

3. TERMODYNAMIKA

Termodynamika se v obecně formulovaném pojetí zabývá vlastnostmi makroskopických systémů v rovnováze, vlastnostmi systémů v nerovnovážných stavech a zákonitostmi přechodu do rovnovážných stavů.

Zkoumané jevy probíhají v soustavě makroskopických těles, kterou nazýváme termodynamickou soustavou. Termodynamickou soustavou může být např. motor, chladicí stroj, ale také atmosféra Země nebo její část, biologický organismus apod.

Vlastnosti termodynamické soustavy a vliv okolí charakterizujeme vnějšími a vnitřními parametry. Např. zkoumáme-li děje ideálního plynu, bude vnějším parametrem objem, v němž je plyn uzavřen a vnitřními parametry budou teplota a tlak. Jinými vnitřními parametry jsou např. chemické složení, hustota, magnetizace, elektrická polarizace. Vnějšími parametry jsou také veličiny určující silové působení na uvažovanou soustavu. Stav soustavy je určen souhrnem nezávislých vnějších a vnitřních parametrů, nazýváme je stavovými parametry, jejich počet se určuje empiricky.

Termodynamická soustava, která je od jistého časového okamžiku v neměnných vnějších podmínkách spěje do stavu termodynamické rovnováhy. Stav termodynamické rovnováhy je charakterizován tím, že neprobíhají žádné makroskopické změny, stavové parametry mají časově stálé hodnoty.

Procesy, při kterých termodynamická soustava spěje do stavu rovnováhy se nazývají přirozené. Typickým přirozeným procesem je samovolný přechod tepla z tělesa vyšší teploty na těleso nižší teploty. Přirozené procesy probíhají samovolně.

Nepřirozenými procesy se termodynamická soustava vzdaluje ze stavu termodynamické rovnováhy. Nepřirozené procesy nemohou probíhat samovolně. Samovolně se nebude ochlazovat kapalina v jedné části nádrže a zvyšovat teplota téže kapaliny v jiné části nádrže. Pomocí chladicího stroje takový děj může proběhnout.

3.1. Vratné a nevratné procesy.

Zavedeme pojem vratného děje v termodynamické soustavě, což je děj, kdy termodynamická soustava probíhá rovnovážnými stavy. Slovní spojení "děj probíhající rovnovážnými stavy" v sobě skrývá určitý rozpor. V předchozím odstavci jsme charakterizovali rovnovážný stav neměnností parametrů soustavy. Nemění-li se parametry soustavy, neprobíhá v soustavě žádný děj. Východisko najdeme tak, že pod pojmem děje probíhajícího rovnovážnými stavy (rovnovážného děje) rozumíme velmi pomalu probíhající

děj. Při velmi pomalém průběhu děje je dost času na vyrovnání tlaků, teplot a dalších charakteristických veličin v celé soustavě. Směr průběhu rovnovážných dějů je možno libovolně malou změnou vnějších parametrů (např. tlakem nebo teplotou) obrátit. Soustava v obou směrech probíhá stejnými rovnovážnými stavy. Uvědomme si, že jakmile nějaký proces znázorníme graficky, např. v p,V - diagramu křivkou, jde již o děj probíhající jednotlivými body křivky - rovnovážnými stavy.

Probíhá-li např. vratná izotermická komprese plynu ve válci uzavřeném pístem, tlak a teplota musí mít v celém objemu zcela určitou hodnotu stejnou, jako okolí válce. Změnou elementárního přírůstku tlaku na úbytek se začne objem zvětšovat. Plyn v obou směrech probíhá rovnovážnými stavy charakterizovanými stejnými hodnotami tlaku a objemu.

V přírodě se vratné děje prakticky nevyskytují. Reálné děje jsou nevratné.

Nevratná komprese probíhá při reálném ději. Pak např. v blízkosti pístu je vyšší tlak než v ostatních částech válce a rovněž teplota není v celém válci stejná.

Proč pojem vratného děje zavádíme? Vratné děje je možné jednoduše kvantitativně popsat. **Poznatky získané pro vratné děje vytvářejí meze pro průběh reálných dějů.** Např. účinnost vratného pracovního cyklu je mezní hodnota (v tomto případě největší možná) pro jakýkoli jiný reálný děj.

