

# SHRNUTÍ - empirická teplota, 1. TD zákon

0) každý izolovaný systém dospěje po dostatečně dlouhém čase do termodynamické rovnováhy, ve kterém se žádné makroskopické veličiny (termodynamické/stavové proměnné/funkce/parametry) v čase nemění, který je charakterizovatelný malým počtem těchto parametrů. Ze stavu TD rovnováhy systém samovolně nevyjde, musí se změnit vnější podmínky/vlivy. Ve stavu TD rovnováhy si systém nepamatuje svoji historii.

## 1, tranzitivnost vzájemné termodynamické rovnováhy

⇒ existence nové intenzivní stavové veličiny - empirické teploty  $\vartheta$   
a  $\rho$  má spojené termické stavové rovnice  $\vartheta = \vartheta(x_1, \dots, x_n)$

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

-> základní termické stavové rovnice - ideální a vdW plyn, viriálový rozvoj, ideální paramagnet, elmg. záření  
-> izotermy - nadplochy konstantní (zatím empirické) teploty

## 2, první termodynamický zákon

• práce - interakce systému s okolím (výměna energie), která je kontrolovatelná pozorovatelem, popsateľná a kvantifikovatelná v rámci existujících teorií; v kvazistat. procesu svázána se změnou nějaké extenzivní proměnné

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

⇒ existence extenzivní stavové veličiny vnitřní energie

$$\Delta U_{AB} = W_{AB}^{ad} \Rightarrow U(A) = U(B) + W_{BA}^{ad}$$

⇒ existence kalorické stavové rovnice  $U = U(x_1, \dots, x_n)$

• obecný proces bez adiabatické izolace  $\Rightarrow \Delta U \neq W$

⇒ def. teplo

$$Q = \Delta U - W$$

$\Rightarrow$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{1. termodyu. zákon}$$

(pro kvazistatický proces)

adiabata - trajektorie, po které  $Q=0$   
-> na rozdíl od izoterm/izobar/izochor adiabaty nedefinují nadplochy,  $Q$  není stavová veličina (zavedení entropie toto samozřejmě zásadně změní)

• požadavek na adiabatic. izolaci v definici  $U$  nás omezuje na uzavřené systémy!

↑  
sled infinitesimalních transformací mezi rovnovážnými stavy systému

-> v kvazistatickém procesu můžeme  $\delta W$  dále specifikovat pomocí  $dX$   
- v nerovnovážném procesu to možné není - viz míchání; žádná extenzivní proměnná (kromě  $U$ ) se nemění a přesto energii dodáváme a její objem "makroskopicky kontrolujeme" (výkon  $\times$  čas)

-> základní vztahy pro práci

# DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

## Cyklické procesy

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

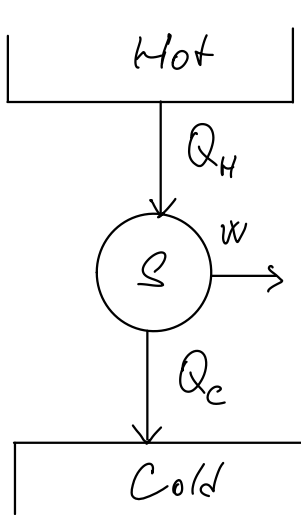
$$\Rightarrow \Delta U = 0 = \oint dQ + \oint dW \Rightarrow \boxed{\oint dQ = -\oint dW}$$

- systém přemění teplo získané z okolí na práci a naopak

⇓

## Termodynamické stroje

motor



Konvence

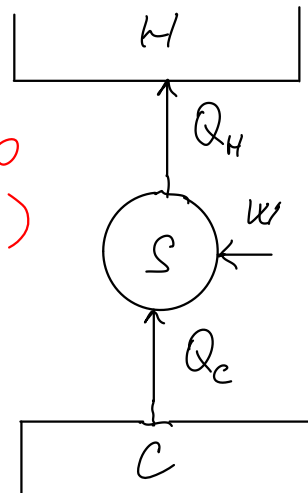
- $Q, W$  vzhledem k  $S$  (systému)

$\Delta U = Q_H + Q_C + W$

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

$\Delta U = 0$   
(cyklus)

chladička,  
tepelné čerpadlo



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

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

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

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

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

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

Pokus teplo plyne samovolně z tělesa A na těl. B, potom nemí možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z B na A.

