

# TERMODYNAMIKA

## 1. AXIOMATICKÁ VÝSTAVBA KLASICKÉ TD

### 1.1. Základní pojmy

**Soustava (systém)** je část prostoru od **okolí** oddělený **stěnou**

- **uzavřená** - stěna brání výměně hmoty mezi soustavou a okolím  
vers. **otevřená** (uzavřená i otevřená soustava může vyměňovat energii s okolím)
- **izolovaná** – stěna brání výměně energie i hmoty s okolím  
**tepelně izolovaná soustava = adiabatická** – nevyměňuje teplo s okolím

**Fáze** – část soustavy, ve které jsou její vlastnosti konstantní nebo se mění plynule.

Fázové rozhraní - vlastnosti soustavy se změni skokem.

Soustava – **homogenní** - obsahuje pouze jednu fázi

vers. **heterogenní**

Termodynamický **děj** - přechod soustavy z jednoho stavu do druhého.

**Děj – reverzibilní = vratný** - soustava prochází velkým počtem stavových změn tak, že  $\infty$  malé změně okolí odpovídá  $\infty$  malá změna soustavy, soustava a okolí jsou stále **v rovnováze**. Reverzibilní děj lze kdykoliv zastavit a soustavu vrátit zpět do původního stavu dějem opačným.

- **ireverzibilní = nevratný** - velké změně okolí odpovídá velká změna systému. Soustavu lze vrátit do výchozího stavu, ale nelze to uskutečnit dějem přesně opačným.

**Děj – izotermický** – konstantní teplota  $T$

– **izobarický** - konstantní tlak  $p$

– **izochorický** - konstantní objem  $V$

– **adiabatický** - nedochází k výměně tepla mezi soustavou a okolím

**Veličina – extenzivní** - závisí na velikosti soustavy, např. hmotnost, objem, energie,..

je aditivní, např.  $m = m_1 + m_2$  .

vers. **intenzivní** - např. tlak, teplota,..

Převod extenzivní veličiny  $X$  na intenzivní  $\rightarrow$  molární  $X_m = X/n$

$\rightarrow$  měrná = specifická  $X_{sp} = X/m$

(výjimka specifická vodivost)

**Stavová veličina, stavová funkce** (funkce stavových veličin) - popisují stav soustavy

$\Delta X$  - celková (měřitelná) změna stavové funkce  $X$

$dX$  – úplný (totální) diferenciál funkce  $X$ , infinitesimální změna  $X$ .

Vztah mezi  $\Delta X$  a  $dX$  :

$$\Delta X = \int_{poč}^{koneč} dX = X_{koneč.} - X_{poč.}$$

$\Delta X$  při kruhovém ději:

$$\Delta X = \oint dX = 0$$

definice stavové funkce

**Axiom** - tvrzení, která jsou ve shodě s naší zkušeností, ovšem nelze je dokázat.

## 1.2. I. věta termodynamiky

Slovní formulace

- (1) Probíhá-li v izolovaném systému jakýkoliv děj, je celková energie systému konstantní.
- (2) Probíhá-li v uzavřeném systému děj spojený s výměnou energie mezi systémem a okolím, pak změna energie systému je až na znaménko stejná jako změna energie okolí.
- (3) Nelze sestavit perpetuum mobile I. druhu, tedy stroj, který by konal práci bez dodávání energie z okolí.

Energie soustavy v těchto formulacích = **vnitřní energie**  $U$  – celková kinetická a potenciální energie částic tvořících soustavu, nezahrnuje kinetickou a potenciální energii, která souvisí s pohybem a polohou soustavy jako celku.

Vnitřní energie je stavovou funkcí.

Systém může vyměňovat energii s okolím ve formě práce  $W$  a tepla  $Q$ :

$$\Delta U = Q + W$$

matematický zápis I. věty TD

Práce a teplo nejsou stavovými funkcemi.

Znaménková konvence:

$W, Q > 0$  systém práci či teplo přijal

$-W, -Q > 0$  systém práci vykonal, teplo odevzdal

Celková práce  $W = W_{\text{obj.}} + W^*$   $W_{\text{obj}}$  práce objemová,  $W^*$  práce neobjemová

Objemová práce obecně:

$$dW_{\text{obj}} = -p_{\text{ex}} dV$$

$p_{\text{ex}}$  externí tlak, znaménko minus plyne z konvence:

při expanzi ( $dV > 0$ ) plyn práci koná ( $dW < 0$ )

při kompresi ( $dV < 0$ ) plyn práci přijímá ( $dW > 0$ )

Při reverzibilním ději  $p_{\text{ex}} \equiv p_{\text{systém}} \equiv p \Rightarrow dW_{\text{obj}} = -p dV$

### Jouleův experiment, Jouleův-Thomsonův experiment

- měření tepelných efektů při expanzi plynu do vakua
- závěr: vnitřní energie ideálního plynu je funkcí pouze teploty, nezávisí tedy ani na objemu, ani tlaku

### Entalpie H

Definice:

$$H = U + pV$$

Entalpie je stavovou funkcí.

Proč se zavádí?

$$dU = dQ + dW = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV$$

$$\text{je-li } W^* = 0 \text{ a } dV = 0$$

$$dU = dQ_V$$

$$dH = dU + p dV + V dp = dQ + dW^* - p_{\text{ex}} dV + p dV + V dp$$

$$\text{je-li } W^* = 0 \text{ a } dp = 0$$

$$dH = dQ_p$$

⇒ při dějích probíhajících při konstantním objemu a dějích probíhajících za konstantního tlaku se teplo stane stavovou funkcí → důležité v termochemii.

Pro ideální plyn a izotermický děj

$$dH = dU + d(pV), \quad dU = 0, \quad pV = nRT = \text{konst.}$$

⇓

$$dH = 0$$