Vratné děje vycházejí z rovnovážného stavu. Např. uvažujeme-li přechod tepla z jednoho tělesa na druhé, mají obě tělesa na začátku stejné teploty. Pokud se teploty liší, půjde o nevratný děj.

3.2. Termodynamická teplota.

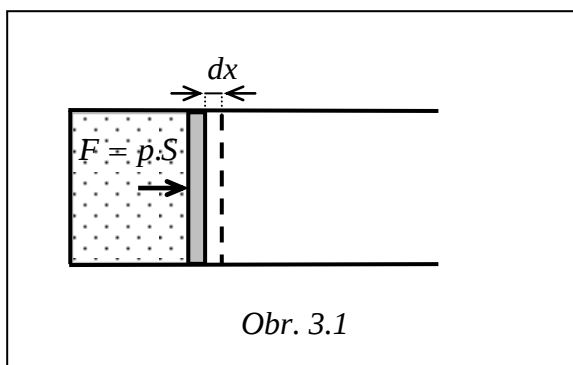
V tématu věnovaném kinetické teorii a statistické fyzice jsme poznali, že teplota souvisí s takovými mikroskopickými charakteristikami jako je rychlost a mechanická energie molekul. Zmíněná souvislost velmi názorně dokumentuje, jak mikroskopické molekulární děje ovlivňují makroskopicky měřitelnou veličinu - teplotu. Určování teploty na základě pohybového stavu molekul je sice principiálně možné, ale komplikované. Termodynamika nám nabízí další možnosti. Na základě měření dodaného tepla při kruhovém ději (viz Carnotův cyklus) lze učinit teplotní termodynamickou stupnici nezávislou na jakékoli teploměrné látce. Ani tento postup měření teploty by nebyl jednoduchý. Prakticky se využívá toho, že termodynamickou teplotní stupnici sleduje velmi přesně plynový teploměr a s přijatelnou přesností teploměry i s kapalnými teploměrnými látkami. Použijeme-li dále empirického poznatku o tom, že dvě tělesa v termodynamické rovnováze mají i stejné teploty, volíme za jedno těleso teploměr a za druhé to, jehož teplotu chceme měřit.

Termodynamická teplotní stupnice má jen jednu základní teplotu odpovídající trojnému bodu vody. Trojný bod vody je teplota rovnovážného stavu soustavy led, voda a nasycená vodní pára. Této teplotě byla přisouzena teplota $T = 273,16\text{K}$. Odtud plyne, že kelvin je $\frac{1}{273,16}$ termodynamické teploty trojného bodu vody.

Vztah mezi užívanou Celsiovou teplotou t a termodynamickou teplotou T je

$$t = (T - 273,15)^\circ\text{C},$$

kde teplota $T = 273,15\text{K}$ odpovídá 0°C Celsiovy stupnice.



Obr. 3.1

3.3. Práce vykonaná vnějšími silami na termodynamické soustavě.

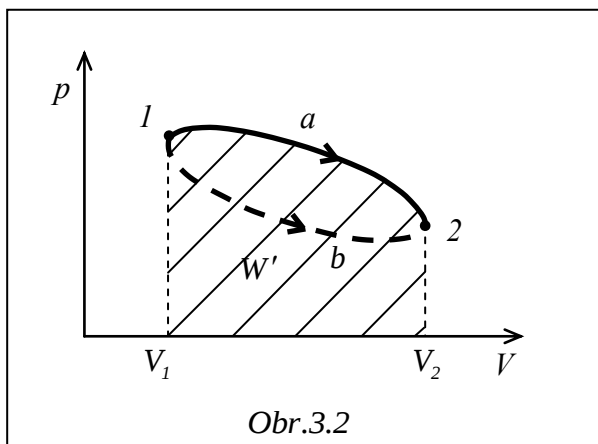
Působíme-li vnějšími silami na termodynamickou soustavu, můžeme ovlivnit tepelný pohyb molekul, z kterých je složena a přitom vykonat práci W . Příkladem může být komprese nebo expanze plynu, zelektrování

nebo zmagnetování určitého tělesa apod. Také termodynamická soustava působí na své okolí a koná práci $W' = -W$. To znamená, že také termodynamická soustava koná práci proti silám okolí. Přitom se může měnit energie molekul. Významný je případ, kdy plyn koná práci při změně objemu (viz obr. 3.1).

$$W' = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_1^2 p \cdot S \cdot dx = \int_1^2 p \cdot dV$$

Předpokládáme, že plyn je v mechanické rovnováze se svým okolím, tj. tlaková síla působící na píst je konstantní po celé ploše pístu.