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

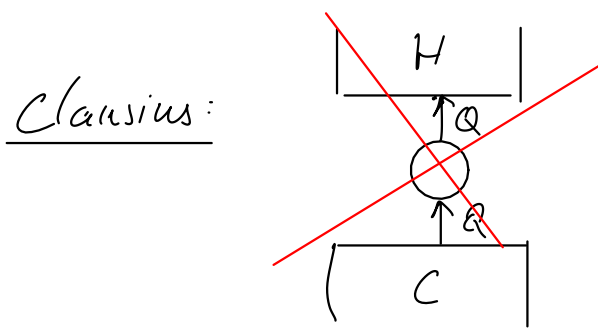
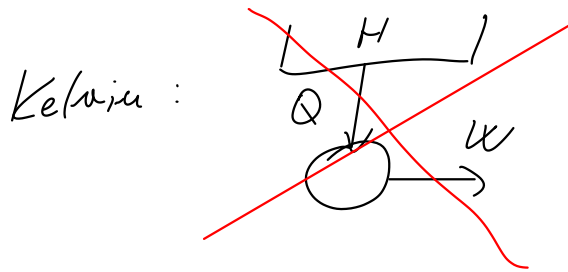
- aneb neexistuje perpetuum mobile druhého druhu - mech. pohyb na teplo se 100% účinností přeměnit lze, lázeň by tedy mohla stále pohánět mech. stroj, aniž by se musela ochlazovat  $\Rightarrow$  "perpetual motion")

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

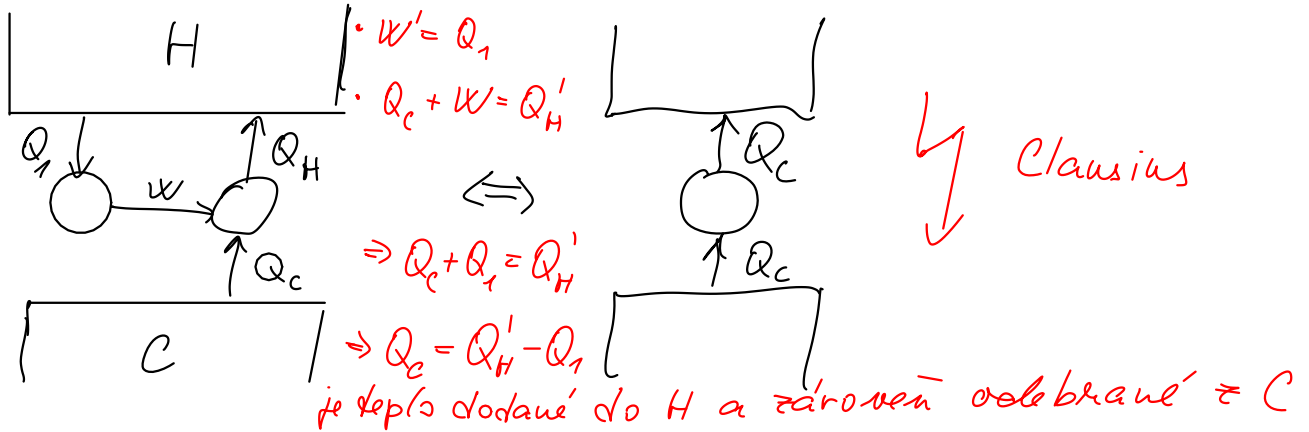
- Kelvinova formulace nemí v rozporu se vztahem

$\oint dW = - \oint dQ$  ...  $dQ$  mění znaménko  $\Rightarrow$  systém odevzdává část tepla zpět okolí

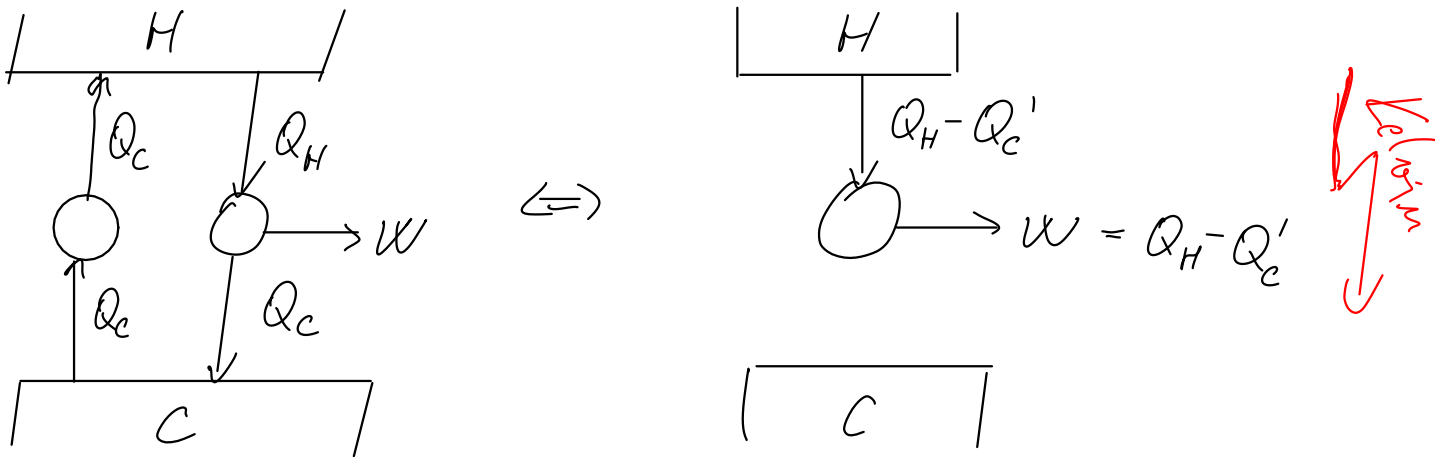
# Ekvivalence Kelvinovy a Clausiovy formulace



