

Termodynamika



1. Termodynamika
2. Termodynamická soustava
3. Termodynamický stav
4. Veličiny: látkové množství, molární veličina, vnitřní energie, práce v termodynamice
5. Termodynamické principy: nultý termodynamický princip, první termodynamický princip

Literatura:

- SVOBODA, E., BAKULE, R. *Molekulová fyzika*. Praha: Academia, 1992. 276 s. ISBN 80-200-0025-9.
- HALLIDAY, D., RESNICK, R. WALKER, J. *Fyzika. Část 2. Mechanika – Termodynamika*. Praha: Prometheus, 2000. ISBN 81-7196-214-7.
- BARTUŠKA, K., SVOBODA, E. *Fyzika pro gymnázia. Molekulová fyzika a termika*. Praha: Prometheus, 2000. ISBN 80-7196-200-7.
- MECHLOVÁ, E., KOŠTÁL, K. aj. *Výkladový slovník fyziky pro základní vysokoškolský kurz*. Praha: Prometheus, 1999. ISBN 80-7196-151-5.



1. Termodynamika

Termodynamika je obor [fyziky](#), který se zabývá studiem obecných vlastností [makroskopických soustav](#) a obecných zákonitostí makroskopických procesů, zejména zákonitostí, jimiž se při nich řídí transformace různých forem energie.

Teoreticky je termodynamika formulována dvojím způsobem:

- **Fenomenologická termodynamika** studuje a popisuje soustavy a jejich vlastnosti na základě makroskopického pohledu. Nevšímá si přitom částicové struktury látky. Představuje původní pojetí termodynamiky.
- **Statistická termodynamika** je obecnější pojetí termodynamiky. Je založena na poznatcích o struktuře látek ([statistická fyzika](#)).

Aplikacemi obecných poznatků se zabývá **obecná termodynamika**, aplikacemi v technických oborech se zabývá **technická termodynamika**, aplikacemi na chemické procesy se zabývá **chemická termodynamika**.



2. Termodynamická soustava

Termodynamická soustava, též **termodynamický systém**, je makroskopická soustava, která je oddělena od okolí myšleným nebo skutečným rozhraním.

Dělení termodynamických soustav

Jedno z dělení termodynamických soustav je založeno na jejich interakci s okolím, přesněji řečeno na tom, zda mohou s okolím vyměňovat energii a částice.

- **Makroskopická soustava**, též **makroskopický systém**, je soustava obsahující velký počet částic, tj. molekul, atomů apod.
- **Izolovaná termodynamická soustava**, též **izolovaná soustava**, též **izolovaný systém**, je termodynamická soustava, u níž nemůže docházet k výměně energie ani částic mezi ní a jejím okolím. Jestliže dochází k výměně energie nebo částic nebo obojího mezi soustavou a okolím, potom takovou soustavu nazýváme **neizolovaná soustava**.
- **Uzavřená termodynamická soustava**, též **uzavřená soustava**, je termodynamická soustava, u níž nedochází k výměně částic mezi ní a jejím okolím.
- **Otevřená termodynamická soustava**, též **otevřená soustava**, je [termodynamická soustava](#), u které dochází k výměně částic mezi ní a jejím okolím.
- **Adiabaticky izolovaná soustava** je [termodynamická soustava](#), u níž nedochází k výměně tepla mezi ní a jejím okolím. Jakýkoli makroskopický proces probíhající v adiabaticky izolované soustavě se nazývá [adiabatický proces](#) (adiabatická změna). Je to soustava, která po dosažení [rovnovážného termodynamického stavu](#) může tento stav změnit pouze tehdy, změní-li se její [vnější parametry](#). Znamená to tedy, že rovnovážný termodynamický stav takové soustavy nelze změnit jiným vnějším působením než pouze změnou jejího objemu, a působí-li na ni vnější silová pole, také změnami těchto polí.
- **Diatermicky izolovaná soustava** je soustava, která je oddělena stěnami, které dovolují, aby se soustava a její okolí dostaly do tepelné rovnováhy.

Druhé dělení termodynamických soustav si všímá vnitřních vlastností soustav, toho, zda jsou homogenní, či heterogenní.

