

teplo a práce

prvá veta termodynamická

termodynamika 2

teplo v ľudovej slovesnosti

- o teplách vystupujúcich v kalorimetrickej rovnici sa ľudová slovesnosť vyjadruje ako o teple prijatom a teple odovzdanom
- tieto irečité výrazy sú úplne prirodzené a zodpovedajú subjektívnemu pocitu, že máme (nielen my, ale každé teleso) nejaké množstvo tepla (keď ho stratíme, je nám zima, keď ho získame, je nám teplo)
- tieto výrazy bežne používajú aj fyzici, pričom vždy ich chápu (alebo by aspoň mali chápať) v úvodzovkách, čiže ako “prijaté” a “odovzdané”
- prečo tam bezpodmienečne patria tie úvodzovky?

pokus zaviesť teplo pre stav

- teplotu a teplo máme definované ako dve rôzne fyzikálne veličiny, z ktorých jedna charakterizuje stav termodynamického systému a druhá charakterizuje termodynamický proces (vyrovnávanie teplôt)
- (“prijaté” teplo v kalorimetrickej rovnici vyzerá takto: $m c \Delta T$
(pôvodne tam bol rozdiel teplôt θ , ale to je to isté ako rozdiel teplôt T)
- toto “prijaté” teplo pre proces priam nůka definovať teplo pre stav takto:
$$q = m c T$$
- ak vie niekto z prítomných o nejakej prekážke pre uvedenú definíciu, nech prehovorí teraz, alebo nech mlčí navždy

kalorikum

- predstava množstva tepla charakterizujúceho stav systému bola vcelku populárna do polovice 19. storočia, pričom teplo si fyzici predstavovali ako akúsi kvapalinu, ktorú nazývali kalorikom (množstvo tepla bolo pre nich množstvom tejto kvapaliny v danej látke)
- zvláštna vlastnosť kalorika: keďže hmotnosť teplých telies sa nijako nelíši od hmotnosti studených telies (v rámci presnosti meraní), kalorikum sa javí ako nehmotná (presnejšie povedané nevážiteľná) kvapalina
- nad tou nevážiteľnosťou sa dnes ľudia často uškŕňajú (bezdôvodne) pričom tí istí ľudia pokojne prijímajú nulovú hmotnosť fotónov (správne)

teória kalorika

formulácia

- množstvo kalorika je úmerné teplote
- každá látka má istú kapacitu prijímať kalorikum (označujeme ju c)
- množstvo kalorika v látke je súčinom jej kapacity, hmotnosti a teploty
- kalorikum prúdi od miest s vyššou teplotou k miestam s nižšou teplotou (až kým sa tie teploty nevyrovnajú)

úspechy

- vyrovnávanie teplôt v kalorimetroch
- tepelná rozťažnosť látok, topenie látok (keď je kalorika príliš veľa, látka sa v ňom začne rozpúšťať)
- tepelné žiarenie (vyžarovanie kalorika tým intenzívnejšie, čím vyššia teplota)
- tepelné stroje (prúdenie kalorika môže poháňať mechanické zariadenia)

hra na vyvrátenie teórie kalorika

pravidlá hry

- teória kalorika sa medzi fyzikmi teší povesti trápnej historickej blbostičky
- no dobre, tak si to vyskúšajme
- študenti majú prísť s argumentami, ktoré by mali čo najpresvedčivejšie vyvrátiť túto teóriu
- prednášajúci sa snaží vyvrátiť každé vyvrátenie, s ktorým prídu študenti

Mosesova obrana

- kalorikum je v podstate synonymum tepla ako stavovej veličiny
- vyvrátiť rozumnosť tepla ako stavovej veličiny nie je jednoduché (cieľom hry je v skutočnosti nájsť také vyvrátenie)
- ak študenti prídu na vznik tepla vrtaním (delových hlavní), pokúsime sa ich odbiť žartom, že aj iné kvapaliny (napr. ropa) sa dajú vyrobiť a aj vyrábajú vrtaním

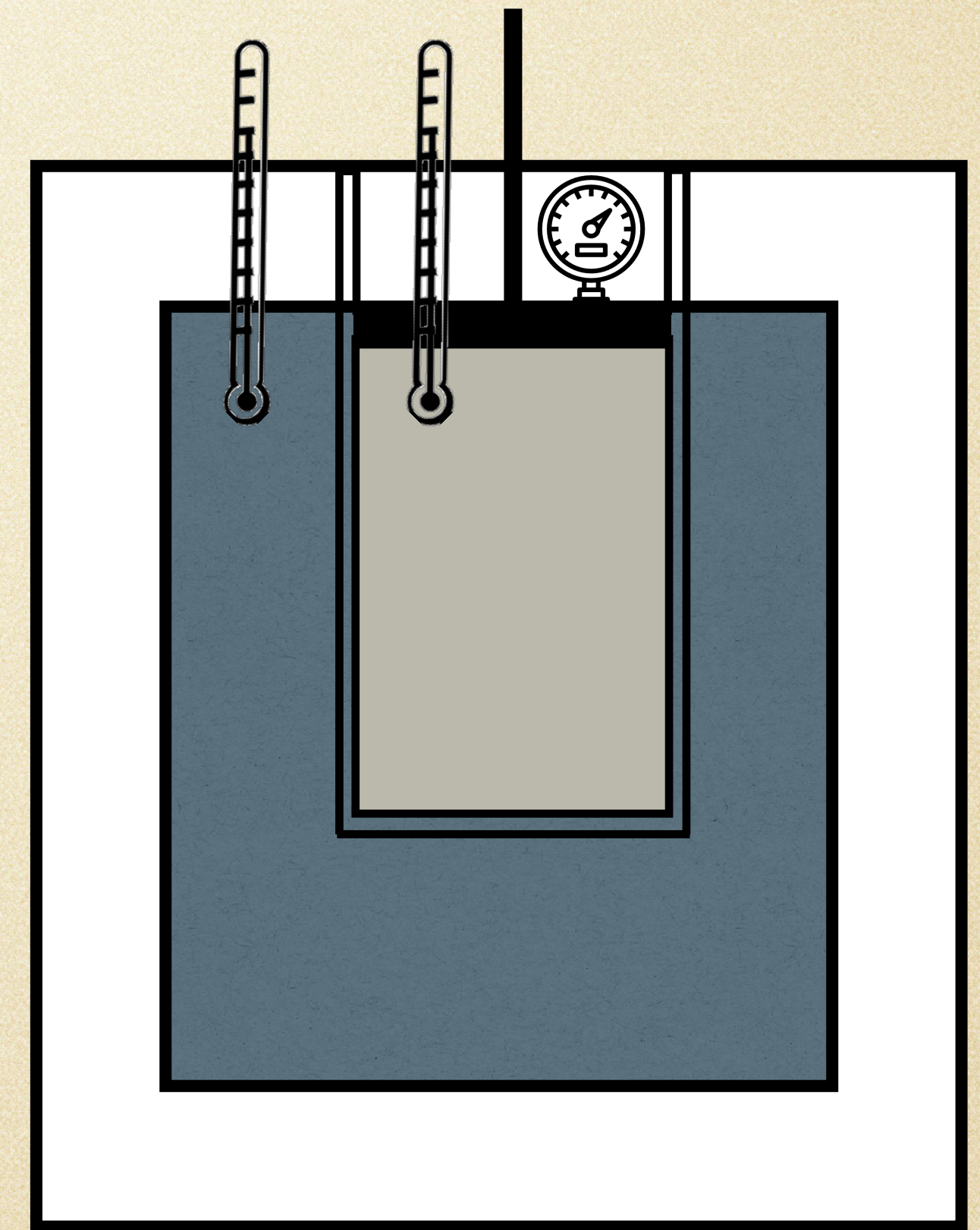
mravné ponaučenia

- na vyvrátenie nejakej teórie nestačí pohrdavo sa o nej vyjadrovať
- vyvrátiť teóriu kalorika v podstate znamená nájsť argument pre to, že definícia tepla ako veličiny priradenej stavu (nie procesu) nie je OK
- lenže keď bol na to čas, neozvali sme sa, takže už máme navždy mlčať
- argument proti definícii tepla ako stavovej veličiny pritom vlastne všetci poznáme už zo strednej školy (len sme si asi nikdy neuvedomili, že je to taká dôležitá vec s takými významnými dôsledkami)
- tak sa to teraz pokúsime napraviť