• pro spor: necht' neplatí Kelvinův princip:



• necht' neplatí Clausioův princip:



Pozn: • předpokládáme existenci motoru a tep. čerpadla, ale nic o jejich účinnosti

• vrátný proces - kvazistatický proces, který může probíhat v opačném směru sledem stejných infinitesimálních transformací a system i okolí se vrátí do stejného rovnovážného stavu

limit between natural & unnatural processes

Neobrátitelné procesy: • adiab. expanze  
• vypařování/kondenzace  
• přenos tepla mezi tělesy s

stř. zahrnutí  
micha in m

- tepelná výměna musí probíhat v ř. rovnováze s okolím (bez teplotního gradientu)
- (zobecnění) síly musí být také v rovnováze, práce pouze sčítá  $dK_i$ ; bez přítomnosti třecích sil

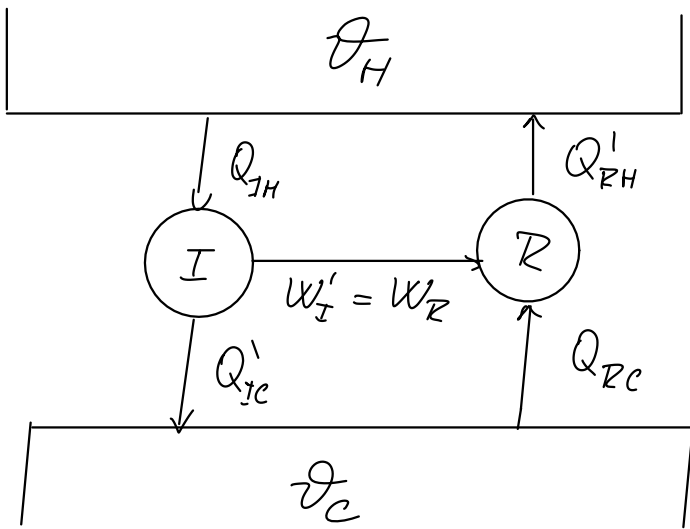
Carnotův koeficient:

vrátný stroj: do původního stavu se vrací pracovní systém i okolí

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

Důk: • uvažujme dva stroje (motory):

- R ... vrátný, lze použít jako motor i jako čerpadlo
- I ... nevrátný, funguje pouze jako motor



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

↕

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \zeta_I = \frac{Q_{IH} - Q_{IC}}{Q_{IH}} \stackrel{(1)}{=} \frac{Q'_{RH} - Q_{RC}}{Q_{IH}} \stackrel{(2)}{\leq} \frac{Q'_{RH} - Q_{RC}}{Q'_{RH}} = \zeta_R$$

$$\Rightarrow \zeta_I \leq \zeta_R \quad \text{C.B.D.}$$

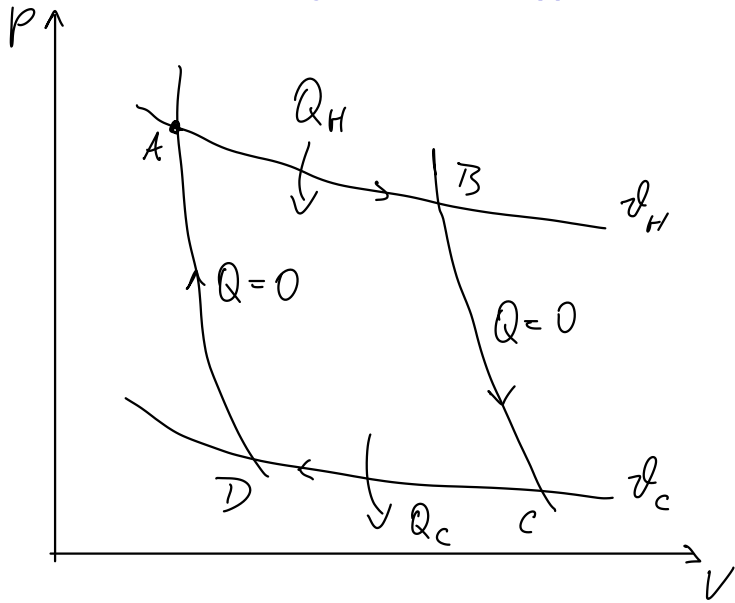
Důsledek: Účinnost všech vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je stejná.

Důk: • necht' i I je vratný  $\Rightarrow$  v důkazu výše můžeme prohodit role I  $\leftrightarrow$  R  $\Rightarrow \zeta_R \leq \zeta_I \Rightarrow \zeta_I = \zeta_R$   
 QSD.