Znázorníme práci plynu W' v p, V - diagramu (viz obr. 3.2). Práce W' je rovna ploše



Obr.3.2

pod křivkou $1a2$. Všimněme si, že práce plynu ze stavu 1 do 2 bude kladná (jde o expanzi), kdežto práce plynu ze stavu 2 do 1 má záporné znaménko, neboť $dV < 0$. Ze stavu 1 do stavu 2 je možno se dostat i po jiné křivce, např. $1b2$. Práce vykonaná plynem má teď jinou velikost. Obecně řečeno práce termodynamické soustavy závisí na způsobu stavové změny, v matematickém

slova smyslu závisí práce termodynamické soustavy na integrační cestě. Znamená to, že malý přírůstek termodynamické práce není úplným diferenciálem. Termodynamická práce není obecně jednoznačnou funkcí stavových parametrů. Dále je možno snadno usoudit, že práce, kterou lze v p,V - diagramu znázornit uzavřenou křivkou je rozdílná od nuly.

$$W' = \oint_L p \cdot dV \neq 0$$

To je velmi významná vlastnost termodynamické práce. Díky ní je možno realizovat tepelné soustavy, pracující na úkor dodaného tepla.

3.4. Vnitřní energie termodynamické soustavy.

Vnitřní energii termodynamické soustavy tvoří energie molekul, atomů, iontů jako celků a také jejich podsystemů, tj. atomových jader, elektronových obalů.

Měnit vnitřní energii ideálního plynu znamená měnit kinetickou energii molekul. To je možno dosáhnout dvěma způsoby:

- a) prostřednictvím interakcí s neuspořádaně se pohybujícími jinými mikročásticemi, pak mluvíme o dodaném teple;
- b) prostřednictvím interakce s uspořádaně se pohybující soustavou mikročástic, tj. makroskopickým tělesem. Pak mluvíme o práci, kterou na uvažované termodynamické soustavě konají vnější síly.

To, co bylo řečeno pro ideální plyn, platí zcela obecně pro jakoukoli látku a děj.

3.5. První termodynamický zákon.

V předchozích odstavcích jsme naznačili, jakým způsobem lze měnit vnitřní energii ideálního plynu, tj. dodáním tepla a prací vnějších sil na soustavě. Stejným způsobem je možno měnit vnitřní energii jakékoli termodynamické soustavy, jak už bylo řečeno. Z hlediska zákona zachování energie jsou oba způsoby změny vnitřní energie, tj. práce a tepla, zcela rovnocenné.

Měříme-li veličiny U , Q , W stejnými jednotkami, přírůstek vnitřní energie je roven dodanému teple a práci vnějších sil

$$U_2 - U_1 = Q + W .$$

Přírůstek vnitřní energie je stavová funkce určená stavovými parametry. Např. vnitřní energie ideálního plynu je určena termodynamickou teplotou (1.12). To znamená, že určité látkové množství ideálního plynu má při jistých teplotách jednoznačně určené hodnoty vnitřní energie bez ohledu na to, jakým způsobem se plyn dostal ze stavu 1 do stavu 2.

V případě reálného plynu je situace o něco složitější, vnitřní energie závisí na termodynamické teplotě a na objemu [4]. Přírůstek vnitřní energie opět závisí jen na počátečních a konečných hodnotách stavových parametrů, v tomto případě teploty a objemu.

V obou případech platí, že malý přírůstek vnitřní energie je úplným diferenciálem a přírůstek vnitřní energie konečné velikosti nezávisí na integrační cestě, tj. nezávisí na stavech, kterými termodynamická soustava procházela z počátečního do konečného stavu.

