SHRNUTÍ – empirická teplota, 1. TD zákon

1, tranzitivnost vzájemné termodynamické rovnováhy

⇒ existence nové intenzivní stavové veličiny – empirické teploty ϑ
a s ní spojené termické stavové rovnice $\vartheta = \vartheta(X_1, \dots, X_n)$

⇒ vzájemná rovnováha je charakterizována rovností teplot
(rovnost teplot je nutná, ne postačující podmínka)

2, první termodynamický zákon

- práce – interakce systému s okolím (výměna energie), která je spojena se změnou nějaké extenzivní makroskop. proměnné (je v principu makroskopicky kontrolovatelná)

- adiabatická izolace – je možné systém izolovat tak, že "objem" práce vykonané na systém při přechodu mezi dvěma definovanými rovnovážnými stavy nezávisí na způsobu konání práce

⇒ existence extenzivní stavové veličiny vnitřní energie

$$\Delta U_{AB} = W^{ad}_{AB} \Rightarrow U(A) = U(0) + W^{ad}_{0A}$$

⇒ existence kalorické stavové rovnice $U = U(X_1, \dots, X_n)$

- obecný proces bez adiabatické izolace ⇒ $\Delta U \neq W$

⇒ def. teplo

$$Q = \Delta U - W \Rightarrow \boxed{dU = đQ + đW \quad \text{1. termodyn. zákon}}$$

(pro kvazistatický proces)

↕

sled infinitezimálních transformací mezi rovnovážnými stavy systému

DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

Cyklické procesy

- procesy, při kterých se systém vrátí do původního stavu (pro okolí to platit nemusí)

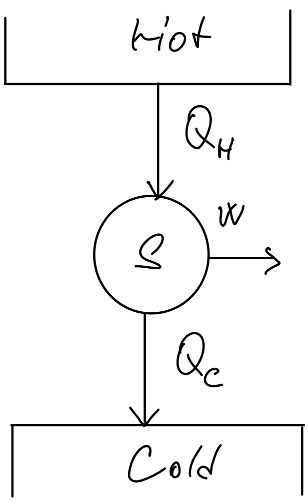
$$\Rightarrow \Delta U = 0 = \oint dQ + \oint dW \Rightarrow \boxed{\oint dQ = -\oint dW}$$

- systém převádí teplo získané z okolí na práci a naopak

⇓

Termodynamické stroje

motor



Konvence

- Q, W vzhledem k S (systému)

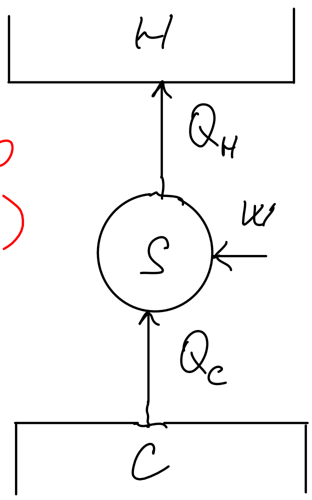
$$\boxed{\Delta U = Q_H + Q_C + W}$$

$\Delta U = 0$ (cyklus)

- $Q_C < 0 \Rightarrow Q_C' = -Q_C$

$\Rightarrow Q_C' > 0$

chladnička, tepelné čerpadlo



$$\eta = \frac{|W|}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_C'}{Q_H}$$

chl: $\varepsilon_r = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H' - Q_C}$

čerp: $\varepsilon_p = \frac{|Q_H|}{W} = \frac{Q_H'}{Q_H' - Q_C}$

Pozn:
- hrabě Rumford – Benjamin Thomson (1753–1814)
- Lord Kelvin – William Thomson (1824–1907)
- Rudolf Clausius (1822–1888, GER)
- Constantin Carathéodory (1873–1950, GER)

Druhý termodynamický zákon

Clausius: Není možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z chladnějšího tělesa na teplejší.

lepší formulace (vyhneme se pojmu teplejší, chladnější, ...)

$$\boxed{\text{Pokud teplo plyne samovolně z tělesa A na těl. B, potom není možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z B na A.}}$$

Kelvin: Není možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by bylo získání tepla z lázně a jeho úplná transformace na práci.