## Carnotův cyklus

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

vratná trajektorie: kvazistatický proces, během kterého je systém v rovnováze s okolím



- 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 izotermny je nutně adiabatou ( $Q=0$ )

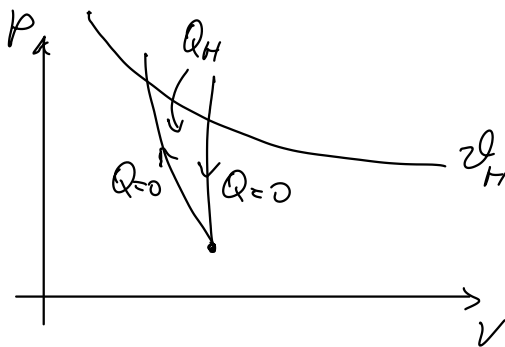
- Carnotův cyklus existuje (alesp. teoreticky):

1,  $\mathcal{D}$  je stavová veličina  $\Rightarrow$  každému bodem prochází právě jedna izoterma

2, adiabaty jsou také unikátní - neprotínají se

Pro spor:

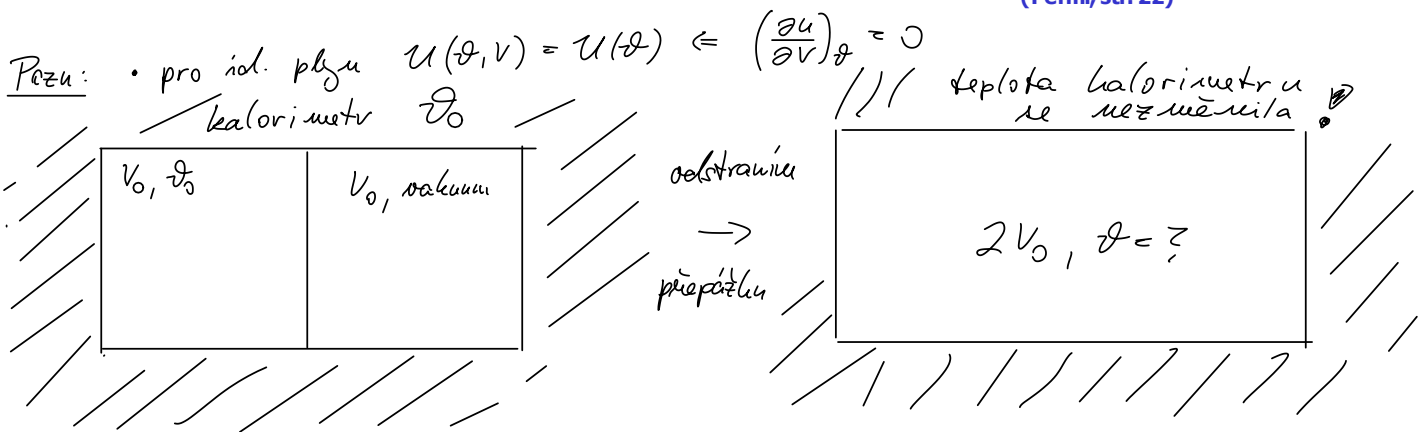
(zobecnění argumentu do více dimenzí: viz Tong)



• tento cyklus koná práci  $W = \oint p(V) dV$  a přitom pouze čerpá teplo z lázně  $\mathcal{D}_H$

$\Downarrow$  Kelvin

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



Adiabata vs izoterma v p-V diagramu

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad} > -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{ad} \text{ je krochu ohýbání} \text{ křivky, lépe } \left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad} \text{ pro } p=p(V)$$

- toto nahlédneme úvahou:

později uvidíme, že toto je podmínkou stability systému ("systém samovolně nevyjde z rovnovážného stavu")

- $V \nearrow \Rightarrow p \downarrow$
  - plyn koná práci  $\Rightarrow$  při adiabatické izolaci je také  $V \nearrow \Rightarrow U \downarrow$
  - Joule:  $U = U(\vartheta)$ :  $U \downarrow \Rightarrow \vartheta \downarrow$
  - jsme-li na izotermě, potom  $\vartheta = \text{konst} \Rightarrow U = \text{konst} \Rightarrow$  plyn konající práci musí přijímat teplo  
 $\Rightarrow$  tak klesá pomaleji než po adiabate, po které plyn navíc i chladne
- později budeme umět tuto relaci ukázat obecně, dokonce najdeme explicitně poměr těchto derivací, zatím k tomu ale nemáme potřebné nástroje

# Carnotův cyklus pro id. plyn

$\odot C(\vartheta) \equiv \frac{dQ}{d\vartheta} = \frac{dQ}{d\vartheta} V = \text{konst}$  ... tepelná kapacita  
 v procesu s konst.  $V$ ; konstantnost  $V$  je zde zřejmá, neboť (+) implicitně předpokládá  $(\vartheta, V)$  jako nezávislé proměnné

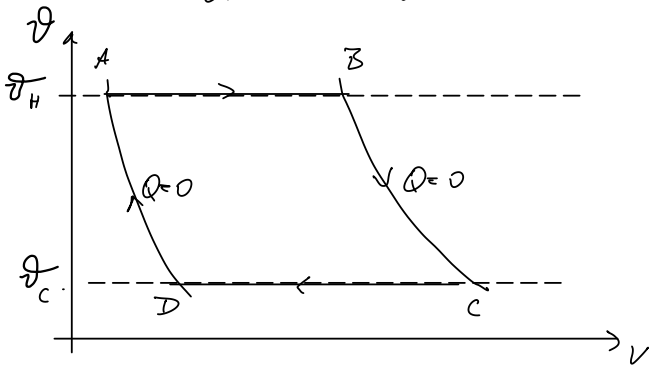
$pV = Nk_B\vartheta$   
 $U = U(\vartheta)$

• jak vypadá adiabata ve  $V$ - $\vartheta$  diagramu?