Veličiny práce W a dodané teplo Q obecně závisí na způsobu (tj. na stavech), kterými termodynamická soustava přechází z počátečního do konečného stavu a díky tomu je možné, aby tepelný zdroj pracoval na úkor dodaného tepla. Vykonají-li vnější síly na termodynamické soustavě práci W , vykoná soustava proti vnějším silám práci $W' = -W$. I. termodynamický zákon pak můžeme vyjádřit

$$Q = \Delta U + W'$$

což je tvar vhodný pro úvahy o podmínkách fungování tepelných strojů. Z vyjádření I. termodynamického zákona plyne, že teplo Q dodané stroji se obecně uplatní ve změně vnitřní energie stroje ΔU a práci stroje W' proti vnějším silám. **Tepelný stroj nemůže trvale dodávat mechanickou energii, aniž by spotřeboval ekvivalentní množství energie z jiného zdroje.**

Technický termín označující stroj porušující I. termodynamický zákon je označován jako perpetuum mobile I. druhu. Proto můžeme I. termodynamický zákon vyslovit větou: **nelze sestavit perpetuum mobile I. druhu.**

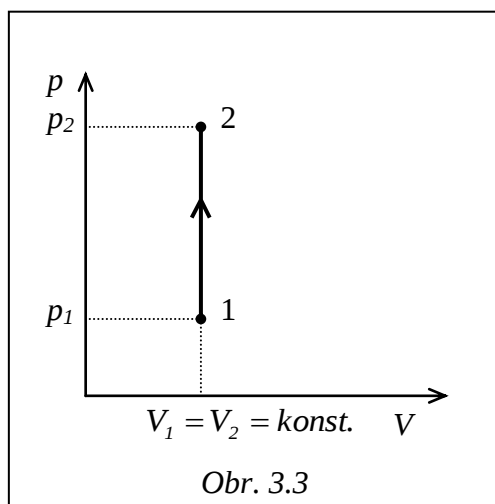
Na závěr odstavce ještě uvedeme tvar I. termodynamického zákona pro malé přírůstky

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

Rozdílná označení přírůstků $\delta Q, \delta W'$ a dU vyjadřují skutečnost uvedenou dříve, přírůstek dU je úplným diferenciálem, kdežto $\delta Q, \delta W'$ obecně závisí na způsobu jakým děj probíhal.

3.6. Vratné stavové změny ideálního plynu.

Pracovním médiem v tepelných strojích (motorech) jsou většinou plyny. Zkoumání procesů v takových zařízeních vyžaduje, aby se daly kvantitativně vyjadřovat a pokud možno jednoduchým způsobem. Z toho důvodu předpokládáme, že v tepelném stroji probíhají vratné děje. Výsledky a závěry zjištěné zkoumáním vratných procesů v ideálním plynu



Ize uplatnit na reálné plyny a děje, protože jak už bylo řečeno v odst. 3.1, určují meze pro reálné děje.

I. termodynamický zákon vyjádříme ve tvaru platném pro ideální plyn

$$\delta Q = n.C_V.dT + p.dV$$

Dále uplatníme stavovou rovnici $p.V = n.R.T$.

Indexy 1 a 2 označíme počáteční a konečný stav uvažované veličiny, jsou to tedy zcela určitá čísla, neindexované veličiny značí libovolné hodnoty mezi počátečním a konečným stavem.

1. Izochorický děj, $V = konst.$

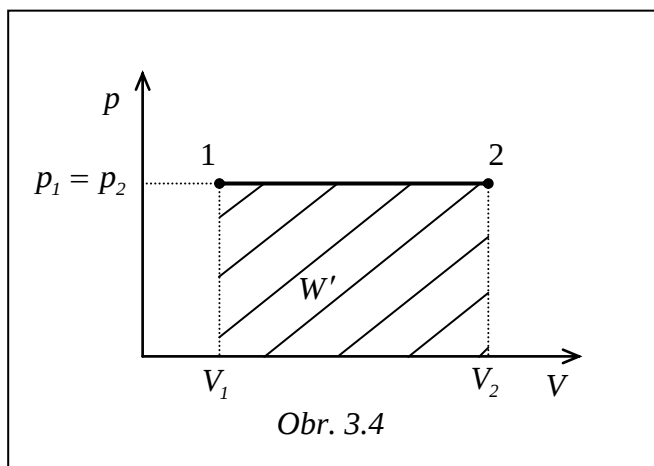
Podle I. termodynamického zákona plyn nekoná práci, protože $p.dV = 0$ ($dV = 0$).