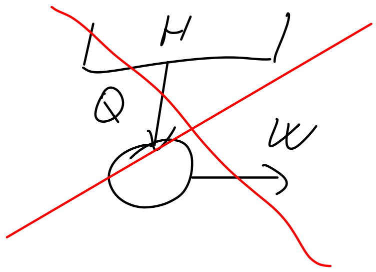
- aneb neexistuje perpetuum mobile druhého druhu – mech. pohyb na teplo se 100% účinností přeměnit lze, lázeň by tedy mohla trvale pohánět mech. stroj, aniž by se musela ochlazovat ⇒ "perpetual motion")

Pozn.: • důležitá je formulace "jehož jediným výsledkem"
⇒ zařízení, které zprostředkovává přenos tepla nebo mění teplo na práci se vrací do původního stavu – koná cyklický proces, $\Delta U = 0$

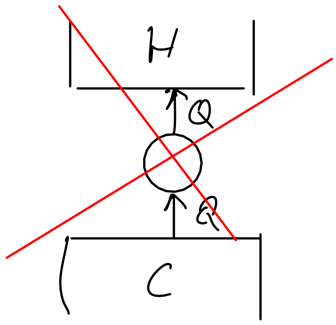
- Kelvinova formulace není v rozporu se vztahem
$\oint dW = -\oint dQ$ ... dQ mění znaménko ⇔ systém odevzdává část tepla zpět okolí

Ekvivalence Kelvinovy a Clausiovy formulace

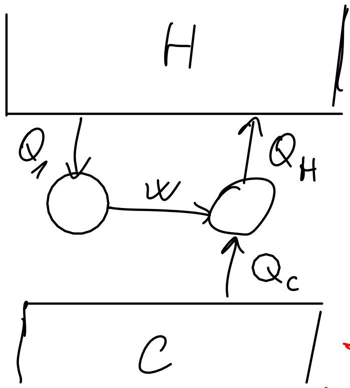
Kelvin:



Clausius:



- pro spor: nechť neplatí Kelvinův princip:

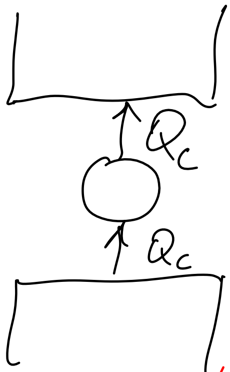


- $W' = Q_1$
- $Q_c + W = Q_H'$

$\Leftrightarrow$

$\Rightarrow Q_c + Q_1 = Q_H'$

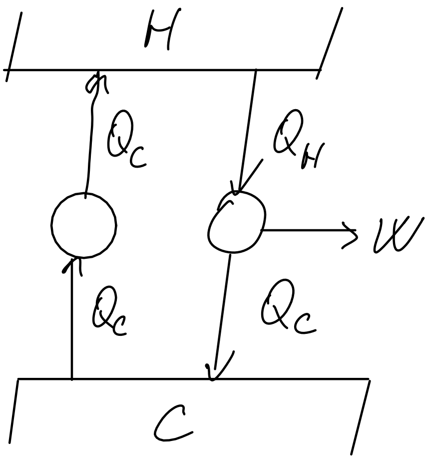
$\Rightarrow Q_c = Q_H' - Q_1$ je teplo dodané do H a zároveň odebrané z C