merné teplá riedkych plynov

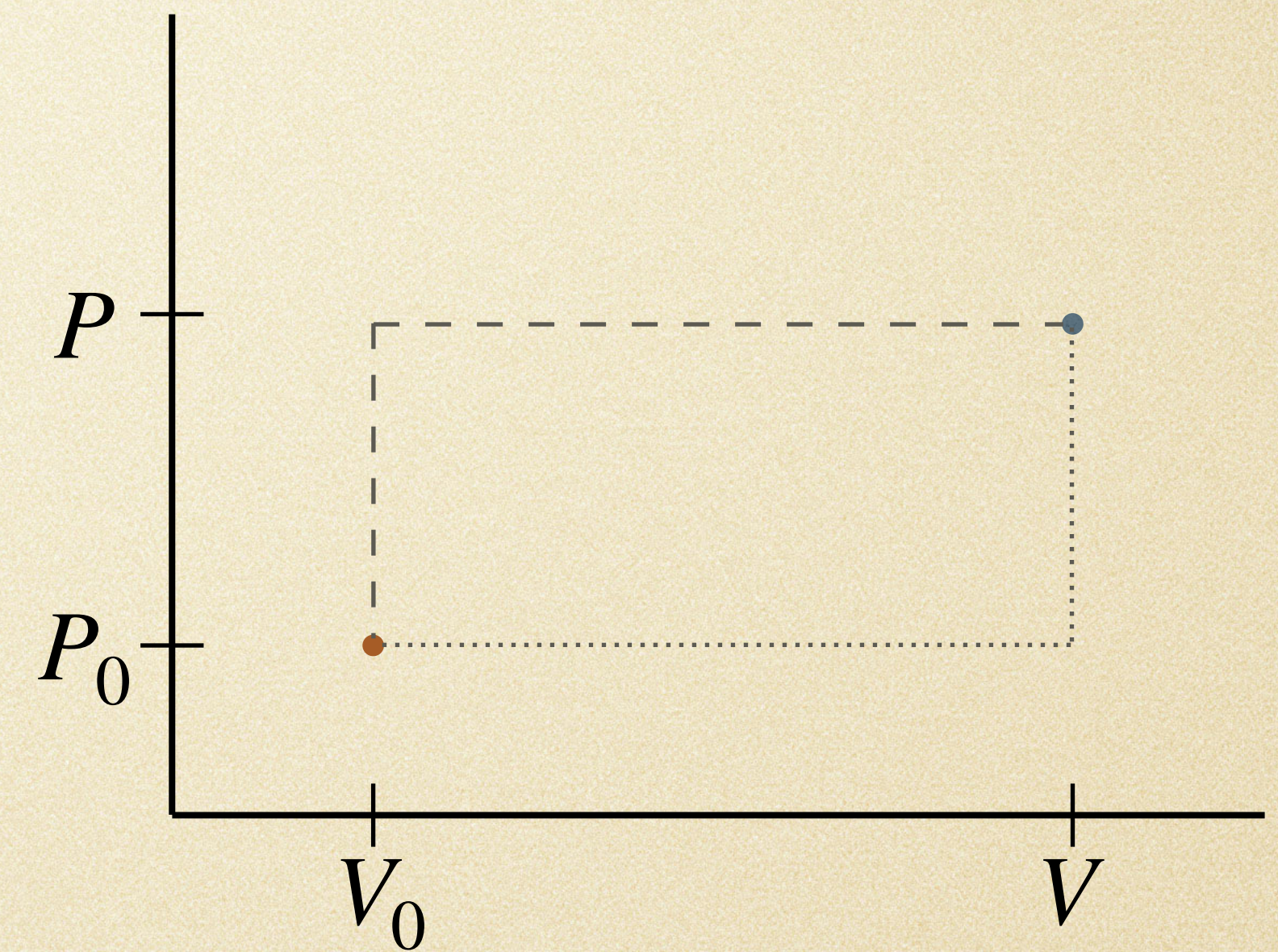
- skúmame vyrovnávanie teplôt kvapalín a plynov (plyn je v nádobe s bežnými stenami a piestom, tá nádoba je v kvapaline, tá kvapalina je v termoske)
- experimentálny fakt: opäť platí kalorimetrická rovnica, ale merné teplá plynov závisia od toho, ktoré veličiny charakterizujúce plyn sa môžu v procese vyrovnávanie teplôt meniť
- napríklad merné teplo pri konštantnom objeme (nepohyblivý piest) je iné ako merné teplo pri konštantnom tlaku (voľne pohyblivý piest)

$$c_V \neq c_P$$



aké je teplo plynu v danom stave?

