamika



Co je obsahem termodynamiky.

Termodynamika se zabývá zkoumáním obecných vlastností makroskopických systémů v rovnováze, obecnými (pro všechny makroskopické systémy společnými) zákonitostmi makroskopických procesů, vlastnostmi systémů v nerovnovážných stavech a obecnými zákonitostmi, jimiž se řídí přechod systémů do rovnovážného stavu.

Často se uvádí, že se **termodynamika** zabývá zkoumáním zákonitostí transformace tepla v jiné formy energie. **Tato formulace však není správně.**

V **daném stavu** není možné systému přiřadit určité množství tepla o němž bychom mohli říci, že se transformovalo v jinou formu energie. V daném stavu můžeme mluvit pouze o celkové energii, která je funkcí tohoto stavu a je **stavovou veličinou**.

O rozdělení energie mezi její různé formy je možné mluvit pouze při **změnách energie** ale není možné říci, jak je energie rozdělena mezi různé formy v daném stavu.

Rozdělení energie během procesu je funkcí tohoto procesu.

Celková energie je tedy stavovou veličinou závislou pouze na stavu systému. Rozdělení celkové energie na jednotlivé formy pak charakterizuje proces, nikoliv stav.

Termodynamika se zabývá makroskopickými vlastnostmi látek bez ohledu na jejich molekulovou strukturu. Vychází ze základních experimentálně ověřených axiomů a vyvozuje s jejich pomocí další vlastnosti a vztahy. Tuto část termodynamiky označujeme **fenomenologická termodynamika**.

Parciální derivace.

Nechť množina $M \subseteq \mathbb{R}^n, M \neq \emptyset$. Funkcí více proměnných rozumíme zobrazení

$$f : M \rightarrow \mathbb{R}.$$

Množina M se nazývá definiční D_f obor funkce f .

Parciální (částečnou) derivací funkce $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ podle proměnné x_i nazýváme limitu:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_1, x_2, \dots, x_i + h, \dots, x_n) - f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)}{h}$$

Parciální derivace funkce $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ vyšších řádů podle proměnné x_i nebo ostatních proměnných dostaneme dalším derivováním derivace podle příslušné proměnné. Například:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, x_2, \dots, x_n) \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Obecně neplatí:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \neq \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$$

Rovnost platí pouze, existují-li obě derivace a jsou-li si v daném bodě obě derivace rovny.

Diferenciál funkce.

Budiž $f(x)$ funkce, x_0 je pevně zvolený bod. Přejdeme z bodu do jiného bodu $(x_0 + h)$, změní se funkce $f(x)$ o číslo $[f(x_0 + h) - f(x_0)]$. Otázka je, zda tento „přírůstek funkce“ je pro malé hodnoty $|h|$ přibližně úměrný číslu h , to je zda existuje číslo A tak, že rozdíl $[f(x_0 + h) - f(x_0)] - Ah$ je pro malé hodnoty podstatně menší než $|h|$. To je aby platilo

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) - f(x_0) - Ah}{h} = 0$$

Nechť funkce $f(x)$ má v bodě x_0 vlastní derivaci. **Diferenciálem funkce $f(x)$** v bodě x_0 nazýváme lineární funkci $df(x_0) = Ah$ takovou, že pro funkci:

$$f(x_0 + h) - f(x_0) - Ah = o(h)$$

platí $\lim_{h \rightarrow 0} o(h) = 0$.

Číslo A existuje tehdy, existuje-li vlastní derivace funkce $f(x)$ v bodě x_0 . Diferenciál píšeme zpravidla $df(x)$. a namísto h píšeme dx , potom:

$$df(x) = f'(x)dx$$

Úplný (exaktní, totální) diferenciál.

Budiž dána funkce $f(x,y)$ a bod $[x_0, y_0]$. Existují-li dvě čísla A, B tak, že funkce $\eta(h, k)$ definovaná rovnicí

$$f(x_0 + h, y_0 + k) - f(x_0, y_0) = (Ah + Bk) + (|h| + |k|)\eta(h, k)$$

splňuje rovnici $\lim_{[h,k] \rightarrow [0,0]} \eta(h, k) = 0$.

pak funkci $(Ah + Bk)$ v proměnných h a k nazýváme **úplný diferenciálem funkce $f(x,y)$** v bodě $[x_0, y_0]$. Má-li funkce $f(x,y)$ v bodě $[x_0, y_0]$ úplný diferenciál $(Ah + Bk)$ pak pro A a B platí

$$A = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}} \quad B = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{\substack{x=x_0 \\ y=y_0}}$$

Zobecnění pro funkci n proměnných $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ je součet

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

Stavové parametry a stavová funkce.

System všech vnějších podmínek, v nichž se zkoumaný systém nachází a souhrn jeho nezávislých vlastností určuje stav tohoto systému.

Parametry jimiž charakterizujeme stav systému nazýváme **stavové proměnné** a funkce okamžitých hodnot stavových proměnných nazýváme **stavové funkce**.

Stavové funkce jsou funkcemi **vnitřních** a **vnějších** parametrů.

Vnějšími parametry daného systému jsou veličiny, které jsou *pouze* funkcemi souřadnic (zobecněných souřadnic). Například vnější silová pole, popřípadě veličiny, jejichž účinky jsou ekvivalentní působení silových polí (stěny nádoby), často je vnějším parametrem objem.

Vnitřní parametry jsou takové fyzikální veličiny, které jsou při *stejných vnějších parametrech* charakteristické pouze pro daný systém. Vnitřními parametry jsou například hustota, chemické složení, elektrická polarizace, magnetizace, energie, tlak...atd.

Soubor nezávislých makroskopických parametrů určuje makroskopický stav systému. Počet těchto parametrů je závislý na vnějších podmínkách a vnitřních vlastnostech daného systému a je nutno jej určit empiricky.

Termodynamická rovnováha.

První postulát termodynamiky

Každý makroskopický systém, který je od jistého časového okamžiku $t = t_0$ v daných (časově neměnných) vnějších podmínkách, nevyhnutelně dospěje do stavu zvaného stav termodynamické rovnováhy, v němž neexistují žádné makroskopické procesy a změny. Ve stavu termodynamické rovnováhy mají všechny (makroskopické) stavové parametry časově konstantní hodnoty. Po vzniku termodynamické rovnováhy je jakákoli další změna makroskopického stavu možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.

Čas potřebný k dosažení stavu termodynamické rovnováhy nazýváme **relaxační dobou**.

Stav termodynamické rovnováhy je nejúplnějším stavem rovnováhy systému, jeho realizace požaduje uskutečnění všech dílčích rovnováh.

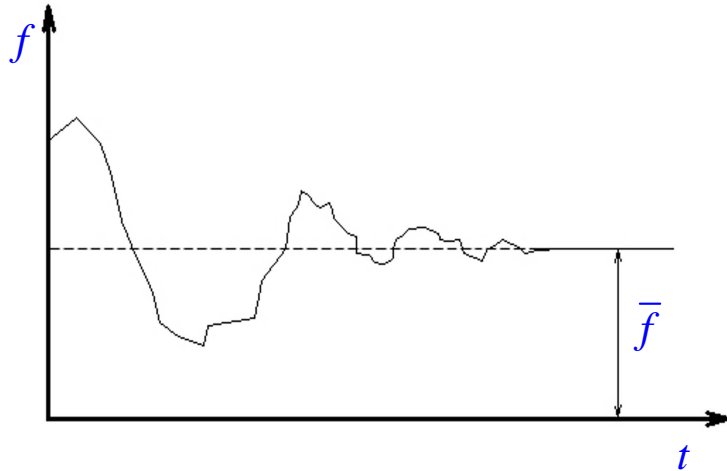
Sledujme během relaxačního procesu časovou změnu stavových parametrů $f_i \equiv f_i(t)$, pak můžeme vypočítat časové střední hodnoty parametrů f_i :

$$\bar{f}_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f_i(t) dt \right]$$

Pozorujeme-li systém po dobu delší než je relaxační doba pak můžeme časové střední hodnoty \bar{f}_i ztotožnit s rovnovážnými hodnotami stavových parametrů f_i .

Termodynamická rovnováha.

Stav termodynamické rovnováhy je takovým stavem, v němž makroskopické veličiny f_i jsou rovny svým časově středním hodnotám \bar{f}_i .