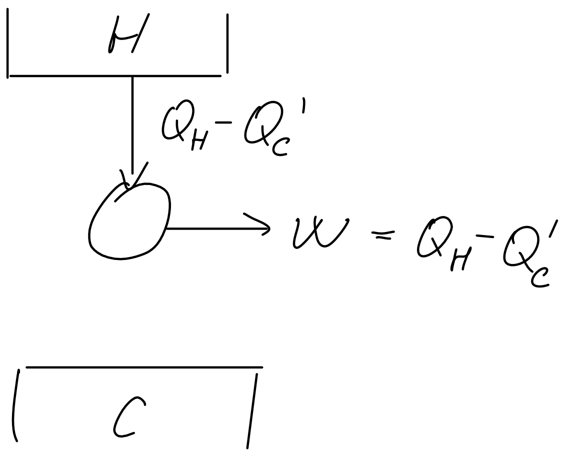
$\Downarrow$ Clausius

$\Rightarrow$ <u>Clausius $\Rightarrow$ Kelvin</u>

- nechť neplatí Clausiův princip:



$\Leftrightarrow$



$\Downarrow$ Kelvin

$$\Rightarrow \boxed{\text{Kelvin} \Leftrightarrow \text{Clausius}}$$

- <u>Pozn:</u> • předpokládáme existenci motoru a tep. čerpadla, ale nic o jejich účinnosti

- vratný proces – kvazistatický proces, který může proběhnout v opačném směru sledem stejných infinitezimálních transformací a systém i okolí se vrátí do stejného rovnovážného stavu

Nevratné procesy:
- adiabat. expanze
- vypařování/kondenzace
- přenos tepla mezi různými ϑ

- tepelná výměna musí probíhat v tep. rovnováze s okolím (bez teplotního gradientu)
- (zobecněné) síly musí být také v rovnováze, práce pouze skrze dX_i ⇒ bez přítomnosti třecích sil

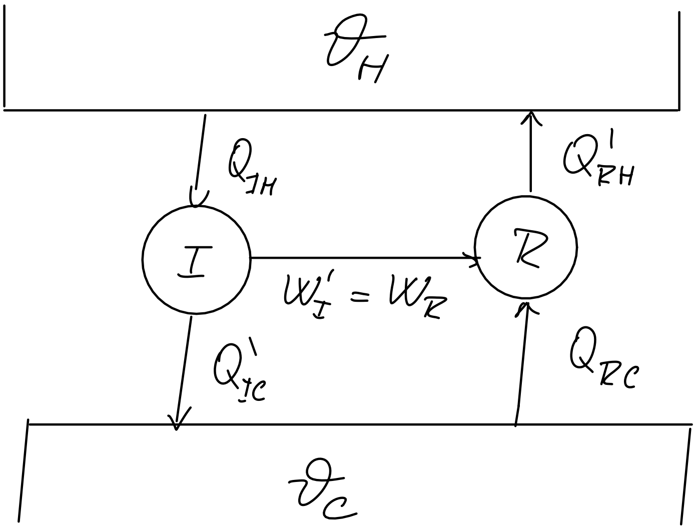
Carnotův teorém:

Vratný stroj je ze všech strojů pracujících mezi stejnými lázněmi ten nejúčinnější.

Dk: • uvažujme dva stroje (motory):

R … vratný, lze použít jako motor i jako čerpadlo

I … nevratný, funguje pouze jako motor



$$I:\ Q_{IH} + Q_{IC} + W_I = 0$$

$$\Updownarrow$$

$$Q_{IH} - Q'_{IC} - W'_I = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_I = \frac{Q_{IH} - Q'_{IC}}{Q_{IH}}}$$

$$R:\ -Q'_{RH} + Q_{RC} + W_R = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_R = \frac{Q'_{RH} - Q_{RC}}{Q'_{RH}}}$$

(1) $W'_I = W_R \Rightarrow Q_{IH} - Q_{IC} = Q'_{RH} - Q_{RC}$

(2) Clausius $\Rightarrow Q_{IH} \geq Q'_{RH}$ (jinak bychom celkově čerpali teplo $C \to H$)

$$\Rightarrow \eta_I = \frac{Q_{IH} - Q'_{IC}}{Q_{IH}} \overset{(1)}{=} \frac{Q'_{RH} - Q_{RC}}{Q_{IH}} \overset{(2)}{\leq} \frac{Q'_{RH} - Q_{RC}}{Q'_{RH}} = \eta_R$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_I \leq \eta_R} \quad \text{C.B.D.}$$