(+)  $dQ = 0 = dU + pdV = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + p(\vartheta, V) dV = \frac{dU}{d\vartheta} d\vartheta + \frac{Nk_B\vartheta}{V} dV = 0$

• obecně zatím  $\frac{dU}{d\vartheta} = C(\vartheta)$   $\odot$

$\Rightarrow \frac{d\vartheta}{dV} = -\frac{Nk_B\vartheta}{C(\vartheta)V} \Rightarrow$  pro nekoust.  $C(\vartheta)$  nemůžeme integrovat



$A \Rightarrow B \dots U = \text{konst} \Rightarrow Q_{AB} = -W_{AB}$   
 $W_{AB} = -\int_A^B p dV = -\int_{V_A}^{V_B} \frac{Nk_B\vartheta_H}{V} dV = -Nk_B\vartheta_H \log \frac{V_B}{V_A}$

$\Rightarrow Q_{AB} = Nk_B\vartheta_H \log \frac{V_B}{V_A} > 0$

•  $B \rightarrow C \dots$  adiabata  $\Rightarrow Q_{BC} = 0$

•  $C \rightarrow D$ : izoterma  $\vartheta_C \Rightarrow Q_{CD} = Nk_B\vartheta_C \log \frac{V_D}{V_C} < 0$

$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{\vartheta_C}{\vartheta_H} \frac{\log \frac{V_D}{V_C}}{\log \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{\vartheta_C}{\vartheta_H} \left[ \frac{\log \frac{V_C}{V_D}}{\log \frac{V_B}{V_A}} \right]$

• co umíme říci o poměrech  $\frac{V_C}{V_D}$  a  $\frac{V_B}{V_A}$ ?

-  $B, C$  a  $A, D$  leží na dvou adiabatách, ovšem "ve stejné vzdálenosti"

- rovnice adiabaty je  $\frac{d\vartheta}{dV} = -\frac{Nk_B\vartheta}{C(\vartheta)V}$

$\Rightarrow \frac{dV}{V} = -\frac{C(\vartheta)}{Nk_B\vartheta} d\vartheta \Rightarrow \log V = f(\vartheta) + c \Rightarrow V = K e^{f(\vartheta)}$

← tato konstanta vybírá konkr. adiabatu

$\Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{K_{BC} e^{f(\vartheta_C)}}{K_{AD} e^{f(\vartheta_C)}} = \frac{K_{BC}}{K_{AD}}$

$\Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{K_{BC} e^{f(\vartheta_H)}}{K_{AD} e^{f(\vartheta_H)}} = \frac{K_{BC}}{K_{AD}}$

$\Rightarrow$  faktory  $\log \left( \frac{V_C}{V_D} \right)$  a  $\log \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$  se zkrátí

$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{\vartheta_C}{\vartheta_H}$

$\Rightarrow$  tepota ve stavové rovnici id. plynu je absolutní TD tepota, jak uvidíme nadepřít

• předpokládali jsme  $U = U(\vartheta)$  &  $pV \propto N\vartheta$ , výsledek tedy není zcela obecný ... zatím



# Absolutní termodynamická tepnota

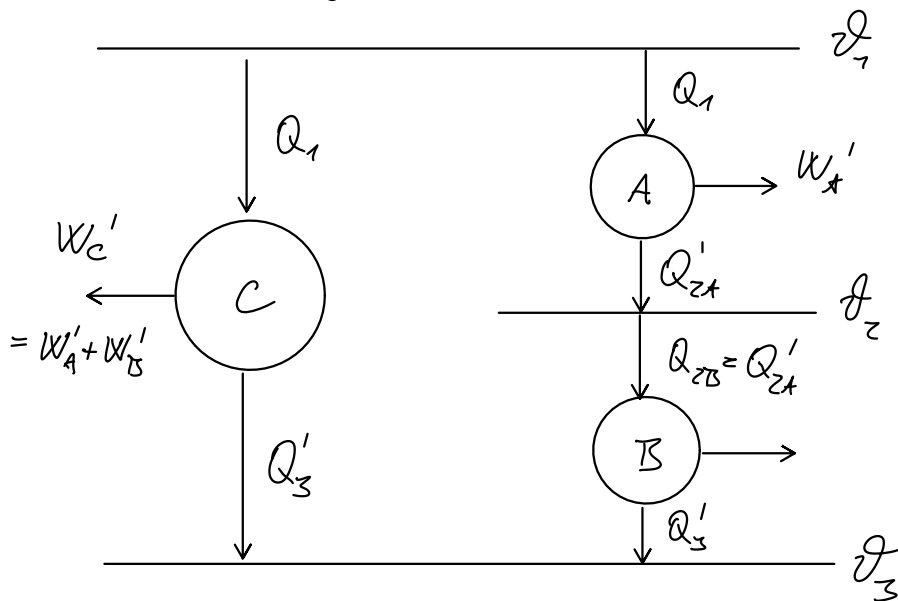
- protože účinnost reálného stroje pracující mezi různými o teplotách  $\vartheta_H > \vartheta_C$  je jednoznačně určena, umožňuje definovat (absolutní) tepotu nezávislou na teploměrné látce (předpokládám emp. tepote, splňující  $\vartheta_H > \vartheta_C \Rightarrow$  teplo teče  $H \rightarrow C$ )
- účinnost reálného stroje musí být pouze funkcí  $\vartheta_H$  a  $\vartheta_C$ ,