V důsledku tepelných pohybů molekul existují vždy odchylky od středních (rovnovážných) hodnot makroskopických parametrů. Tyto odchylky nazýváme **fluktuační**. Mírou těchto fluktuací jsou veličiny:

$$\Delta f_i = f_i - \bar{f}_i$$

Časová střední hodnota fluktuací je rovna nule: $\Delta f_i = f_i - \bar{f}_i \rightarrow \overline{(\Delta f_i)} = \overline{(f_i - \bar{f}_i)} = 0$

Uvažujme střední kvadratickou fluktuaci: $\overline{(\Delta f)_i^2}$

Relativní kvadratickou fluktuaci δ_i pak nazveme veličinu: $\delta_i = \frac{\overline{(\Delta f)_i^2}}{(\bar{f}_i)^2}$

Samovolná (spontánní) nenarušitelnost rovnovážného stavu makroskopického systému pak vyžaduje splnění zesílené nerovnosti:

$$|\overline{\Delta f_i}| \ll |\bar{f}_i| \rightarrow \delta_i \ll 1$$

Makroskopická práce v termodynamice.

Zkoumaný systém působí na své okolí jistými silami, které mohou na okolních tělesech vykonávat určitou práci W . Práci, kterou systém na svém okolí vykonává určíme stejným způsobem jako součin sil a posunutí způsobených těmito silami.

Kladná je ta práce $W > 0$, kterou koná systém na okolních tělesech. Naopak záporná $W < 0$, je ta práce, kterou konají vnější síly na zkoumaném systému, označujeme tuto práci jako práci systému dodanou. Silou jíž systém působí na své okolí nejčastěji vystupuje tlak p .

Elementární práce vykonaná systémem za předpokladu, že systém je v mechanické rovnováze (tlak je v každém okamžiku konstantní podél celé hranice systému) je dána vztahem:

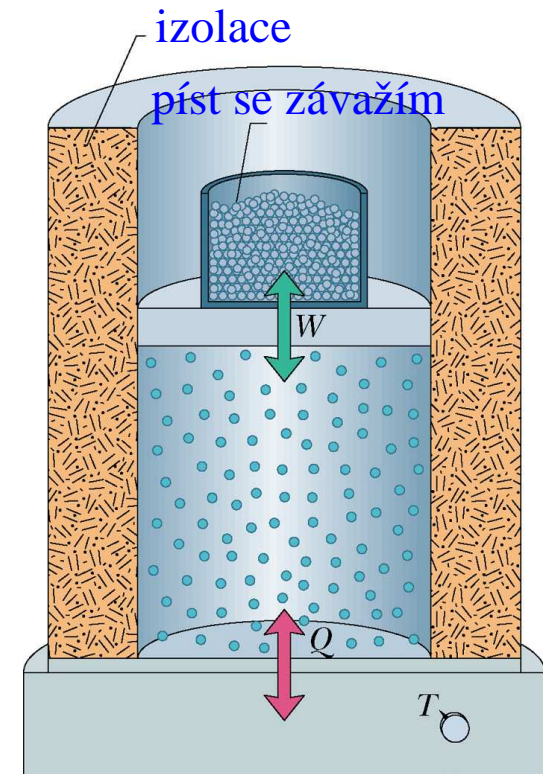
$$dW = \oint_{(f)} p df dn$$

Kde f je hranice termodynamického systému, dn je normála k povrchovému elementu df který působí na okolí silou $p df$.

Pro systém v mechanické rovnováze pak pro práci platí rovnice v níž dV je infinitezimální změna objemu termodynamického systému:

$$dV = \oint_{(f)} df dn$$

$$dW = p dV$$



V roli posunutí se mohou vyskytovat i jiné veličiny než pouze změny souřadnic. Příkladem jsou dielektrika a magnetika ve vnějších polích. Vnější elektrické pole vytvoří v dielektriku elektrické pole intenzity E a indukci D . Změnu elektrické indukce dD dielektrika pak můžeme interpretovat jako důsledek změny náboje zdroje elektrického pole o dq . Práce vykonaná při změně náboje zdroje pole o dq :

$$d\tilde{W} = -\varphi dq$$

Práce dW vykonaná jednotkovým objemem systému při změně elektrické indukce o dD je rovna:

$$dW = -\frac{1}{4\pi} E \cdot dD$$

Obdobně práce dW vykonaná jednotkovým objemem systému při změně magnetické indukce o dB je rovna:

$$dW = -\frac{1}{4\pi} H \cdot dB$$

Veličiny E a H jsou pole uvnitř systému a nikoliv hodnoty vně systému, ve vakuu. Z toho důvodu jsou závislé na termodynamickém stavu systému.

Z příkladů je zřejmé, že práci dW vykonanou systémem lze obecně zapsat ve tvaru:

$$dW = -\sum_i A_i da_i$$

Veličiny a_i představují vnější parametry (souřadnice vnějších těles) a A_i jsou odpovídající zobecněné síly, jimiž systém působí na své okolí. Zobecněné síly A_i závisí nejen na vnějších parametrech a_i , ale též na vnitřních parametrech α_i , popřípadě na jejich časových derivacích. V případě, kdy zobecněné síly nejsou funkcemi časových derivací vnitřních a vnějších parametrů můžeme pro práci psát vztah:

$$dW = -\sum_i A_i(a_1, a_2, \dots, a_n; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) da_i$$

V obecném vztahu pro práci se však nevyskytuje diferenciál žádného z vnitřních parametrů. Zobecněné síly jsou funkcí nejen vnějších parametrů, ale též vnitřních parametrů proto vztahy pro práci nejsou v obecném případě úplnými (totálními) diferenciály nějaké funkce stavových proměnných. Poněvadž elementární práce vykonaná při infinitezimální změně vnějších parametrů není úplným diferenciálem, celková práce W závisí na způsobu přechodu z počátečního stavu i do konečného stavu f . Při kruhovém ději pak platí rovnice:

$$W_{\text{cykl.}} = \oint dW = \oint A_i da_i \neq 0$$

První věta termodynamiky.

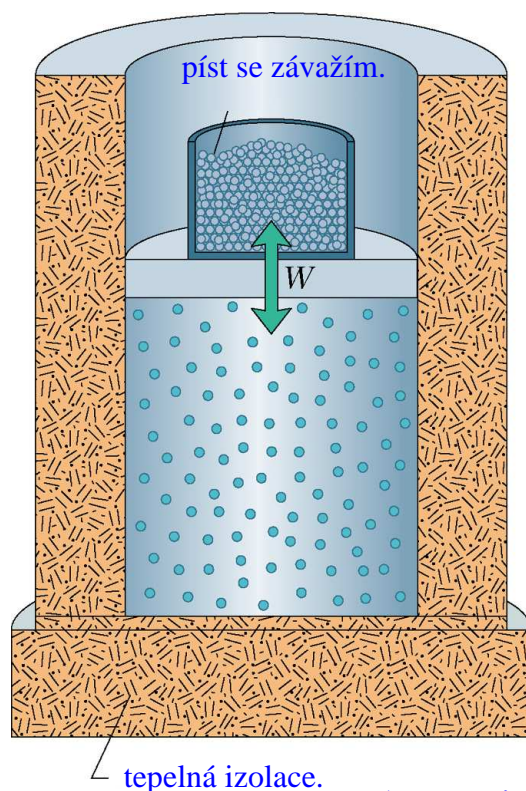
První věta termodynamiky je nejobecnějším možným vyjádřením zákona zachování energie.

Zákon zachování energie (globální zákon zachování) je obvykle formulová takto: Je-li dán soubor systémů (např. zkoumaný systém a jeho okolí) izolovaný od všech ostatních těles, potom při libovolné vzájemné interakci těchto systémů zůstává součet jejich energií konstantní.

Úbytek jedné formy energie v jedné části systému neznamena zničení (ztrátu) energie, nýbrž pouze její transformaci v jinou formu energie nebo přenos energie z jednoho místa na jiné.

Transformace energie mezi různými formami nejsou vzájemně nezávislé, to znamená, že se mohou vzájemně ovlivňovat a **jednotlivé formy energie nejsou stavovými veličinami**, jsou pouze charakteristikou konkrétního procesu. **Stavovou veličinou je pouze celková energie.**

Adiabatická izolace, adiabatický proces.



Není-li možné změnit stav systému jinak, než změnou jeho vnějších parametrů, pak takový systém označujeme jako **adiabaticky izolovaný**. Proces, který v takovém systému probíhá nazýváme **adiabatickým procesem**.