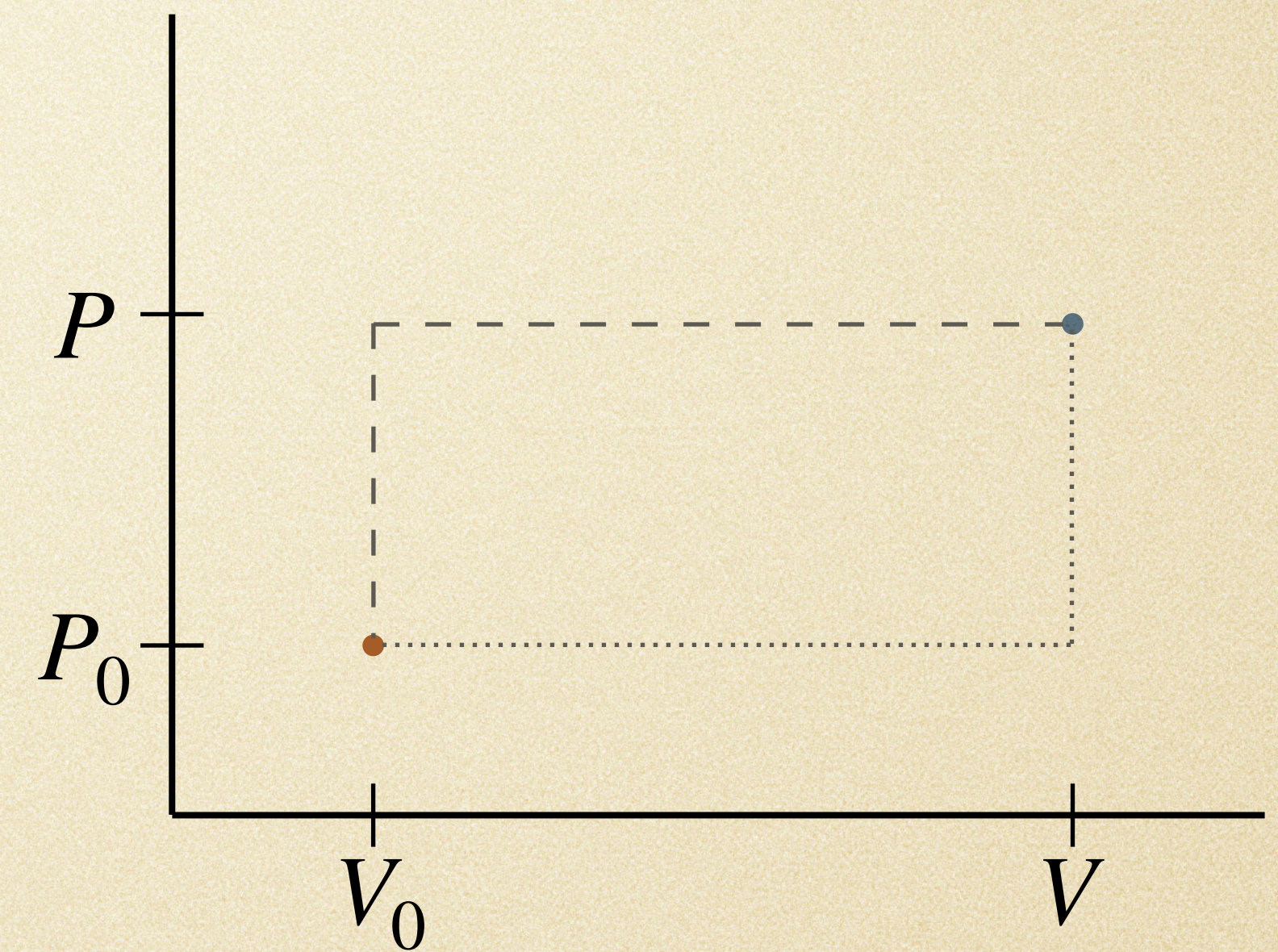
- nech existuje teplo ako stavová veličina
- nech q_0 je teplo v stave s tlakom P_0 a objemom V_0
aké je teplo v stave s tlakom P a objemom V ?
- z kalorimetrickej rovnice poznáme zmenu tepla plynu jednak pri procese s konštatným objemom a jednak pri procese s konštantným tlakom (tá prvá je $m c_V \Delta T$, tá druhá je $m c_P \Delta T$)
- ak teda prejdeme z bodu P_0, V_0 do bodu P, V tak, aby sa počas toho nemenil buď objem alebo tlak, potom vieme vypočítať $q(P, V) = q_0 + \text{zmena}$



po ktorej ceste máme prejsť z bodu P_0, V_0 do bodu P, V ?

skúsme obidve cesty

- prvá cesta s prestupnou stanicou P_0, V
- teplota v prestupnej stanici je $T' = \alpha P_0 V$
- $q = q_0 + m c_P (T' - T_0) + m c_V (T - T')$
- druhá cesta s prestupnou stanicou P, V_0
- teplota v prestupnej stanici je $T'' = \alpha P V_0$
- $q = q_0 + m c_V (T'' - T_0) + m c_P (T - T'')$
- teraz už len, aby sa tie dva výsledky zhodovali



je teplo v novom stave
vypočítané po dvoch
rôznych cestách rovnaké?

ajajaj

- otázka: $m c_P (T' - T_0) + m c_V (T - T') \stackrel{?}{=} m c_V (T'' - T_0) + m c_P (T - T'')$
- úprava: $c_P (T' - T_0 - T + T'') \stackrel{?}{=} c_V (T'' - T_0 - T + T')$
- čiže: $c_P \stackrel{?}{=} c_V$
- odpoveď (experiment): $c_P \neq c_V$
- dôsledok: náš pokus zaviesť pre plyn teplo ako stavovú veličinu zlyhal (jednoznačne definované teplo pre izobarické a izochorické procesy nevedie na jednoznačné teplo pre ľubovoľný stav)

čo sa to stalo?

- v podstate to isté, čo sa deje v nekonzervatívnych silových poliach s prácou
- aj tam vychádza práca po rôznych spojniciach dvoch bodov rôzna a práve preto sa pre takéto polia nedá rozumne zaviesť potenciálna energia
- v termodynamike plynov sa z analogického dôvodu nedá zaviesť teplo ako stavová veličina (t. j. niečo, čo charakterizuje stav systému)
- a keďže kalorikum bolo v podstate názornou predstavou toho, čo sa myslí pod teplom ako stavovou veličinou, tak experimentálny fakt $c_p \neq c_v$ bol (po chvíli rozmýšľania) skutočným klincom do rakvy teórie kalorika

čo s tým?

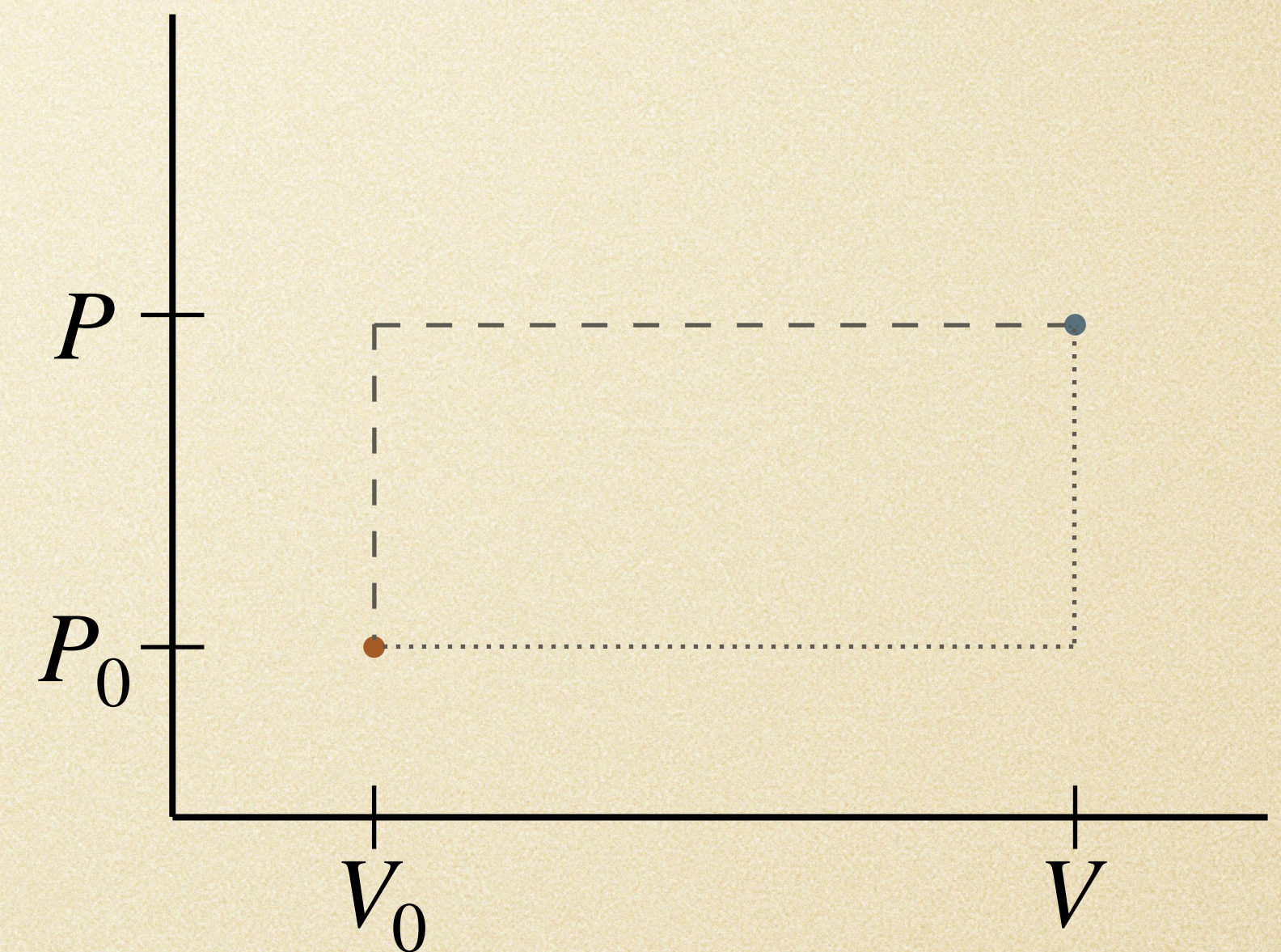
- nič hrozné sa nedeje, len si treba uvedomiť, že riedky plyn (náš ikonický termodynamický systém) nemá teplo
- a tie úvahy (aj ten záver) sa dajú rozšíriť aj na iné termodynamické systémy
- to znamená, že teplo sa ani neprijíma ani neodovzdáva, lebo ho nikto nemá
- teplo je definované len pre termodynamické deje (procesy), preto by bolo lepšie hovoriť, že teplo sa koná, nie že sa vymieňa (odovzdáva a prijíma)
- ale aby sme neznásilňovali jazyk, budeme asi aj naďalej hovoriť o teple “prijatom” a “odovzdanom”, pričom tie úvodzovky sú fakt dôležité