- **Soustava termodynamicky homogenní**, též **homogenní termodynamická soustava**, též **stejnorodá termodynamická soustava**, je soustava v [rovnovážném termodynamickém stavu](#), jejíž všechny makroskopické části mají přitom stejné vlastnosti a jsou ve stejných stavech charakterizovaných stejnými hodnotami stavových [intenzivních veličin](#). Taková soustava má tedy ve všech místech stejné chemické složení a fyzikální vlastnosti, např. stejnou [krystalovou strukturu](#), stejné elektrické i magnetické vlastnosti i stejnou teplotu (viz nultý termodynamický princip), stejný tlak, stejnou hustotu atd. Obvykle předpokládáme, že tato soustava je jako celek v klidu.

Soustava termodynamicky homogenní obsahuje látku nebo různé látky (např. [směs](#) plynů, [roztok](#)) v téže [fázi](#).

- **Soustava termodynamicky nehomogenní**, též **nehomogenní termodynamická soustava**, též **nestejnorodá termodynamická soustava**, též **heterogenní soustava**, je soustava, jejíž některé makroskopické části jsou popsány různými hodnotami některé [intenzivní veličiny](#).

Heterogenní soustava obsahuje například látku nebo látky ve více fázích voda a vodní pára apod., které jsou odděleny rozhraním. Na tomto rozhraní dochází ke skokové změně některých [stavových veličin](#), např. hustoty. Každá jednotlivá fáze heterogenní soustavy může být soustavou termodynamicky homogenní.

Příklady dvou typů termodynamických soustav jsou na následujících obrázcích.

V prvním příkladu uzavřenou termodynamickou soustavu tvoří skleněná baňka naplněná kapalinou, parami kapaliny, vzduchem a uzavřená zátkou. Tato soustava nemůže vyměňovat s okolím částice.

Obr. (F_5_10_1_d1_1.tif)
 Uzavřená termodynamická soustava
 {#c;}
 +
 ;Balnar, s., obr. 2.2 a

Ve druhém příkladu otevřenou termodynamickou soustavu tvoří skleněná baňka s kapalinou a vzduchem; baňka není zazátkovaná. Molekuly vzduchu a molekuly páry kapaliny mohou z baňky unikat i se do ní vracet.

Obr. (F_5_10_1_e1_1.tif)
 Otevřená termodynamická soustava
 {#d;}
 +
 ;Balnar s. obr. 2.2b



3. Termodynamický stav

Termodynamický stav je stav [termodynamické soustavy](#), který je určen souhrnem hodnot všech navzájem nezávislých [stavových parametrů](#) této soustavy.

Termodynamická soustava se může nacházet v různých termodynamických stavech, může mít např. různou teplotu, tlak, objem, různé chemické složení, různou krystalovou modifikaci apod.

Rovnovážný termodynamický stav

Rovnovážný termodynamický stav, též **rovnovážný stav**, též **stav termodynamické rovnováhy** nebo **termodynamická rovnováha**, je dán postulátem o existenci rovnovážného stavu makroskopických soustav:

Rovnovážný termodynamický stav makroskopické soustavy je takový stav soustavy, ve kterém jsou všechny vnější podmínky, v nichž se nějaká [termodynamická soustava](#) nachází, od jistého okamžiku stálé; po uplynutí určité doby, často velmi krátké, zvané [relaxační doba](#) se i termodynamická soustava dostane do stavu, ve kterém již v soustavě neprobíhají žádné makroskopické procesy a v němž jsou všechny makroskopické vlastnosti soustavy stálé.

Vnějšími podmínkami termodynamické soustavy jsou např. teplota okolí, vnější silová pole působící na soustavu, její objem apod.

V rovnovážném termodynamickém stavu jsou tedy stálé nejen [vnější parametry](#) soustavy, ale i její [vnitřní parametry](#) a soustava v tomto stavu setrvává, pokud není rovnováha narušena.

Jestliže soustava dosáhne rovnovážného termodynamického stavu, je jakákoli změna možná pouze jako důsledek nějakého vnějšího zásahu, např. změny vnějších parametrů ohřátím nebo ochlazením soustavy, přidáním některých látek apod. V rovnovážném termodynamickém stavu soustava jako celek i každá její makroskopická část své vlastnosti nemění. Znamená to, že mezi soustavou a jejím okolím ani mezi jednotlivými makroskopickými částmi soustavy neprobíhají žádné makroskopické procesy, jako je přenos [energie](#), přenos [látky](#), nemění se chemické složení celé soustavy ani kterékoliv její části (neprobíhají [fázové přechody](#) ani chemické reakce nebo [jaderné přeměny](#)).