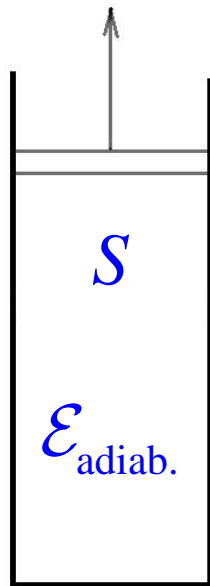
Veškerá interakce **adiabaticky izolovaného systému** s okolím probíhá pouze prostřednictvím takových zobecněných sil, které jsou funkcí pouze vnějších parametrů. Adiabaticky izolovaný systém není obecně v důsledku časové závislosti vnějších parametrů systémem uzavřeným (energie systému není konstantní).

1. Práce vykonaná adiabaticky izolovaným systémem .

Předpokládejme, že se v systému S nemění počet částic. Z experimentů vyplývá, že práce vykonaná při adiabatickém procesu nezávisí na konkrétním průběhu procesu, nýbrž pouze na počátečním a koncovém stavu systému. Práce dW_{adiab} je při adiabatickém procesu úplným diferenciálem určité funkce stavových proměnných:

$$dW_{\text{adiab.}} = \sum_i A_i da_i$$

Práce při adiabatickém procesu.



adiabatická izolace

Celková energie adiabaticky izolovaného systému se může měnit pouze tím, že systém vykoná práci. Úbytek energie $-(d\mathcal{E})_{\text{adiab}}$ tohoto systému je roven práci dW_{adiab} vykonané systémem:

$$-(d\mathcal{E})_{\text{adiab}} = dW_{\text{adiab}} = \sum_i A_i da_i$$

Z této rovnice vyplývá:

$$A_i = - \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_i} \right)_{\text{adiab}}$$

Práce vykonaná při přechodu adiabaticky izolovaného systému mezi stavy 1 a 2 je dána rovnicí:

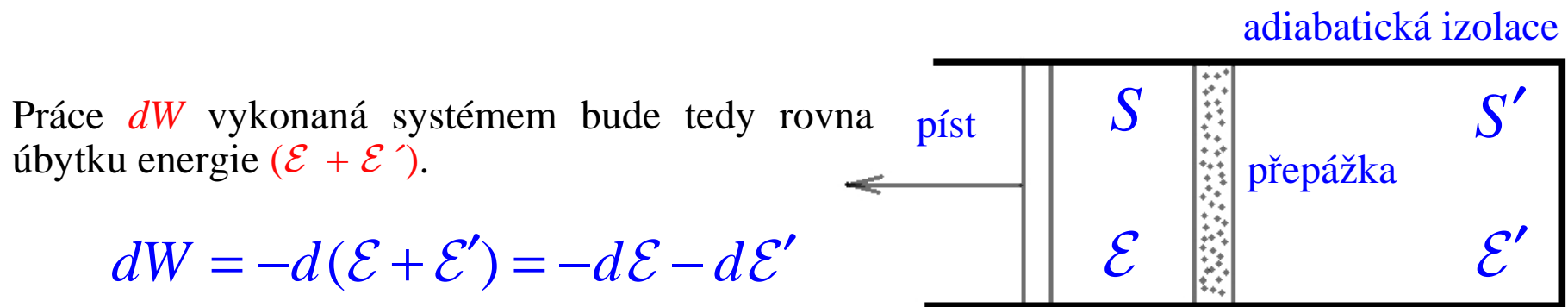
$$W_{1,2} = \int_1^2 dW = - \int_1^2 (d\mathcal{E})_{\text{adiab}} = (\mathcal{E}_1)_{\text{adiab}} - (\mathcal{E}_2)_{\text{adiab}}$$

Kde $(\mathcal{E}_1)_{\text{adiab}}$ je energie výchozího stavu a $(\mathcal{E}_2)_{\text{adiab}}$ je energie konečného stavu.

Práce vykonaná systémem, který není adiabaticky izolován.

Máme systémy S a S' uzavřené ve společném adiabatickém systému oddělené **pevnou přepážkou**, systémy nejsou adiabaticky odděleny. Systém S je zkoumaný systém, ostatní je okolím zkoumaného systému. Ze souboru všech vnějších parametrů systému S a S' se mění parametry vztahující se k systému S . Adiabatický obal systému $S + S'$ je na jedné straně opatřen pohyblivou adiabatickou přepážkou.

Energii zkoumaného systému značíme \mathcal{E} , systému S' pak \mathcal{E}' . Energií celého systému $S + S'$ je dána součtem $\mathcal{E} + \mathcal{E}'$. Systémy S a S' si mohou navzájem vyměňovat energii.



Jelikož systém S není adiabaticky izolován práce dW není obecně úplným diferenciálem funkce stavových proměnných a stejně tak člen $-d\mathcal{E}'$, který je úbytkem energie systému S' .

Rovnici převedme na tvar: $d\mathcal{E} = -d\mathcal{E}' - dW$

Mezi systémy probíhá výměna energie a to i když systém S nekoná práci. Veličina $-d\mathcal{E}'$ tedy představuje novou formu energie, kterou systém S získal od okolních těles. Tento člen nazýváme **množstvím tepla dQ** , které zkoumaný systém získal v průběhu procesu od okolních těles.

Zavedeme-li novou veličinu dQ vztahem: $dQ = -d\mathcal{E}'$

Rovnici $d\mathcal{E} = -d\mathcal{E}' - dW$ pak přepíšeme do tvaru, který je matematickým vyjádřením **prvního principu termodynamiky**:

$$dQ = d\mathcal{E} + dW$$

Znaménková úmluva:

Za kladné bereme to množství tepla, které bylo systému dodáno; záporné je pak množství tepla, které systém odevzdal okolním tělesům.

První větu termodynamiky pak interpretujeme:

Množství tepla dQ dodané zkoumanému systému z okolí se spotřebuje na práci, kterou systém vykoná a na vzrůst energie tohoto systému.

Tato formulace prvního principu platí za předpokladu, že se v systému nemění počet částic. V obecném případě je třeba započíst změnu energie spojenou s touto změnou počtu částic ve zkoumaném systému.

Energie \mathcal{E}' je stavovou funkcí systému S' a nikoliv systému S . Proto množství tepla dQ není úplným diferenciálem stavové funkce zkoumaného systému S' .

Ve vyjádření prvního principu termodynamiky vystupuje součet veličin dQ a dW které obecně nejsou úplnými diferenciály. Pouze jejich součet $dQ - dW$ je úplným diferenciálem stavové funkce $d\mathcal{E}$, kterou nazýváme změnou energie zkoumaného systému. Ze zkušenosti víme, že změna energie systému $\mathcal{E}_{1,2}$ při přechodu mezi dvěma stavy 1 a 2 závisí pouze na počátečních a konečných hodnotách \mathcal{E}_1 a \mathcal{E}_2 a nezávisí tedy na průběhu procesu. Rozklad změny energie systému na součet infinitezimálních změn dQ a $-dW$ podstatně závisí na tom jak se mění stavové parametry během procesu. Jelikož dQ a $-dW$ nejsou obecně úplnými diferenciály stavových funkcí nelze celkovou energii dělit na energii tepelnou, mechanickou, chemickou, energii polí atd. Takové dělení je možné pouze v případě změny energie. Toto rozdělení nezávisí na počátečním a koncovém stavu, ale pouze na procesu.

Celkové dodané teplo $Q_{(L)}$ a celková vykonaná práce $W_{(L)}$ jsou určeny křivkovými integrály:

$$Q_{(L)} = \int_{(L)} dQ, \quad W_{(L)} = \int_{(L)} dW$$

kde L je integrační cesta.

Celková energie \mathcal{E} systému je určena integrálem $\mathcal{E} = \int d\mathcal{E} + \mathcal{E}_0$, který nezávisí na procesu. Aditivní konstantu můžeme položit rovnu nule.

V termodynamice se obvykle nezabýváme mechanickým pohybem zkoumaného systému, proto je užitečné vyloučit z celkové energie systému kinetickou a potenciální energii příslušející pohybu systému. Zbývající část energie pak nazýváme **vnitřní energií** zkoumaného systému. **Vnitřní energii U** tedy můžeme definovat jako tu část celkové energie, která se při změnách makroskopických parametrů neprojeví změnami na změně polohy a rychlosti systému.

T

Teplota.

Zkoumejme termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy.

Druhý termodynamický postulát:

Stav termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému je jednoznačně určen souborem všech vnějších parametrů a jedním vnitřním parametrem, například energií tohoto systému.