a ako je to s prácou?

- spomínali sme, že teplo sa v nejakom zmysle chová podobne ako práca v nekonzervatívnych silových poliach
- ako sa v tomto zmysle chová samotná práca termodynamického systému? (napr. toho nášho riedkeho plynu)
- pre prácu sa tu pýtame to isté, ako pre teplo: ak prejdeme z bodu P_0, V_0 do bodu P, V rôznymi cestami, bude práca pre všetky tieto cesty rovnaká?
- najprv si musíme vyjasniť, akú prácu koná plyn pri zmene stavu
- ak sa piest nehýbe, čiže ak sa objem plynu nemení, práca je nulová
- ak sa piest hýbe a tlak sa nemení, tak sila, ktorou pôsobí plyn na piest, koná prácu $A = F \cdot \Delta x = P \cdot S \cdot \Delta x = P \Delta V$
- podobne ako teplo teda vieme ľahko vypočítať prácu pre procesy, počas ktorých sa nemení objem alebo tlak

práca po rôznych cestách

- prvá cesta s prestupnou stanicou P_0, V
$$A = P_0 (V - V_0)$$
- druhá cesta s prestupnou stanicou P, V_0
$$A = P (V - V_0)$$
- práce po rôznych cestách sa zjavne nerovnajú a v takom prípade sa nedá zaviesť nič podobné ako potenciálna energia v mechanike
- poznámka: cesty sú v mechanike a termodynamike cestami v úplne iných priestoroch, ale logika úvah je rovnaká (a taká istá je aj pri teple)



plyn nemá nielen teplo, ale ani prácu (teplo aj práca sa týkajú procesu, nie stavu)

medzitým pri ostrove Jáva

- 1840, na lodi niekde v okolí Indonézie
- mladý lekár Robert Mayer vykonáva vtedy bežný zákrok – púšťanie žilou
- krv je oveľa svetlejšia, než na akú je pri žilách zvyknutý (taká býva tepnová krv – aj sa zľakne, či neporušil tepnu)
- Mayerova interpretácia tohto javu: krv v žilách je v trópoch svetlejšia než v Európe, pretože je menej okysličená
- čo Mayer vedel: okysličovanie krvi je vlastne pomalé horenie, vďaka ktorému dokážu naše svaly pracovať
- čo sa Mayer dozvedel: to okysličovanie zrejme využívame aj na výrobu tepla, ktoré potrebujeme na udržiavanie našej telesnej teploty (v trópoch potrebujeme vyrobiť menej tepla, preto je krv svetlá)
- čo z toho Mayer dokázal vyžmýkať: nesmierne dôležitý prírodný zákon

Mayerova prírodná filozofia

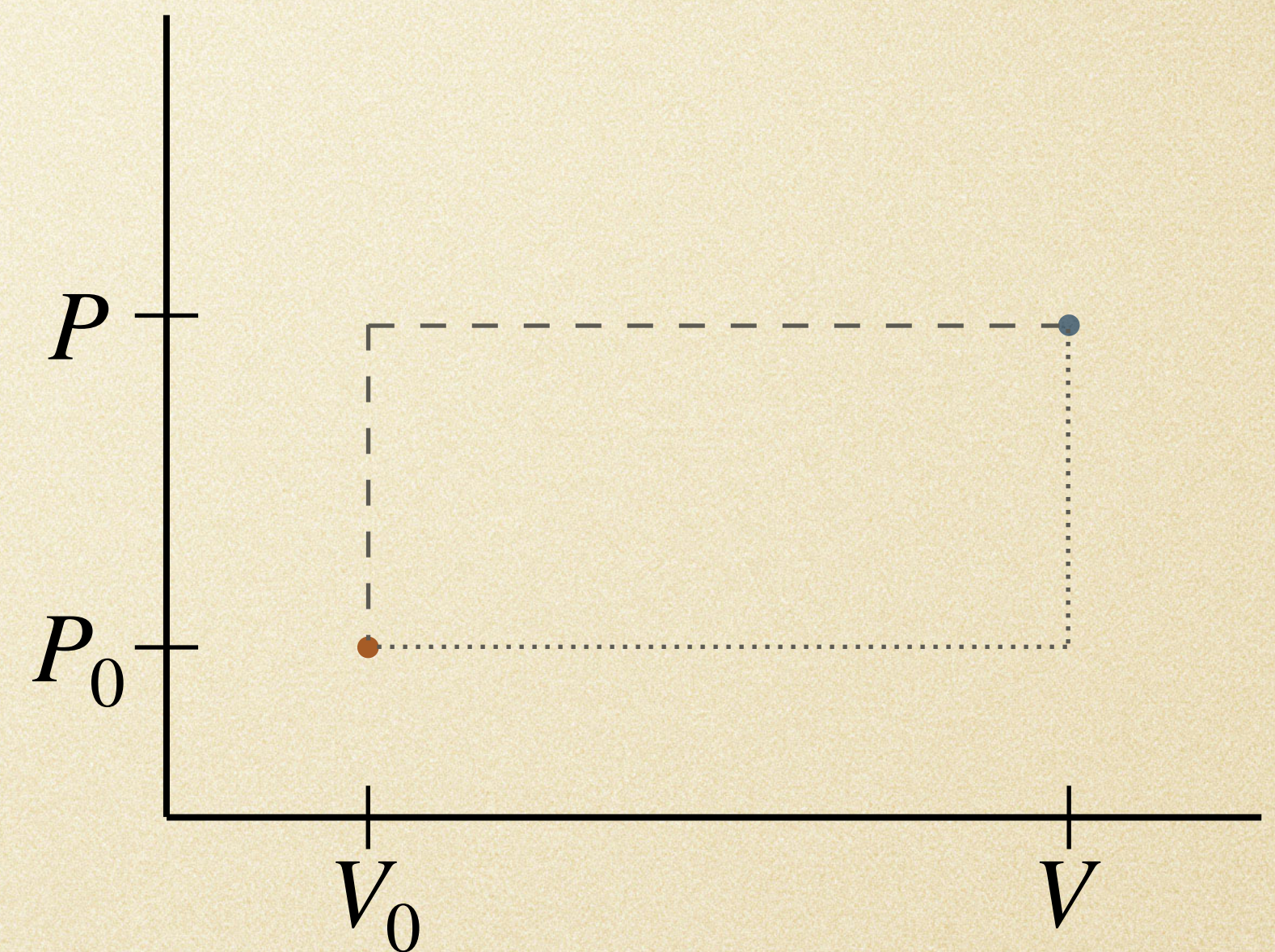
- práca a teplo majú rovnakú príčinu (u človeka predpokladanú oxidáciu krvi)
- rovnaká príčina by mala spôsobovať rovnaké následky (toto je skôr filozofia než fyzika, nuž ale Mayer nebol fyzik)
- teplo a práca by teda mali byť v nejakom zmysle jedno a to isté (rovnaký následok)
- takže pri zmenách stavov plynu by sme si mali všímať ani nie tak samotné teplo, či samotnú prácu, ale teplo plus prácu
- aplikované na nami uvažované dve rôzne cesty plynu zo stavu P_0, V_0 do stavu P, V by to malo znamenať, že vykonané (čiže “odovzdané”) teplo plus vykonaná práca by mali byť po každej ceste rovnaké
- fyzik by toto zrejme chápal ako hypotézu, ktorú treba experimentálne overiť
- lekár so sklonom k filozofii to bral ako fakt
- táto hypotéza (považovaná za fakt) doviedla Mayera k netriviálnej fyzikálnej predpovedi