Veškeré dodané teplo jde na přírůstek vnitřní energie. Dodané teplo

$$Q = n.C_V.(T_2 - T_1) = m.c_V.(T_2 - T_1)$$

Ze stavové rovnice plyne $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p}{T} = konst.$

Všimněte si (viz obr. 3.3), že plocha pod křivkou znázorňující děj v p,V – diagramu je nulová, což je v souladu s tím, že $W' = 0$.



2. Izobarický děj, $p = konst.$

Ze stavové rovnice plyne

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = konst.$$

I. termodynamický zákon

$$\delta Q = n.C_V.dT + p.dV$$

$$W' = \int_1^2 p.dV = p.(V_2 - V_1) = n.R.(T_2 - T_1)$$

$$Q = n.C_V.(T_2 - T_1) + p.(V_2 - V_1) = n.C_V.(T_2 - T_1) + n.R.(T_2 - T_1) \quad (3.1)$$

Dodané teplo se uplatní částečně na přírůstek vnitřní energie plynu a částečně na práci plynu proti vnějším silám.

Vypočítáme také molové teplo při konstantním tlaku tak, že položíme $n = 1 \text{ mol}, T_2 - T_1 = 1 \text{ K}$, odtud

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2}.R + R = \frac{i+2}{2}.R \quad (\text{Mayerův vztah}).$$

Při výpočtu C_p jsme použili výsledku z odst. 1.3 f), že $C_v = \frac{i}{2}R$, kde i znamená počet stupňů volnosti molekul uvažovaného plynu.

S přihlédnutím k Mayerovu vztahu lze upravit rovnici (3.1)

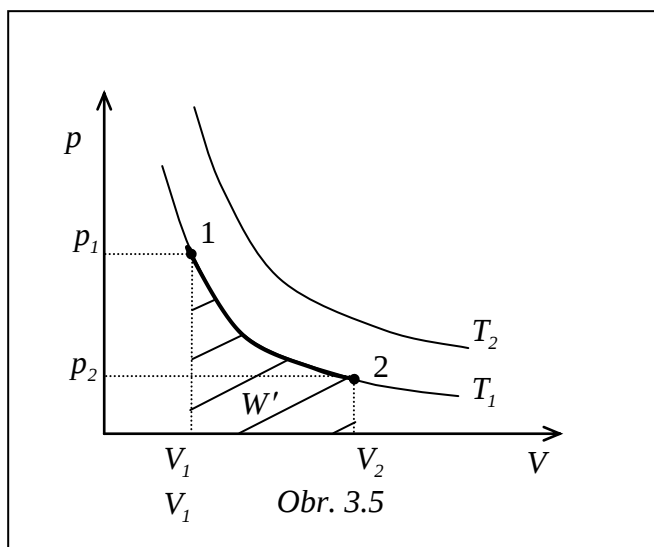
$$Q = n.(C_v + R).(T_2 - T_1) = n.C_p.(T_2 - T_1)$$

Dále vypočítáme Poissonovu konstantu κ , což je poměr $\frac{C_p}{C_v}$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