Ostatní vnitřní parametry systému lze pak vyjádřit jako funkce vnějších parametrů a energie. Jako příklad vezmeme systém který je charakterizovaný jedním vnějším parametrem, například plyn. Vnějším parametrem je zde objem plynu V . Z experimentu je známo, že tlak p je jednoznačně určen objemem V a energií U . Každé hodnotě V a U náleží právě jedna hodnota tlaku p :

$$p = f(U, V)$$

Obecně zapíšeme vztah mezi vnitřním parametrem vnitřní energií a vnějšími parametry rovnicí:

$$\alpha_i = f_i(U, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

Rozdělme studovaný termicky homogenní systém na tři podsystemy, tyto systémy jsou v termodynamické rovnováze, je-li celý systém v termodynamické rovnováze. Vyberme ze zkoumaného systému podsystemy **1** a **2**. Energií obou systémů lze vyjádřit:

$$U = U_1 + U_2$$

Jelikož se celková energie se rozdělí mezi oba podsystemy jednoznačným způsobem, vyjádříme energii podsystemů 1 a 2 rovnicemi:

$$U_1 = f_1(U, a_1, a_2) \quad U_2 = f_2(U, a_1, a_2)$$

Obě rovnice je možné rozřešit vzhledem k celkové energii systému $U \equiv U_{1+2} = U_1 + U_2$

$$U \equiv U_1 + U_2 = F_1(U_1, a_1, a_2) = F_2(U_2, a_1, a_2)$$

Z rovnosti vyplývá, že z proměnných U_1 , U_2 , a_1 , a_2 , jsou nezávislé pouze tři energii U_2 vyjádříme :

$$U_2 = \omega(U_1, a_1, a_2)$$

Dosazením za U_2 a úpravou rovnice získáme funkci: $\varphi_1(U_1, a_1)$

Analogicky vyjádřením U_1 dosazením do rovnosti její úpravou získáme funkci: $\varphi_2(U_2, a_2)$

Platí rovnost:

$$\varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_2(U_2, a_2)$$

Pro rovnovážný, termicky homogenní systém (1 + 2) existují funkce závislé pouze na parametrech odpovídajícího podsystemu a tyto funkce jsou si rovny. Obdobným postupem funkce pro systém 2 a 3 najdeme funkci $\varphi_3(U_3, a_3)$ pro níž platí rovnost

$$\varphi_2(U_2, a_2) = \varphi_3(U_3, a_3)$$

Z tranzitivnosti rovnovážného stavu termicky homogenního systému vyplývá rovnost:

$$\varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_2(U_2, a_2) = \varphi_3(U_3, a_3)$$

Tento systém rovnic říká, že hodnota funkce $\varphi_j(U_j, a_j)$ je rovna jedné a téže konstantě a nezávisí na velikosti zkoumaného podsystemu. Takové veličiny nazýváme **intenzivní veličiny**, na rozdíl od **veličin aditivních, extenzivních**, které jsou úměrné množství hmoty (počtu částic).

Tedy ve stavu termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému existuje intenzivní veličina $\tau \equiv \varphi(U, a)$, která má stejnou hodnotu ve všech částech systému. Tuto veličinu nazýváme **teplotou**.

Ze způsobu zavedení teploty je zřejmé, že teplota má smysl pouze pro termicky homogenní systémy ve stavu termodynamické rovnováhy.

Vyjádřením energie U pomocí vnějších parametrů a teploty τ systému získáme stavovou rovnici systému, kterou lze užít k definování různých teplotních stupnic.

$$\alpha_i = f_i(\tau, a_1, a_2, \dots, a_n)$$

K definování teplotní stupnice lze užít kterýkoliv z parametrů $(\alpha_i, a_1, a_2, \dots, a_n)$.

Teplotní stupnice.

K zavedení teplotní stupnice je třeba zadat nulový bod, velikost dílku a pravidlo jímž přiřazujeme dílky následující po sobě jednotlivým teplotním stavům.

K zavedení Celsiovy teplotní stupnice jsou definovány dva body:

1. Bod mrazu, 0°C , což je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody a ledu za normálního tlaku.
2. Bod varu, 100°C , chemicky čisté vody v termodynamické rovnováze se svou nasycenou párou za normálního tlaku.

Pro zavedení teploty použijeme stavovou rovnici ve tvaru: $p = f(\tau, V)$

Položíme-li $p = \text{konstanta}$, můžeme realizovat stupnici pomocí objemové roztažnosti

$$V \equiv V(\tau)$$

Položíme-li $V = \text{konstanta}$, můžeme realizovat stupnici pomocí teplotní rozpínivosti.

$$p \equiv p(\tau)$$

Pro běžné účely se užívá rtuťová stupnice teploty, založená na objemové roztažnosti rtuti s teplotou.

Označíme-li V_0 a V_{100} objem rtuti při teplotách 0 a 100 stupňů, pak jednomu stupni náleží objemová změna:

$$(\Delta V)_{1^\circ} = \frac{1}{100} (V_{100} - V_0)$$

Teplota $\bar{\tau} \equiv \tau_{Hg}$ odpovídající libovolnému objemu V je pak dána vztahem:

$$\bar{\tau} = \frac{V - V_0}{(\Delta V)_{1^\circ}} = 100 \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

Neboli zavedením objemové roztažnosti β :

$$V = V_0(1 + \beta\bar{\tau}), \quad \beta = \frac{V - V_0}{100V_0} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{\tau}} \right)_p$$

Důsledkem takto definované rtuťové stupnice je **lineární objemová roztažnost rtuti s teplotou**. Objemová roztažnost jiných látek s teplotou měřenou dle rtuťové stupnice nebude obecně lineární.

Vezmeme-li namísto rtuti například plyn, pak je lépe využít pro definování tepúlotní stupnice rozpínavost plynu s teplotou, tedy měřit tlak v závislosti na teplotě

Označíme-li p_0 a p_{100} tlak plynu při teplotách 0 a 100 stupňů (mezinárodně zvolené normálové body), pak teplota odpovídající tlaku plynu p je rovna:

$$\tilde{\tau} = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}, \quad \tilde{\tau} \equiv \tau_{\text{plyn}}$$

Odkud dostaneme rovnici $p = p_0(1 + \gamma\tilde{\tau}) \equiv p_0 \left(1 + \frac{\tilde{\tau}}{T_0} \right)$

kde γ je koeficient rozpínivosti plynu daný rovnicí:

$$\gamma \equiv \frac{1}{T_0} = \frac{p - p_0}{100 p_0} = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \tilde{\tau}} \right)_v$$

Pro dostatečně zředěné plyny (ideální plyn) je koeficient rozpínivosti stejný:

$$\gamma \equiv \frac{1}{273,15} [\text{grad}^{-1}], \quad T_0 = \frac{1}{\gamma} = 273,15^\circ\text{C}$$

Nejnižší hodnota plynové stupnice

$$\tilde{\tau}_{\min} = T_0 = -273,15^\circ\text{C}$$

Stavová rovnice.

Stav termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy lze popsat zadáním teploty τ systému a souboru vnějších parametrů (a_1, a_2, \dots, a_n) . Všechny vnitřní parametry α_i pak lze vyjádřit prostřednictvím těchto parametrů **stavovou rovnicí**:

$$\alpha_i = f_i(a_1, a_2, \dots, a_n, \tau)$$

Fenomenologická termodynamika se zabývá makroskopickými vlastnostmi látek, které jsou popsány makroskopickými veličinami. Tudíž stavovou rovnicí nelze obecně určit jinak než experimentálně, popřípadě zkonstruovat z jiných experimentálně dostupných veličin.

Teoretickým odvozením stavových rovnic v různých případech se zabývá statistická fyzika, která bere v úvahu mikroskopický charakter hmoty.

Homogenní systém – systém jehož všechny části jsou ve stejném stavu. Homogenní systém má ve všech místech stejnou teplotu, hustotu chemické složení, tlak, krystalovou strukturu, permitivitu, magnetizaci atd. Stav systému, nejsou-li přítomna vnější pole je zcela určen tlakem p , objeme V a teplotou τ .

Heterogenní systém – systém je složen z určitého počtu ($n > 1$) homogenních systémů. Tyto systémy nazýváme fáze, jsou navzájem odděleny plochami, na nichž jsou stavové proměnné nespojitě.

Jsou-li některé fáze uvnitř systému odděleny **adiabatickými přepážkami**, pak systém označujeme jako **termicky nehomogenní (heterogenní)**.

Stavová rovnice - příklady.