Rovnovážný termodynamický stav je nejobecnějším stavem rovnováhy, neboť se při něm realizují všechny dílčí rovnováhy, např.

- **mechanická rovnováha** - rovnováha sil a momentů sil působících mezi soustavou a okolím i mezi jednotlivými částmi soustavy,
- **tepelná rovnováha** – neprobíhá sdílení tepla,
- **fázová rovnováha** - ukončení fázových přechodů,
- **chemická rovnováha** - ukončení chemických reakcí a jaderných přeměn.

Není-li soustava v rovnovážném termodynamickém stavu, potom se její stav nazývá **nerovnovážný termodynamický stav**.

Viz též [nultý termodynamický princip](#).

Stacionární termodynamický stav

Stacionární termodynamický stav je stav makroskopické soustavy, ve kterém mají její **stavové veličiny** časově konstantní hodnoty. Stacionární termodynamický stav je především **rovnovážný termodynamický stav**. Může jím však být i stav, ve kterém v soustavě probíhá nějaký makroskopický proces (např. přenos tepla), jehož průběh je časově stálý.



4. Veličiny

4.1 Látkové množství

Látkové množství, značka n , je základní veličinou SI. Látkové množství vypočteme ze vztahu

$$n = \frac{N}{N_A},$$

kde N je počet elementárních jedinců chemicky stejnorodé soustavy a N_A **Avogadrova konstanta**.

Při udávání látkového množství je třeba druh elementárních jedinců předem specifikovat. Mohou to být např. atomy, ionty, molekuly, elektrony nebo blíže určená seskupení těchto částic.

Jednotkou látkového množství je mol. **Mol** je látkové množství soustavy, která obsahuje tolik elementárních entit, kolik je atomů v 0,012 kg uhlíku 12. Při užití jednotky mol musejí být elementární entity specifikovány (viz výše).

4.2 Molární veličina

Molární veličina je podíl extenzivní veličiny charakterizující homogenní makroskopickou soustavu a látkového množství této soustavy.

Molární veličina se značí tak, že ke značce příslušné veličiny se připojí index m . Např. **molární objem** homogenní látky $V_m = V/n$, kde V je objem a n látkové množství této látky; lze jej tedy interpretovat jako objem připadající na jednotku látkového množství.

Příklad: Molární objem ideálního plynu při teplotě $0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$ a tlaku $101,325\text{ kPa}$ je $V_{m,0} = (0,022\ 414\ 10 \pm 0,000\ 000\ 19)\text{ m}^3/\text{mol}$.

U nehomogenní soustavy se molární veličina určuje lokálně. Její hodnota v daném místě je rovna podílu hodnoty extenzivní veličiny příslušející elementu soustavy v tomto místě a látkového množství dn v tomto elementu, např. molární objem $V_m = dV/dn$. Viz též [kontinuum](#).

Jednotka SI molární veličiny je rovna podílu jednotky SI příslušné veličiny a molu, např. jednotkou SI molárního objemu je krychlový metr na mol, značka m^3/mol .

4.3 Vnitřní energie

Vnitřní energie, podle ČSN 31-4 též **termodynamická energie**, značka U , je energie příslušející **termodynamické soustavě**, která je jako celek v klidu a nepůsobí na ni vnější síly.

Podle **prvního termodynamického principu** je vnitřní energie funkcí stavu soustavy a její změna ΔU závisí jen na konečném a počátečním stavu soustavy, a nikoli na způsobu přechodu mezi těmito stavy. Její infinitezimální změna dU je tedy **totálním diferenciálem**.

Podle **kinetické teorie látek** je vnitřní energie rovna součtu celkové **kinetické energie** neuspořádaného pohybu všech částic soustavy a celkové **potenciální energie** určených vzájemným silovým působením mezi těmito částicemi.

U **ideálního plynu**, u něhož neexistuje silové působení mezi jeho molekulami, závisí vnitřní energie U **pouze** na **termodynamické teplotě** T . Pro přírůstek vnitřní energie potom platí vztah

$$dU = n C_{mV} dT,$$

kde C_{mV} je jeho **molární tepelná kapacita** při stálém objemu a n **látkové množství** ideálního plynu.