znamienková konvencia

- rôzni autori myslia pod teplom rôzne veci, líšiac sa znamienkom (niekto má na mysli teplo konané, čiže “odovzdané” daným systémom, niekto má na mysli teplo “prijaté”)
- $A = P \Delta V$ je práca konaná našim systémom (riedkym plynom)
a keď pod prácou myslíme konanú prácu, je rozumné pod teplom myslieť konané teplo
- ale dobrú logiku má aj uvažovanie prijatého tepla
(napr. pri tepelných strojoch, kde nás zaujíma pomer vykonanej práce k prijatému teplu)
- zdôraznime preto, že pre nás je a bude $Q = - m c \Delta T$ konané, t.j. odovzdané teplo
- študentom s vkusom preferujúcim opačné znamienko sa za tento výber ospravedlňujeme
(navrhujeme im používať “prijaté” teplo, ak chcú, a označovať ho malým $q = - Q$)

teplo + práca konané plynom

- prvá cesta s prestupnou stanicou P_0, V
- teplota v prestupnej stanici je $T' = \alpha P_0 V$
- $Q + A = -m c_p (T' - T_0) - m c_v (T - T') + P_0(V - V_0)$
- znamienko: Q je teplo konané ("odovzdané") plynom
- druhá cesta s prestupnou stanicou P, V_0
- teplota v prestupnej stanici je $T'' = \alpha P V_0$
- $Q + A = -m c_v (T'' - T_0) - m c_p (T - T'') + P(V - V_0)$



čo vyplýva z (predpokladanej)
rovnosti týchto dvoch výrazov?

Mayerov vzťah

$$-m c_P (T' - T_0) - m c_V (T - T') + P_0(V - V_0) = -m c_V (T'' - T_0) - m c_P (T - T'') + P(V - V_0)$$

$$m (c_P - c_V) (T + T_0 - T' - T'') = (P - P_0)(V - V_0)$$

$$m (c_P - c_V) (T + T_0 - T' - T'') = m R' (T + T_0 - T' - T'')$$

$$c_P - c_V = R'$$

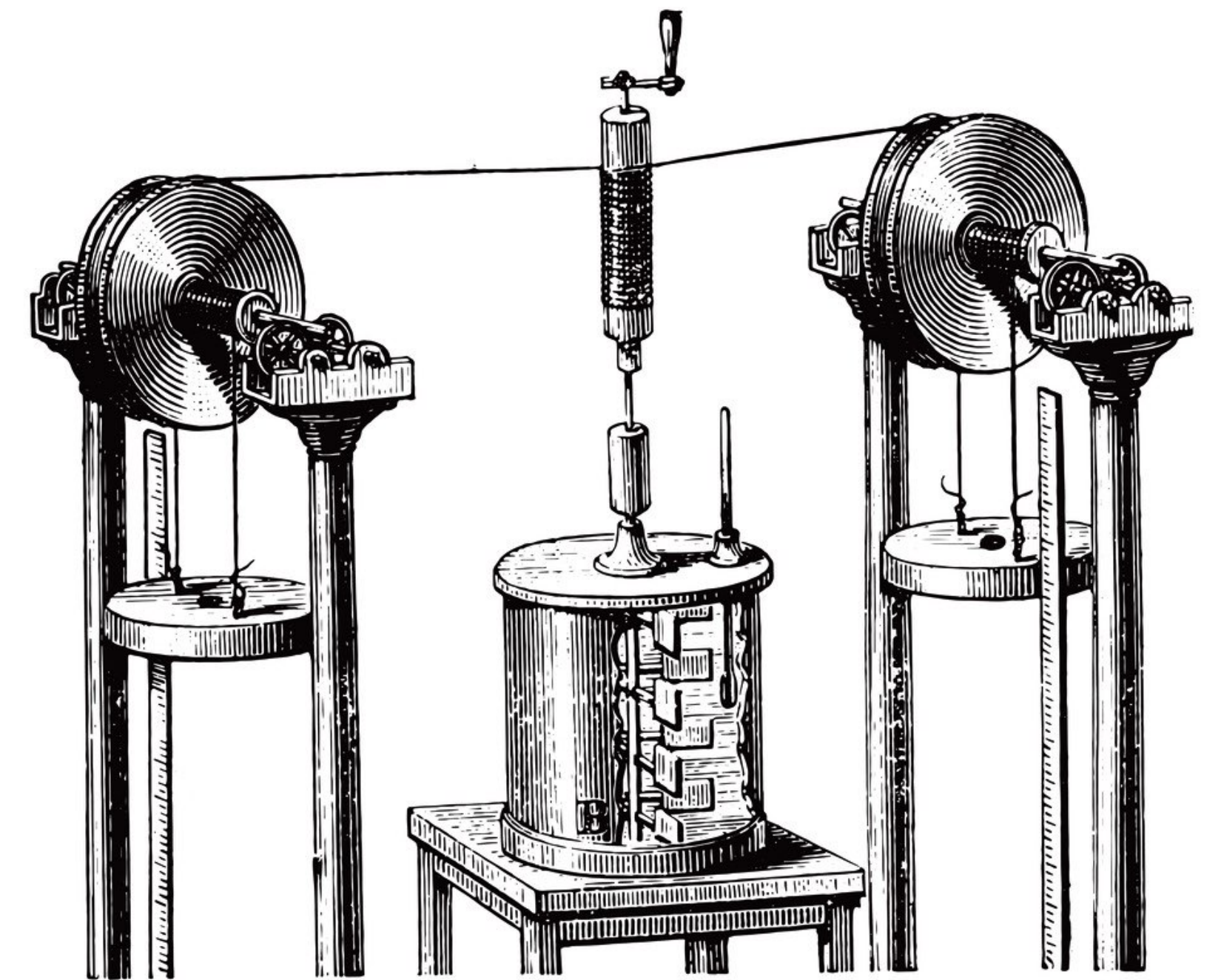
- to posledné sa volá Mayerov vzťah a je to jasná fyzikálna predpoveď, ktorá vyplýva z jeho filozofického presvedčenia (t.j. z jeho fyzikálnej hypotézy)
- Mayerov triumf: tento vzťah naozaj pre plyny platí (experimentálny fakt)