$$\zeta_R = 1 - \frac{Q'_C}{Q_H} = \zeta_R(\vartheta_H, \vartheta_C) \equiv 1 - f(\vartheta_H, \vartheta_C)$$

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

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

$$0 \leq f \leq 1$$



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

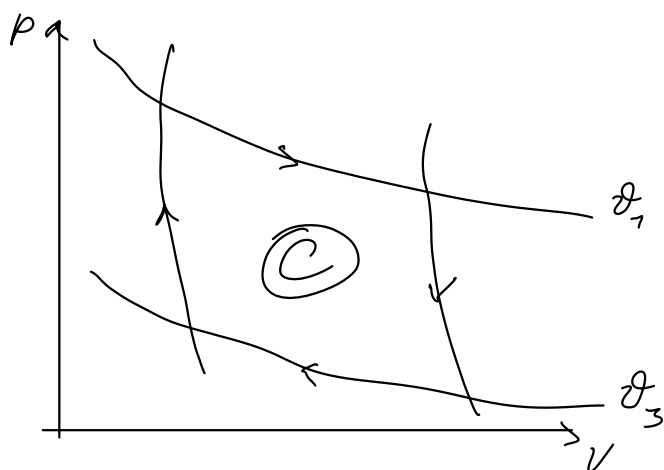
$$B: Q'_3 = Q'_{2A} f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

$$C: Q'_3 = Q_1 f(\vartheta_1, \vartheta_3)$$

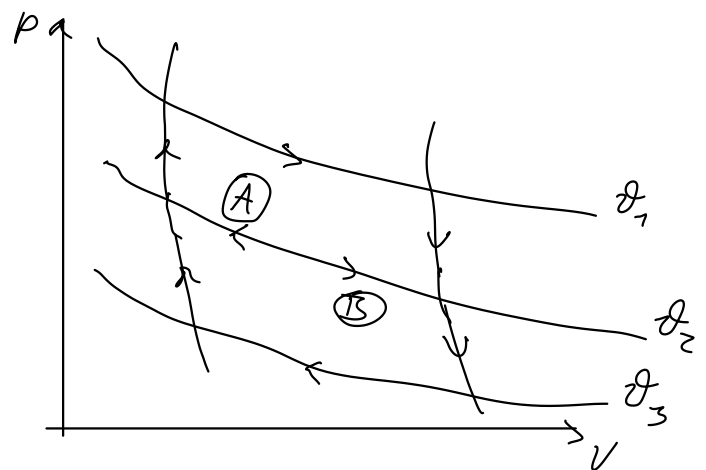
$\Downarrow$

$$f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2) f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Totožné v p-V diag:



$\Leftrightarrow$



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

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

• LHS nezávisí na  $\vartheta_2$ , RHS na  $\vartheta_3$ , tyto dvě složky jsou plnětými nezávislé (jedina podmínka je  $\vartheta_2 > \vartheta_3$ )

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

Rychlejší:

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

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

$$\Rightarrow f(\vartheta_i, \vartheta_j) = \frac{T_j}{T_i}$$

• zpět k původnímu vztahu:

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

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

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

### ABSOLUTNÍ TD, TEPLOTA T

• definována jednoznačně prostřednictvím účinnosti reálného stroje, bez reference na konkrétní měřicí látku

• volba stupnice:

1, referenčnímu stavu přidělím konkrétní teplotu  $T_0$

Kelvin: krajní bod vody  $\vartheta_0 = 0,1^\circ\text{C} \Leftrightarrow T_0 = 273,16 \text{ K}$

$$2, \frac{T}{T_0} = 1 - \zeta_R(T, T_0) \Leftrightarrow T = T_0 (1 - \zeta_R(T, T_0)) \Rightarrow \Delta\vartheta = 1^\circ\text{C} \Leftrightarrow \Delta T = 1\text{K}$$

• 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 osudem nedosažitelná ( $\Leftarrow$  3. TDZ)

! platnost 3. zákona a nedosažitelnost  $T=0$  je otevřený problém: DOI: 10.1038/ncomms14538