Nejjednodušším příkladem stavové rovnice homogenního systému je:

$$p = p(V, \tau)$$

Zavedeme-li molární objem látky v systému vztahem $v = \frac{V}{n}$, pak:

$$p = p(v, \tau)$$

Zavedeme-li molární hustotu látky ρ systému vztahem $\rho = \frac{n}{V}$, pak:

$$p = p(\rho, \tau)$$

Zobecnění pro homogenní systém složený z několika různých látek:

$$p = p(v_1, v_2, \dots, v_n, \tau)$$

Jediné co může fenomenologická termodynamika říci o stavové rovnici $p = p(V, \tau)$ jsou nerovnosti:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{\tau} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v_n} \right)_{\tau, v_1, v_2, \dots, v_{n-1}} \leq 0$$

Stavová rovnice - příklady.

Ze stavové rovnice lze určit různé vztahy, musíme však vždy brát v úvahu, že systém musí být při přechodu mezi různými stavy stále ve stavu termodynamické rovnováhy.

Při změně stavových parametrů V a τ je změna tlaku dp určena rovnicí:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\tau} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{V} d\tau$$

a) **Izotermický proces:** ($\tau = \text{konstanta}$).

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\tau} dV$$

Definujeme **koeficient izotermické kompresibility** K :

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\tau}$$

Koeficient představuje je izotermický modul pružnosti při rovnoměrném stlačení.

Stavová rovnice - příklady.

b) **Izochorický proces:** ($V = \text{konstanta}$).

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V d\tau$$

Definujeme **koeficient izochorické rozpínivosti** β : $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V$

c) **Izobarický proces:** ($p = \text{konstanta}$).

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_\tau}$$

Definujeme **koeficient izobarické roztažnosti** γ : $\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p$

Koeficient představuje relativní objemovou změnu při změně teploty a konstantním tlaku.

Mezi K , β a γ platí rovnice:

$$\gamma = K \beta p$$

Přirozené, vratné a nevratné procesy.

Podle prvního postulátu termodynamiky dospěje každý systém ve vnějších podmínkách do stavu termodynamické rovnováhy. Ve stavu termodynamické rovnováhy jsou vnitřní parametry funkcemi vnějších parametrů a teploty.

Termodynamika se zabývá nejen makroskopickým stavem systému v rovnováze, ale též makroskopické procesy.

Otázka je, za jakých podmínek je při těchto procesech zachován stav termodynamické rovnováhy.

Přirozené procesy - systém stále spěje k rovnováze.

Nepřirozené procesy – systém se stále od rovnováhy vzdaluje (takové procesy však samovolně nemohou nastat).

Mějme termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Všechny vnitřní parametry systému jsou v takovém stavu určeny vnitřními parametry a teplotou. Nechť se nyní nekonečně pomalu (**kvazistaticky**) změní vnější parametry a teplota a nechť je tato změna nekonečně pomalá v průběhu celého procesu, pak při takovém procesu je stav stále v každém okamžiku popsán vnějšími parametry a teplotou. Takové procesy zůstávají stále ve stavu termodynamické rovnováhy a nazýváme je **kvazistatické procesy**. Kvazistatický proces může probíhat i v opačném směru.

Přirozené, vratné a nevratné procesy.

Vratné (reverzibilní) procesy: procesy, které mohou probíhat v obou směrech, přičemž systém projde při obráceném procesu postupně všemi stavy jako při procesu v přímém směru, ale v opačném pořadí.

Kvazistatický proces je procesem reversibilním.

Proces můžeme považovat za kvazistatický (vratný), za předpokladu, že probíhá dostatečně pomalu ve srovnání s procesy, které určují vznik termodynamické rovnováhy.

Nevratné (ireverzibilní) procesy : všechny procesy, které probíhají pouze v jednom směru.

Z prvního postulátu vyplývá, že všechny přirozené procesy jsou **nevratné**.

Tepelná kapacita, měrná a latentní tepla.

Dodáváme-li během procesu (L) do systému teplo, pak jeho teplota roste. Množství tepla, které je třeba do systému dodat, aby se jeho teplota změnila o jeden stupeň nazýváme **tepelná kapacita** $C_{(L)}$.

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau} \right)_{(L)}$$

Předpokládáme, že zahřívání (ochlazování) systému je kvazistatické a systém je v každém okamžiku v termodynamické rovnováze. Tepelná kapacita je pak funkcí vnějších parametrů teploty. Ze stavové rovnice $\alpha_i = f_i(a_1, a_2, \dots, a_n, \tau)$ lze vyjádřit některé vnější parametry a vyjádřit tepelnou kapacitu jako funkci některých vnitřních parametrů.

Množství tepla dodaného či odebraného systému závisí na druhu procesu, teplo není úplným diferenciálem, a proto je třeba k definici měrné kapacity udat i druh procesu (izobarický, izochorický, atd) .

Máme jednoduchý homogenní systém, jehož stav je určen teplotou τ a objemem V . Vnitřní energie je stavovou funkcí proměnných V a τ , pak diferenciál dU je roven:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(V)} d\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} dV$$

Práce vykonaná systémem při změně objemu dV je rovna $p dV$. Z první věty termodynamiky pak pro teplo vyplývá rovnice:

$$dQ = dU + dW = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(V)} d\tau + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} \right] dV$$

Tepelná kapacita při izochorickém ději $dV = 0$:

$$C_V = \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \tau} \right)_{(V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(V)}$$

Pro určení $C_{(V)}$ je třeba znát závislost $U = U(\tau, a_1, a_2, \dots, a_n)$. Tuto rovnici nazýváme **kalorická stavová rovnice**.

Tepelná kapacita při izobarickém ději $dp = 0$, $p = \text{konst.}$:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(V)} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{(p)}$$

Mezi izochorickou a izobarickou tepelnou kapacitou platí rovnost:

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{(p)} \quad (1)$$

Vztah mezi C_V a C_p pro ideální plyn.

Energie ideálního plynu nezávisí na objemu: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} = 0$ (2)

Koeficient izobarické roztažnosti: $\gamma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{(p)}$ (3)

Stavová rovnice ideálního plynu: $pV = R\tau$ (4)

Po dosazení vztahů (2)(3)(4) do rovnice (1) a po úpravě dostaneme rovnici vztahu mezi kapacitami C_V a C_p pro ideální plyn:

$$C_p - C_V = R$$

(Mayerova rovnice.)

Pro jednoduchý homogenní systém, jehož stav je určen teplotou τ a vnějšími parametry (a_1, a_2, \dots, a_n) je diferenciál dU roven:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(a)} d\tau + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{(\tau)} da_i$$

Kde:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(a)} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(a_1, a_2, \dots, a_n)} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{(\tau)} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{(\tau, a_1, \dots, a_{n-1}, a_{n+1}, \dots, a_n)}$$

Práce dW vykonaná systémem při kvazistatické změně: $dW = \sum_i A_i(\tau, a_1, \dots, a_n) da_i$

Pak z první věty termodynamiky dostaneme obecný vztah pro tepelnou kapacitu systému:

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(a)} + \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right) \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \right)_{(L)}$$

Derivace $(\partial a_i / \partial \tau)_{(L)}$ je třeba počítat s ohledem na proces (L) .

Veličina:

$$C_{(a)} \equiv C_{(a_1, \dots, a_n)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(a)}$$

je tepelná kapacita systému při konstantních všech vnějších parametrech (systém nevykonává žádnou práci).

Pak je $C_{(L)}$ dáno vztahem:

$$C_{(L)} - C_{(a)} = \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right) \right] \left(\frac{\partial a_i}{\partial \tau} \right)_{(L)}$$

Energie U systému je přímo úměrná počtu částic (hmotě). Proto jsou i tepelné kapacity přímo úměrné hmotě systému. Tepelné kapacity vztahená na určitou jednotku hmoty (kilogram, mol atd.) nazýváme **měrná (specifická) tepla**.

Tepelná kapacita C_V je vždy větší než nula. Mezi C_p a C_V platí nerovnost:

$$C_p > C_V > 0$$

Z rovnice:

$$dQ = dU + dW = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{(V)} d\tau + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} \right] dV$$

vyplývá, že systému je možné dodat teplo, aniž se změní jeho teplota, izotermické dodání (vyloučení) tepla. Z podmínky $d\tau = 0$, $\tau = \text{konstanta}$ vyplývá pro množství tepla rovnice:

$$dQ = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)} \right] dV$$

Veličinu danou vztahem: $l_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{\tau} = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{(\tau)}$ nazýváme **latentní teplo**.