4.4 Práce v termodynamice

Práce v termodynamice je **práce**, kterou vykoná **termodynamická soustava** na okolí nebo naopak, kterou vykonají vnější síly na termodynamické soustavě.

Infinitezimální práce δA , kterou konají síly, jimiž termodynamická soustava působí na okolí, je určena vztahem

$$\delta A = \sum_i F_i dx_i,$$

kde x_i jsou **vnější parametry** termodynamické soustavy a F_i jim příslušející velikosti **zobecněné síly**. Infinitezimální práce, kterou konají vnější síly na termodynamické soustavě, je

$$\delta A' = -\delta A.$$

Vnější parametrem (popř. jedním z vnějších parametrů) termodynamické soustavy bývá obvykle její objem V . Jestliže termodynamická soustava objem zvětšuje, tj. $dV > 0$, pak také $\delta A > 0$, takže termodynamická soustava koná **kladnou práci**. Naopak jestliže $dV < 0$, pak také $\delta A < 0$, tj. termodynamická soustava koná **zápornou práci** (viz též **první termodynamický princip**).

Při **expanzi** termodynamická soustava koná práci při překonávání sil, které na ni působí zvnějšku. Infinitezimální práce termodynamické soustavy, je-li vnější tlak p_e , je $\delta A = p_e dV$.

V případě kvazistacionární expanze je p_e vždy roven tlaku p v termodynamické soustavě a

$$\delta A = p dV.$$

Zobecněnou silou příslušnou objemu V soustavy je tlak p (týká se pouze chemického systému, u mechanických systémů je [práce](#) vyjádřena jinými proměnnými).

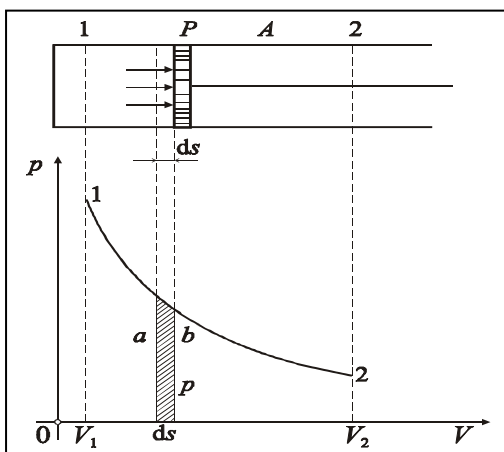
Celková práce, kterou koná termodynamická soustava při změně jejího objemu V_A na objem V_B , je

$$A = \int_{V_A}^{V_B} p dV.$$

Tlak p se během tohoto přechodu může s časem měnit; u [homogenní termodynamické soustavy](#) však má v každém okamžiku stejnou hodnotu. Uvedená podmínka týkající se tlaku p znamená, že termodynamická soustava je v *mechanické rovnováze*, nikoli však nutně v [termodynamické rovnováze](#).

Abychom mohli integrál ze vztahu pro celkovou práci vypočítat, musíme znát, jak závisí tlak p na objemu V , popř. na dalších [stavových parametrech](#) termodynamické soustavy během celého jejího přechodu z počátečního stavu A do konečného stavu B. Práce, kterou koná termodynamická soustava, závisí na druhu děje, kterým termodynamická soustava mění svůj stav. Na této skutečnosti je založena činnost [tepelných strojů](#) (viz též [Carnotův cyklus](#)).

V [p-V diagramu](#) (viz obrázek *Práce v termodynamice*) je znázorněn přechod určité termodynamické soustavy z počátečního stavu A do konečného stavu B. Celková práce, kterou při tom termodynamická soustava vykoná, je číselně rovna obsahu plochy v p - V digramu, která je ohraničena křivkou znázorňující graficky závislost tlaku p na objemu V při tomto ději, osou objemu V a pořadnicemi V_A a V_B (v obrázku je to vyšrafovaná plocha). Z obrázku je zřejmé, že při jiných přechodech termodynamické soustavy ze stavu A do stavu B bude tato práce obecně různá. V obrázku je také zakreslena ploška, jejíž obsah číselně vyjadřuje práci δA vykonanou termodynamickou soustavou při infinitezimální změně dV jejího objemu, jsou-li veličiny p a V vyjádřeny v SI jednotkách.