Např. pro jednoatomové molekuly

$$\text{je } \kappa = \frac{5}{3}, \text{ dvouatomové } \kappa = \frac{7}{5}.$$



3. Izotermický děj, $T = konst.$

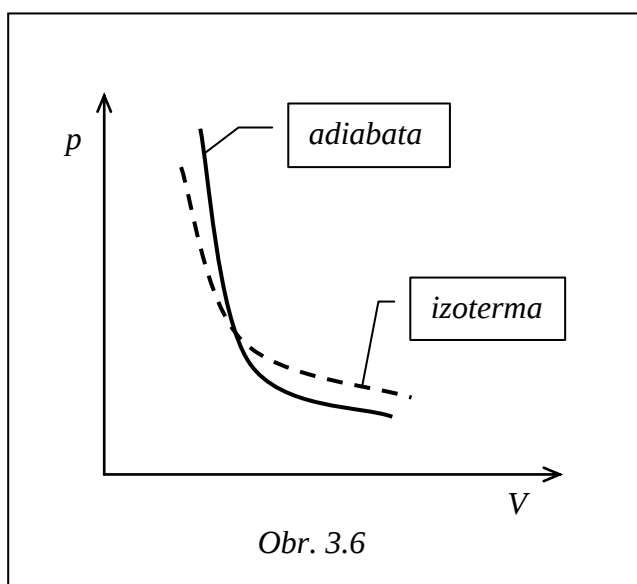
Ze stavové rovnice plyne

$$p_1.V_1 = p_2.V_2 = p.V = konst.$$

Z I. termodynamického zákona obdržíme

$$\delta Q = \delta W' = p.dV \quad (\text{protože } dT = 0),$$

což znamená, že veškeré dodané teplo se spotřebuje na práci plynu. Vnitřní energie se nemění.



$$W' = p_1.V_1 \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = p_1.V_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Práce plynu při izotermickém ději je znázorněna na obr. 3.5.

3. Adiabatický děj, $\delta Q = 0$

Nedochází při něm k tepelné výměně, soustava je tepelně izolovaná, ale mechanicky izolovaná není. Tlak, objem, teplota se mohou měnit.

Najdeme vztah mezi tlakem a objemem.

Z I. termodynamického zákona plyne $0 = n.C_V.dT + p.dV$

Ze stavové rovnice vyjádříme

$$\frac{dp}{dT}.V + p.\frac{dV}{dT} = n.R$$

a pomocí Mayerova vztahu

$$n.dT = \frac{dp.V + p.dV}{C_p - C_V}$$

Dosazením do I. termodynamického zákona dostaneme

$$\frac{C_V}{C_p - C_V}.(p.dV + V.dp) + p.dV = 0$$

$$\frac{C_p}{C_V}.p.dV + V.dp = 0$$

a po úpravě

$$\kappa \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$p_1.V_1^\kappa = p_2.V_2^\kappa = p.V^\kappa = konst. \quad (\text{viz obr. 3.6})$$

Práce při adiabatickém ději se koná na úkor vnitřní energie. Při adiabatické kompresi se teplota plynu zvyšuje, při expanzi klesá.

$$dW' = -dU = -n.C_V.dT \quad W' = n.C_V.(T_1 - T_2)$$

Výraz pro práci můžeme také obdržet ze vztahu

$$W' = \int_1^2 p.dV = \frac{p_1.V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} \right]$$

Uvedené vratné změny se v reálných případech realizují vzácně nejen kvůli podmínkám nutným pro vratný děj, ale také kvůli dalším podmínkám, tj. např. kvůli dokonalé tepelné izolaci v případě adiabatického děje. Reálným dějům jsou blíže vratné děje polytropické. Při polytropických změnách je vztah mezi tlakem a objemem $p.V^n = konst.$, kde $1 < n < \kappa$. To znamená, že jde o děj za nedokonale splněných podmínek izotermického nebo adiabatického děje.

Kontrolní otázky ke 3. kapitole:

1. Jak se liší přístup termodynamiky a statistické fyziky při zkoumání tepelného pohybu?
2. Co je rovnovážný stav termodynamické soustavy?
3. Jaké procesy v termodynamické soustavě nazýváme přirozené a čím se liší od nepřirozených procesů?
4. Charakterizujte vratné a nevratné procesy.
5. Jak je určena základní teplota termodynamické stupnice?
6. Charakterizujte změnu vnitřní energie dosaženou dodáním tepla a prací vnějších sil na soustavě.
7. Formulujte I. termodynamický zákon.
8. Jak se od sebe odlišují přírůstek vnitřní energie od přírůstků práce a tepla?
9. Jak se vyjádří práce termodynamické soustavy, změní-li se při tlaku p objem o dV ?
10. Vyjádřete I. termodynamický zákon pro ideální plyn.
11. Vypočítejte práci, přírůstek vnitřní energie a dodané teplo ideálního plynu při změně
 - izobarické
 - izotermické
 - adiabatické
 - izochorické.
12. Jak se vypočítá molární teplo při konstantním tlaku?
13. Vyslovte Mayerův vztah pro molární tepla při konstantním tlaku a objemu.
14. Jaké hodnoty má Poissonova konstanta pro jedno-, dvou- a víceatomové molekuly?