mechanický ekvivalent tepla

- po experimentálnom potvrdení Mayerovho vzťahu $c_P - c_V = R'$ môžeme považovať jeho presvedčenie (hypotézu) za pravdivé a tým pádom môžeme vypočítať aké teplo zodpovedá akej práci
- ak odmeriame teplotu a prácu pre dve cesty, ktoré sme uvažovali v našich príkladoch, z rovnosti $m(c_P - c_V)(T + T_0 - T' - T'') = (P - P_0)(V - V_0)$ dostaneme, že jednej kalórii tepla zodpovedá 4,1860 joulu práce
- historická poznámka: Mayer, ktorý nemal k dispozícii dostatočne kvalitné experimentálne dáta, dostal hodnotu 3,581 joulu (čiže dosť nepresné číslo, ale na základe správneho predpokladu a správnej úvahy)

Jouleov experiment

- takmer súčasne s Mayerom určil experimentálne mechanický ekvivalent tepla pivovarník a fyzik James Prescott Joule
- zohrieval kvapalinu miešaním pomocou lopatiek, pričom meral mechanickú energiu spotrebovanú na toto miešanie
- Jouleova hodnota: $1 \text{ cal} = 4.155 \text{ J}$
- nasledoval, ako inak, pomerne ostrý boj o uznanie prvenstva objavu ekvivalencie mechanickej práce a tepla (Mayer bol skôr, Joule bol oveľa presnejší)

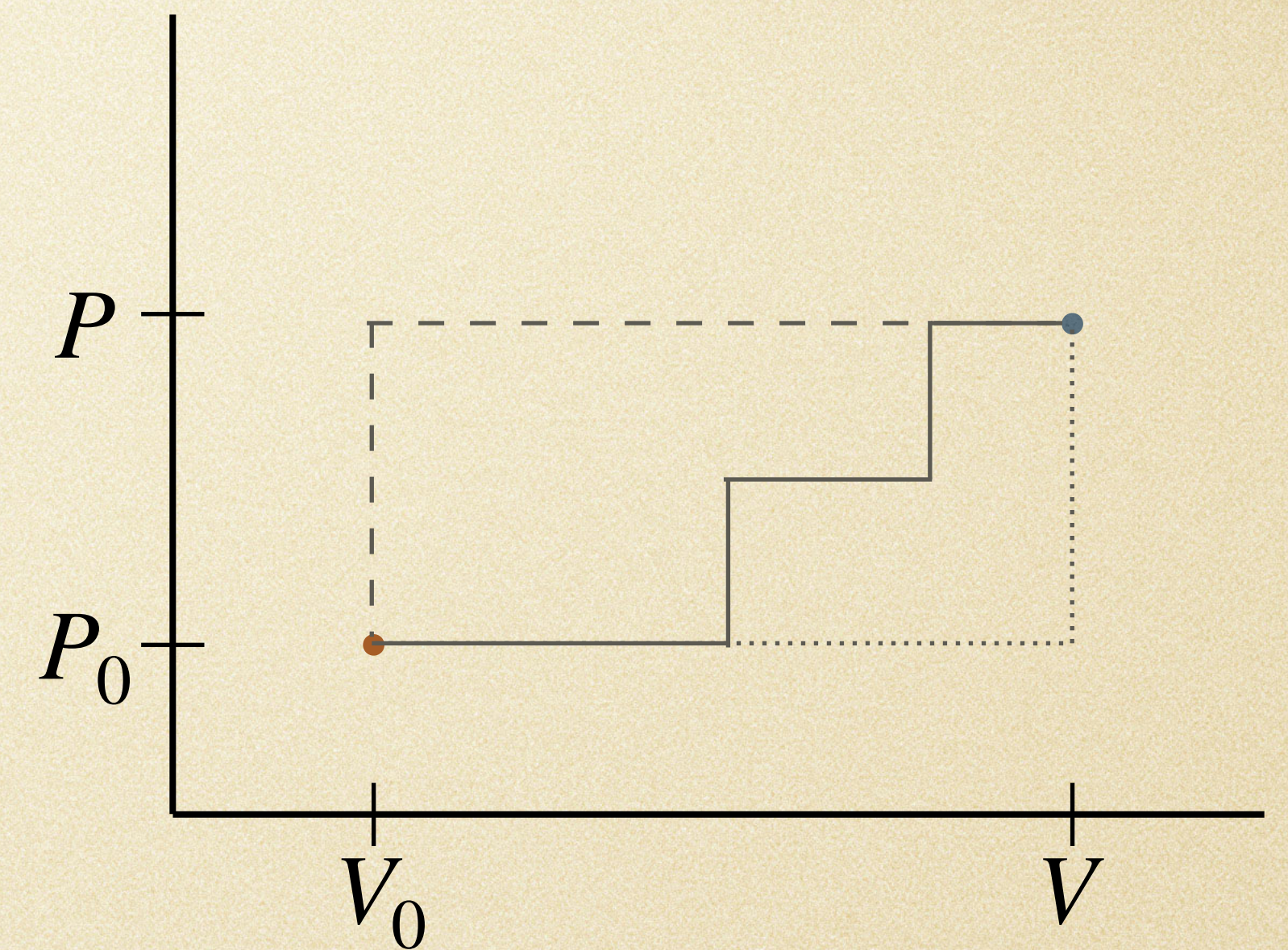


historia magistra vitae ???