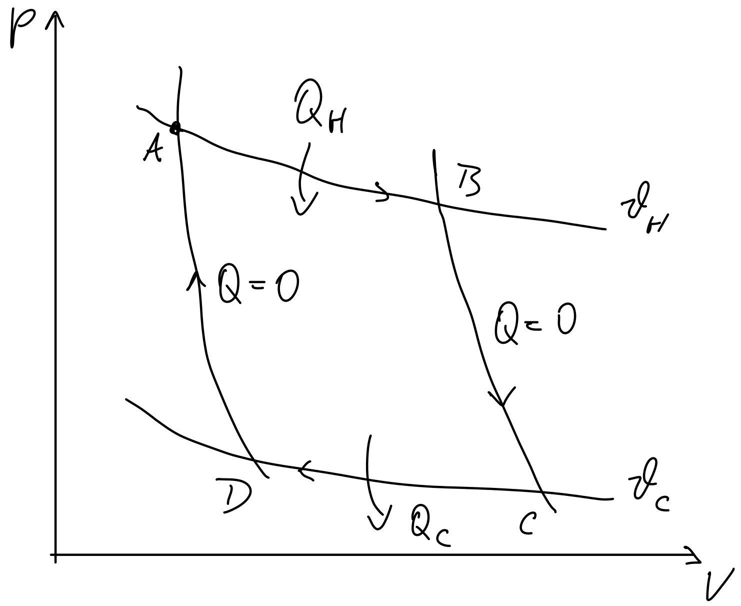
Důsledek: Účinnost všech vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je stejná.

Dk: • nechť i I je vratný ⇒ v důkazu výše můžeme prohodit role I ⟷ R ⇒ $\eta_R \leq \eta_I$ ⇒ $\eta_I = \eta_R$

CBD.

Carnotův cyklus

• realizace vratného stroje pracujícího mezi dvěma lázněmi - probíhá po vratné kvazistatické trajektorii



- vratný cyklus vyměňující teplo pouze se dvěma lázněmi je nutně Carnotův:

1, výměna tepla s lázní musí probíhat po příslušné izotermě, jinak by proces nebyl vratný

2, proces spojující dvě izotermy je nutně adiabata ($Q=0$)

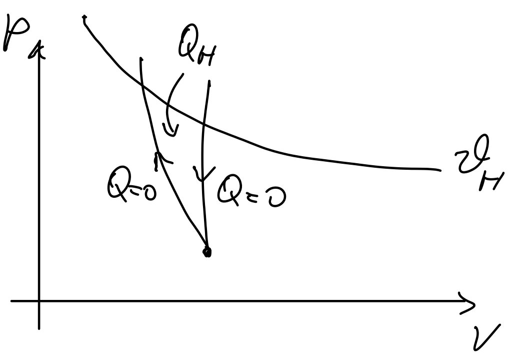
• Carnotův cyklus existuje (alesp. teoreticky):

1, ϑ je stavová veličina ⇒ každým bodem prochází právě jedna izoterma

2, adiabaty jsou také unikátní - neprotínají se

Pro spor:

(zobecnění argumentu do více dimenzí: viz Tong)



• tento cyklus koná práci $W = \oint p(V)dV$ a přitom pouze čerpá teplo z lázně ϑ_H

↯ Kelvin

Pozn: • lze ukázat, že v p-V diagramu je sklon adiabaty větší než sklon izotermy: $\left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad}\right| > \left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_T\right|$ (viz cvičení)

Absolutní termodynamická teplota

- protože účinnost vratného stroje pracující mezi lázněmi o teplotách $\vartheta_H > \vartheta_C$ je jednoznačně určena, umožňuje definovat (absolutní) teplotu nezávislou na teploměrné látce
(předpokládám emp. teploty, splňující $\vartheta_H > \vartheta_C \Rightarrow$ teplo teče $H \to C$)

