

PRVNÍ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

1, adiabatické a jiné stěny

• stěny definují, co je systém a co je okolí

1, adiabatické \leftrightarrow izolovaný systém

2, diatermální \leftrightarrow uzavřený - " -

3, propustné (permeabilní) \leftrightarrow otevřený - " -

- obecně je změna stavu systému vyvolána interakcí s okolím: systém je vyvolán z rovnováhy a ustává se mož. k. stav
- charakter stěny definuje možné typy interakcí

PRÁCE

• experiment ukazuje, že adiabatické stěny existují:
je možné systém uzavřít tak, že se jeho stav mění
pouze kontrolovaným způsobem, popisatelným známými
veličinami - „působením práce“

(s dobrou přesností - např. Dewarovy lahve; striktně
nebo (se samozřejmou a idealizací)

• obecně práci definují jako interakci s okolím, kterou
 lze spojit s kontrolovatelnou změnou nějaké měřitel-
né makroskopické (extenzivní) veličiny

- zájmem ale oíme, že systém obecně může interagovat
s okolím i jinak - led v nápoji se rozpustí, když
dostatečně dlouho počkáme, přestože byl na počátku s
okolím v rovnováze

• 1840' \rightarrow ; Joule, Carnot, Thomson (= Rumford)

\Rightarrow práce vykonaná na izolovaný systém během přechodu
mezi dvěma rovnovážnými stavy A a B
nezávisí na způsobu, jakým byla vykonána,
ale pouze na koncových stavech A, B

⇒ implikuje existenci odpovídající stavové veličiny

$$\boxed{\text{mítkem energie } \Delta U = U(B) - U(A) \equiv W^{\text{ad}}}$$

- stejně jako (mechanická) potenciální energie je i U def. až na aditivní konstantu, tj. má referenčnímu stavu
$$U(A) - U(O) = W_{OA}^{\text{ad}}$$

⇒ fyzikálně významné jsou jen rozdíly mítkem energie

- aby byla U dobře definována na celém stav. prostoru, je nutné, aby bylo možné mezi libovolnými dvěma body přejít alespoň v jednom směru pouze působením práce

• oběma směry to nemusí být možné!

Př: mech. práci na plyn v nádobě s pístem můžeme konat buď pístem nebo mícháním větrkou (viz. cvičení)
- přechod $(p_0, V_0) \rightarrow (p_1, V_0)$ je adiabaticky možný jen pro $p_1 > p_0$
(první známky existence ne vratných procesů)

- existence U jako stavové veličiny implikuje existenci další - kalorické - stavové rovnice $U = U(x_1, \dots, x_k)$

- pro jednoduhop. těkatinu $U = U(p, V)$ nebo $U = U(\vartheta, V), \dots$

- zatím neznáme; uvidíme, že termické stavové rovnice klade omezení na kalorickou

- Joule: pro id. plyn $U = U(\vartheta) \dots$ exp. fakt

- U je zřejmě extenzivní veličina

Pozn: - dnes umíme existenci mítkem energie podpořit mikroskopickým líháním; indukčním vývozem výše má ovšem hodnotu ve své obecnosti

TEPLO

- zejména-li adiabatickou izolací, stav systému a tedy i U se může měnit i jinak než působením práce \Rightarrow def. teplo

$$Q \equiv \Delta U - W = W^{ad} - W$$

Zákon zachování energie - 1. TDZ

- zahrnuje \neq typy interakcí/přenosy energie, které nejsou přímo kontrolovatelné pozorovatelem a indukované zejména makroskop. extenzivních veličin
- jedná se o přenos energie indukovaný rozdílem teplot, který zprostředkovává přechod do neújemné rovnováhy v případě, že jsou dva systémy v kontaktu, ale nemohou na sebe konat práci
- znaménková konvence: $Q, W > 0$... energie klesá do systému $\Rightarrow \Delta U > 0$

\Rightarrow adiabatický proces - proces, při kterém se nemění teplo

• (zatím) nemluvíme o adiabati jako o ploše ve stav. prostoru; slov. izoterma, izochora, izobara - jsou def. konstantnosti stavové veličiny

- Q je veličina dějová - mex. funkce $Q = Q(x_1, \dots, x_n)$

Kvazistatické procesy

- $\Delta U = Q + W$ odkazuje pouze na počáteční a koncový stav děje, na průběh nehraje žádná omezení
- v průběhu děje systém obecně nemá v rovnováze \Rightarrow děj nelze charakterizovat trajektorií ve stavovém prostoru

- kvazistatický proces - idealizace velmi pomalého děje, během kterého systém prochází řadou infimiteziálně blízkých rovnovážných stavů; syst. je v každém okamžiku v rovnováze \otimes pomalý vzhledem k typ. relax. časům
 \Rightarrow lze popsat trajektorii ve stav. prostoru

Pozn: v rovn. TD čas nevystupuje jako proměnná, kvazist. procesy jsou „nehomocně pomalé“

- 1. TDZ v dif. tvaru pro kvazistat. proces:

$$\boxed{dU = dQ + dW}$$

- d vs. dt: $dU = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right) dX_i$ je úplný diferenciál

funkce $U = U(X_1, \dots, X_n)$ na stav. prostoru

- $dQ = \sum_i A_i(X_1, \dots, X_n) dX_i$ není úplný

diferenciál $\Rightarrow \oint Q = Q(X_1, \dots, X_n)$

$$\frac{\partial A_i}{\partial X_j} \neq \frac{\partial A_j}{\partial X_i} \Leftrightarrow \oint dQ \neq 0$$

- $d\omega = \sum_i A_i(X_1, \dots, X_n) dX_i$ je lineární diferenciál v (Pfaftera) forma

- podmínky integrability, integrační faktor - viz cvičení

- diferenciál stavové veličiny je vždy úplný
 - odrazí absenci paměti systému, kterou jsme postulovali - rovn. stav nezávisí na cestě, po které do něj systém dospěl

⇒ První termodynamický zákon

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- existuje vnitřní energie jako stavová veličina (vládnost rovnovážného systému)
- teplo a práce jsou formy přenosu energie, nikoliv energie jako takové (je možné měřit teplo na práci a naopak)

- Pozn:
- formulace 1. zákona resp. existence U závisí na možnosti uzavřít systém adiabatickou stěnou \Rightarrow v tuto chvíli se omezuje na uzavřené systémy (změnu U spoj. s výměnou látky nelze přímou cestou rozdělit a Q a W (otevřený systém nelze adiabaticky izolovat)
 - U je dobře def. za předpokladu, že mezi lib. dvěma stavy lze přejít adiabaticky alesp. v 1 směru
 - dělení na práci a teplo odpovídá dělení na makro- a mikroskopickou pozorovatelnost

Práce v koazistatickém procesu

- obecně je práce spojena se změnou extenzivní makroskopické veličiny

$$\Rightarrow \delta W = \sum_j y_j dx_j$$

- x_j ... zobecněné posuvní extenzivní TD veličiny

- y_j ... sdružení zobecněná síla (intenzivní vel.)

$$[y_j x_j] = \text{energie}$$

explicitní výrazy pro práci

- změna objemu tekutiny
- změna plochy povrchu (blána)
- deformace tělesa
- polarizace dielektrika
- magnetizace

$$dW = -p dV$$

$$dW = \sigma d\Sigma$$

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$$

$$dW = \vec{E} \cdot d\vec{P}$$

$$dW = \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (\text{Callen, Luscombe})$$