5. Termodynamické principy

5.1 Nultý termodynamický princip

Nultý termodynamický princip, též **nultý termodynamický zákon**: Dvě soustavy, z nichž každá je v rovnovážném termodynamickém stavu s jistou třetí soustavou, jsou v rovnovážném termodynamickém stavu také navzájem.

Z tohoto principu vyplývá, že všechny soustavy, které jsou v rovnovážném termodynamickém stavu s nějakou další soustavou, mají jistou společnou vlastnost projevující se právě tím, že kterékoli z těchto soustav jsou také spolu navzájem v rovnovážném termodynamickém stavu. Tuto vlastnost charakterizujeme tak, že všem těmto soustavám přiřadíme stejnou hodnotu jisté veličiny, kterou nazýváme teplota. Všechny soustavy, které jsou navzájem v rovnovážném termodynamickém stavu, mají tedy stejnou teplotu. Z toho dále vyplývá, že kterékoli dvě soustavy, které mají různé teploty, nejsou navzájem v termodynamické rovnováze. Uvedený princip vede k zavedení teploty jako veličiny související se vzájemnou termodynamickou rovnováhou soustav. Proto se nazývá také *postulátem existence teploty*. Ve fenomenologické termodynamice je nultý termodynamický princip chápán jako samostatný axiom. Ve statistické termodynamice se nultý termodynamický princip neuvádí jako samostatný axiom, neboť jeho platnost lze v jejím rámci dokázat.

5.2 První termodynamický princip

První termodynamický princip, též **první termodynamický zákon**, vyjadřuje obecný princip zachování energie pro makroskopické soustavy.

Princip zachování energie je obecnou formulací empiricky zjištěného poznatku, který byl experimentálně ověřen u nejrůznějších přírodních procesů a který se týká přeměn různých druhů energie v jiné její druhy. Bylo zjištěno a experimentálně bezpečně ověřeno, že úbytek jednoho druhu energie se vždy projeví v rovnocenném přírůstku jiných druhů energie.

Pro makroskopickou soustavu s neměnným počtem částic platí, že její energii lze změnit nejen tím, že vnější síly na ni působící vykonají makroskopickou práci A' , nýbrž i přijetím tepla Q (za předpokladu, že soustava není adiabaticky izolována). Nedochozí-li ke změně počtu částic soustavy, platí

$$E_2 - E_1 = \Delta E = Q + A',$$

kde E_1 a E_2 jsou hodnoty energie E soustavy v jejím počátečním a konečném stavu, A' je práce vykonaná na soustavě vnějšími silami a Q teplo přijaté soustavou při této změně stavu.

Protože přírůstek energie soustavy ΔE je jednoznačně určen jejím počátečním a konečným stavem, je tak zároveň definováno teplo Q přijaté soustavou jako rozdíl $\Delta E - A'$. Tímto vztahem je také vyjádřena *ekvivalence tepla a práce*, kterou experimentálně zjistil [Joule](#).

Teplo přijaté soustavou i vynaložená práce se projeví změnou její energie. Ohřejeme-li nějakou látku, tj. přijme-li jisté teplo Q , aniž se přitom vynaloží nějaká práce, zvětší se její energie o jistou hodnotu ΔE , přičemž vzhledem k uvedenému vztahu platí $Q = \Delta E$. Stejně změny energie soustavy ΔE lze dosáhnout, vynaložíme-li pouze práci A' , aniž soustava přijme teplo (tedy [adiabatickým dějem](#)), jestliže práce A' je stejně velká jako teplo Q v předcházejícím případě.

Teplo, které daná soustava odevzdává okolním tělesům (svému okolí), označíme $-Q$. Přijímá-li soustava teplo z okolí, je teplo Q přijaté soustavou kladné a $-Q$ je záporné; odevzdává-li teplo naopak soustava do okolí, pak $Q < 0$ a $-Q > 0$.

Kromě práce A' , kterou konají vnější síly působící na soustavu, zavádíme (a dokonce častěji používáme) také práci, kterou konají síly, jimiž daná soustava působí na okolní tělesa (na své okolí). Tuto práci budeme značit A ; platí $A = -A'$.