Latentní teplo náležející změně vnějšího parametru a_i je dáno vztahem:

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i} \right)_{(\tau, a_j \neq a_i)} = A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{(\tau)}$$

Latentní teplo objemové změny ideálního plynu l_V :

$$l_V = p$$

První věta termodynamiky pro kvazistatické procesy vyjádřena pomocí tepelných kapacit a latentních tepel je dána rovnicí

$$dQ = C_{a_1, a_2, \dots, a_n, \tau} d\tau + \sum_i l_{a_i} da_i$$

Tepelná lázeň (termostat).

Termostatem je takové těleso, které může vyměňovat teplo se zkoumaným systémem bez toho, aby se změnila jeho teplota.

Předpokládejme, že termostat i zkoumaný systém jsou jednoduché homogenní systémy. Označme teplotu a objem systému τ , V a termostatu τ_0 , V_0 . probíhá-li výměna tepla mezi termostatem a systémem bez vykonání práce, platí:

$$dQ_0 + dQ = 0 \rightarrow C_{V_0} d\tau_0 + C_V d\tau = 0 \rightarrow d\tau_0 = -\frac{C_V}{C_{V_0}} d\tau$$

Z podmínky $d\tau_0 = 0$ vyplývá, že tepelná kapacita termostatu musí být nekonečně velká. Vezmeme-li za termostat dostatečně velké těleso, pak lze vždy dosáhnout toho, aby změna teploty termostatu byla menší než je požadovaná přesnost měření teploty.

Druhá věta termodynamiky.

Podle první věty termodynamiky je celková energie systému stavovou veličinou a její změnu lze ji rozložit na vykonanou práci dW a dodané teplo dQ . Vykonaná práce je tedy jednou z forem energie. Z rovnice:

$$dW = dQ - dU$$

vyplývá, že systém může vykonávat práci pouze následkem dodaného tepla nebo úbytku energie.

Z první věty termodynamiky tedy vyplývá, že není možné sestavit stroj, který by po jistou dobu vykonával práci, aniž by se při tom změnila energie tohoto zařízení, popřípadě energie jeho okolí.

První věta neklade žádné podmínky na směr přenosu tepla ani na velikost práce vykonané přenosem tepla.

Ve shodě s první větou termodynamiky by bylo možné odebírat teplo z termostatu a využívat ho k vykonání kladné práce. Při cyklickém procesu je změna vnitřní energie nulová, z první věty pak vyplývá:

$$0 = \oint dU = \oint dQ - \oint dW \rightarrow W = Q$$

Při cyklickém procesu, kdy $Q > 0$, by systém vykonával kladnou práci pouze v důsledku neomezeného ochlazování jednoho tělesa. Takový stroj označujeme jako **perpetuum debile druhého druhu**.

Druhou větu termodynamiky lze vyslovit několika způsoby.

Clausiova formulace (1854): Je nemožné přenášet cyklickým procesem teplo z chladného tělesa na teplejší, aniž se přitom jisté množství práce změní na teplo.

Thompsonova formulace (1853): Je nemožné trvale vykonávat kladnou práci pouze tím, že bychom ochlazovali jedno těleso na teplotu nižší, než je teplota nejchladnější části jeho okolí.

Planckova formulace (1930): Je nemožné sestrojiti periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazením jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v ostatních tělesech.

Caratheodoryho formulace (1909): V každém libovolném okolí libovolně daného počátečního stavu termicky homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů.

a) Cyklický izotermický proces

Máme termicky homogenní systém o teplotě τ spojený s jediným termostatem teploty τ_0 . Při cyklickém izotermickém procesu se práce W vykonaná systémem rovná teplotě Q , získanému z termostatu. Z experimentů plyne, že pro vykonanou práci platí:

$$W = Q \leq 0$$

Cyklický izotermický proces sestává z izotermické expanze a izotermické komprese.

Při **izotermické expanzi** systém získává teplo Q_e z termostatu a vykonává kladnou práci W_e , na **izotermické kompresi** je naopak třeba dodat práci W_c , a systém odevzdá termostatu teplo Q_c . Poněvadž platí:

$$W = W_e + W_c, \quad Q = Q_e + Q_c$$

Dostaneme nerovnost

$$W_e + W_c = Q_e + Q_c \leq 0$$

Z nerovnosti vyplývá pro práci: $W_e \leq -W_c$

Při izotermické expanzi nemůže systém vykonat více práce, než bylo třeba do systému dodat na jeho izotermickou kompresi.

Z nerovnosti vyplývá pro teplo: $Q_e \leq -Q_c$

Při izotermické kompresi systém vyloučí nejméně tolik tepla, kolik z termostatu získal při izotermické expanzi.

Rozbor cyklického izotermického procesu.

1. Teplota systému τ je menší než teplota termostatu τ_0 , $\tau < \tau_0$.

Při izotermické expanzi se získané teplo Q_e použilo k vykonání práce. Na kompresi plynu je třeba vykonat práci W_c a jelikož platí $Q_e \leq -Q_c$ a $W_e \leq -W_c$ musí se část práce spotřebovat na přenos jistého množství tepla z chladnějšího tělesa (systém) na teplejší těleso (termostat). Proto není možné sestrojít izotermické perpetuum mobile.

2. Teplota termostatu τ_0 je menší než teplota systému τ , $\tau_0 < \tau$.

K přenosu tepla z termostatu do systému je třeba dodat určitou práci W_Q . Celková vykonaná práce W je rovna $(W_Q + W_e + W_c)$, protože platí $W \leq 0$ musí platit:

$$W_e \leq -(W_Q + W_c)$$

Práce však vzniká v důsledku přeměny tepla a tedy protože platí $W \leq 0$ musela část tepla přejít z teplejšího systému na chladnější termostat a proto celková práce vykonaná během celého izotermického cyklu nemůže být kladná.

3. Teplota termostatu τ_0 je rovna teplotě systému τ , $\tau_0 = \tau$.

Celková práce vykonaná za této podmínky při vratném kruhovém ději je rovna nule.

b) Kombinace adiabatického a izotermického procesu

Termicky homogenní systém vykonává cyklický proces, nejprve přejde izotermicky ze stavu **1** do stavu **2**, přičemž získá z termostatu teplo $dQ_{12} > 0$ a vykoná práci W_{12} , poté přejde adiabaticky zpět do stavu **1**, přitom vykoná práci W_{21} . Z první termodynamické věty vyplývá pro izotermický přechod:

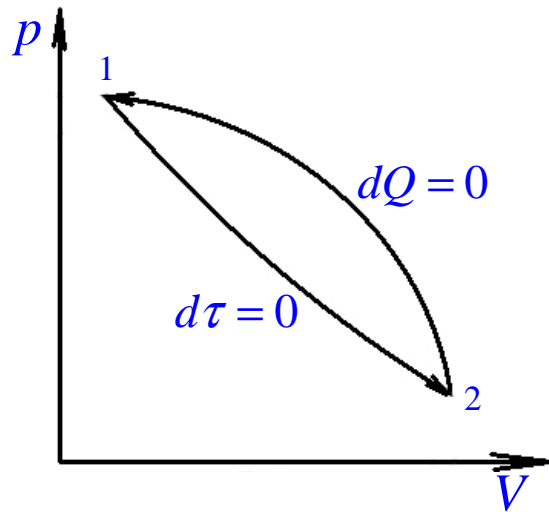
$$U_2 - U_1 = Q_{12} - W_{12}$$

Pro adiabatický přechod ($dQ = 0$) platí: $U_2 - U_1 = 0 - W_{21} = -W_{21}$

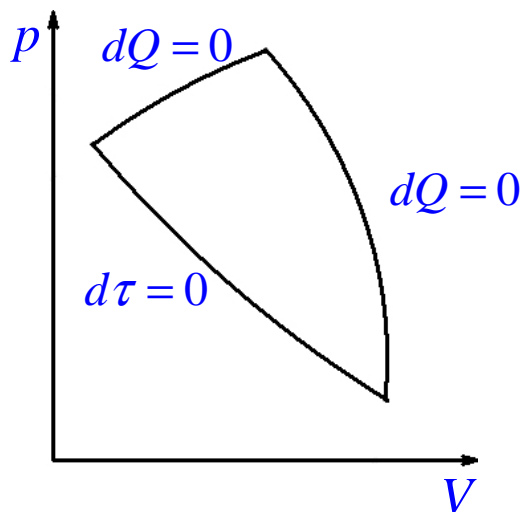
Sečtením obou rovnic dostaneme pro celkovou práci vykonanou při cyklickém procesu:

$$W = W_{12} + W_{21} = W_{12} > 0$$

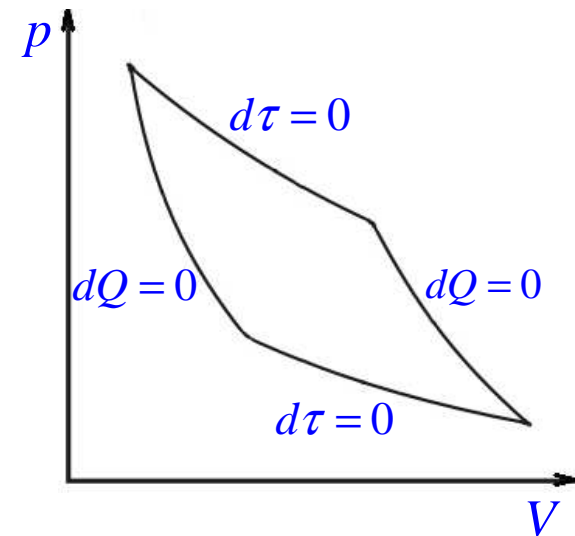
Celková práce je kladná, to znamená, že systém by vykonával kladnou práci a to pouze odebráním tepla z termostatu. Ze zkušenosti je však známo, že takový proces není možný ať vybereme stavy **1** a **2** jakkoliv, není totiž možný adiabatický návrat ze stavu **2** do stavu **1**. Z toho vyplývá, že v libovolném okolí libovolného stavu **2** existují stavy, které jsou nedosažitelné adiabatickým procesem.



(a)



(b)



(c)

- (a) Proces, kdy izoterma protne dvakrát touž adiabatou není možný.
- (b) Jelikož se nemohou protínat dvě adiabaty není možný proces, který by se skládal z dvou adiabat a jedné izotermy.
- (c) Aby mohl existovat periodicky pracující stroj, je nutné, aby proces zahrnoval dvě různé izotermy a dvě různé adiabaty, přičemž adiabaty se nesmí protínat. Tato kombinace procesů je možná.

Matematická formulace druhé termodynamické věty.

K matematické formulaci druhé věty termodynamiky je nejvhodnější Caratheodoryho formulace druhé věty termodynamiky pro kvazistatické procesy ve tvaru: *V každém libovolném okolí libovolného rovnovážného stavu $(\tau, a_1, a_2, \dots, a_n)$ termicky homogenního systému existují stavy, jichž nelze dosáhnout adiabatickou cestou.*

Rovnice vyjadřující změnu dQ tepla při kvazistatickém procesu je rovnicí ve tvaru který nazýváme **lineární diferenciální forma**, nebo též **Pfaffova forma**, nezávisle proměnných $(\tau, a_1, a_2, \dots, a_n)$:

$$dQ = C_{a_1, a_2, \dots, a_n, \tau} d\tau + \sum_i l_{a_i} da_i$$

Teplu dQ není úplným diferenciálem nějaké funkce, je však známo, že z takové lineární diferenciální formy lze za určitých předpokladů úplný diferenciál vytvořit. Nalezení matematického vyjádření je spojeno s nalezením funkce, jejíž součin se vztahem pro změnu tepla bude úplným diferenciálem.

Lineární diferenciální formy.

V matematice lineární diferenciální formou v úplných diferenciálech dx_1, dx_2, \dots, dx_n nezávisle proměnných nazýváme výraz:

$$d\omega_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

$$X_i \equiv X_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Pfaffovu formu lze vyjádřit ve tvaru skalárního součinu vektorů $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ a $d\mathbf{x} = (dx_1, dx_2, \dots, dx_n)$:

$$d\omega_n = \vec{X} \cdot d\vec{x}$$

Platí-li rovnost:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k} \equiv \frac{\partial X_k}{\partial x_i}, \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

pak je výraz $d\omega_n$ úplným diferenciálem funkce $\omega_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ a funkce X_i jsou rovny:

$$X_i = \frac{\partial \omega_n}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Nalezení funkce ω_n je pak snadné. Vektor \mathbf{X} je gradientem této funkce.

Není-li splněna podmínka (1), pak v určitých případech je možné najít nenulovou funkci:

$$\mu \equiv \mu(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

takovou, že funkce: $\mu d\omega_n = (\mu X_1) dx_1 + (\mu X_2) dx_2 + \dots + (\mu X_n) dx_n$

je úplným diferenciálem $d\sigma_n$ funkce: $\sigma_n \equiv \sigma_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$

pro níž platí podmínky:

$$\frac{\partial(\mu X_i)}{\partial x_k} \equiv \frac{\partial(\mu X_k)}{\partial x_i}, \quad (i, k = 1, 2, \dots, n)$$

Funkci $\mu \equiv \mu(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nazýváme **integrující faktor**.

Holonomní Pfaffovy formy jsou ty, které jsou buď úplnými diferenciály nějaké stavové funkce nebo mají integrující faktor.

Anholonomní Pfaffovy formy nejsou úplnými diferenciály nějaké stavové funkce a nemají integrující faktor.

Integrující faktor není určen jednoznačně, má-li Pfaffova forma $d\omega_n$ integrující faktor tak, že platí $d\sigma_n = \mu d\omega_n$ pak je integrujícím faktorem Pfaffovy formy $d\omega_n$ také výraz $\bar{\mu} = \mu f(\sigma_n)$.

Diferenciální rovnice, která vznikne anulováním Pfaffovy formy:

$$d\omega_n = \sum_{i=1}^n X_i dx_i = 0$$

označujeme jako exaktní rovnice v úplných diferenciálech. Jejich důležitost spočívá v tom, že takováto rovnice vyjadřuje adiabatičnost procesu ($dQ=0$).

Nalezení integrujícího faktoru Pfaffovy formy o dvou proměnných x a y je obecně jednoduché a taková forma má vždy integrující faktor.

$$d\omega_2 = Xdx + Ydy = 0 \rightarrow d\sigma = \mu Xdx + \mu Ydy = 0$$

Řešením je svazek křivek (adiabaty) v rovině (x,y) pro něž platí: $\sigma(x, y) = \text{konst.} \equiv C$
Funkce $s(x,y)$ jsou jednoznačnou funkcí a jednotlivé křivky svazku se nemohou protínají. To znamená, že body ležící vně křivky jsou nedosažitelné. Existence integrujícího faktoru pro Pfaffovu formu dvou proměnných je pouze matematickým důsledkem, jehož zdůvodnění nevyžaduje nový fyzikální princip. Naopak nalezení integrujícího faktoru Pfaffovy formy třech nezávisle proměnných těsně souvisí s formulací druhé věty termodynamiky a není již pouze triviálním matematickým důsledkem.

Pfaffova forma třech nezávisle proměnných x,y,z :

$$d\omega_3 = Xdx + Ydy + Zdz = 0$$

Je-li tato Pfaffova forma holonomní, pak existuje integrující faktor μ a z formy $d\omega_3$ lze vytvořit úplný diferenciál $d\sigma$ a rovnice :

$$d\sigma = \mu (Xdx + Ydy + Zdz) = 0$$

Má řešení:

$$\sigma(x, y, z) = \text{konst.} \equiv C$$

Tedy má-li forma $d\omega_3$ integrující faktor, pak libovolné dva body (x_0, y_0, z_0) a (x,y,z) lze spojit po cestě $d\omega_3$ pouze tehdy, leží-li oba body na téže ploše $\sigma(x,y,z) = C$. Body ležící vně této plochy jsou z daného bodu (x_0, y_0, z_0) nedosažitelné po cestě $d\omega_3 = 0$.

Kdyby forma $d\omega_3$ byla anholonomní a neměla tedy integrující faktor, pak by v libovolném okolí bodu (x_0, y_0, z_0) existovaly body, jichž by bylo možné dosáhnout po cestě $d\omega_3 = 0$.

Mějme termodynamický systém, jehož stav je jednoznačně určen stavovými parametry (τ, a_1, a_2) . Při kvazistatické změně těchto parametrů je přírůstek tepla dán rovnicí:

$$dQ = C_{a_1, a_2} d\tau + l_{a_1} da_1 + l_{a_2} da_2$$

Nalezení integrujícího faktoru Pfaffovy funkce o třech proměnných není matematicky triviální, avšak otázku jeho existence lze experimentálně zodpovědět.

Zvolíme systém, jemuž přísluší hodnoty stavových parametrů: $(a_1^{(0)}, a_2^{(0)}, \tau^{(0)})$

Pak existují-li v okolí zvoleného bodu takové stavy (a_1, a_2, τ) , jichž nelze dosáhnout ze zvoleného stavu adiabatickou cestou $dQ = 0$, pak Pfaffova forma má nutně integrující faktor. Z experimentů vyplývá, že takové adiabaticky nedosažitelné stavy skutečně existují.