- Cicerov citát “história je učiteľkou života” treba v prípade termodynamiky modifikovať na “história je veru dosť zlou učiteľkou termodynamiky”
- bol to totiž poriadny zmätok, z ktorého sa za prispenia značného množstva veľmi odlišných ľudí len prekvapujúco pomaly vynárali jasné kontúry
- ekvivalencia tepla a práce sa často formuluje ako zákon zachovania energie, pričom nie je vždy celkom jasné, čo sa myslí pod energiou (nemechanickou) a na označenie energie sa používali rôzne iné slová ako sila alebo živá sila
- aby sme sa týmto zmätkom vyhli, vymyslíme si akúsi alternatívnu históriu, v ktorej pôjde všetko výrazne logickejšie a ľahšie sa to bude chápať

keby bol Mayer fyzik

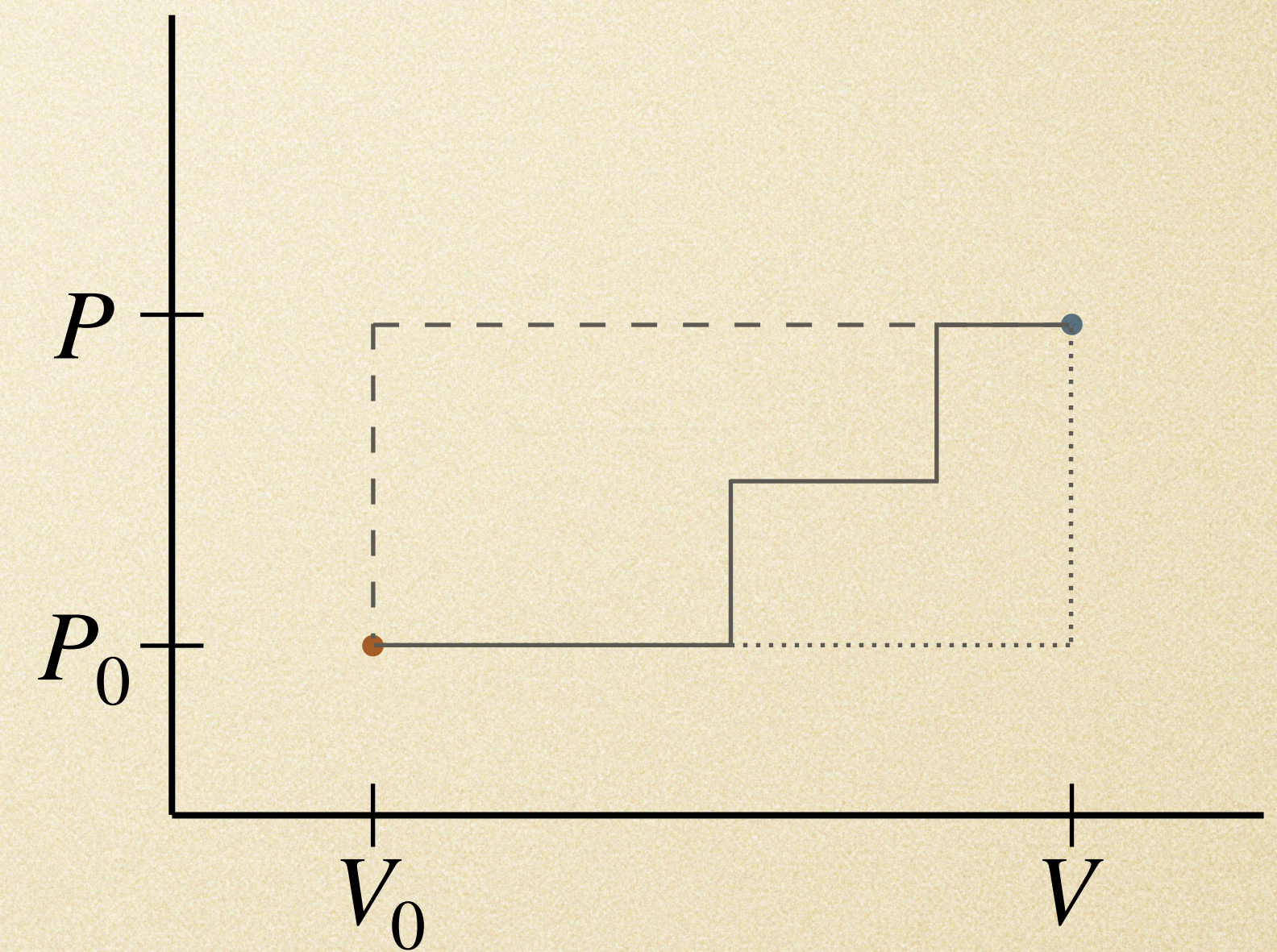
- jeho úvahy ho mohli inšpirovať k experimentálnemu skúmaniu súčtu tepla a práce v rôznych procesoch s rovnakým počiatočným a konečným stavom plynu
- tak by mohol experimentálne overiť svoju hypotézu
práca + teplo = const
kde const je rovnaká pre všetky spojnice dvoch stavov
- prácu a teplo musíme pritom merať respektíve počítať v rovnakých jednotkách, ale to už máme zabezpečené prevodom medzi kalóriami a joulami (a ten prevod by sme získali porovnaním hocijakých dvoch spojnic)



teplo aj práca sú dobre definované pre všetky izochoricko-izobarické schody

prvá veta termodynamická

- keby Mayer robil takéto experimenty, objavil by toto:
- **súčet konanej práce a tepla je po každej spojnici dvoch stavov rovnaká** (ak použijeme prevod $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$)
- pri experimentoch s plynmi by to samozrejme objavil len pre plyny, ale platí to aj pre iné procesy, v ktorých vieme dobre definovať konané teplo aj konanú prácu
- to nám umožňuje zaviesť novú stavovú veličinu (presne tak, ako nám neplatnosť tejto vety zvlášť pre teplo a zvlášť pre prácu neumožnila zaviesť teplo ani prácu či potenciálnu energiu ako stavovú veličinu)



novú stavovú veličinu,
ktorú takto dostaneme,
voláme vnútorná energia

vnútorná energia

- je teraz definovaná analogicky ako potenciálna energia pre konzervatívne silové polia
- pre nejaký (referenčný) stav P_0, V_0 nech je vnútorná energia U_0
pre iný stav P, V definujme vnútornú energiu celkom jednoznačne takto:

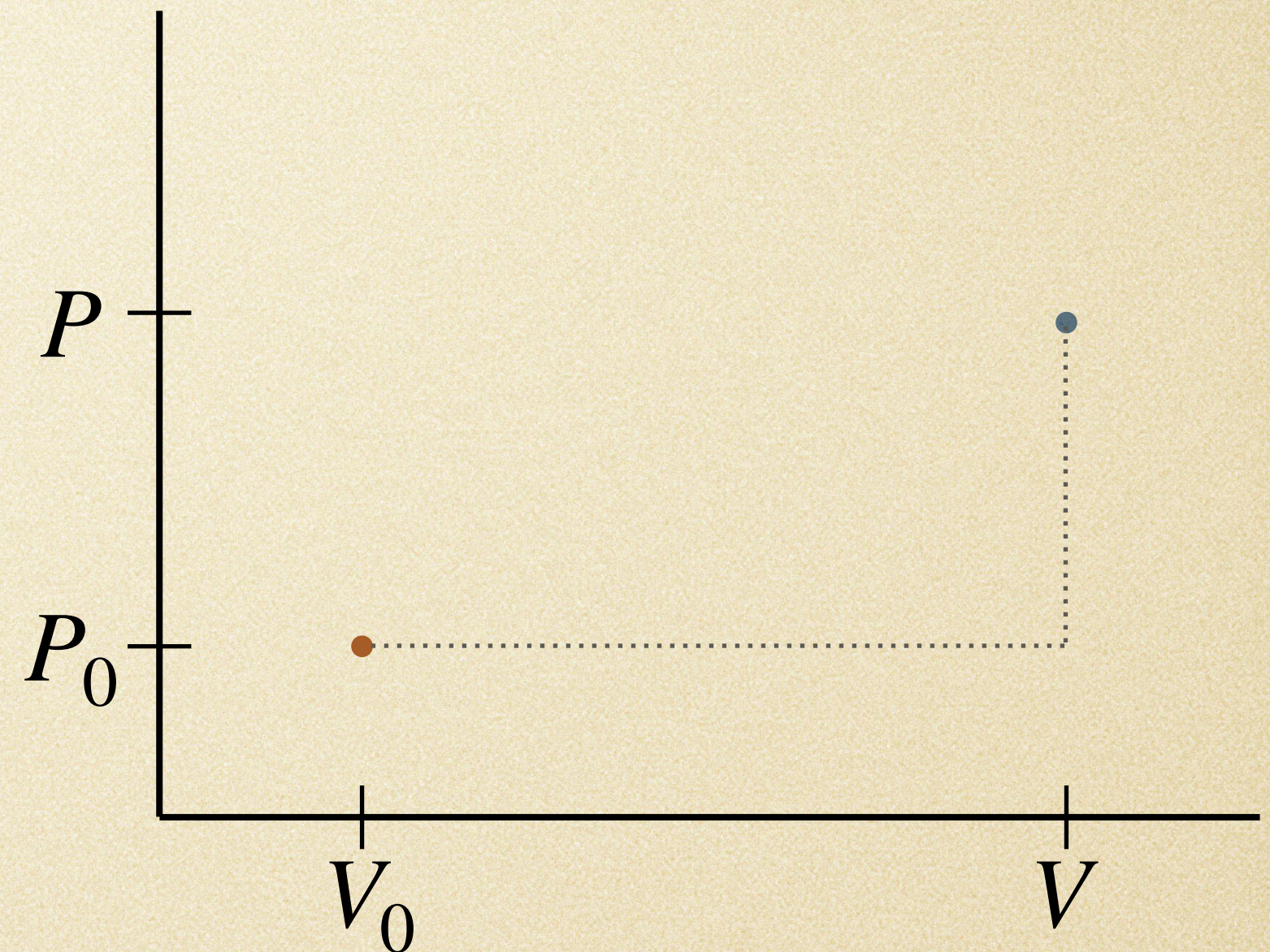
$$U(P, V) = U_0 - \text{teplo} - \text{práca}$$

kde prácu a teplo vykoná termodynamický systém pri prechode z referenčného stavu P_0, V_0 do uvažovaného stavu P, V

- ktorý prechod myslíme? no to je práve jedno, vďaka prvej vete termodynamickej
- aby boli v každom momente dobre definované práca aj teplo, systém musí mať celý čas jasne definované P, V, T , čiže musí ísť o dostatočne pomalý proces

vnútorná energia (riedkeho) plynu

- zvolíme napr. cestu s prestupnou stanicou P_0, V
s teplotou v tejto prestupnej stanici $T' = \alpha P_0 V$
- $$U(P, V) = U_0 + mc_P(T' - T_0) + mc_V(T - T') - P_0(V - V_0)$$
$$= U_0 + mc_P(T' - T_0) + mc_V(T - T') - mR'(T' - T_0)$$
$$= U_0 + m(c_P - c_V - R')(T' - T_0) + mc_V(T - T_0)$$
- vďaka Mayerovu vzťahu $c_P - c_V = R'$ je druhý člen nulový
$$U(P, V) = U_0 - mc_V T_0 + mc_V T$$
- pri rozumnom výbere konštanty $U_0 = mc_V T_0$ dostávame



$$U(P, V) = m c_V T$$

teplo a práca všeobecne

- teplo sme mali zatiaľ definované pre izochorický a izobarický dej (konštantný objem a konštantný tlak) a pre tieto procesy sme mali jednoducho definovanú aj prácu
- pomocou procesov zložených z týchto dvoch dejov sme vedeli odhaliť a sformulovať prvú vetu termodynamickú a definovať vnútornú energiu ako stavovú veličinu
- práca pre všeobecný dej, pri ktorom sa píst hýbe a tlak mení, je daná integrálom

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

(uvažujeme procesy dostatočne pomalé na to, aby boli tlak aj objem vždy dobre definované)

- konané teplo je potom definované tak, aby platila prvá veta termodynamická:

$$Q = -U(P_2, V_2) + U(P_1, V_1) - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

dva dôležité deje

izotermický dej

- systém (v našom prípade riedky plyn) je v tepelnom kontakte s dostatočne veľkým okolím so stálou teplotou
- proces prebieha dostatočne pomaly, aby sa teploty systému a okolia stíhali priebežne vyrovnávať
- je to prakticky dôležitý proces, keďže bežné deje prebiehajú často v kontakte so okolím pri stálej teplote

adiabatický dej

- systém (u nás riedky plyn) tepelne izolujeme od okolia tým, že ho dáme do termosky (Dewarovej nádoby)
- proces nemusí prebiehať pomaly, lebo tepelná izolácia nezávisí od rýchlosti a vždy zabezpečí nulové konané teplo
- ak ale chceme mať v každom momente dobre definované termodynamické premenné, musí byť predsa len pomalý

teplo pri izotermickom deji

- ako užitočný test porozumenia prvej vete termodynamickej ponúkame túto otázku: koľko tepla vykoná ("odovzdá") riedky plyn pri izotermickom prechode (konštantná teplota) zo stavu P_1, V_1 do stavu P_2, V_2
- streľba od boku: teplo je $Q = m c_T (T_2 - T_1)$ a to je nula, ak sa teplota nemení (ZLE!)
- v skutočnosti je to takto: plyn koná teplo $Q = -U_2 + U_1 - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$
- pri izotermickom deji sa vnútorná energia $U = m c_v T$ nemení a $\alpha P V = T = \text{const}$

$$Q = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1}{V} dV = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

rovnica adiabaty

- druhý užitočný test porozumenia prvej vete termodynamickkej: ako závisí tlak plynu od objemu pri adiabatickom deji? (to je taký, v ktorom sa teplo nekoná)
- keďže teplo je nulové, zmena vnútornej energie je daná len vykonanou prácou

$$U_2 - U_1 = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

čo je užitočné zapísať pre malé zmeny ako

$$m c_V dT = - P(V) dV$$

$$dT = d(\alpha P V) = \alpha P dV + \alpha V dP$$

$$m c_V \alpha P dV + m c_V \alpha V dP = - P dV \quad (\cdot 1/T)$$

$$-\frac{dP}{P} = \frac{c_V + R'}{c_V} \frac{dV}{V} = \frac{c_P}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (\text{integrácia})$$

$$-\ln P = c_P/c_V \ln V + \text{const}$$

$$\ln P + \ln V^{c_P/c_V} = \text{const}$$

$$P V^{c_P/c_V} = \text{const}$$

upútavka na záver

- najprv sme zaviedli termodynamické veličiny charakterizujúce stav systému
- potom sme skúmali deje, v ktorých sa nič nedeje (rovnováhy) a zaviedli sme novú stavovú premennú – teplotu
- teraz sme skúmali deje dostatočne pomalé na to, aby boli v každom momente dobre definované (a merateľné) všetky termodynamické premenné (vrátane teploty) a odhalili sme novú stavovú premennú – vnútornú energiu
- nabudúce uvidíme, že v hre je ešte jedna stavová veličina (volá sa entropia) a povieme si, s akou mimoriadne dôležitou vlastnosťou termodynamiky súvisí