Pro infinitezimální změnu stavu je první termodynamický princip pro soustavu s neměnným počtem částic vyjádřen vztahem

$$dE = \delta Q + \delta A' = \delta Q - \delta A,$$

z čehož plyne

$$\delta Q = dE - \delta A' = dE + \delta A.$$

Jestliže soustava jako celek zůstává při vyšetřovaných změnách jejího stavu v klidu vzhledem ke zvolené vztažné soustavě a její [potenciální energie](#) ve vnějších silových polích se nemění, je přírůstek ΔE její energie E roven přírůstku ΔU její [vnitřní energie](#) (termodynamické energie) U . Ve výše uvedených vztazích lze dosadit ΔU za ΔE a dU za dE a [první termodynamický princip můžeme vyjádřit takto](#)

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q + A' = Q - A,$$

$$dU = \delta Q + \delta A' = \delta Q - \delta A,$$

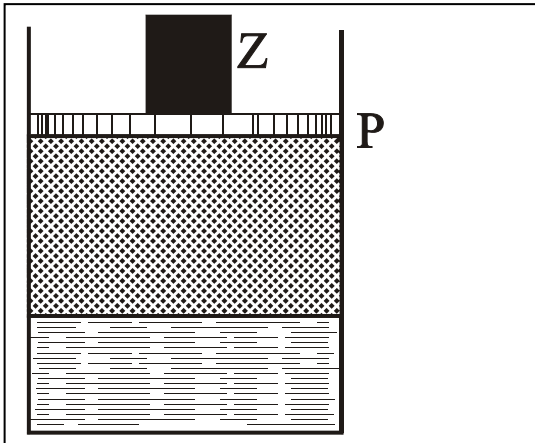
takže

$$Q = U - A' = U + A,$$

$$\delta Q = dU - \delta A' = dU + \delta A.$$

Příklad: Termodynamickou soustavu tvoří voda a její sytá pára. Termodynamická soustava je uzavřena v nádobě s pohyblivým pístem P, viz obrázek *První termodynamický princip*. Soustava je v termodynamické rovnováze, tj. teplota je všude stejná a nemění se, tlak způsobovaný závažím Z je v rovnováze s tlakem syté páry v soustavě a nemění se. Soustava má určitou vnitřní energii U . Soustava přijme od okolí teplo δQ například zahřátím dna nádoby kahanem. Teplo přijaté soustavou způsobí přírůstek vnitřní energie soustavy o dU , což se projeví přírůstkem teploty soustavy o δT ; současně se v soustavě zvýší tlak o dp , čili

tlak uvnitř soustavy bude větší než tlak způsobovaný závažím Z , proto se píst se závažím zvedne a soustava přitom vykoná práci δA .



Energie soustavy E i její vnitřní energie U jsou funkcemi jenom stavu soustavy, a proto závisí jejich přírůstky ΔE a ΔU pouze na počátečním a konečném stavu soustavy, nikoli však na způsobu, jakým se uskutečnil přechod mezi těmito stavy (tj. průběh procesu). Matematicky jsou tyto skutečnosti vyjádřeny při infinitezimálních změnách tím, že dE , resp. dU , je totálním (úplným) diferenciálem stavové funkce E , resp. U .

Teplo Q ani práce A' , resp. A , nejsou funkcemi jenom stavu soustavy. Každá z těchto veličin sama o sobě proto závisí také na způsobu, jakým soustava přešla z počátečního do konečného stavu, což tedy znamená, že je určena celým procesem, který se v soustavě při tomto přechodu uskutečnil. Matematicky veličiny δQ ani $\delta A'$, resp. δA , totálními diferenciály obecně nejsou. Každá z nich je jen jistou infinitezimální veličinou (kromě zvláštních případů). Pouze součet $\delta Q + \delta A'$, resp. rozdíl $\delta Q - \delta A$, je vždy totálním diferenciálem.

Zvláštní případ nastává při adiabatických procesech, neboť u nich $\delta A' = -\delta A = dE$, popř. $\delta A' = -\delta A = dU$. Druhý zvláštní případ nastává, jestliže $\delta A' = -\delta A = 0$, tj. jde-li o změnu stavu, při níž se nezmění vnější parametry soustavy. Pak platí $\delta Q = dE$, resp. $\delta Q = dU$.

První termodynamický princip lze také formulovat jako princip vylučující možnost existence tzv. perpetua mobile prvního druhu: **Není možné sestavit zařízení zvané *perpetuum mobile prvního druhu*, které by trvale nebo periodicky konalo práci, aniž by se mu odjinud dodávala ekvivalentní energie.**