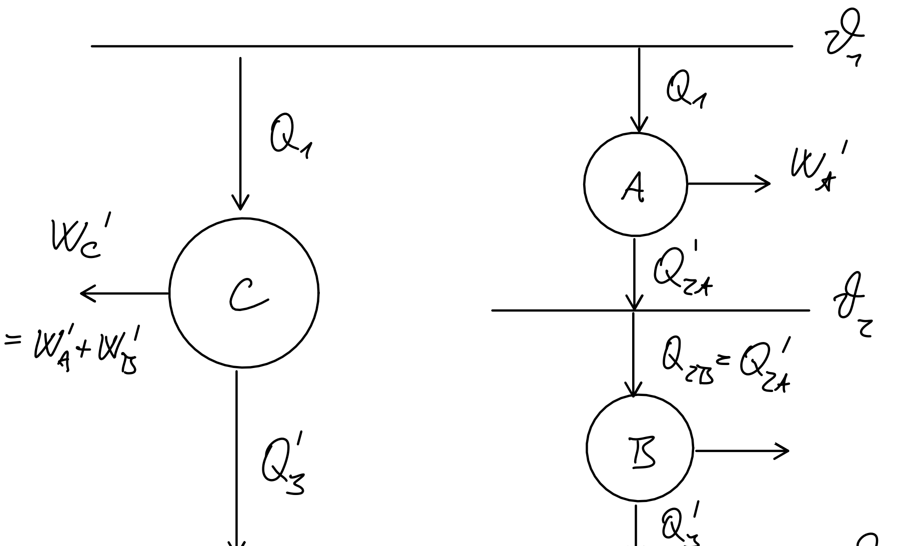
- účinnost vratného stroje musí být pouze funkcí ϑ_H a ϑ_C,

$$\eta_R = 1 - \frac{Q_C'}{Q_H} = \eta_R(\vartheta_H, \vartheta_C) \equiv 1 - f(\vartheta_H, \vartheta_C)$$

(žádné jiné parametry v problému nevystupují, na konstrukci/pracovní látce stroje nezáleží)

$$\Rightarrow \boxed{f(\vartheta_H, \vartheta_C) \equiv \frac{Q_C'}{Q_H} = -\frac{Q_C}{Q_H}} \qquad \Rightarrow Q_C' = Q_H f(\vartheta_H, \vartheta_C)$$

$$0 \le f \le 1$$



$$A: \; Q_{2A}' = Q_1 f(\vartheta_1, \vartheta_2)$$

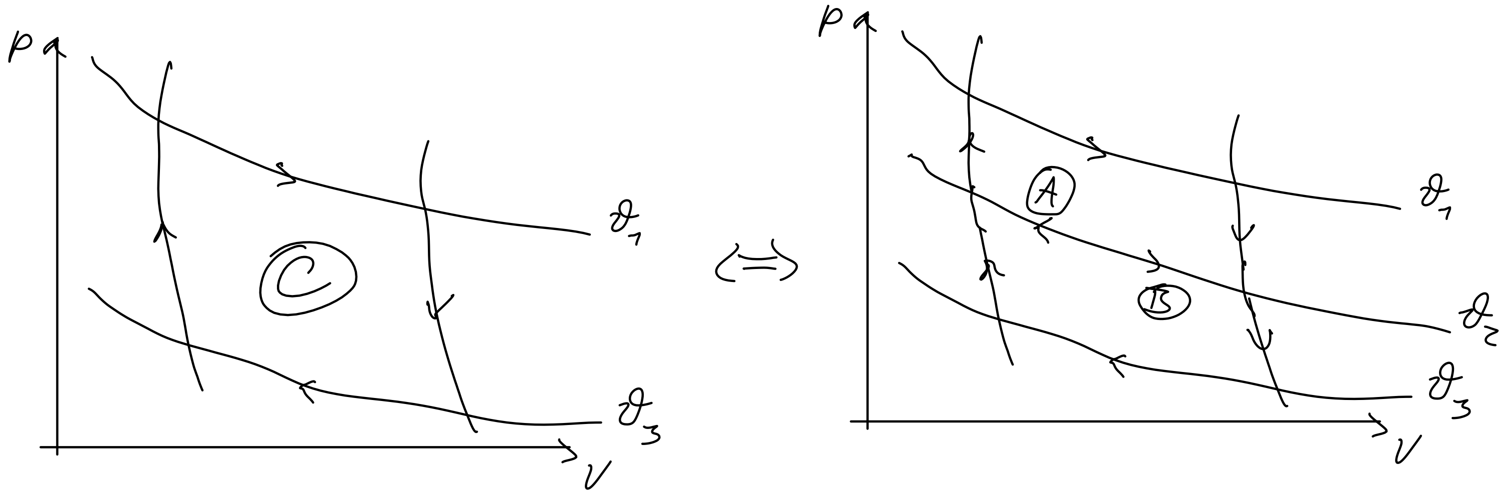
$$B: \; Q_3' = Q_{2A}' f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