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

# CLAUSIOVA NEROVNOST

účinnost menšiatného stroja pracujúceho medzi 2 lážňami:  $T_H, T_C$ :

$$\eta = 1 - \frac{Q_C'}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow \frac{Q_C'}{T_C} \geq \frac{Q_H}{T_H}$$

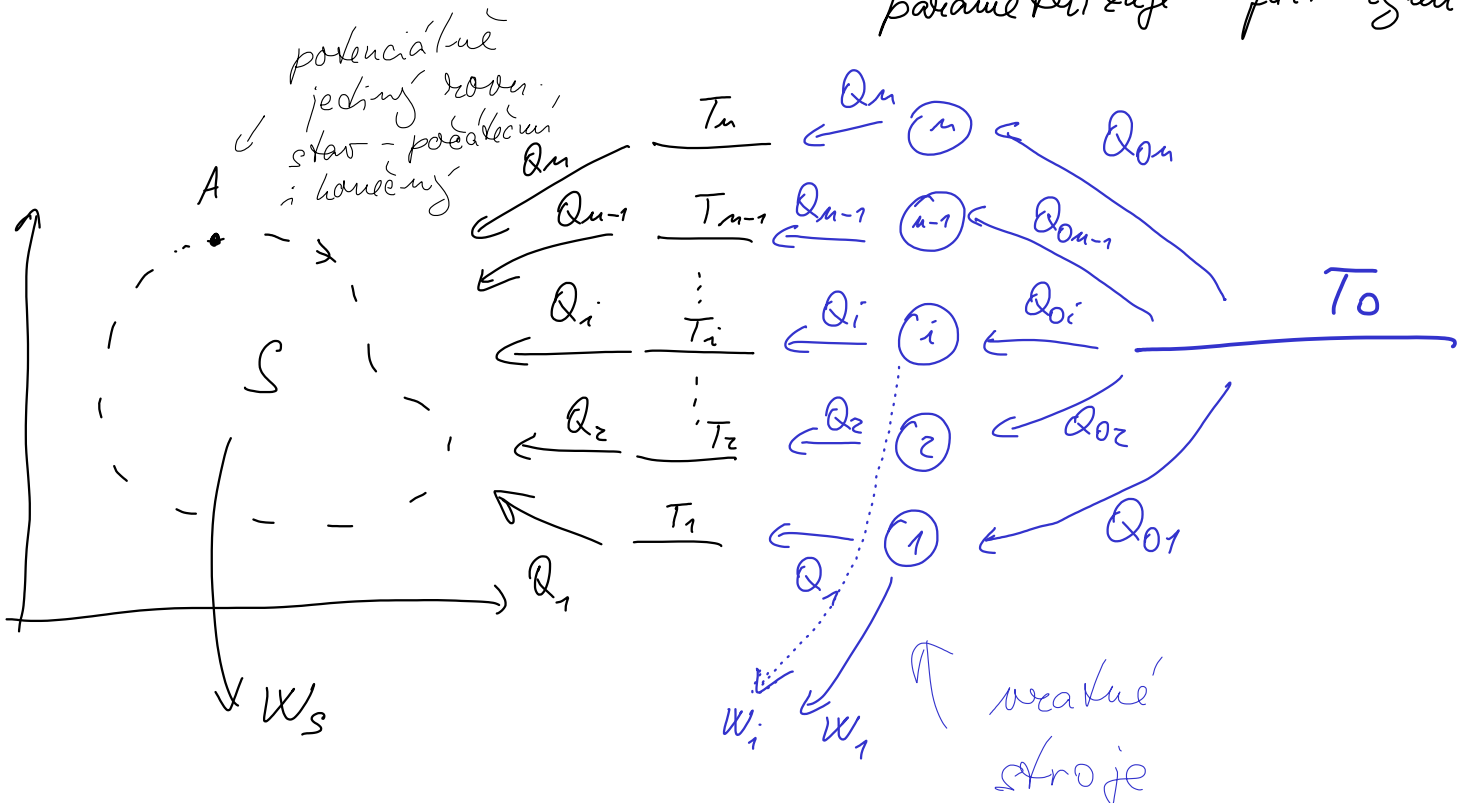
$$\Rightarrow /Q_C = -Q_C' < 0/ \Rightarrow \boxed{0 \geq \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C}} \quad (1)$$

$T_i$  je zde (konstantní) teplota lážni, nikoliv pracovní lážň cyklus - menšiatný cyklus typický nepracuje v rovn. s lážňami, neprobíhá-li cyklus kvazistaticky, potom ani nemusí být teplota prac. systému definována (T/P jsou charakteristiky rovnovážného stavu!)

pro zobecnění uvažujeme obecně nekvasistat. cyklus, v jehož průběhu systém interaguje postupně s mnoha lážňami o teplotách  $T_1, T_2, \dots, T_n$

$\rightarrow$  v limitě budeme uvažovat interakci s okolím se spojitým průběhem teploty  $T' = T(\xi)$