Z Carathéodoryho principu a holonomnosti Pfaffovy formy dQ termicky homogenního systému vyplývá, možnost zavedení úplného diferenciálu jisté stavové funkce – **entropie** – namísto neúplného diferenciálu dQ .

Entropie.

Integrujícím faktorem Pfaffovy formy dQ je funkce: $\mu = \frac{1}{T}$

Veličina T je takzvanou **absolutní termodynamickou teplotou**. Úplný diferenciál nové stavové funkce **entropie S** termicky homogenního systému je dán vztahem:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Je-li systém rozdělen na více částí, pak celková změna entropie je součtem entropií jednotlivých podsystemů.

$$dS = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2)$$

Shrnutí

Množství tepla dQ dodané (odevzdané) termicky homogennímu systému při libovolné vratné (kvazistatické) změně stavu má vždy integrující faktor závislý pouze na teplotě (systému, tento faktor je pro všechny části termicky homogenního systému stejný). Tento integrující faktor umožňuje zavedení nové stavové funkce kterou nazýváme **entropie systému**. Pro vratné procesy je entropie funkcí pouze teploty a vnějších parametrů. Druhá termodynamická věta pro vratné procesy je pak vyjádřena rovnicí:

$$dU = TdS - \sum_i A_i da_i$$

Je-li systém složen z několika různých adiabaticky izolovaných částí, pak každý podsystem má svůj vlastní integrující faktor a vlastní entropii. Celková entropie systému je pak dána součtem entropií jednotlivých termicky homogenních podsystemů.

Jednoznačnost entropie.

Úplný diferenciál entropie je definován:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{dW}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} \sum_i A_i da_i$$

Při vratném cyklickém izotermickém procesu platí rovnice:

$$\oint dQ = \oint dW = 0$$

Dosadíme-li za dS pak dostaneme: $\oint T dS = T \oint dS = 0$

Tuto rovnici lze však splnit pouze tehdy, je-li dS úplným diferenciálem **jednoznačné a ohraničené funkce** stavových proměnných. Celková entropie je dána vztahem

$$S = S_0 + \int \frac{1}{T} \left[dU + \sum_i A_i da_i \right]$$

Konstanta S_0 je libovolná aditivní konstanta, nezávislá na stavových parametrech, avšak může být závislá na počtu částic v systému. Nerespektování této závislosti může vést nejednoznačnosti entropie celkové entropie.

Ve značné většině případů nás však zajímá změna entropie mezi dvěma stavy systému a nedochází-li v průběhu procesu ke změně počtu částic, pak není znalost této konstanty nutná. Pro změnu entropie při libovolném kvazistatické procesu je změna entropie dána vztahem:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

Vzhledem k této skutečnosti je změna entropie při vratném cyklickém procesu rovna nule:

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{1}{T} \left[dU + \sum_i A_i da_i \right] = 0$$

(*Claussiova rovnice pro vratném procesu.*)

Entropie při nevratných procesech.

Pro vratné cyklické procesy se entropie zachovává. Při nevratných procesech však platí nerovnost:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ^i}{T} =$$

Při libovolném cyklickém procesu pak platí nerovnost:

$$0 > \oint \frac{dQ^i}{T}$$

Z první věty termodynamiky pak pro nevratné procesy vyplývá: $TdS \geq dU + dW$

Entropie izolovaného systému při nerovnovážných procesech vzrůstá. Maximum entropie odpovídá stavu termodynamické rovnováhy.

Třetí věta termodynamiky.

Z druhého věty termodynamiky vyplývá existence dvou stavových funkcí, entropie a absolutní teploty. Ve fenomenologické termodynamice se nezavádí entropie, nýbrž její diferenciál dS . K jednoznačnému určení hodnoty entropie je třeba znát i určitou hraniční podmínku, tak abychom mohli určit aditivní konstantu entropie a tedy i samotnou hodnotu entropie. Tato hraniční podmínka nevyplývá z první ani z druhé věty termodynamické, musí být obsahem nového principu – **třetí věty termodynamiky**.

Znalost aditivní konstanty je nezbytná především v systémech kde dochází ke změně počtu částic. Aditivní konstanta vystupuje v **chemickém potenciálu**, popřípadě též v **afinitě procesu**.

Vezměme nejprve jednoduchý homogenní systém s neměnným počtem částic. Závislost entropie na tlaku a na objemu je dána vztahy:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Z měření vyplývá, že koeficienty objemové roztažnosti a izotermické rozpínivosti konvergují při $T \rightarrow 0$, k nule a tedy platí:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0$$

Odtud vyplývá, že entropie systému se pro $T \rightarrow 0$ stává konstantou nezávislou na vnějších parametrech P a V :

$$\lim_{T \rightarrow 0}(\Delta S) = 0$$

Obecný výraz pro systém na který působí zobecněné síly A_i a jehož stav je charakterizován stavovou funkcí (má úplný diferenciál) musí platit:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i} \right) = \left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)$$

Z měření vyplývá, že zobecněné síly nezávisí při $T \rightarrow 0$ na teplotě a proto platí:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\Delta S(T, a_1, a_2, \dots, a_n)] = 0$$

Nernstova formulace třetí věty termodynamické.

V blízkosti absolutní nuly teploty ($T \rightarrow 0$) probíhají vratné izotermické procesy beze změny entropie:

$$\lim_{T \rightarrow 0}(\Delta S) = 0$$

Planckova formulace třetí věty termodynamické.

V blízkosti absolutní nuly teploty ($T \rightarrow 0$) je entropie systému nulová.

Vztah mezi entropií a pravděpodobností.

Entropie uzavřeného systému je maximální v rovnovážném stavu a během procesu směřujícího k rovnováze nemůže klesat. Proto můžeme rovnovážnému stavu přiřadit pravděpodobnost, která je maximální vzhledem k pravděpodobnosti uskutečnění jiného stavu během procesu. Můžeme říci, že existuje jistý vztah mezi entropií S a pravděpodobností w uskutečnění stavu:

$$S = f(w)$$

Entropie uzavřeného systému je funkcí vnitřní energie U a vnějších parametrů a_i , pravděpodobnost w musí být také funkcí těchto parametrů $w = w(U, a_1, a_2, \dots, a_n)$. Z některých obecných vlastností entropie a pravděpodobnosti určíme tvar funkce $f(w)$.

Vyjdeme z těchto vlastností:

- a) Aditivnost entropie
- b) Pravděpodobnost současného výskytu dvou jevů je roven součinu pravděpodobností w_1 a w_2 jednotlivých dějů.
- c) Entropie je nezápornou a neklesající funkcí pravděpodobnosti w

Rozdělme systém na dvě nezávislé části. Pravděpodobnost realizace termodynamického stavu první části je w_1 , druhé části pak w_2 . Z aditivity entropie ($S = S_1 + S_2$) vyplývá :

$$f(w) = f(w_1) + f(w_2)$$

Z platnosti $w = w_1 w_2$ pak pro funkci $f(w)$ dostaneme:

$$f(w_1 w_2) = f(w_1) + f(w_2)$$

Rovnici upravíme, tak abychom dostali rovnici pro celkovou pravděpodobnost w :

$$f(w_1 w_2) = f(w_1) + f(w_2) \quad \left| \frac{\partial}{\partial w_1} \right.$$

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w} w_2 = \frac{\partial f(w_1)}{\partial w_1} \quad \left| \frac{\partial}{\partial w_2} \right.$$

$$\frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w^2} w_1 w_2 + \frac{\partial f(w_1 w_2)}{\partial w} = 0 \rightarrow \frac{\partial f^2(w)}{\partial w^2} w + \frac{\partial f(w)}{\partial w} = 0$$

Z rovnice:

$$\rightarrow \frac{\partial^2 f(w)}{\partial w^2} w + \frac{\partial f(w)}{\partial w} = 0$$

Pak dostaneme:

$$\frac{\frac{\partial^2 f(w)}{\partial w^2}}{\frac{\partial f(w)}{\partial w}} = \frac{f''}{f'} = -\frac{1}{w} \rightarrow \ln f' = -\ln w + \ln C = \ln \frac{k}{w}$$
$$\rightarrow f' = \frac{k}{w} \rightarrow f = k \ln w + C$$

Konstantu C můžeme volit tak, aby byla rovna nule, pak pro entropii píšeme:

$$S = k \ln w$$

Konstanta k je Boltzmanova konstanta, $k =$.