$$C: \; Q_3' = Q_1 f(\vartheta_1, \vartheta_3)$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3)}$$

Totéž v p-V diag.:



- $\log f(\vartheta_1, \vartheta_3) = \log f(\vartheta_1, \vartheta_2) + \log f(\vartheta_2, \vartheta_3) \quad \Big/ \frac{\partial}{\partial \vartheta_1}$

$$\Rightarrow \frac{1}{f(1,3)} \frac{\partial f(1,3)}{\partial \vartheta_1} = \frac{1}{f(1,2)} \frac{\partial f(1,2)}{\partial \vartheta_1}$$

- LHS nezávisí na ϑ_2, RHS na ϑ_3, tyto teploty jsou přitom nezávislé (jediná podmínka je $\vartheta_2 > \vartheta_3$)

$$\Rightarrow f(\vartheta_i, \vartheta_j) = \alpha(\vartheta_i)\beta(\vartheta_j) < 1 \quad \vartheta_i > \vartheta_j$$

Rychleji:

$f(2,3) = \frac{f(1,3)}{f(1,2)}$ & $\vartheta_1 = 273{,}16\,K$

& $T \equiv 273{,}16\, f(273{,}16, \vartheta)$

$\Rightarrow f(T_2, T_3) = \frac{T_3}{T_2}$

- zpět k původnímu vztahu:

$$\alpha(\vartheta_1)\beta(\vartheta_3) = \alpha(\vartheta_1)\beta(\vartheta_2)\alpha(\vartheta_2)\beta(\vartheta_3)$$

$$\Rightarrow \alpha(\vartheta) = \beta(\vartheta)^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\eta_R(\vartheta_H, \vartheta_C) = 1 - \frac{\beta(\vartheta_C)}{\beta(\vartheta_H)} \equiv 1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

ABSOLUTNÍ TD. TEPLOTA T

- definována jednoznačně prostřednictvím účinnosti vratného stroje, bez reference na konkrétní měřicí látku

- volba stupnice:
  1, referenčnímu stavu přidělíme konkrétní teplotu T_0
  Kelvin: trojný bod vody $\vartheta_0 = 0{,}1\,°C \Leftrightarrow T_0 = 273{,}16\,K$

  2, $\frac{T}{T_0} = 1 - \eta_R(T, T_0) \Rightarrow \boxed{T = T_0(1 - \eta_R(T, T_0))} \Rightarrow \Delta\vartheta = 1\,°C \Leftrightarrow \Delta T = 1\,K$

- pro $T_0 > 0$ je $T \geq 0$ ($T \geq 0$ je tedy konvence)

- ! existuje absolutní nula - jednoznačně určený stav lázně, ze kterého již nelze čerpat žádné teplo;
  - stroje, které využívají lázeň $T = 0$ jako odpadní, mají 100% účinnost
  - absolutní nula je ovšem nedosažitelná ($\Leftarrow$ 3. TDZ)

- existují záporné teploty: $T_1 < 0$, $T_2 > 0 \Rightarrow$ 1 je "teplejší" (inverzní populace - viz stat. fyzika)