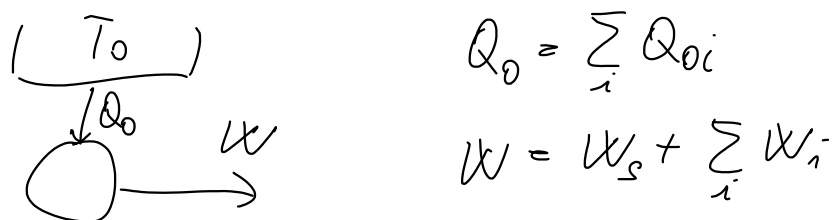
$\uparrow$   
parameterizuje "fázi" cyklu



→ pro potřeby studia obecného cyklu jsme přidali  $n$  vratných strojů, pracujících mezi ref. lázní  $T_0$  a původními lázními  $T_i$  (okolím  $S$ )

→ stroj (i) "odebere"  $Q_{0i}$  z  $T_0$  a "práci"  $Q_i$  do  $T_i$   
 (tj. přesně tolik, kolik z  $T_i$  odebere (S))  
 →  $!Q_i, Q_{0i} < 0!$

→ bilance lázní  $T_i$  je tedy nulová a efektivně náš složený stroj vypadá takto:



→ pokud by ale tok tepla/práce skutečně odpovídal sířhám, bylo by zatřžení ve sporu s (Kelvinovým) 2. TDŽ

$$\Rightarrow Q_0 = \sum_i Q_{0i} \leq 0 !$$

$$\rightarrow \text{pro (i) platí: } \frac{Q_i}{Q_{0i}} = \frac{T_i}{T_0} \Rightarrow \sum Q_{0i} = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

$$\& T_0 > 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

limita  
 spojité  $T' = T(\xi)$

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0$$

The integral is non-positive since the lower the efficiency of the cycle, the more heat is expelled at low temperatures.

*Clausiusova  
 nerovnost*

!  $T'$  v (CV) je teplota okolí - teplota prac. láhky  
 (S) je obecně jiná nebo není ani definována

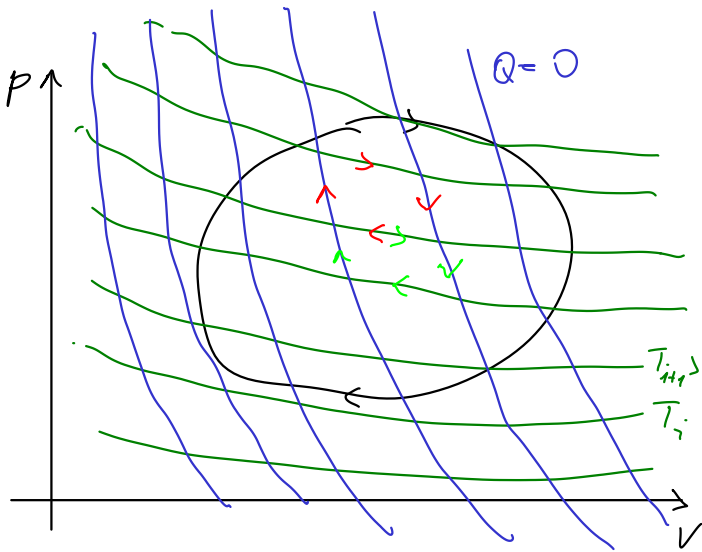
## Vratné cykly:

- je-li  $\odot$  vratný, potom je vratné celé složené zařízení a musí platit  $Q_0 = 0$ :  
 $\rightarrow$  pohyb by jedním směrem bylo  $Q_0 < 0$ , mohu běh otočit &  $Q_0 > 0 \nleftrightarrow$  ZTDZ

$$\Rightarrow \oint_{(\text{rev})} \frac{dQ}{T} = 0$$

$\rightarrow$  zde již  $T$  je teplota  $S =$  teplota okolí  $T'$  - ve vratném procesu musí tepelná výměna probíhat v rovnováze  
 $\Rightarrow T$  ve jmenovateli je jako společná teplota

- vratný  $\odot$  lze také studovat přímo bez pomocných strojů: lib. kvazistac. uzavřenou trajektorii lze aproximovat Carnotovými cykly:



• izotermy a adiabaty tvoří souřadnicovou síť (každým bodem prochází právě jedna)

$\Rightarrow$  lze aproximovat Carnotovými cykly (úseky probíhané opačnými směry se odětkou)

- pro každý "malý" cyklus platí základní rovnost  $\frac{Q_i}{Q_{i+1}} = \frac{T_i}{T_{i+1}}$

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \rightarrow \text{zjevněji} \Rightarrow \oint_{(\text{rev})} \frac{dQ}{T} = 0$$

- rovnovážná výměna tepla probíhá nekonečně pomalu  $\Rightarrow$  vratné stroje mají max. účinnost, ale nulový výkon  
 $\rightarrow$  maximalizace výkonu: endoreverzibilní stroje (Carnot. cyklus, ale  $T$ -gradient mezi lázmi a  $S$  - viz Callen)