

Rovnovážné stavy a první termodynamický zákon

Stavové rovnice, kvazistatické procesy, práce, teplo a adiabaty

1 Termodynamický stav

1.1 Rovnovážný stav

Rovnovážný stav je makroskopicky statický stav charakterizovaný malým počtem termodynamických parametrů. Pro jednoduchý systém mezi ně patří například p , V , N a T . Nultý termodynamický zákon zavádí teplotu a první termodynamický zákon vnitřní energii U .

Termodynamické parametry obecně nejsou nezávislé: jsou svázány stavovými rovnicemi, a určují tak *stavový prostor*. Například pro uzavřený jednoduchý systém, kde $N = \text{konst.}$, lze za nezávislé souřadnice zvolit p , V a psát

$$U = U(p, V), \quad T = T(p, V).$$

1.2 Veličiny popisující systém

Rozlišujeme:

- *extenzivní veličiny*, například U (vnitřní energie), S (entropie), V (objem), N_i (počet částic i -té složky), P (celkový elektrický dipólový moment), M (celkový magnetický dipólový moment), ...;
- *intenzivní veličiny*, například T (teplota), p (tlak), μ_i (chemický potenciál i -té složky), E (intenzita elektrického pole), H (intenzita magnetického pole), ...

Úplný popis stavu tvoří úplná sada extenzivních parametrů, například U , V , N_i . Je-li známa fundamentální rovnice (viz. později), lze libovolnou jinou kombinaci termodynamických parametrů použít k určení stavu, pokud obsahuje správný počet nezávislých veličin a alespoň jeden parametr je extenzivní.

Poznámka 1

Stav termodynamické rovnováhy je stacionární stav bez makroskopických proudů. Přechod mezi rovnovážnými stavy idealizujeme jako *kvazistatický proces*: proces probíhá nekonečně pomalu vzhledem k mikroskopickým, respektive relaxačním časům systému, a lze jej proto popsat jako posloupnost nekonečně blízkých rovnovážných stavů. V rovnovážném termodynamickém popisu se tedy čas typicky explicitně nevyskytuje.

2 Termodynamický systém a stavové rovnice

Termodynamický systém je popsán stavovými rovnicemi, tedy vztahy mezi jeho stavovými proměnnými, a vazbami na vnější, experimentálně kontrolovatelné parametry.

- Mezi vnější parametry patří například V , N_i , E , H , ...
- Mezi vnitřní parametry patří například U , p , μ_i , P , M , ...

Obecná soustava stavových rovnic má tvar

$$f_\alpha(T, V, N_i, \mu_i, p, \dots) = 0.$$

Kalorická stavová rovnice vyjadřuje vnitřní energii, například

$$U = U(T, V, N),$$

zatímco termické stavové rovnice určují například

$$p = p(T, V, N), \quad \mu_i = \mu_i(T, V, N_i).$$

Pro ideální plyn platí

$$pV = Nk_B T, \quad U = c_V Nk_B T,$$

kde c_V je bezrozměrná tepelná kapacita na částici při konstantním objemu a k_B je Boltzmannova konstanta.

Pro van der Waalsův plyn lze při použití objemu na částici $v = V/N$ psát

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T.$$

Poznámka 2

U van der Waalsova plynu je kalorickou stavovou rovnicí třeba zadat samostatně.

2.1 Koeficienty lineární odezvy

Derivace stavových parametrů popisují lineární odezvu systému. Zavádíme

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p && \text{koeficient teplotní roztažnosti,} \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T && \text{izotermická stlačitelnost,} \\ \gamma &= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V && \text{koeficient teplotního napětí.} \end{aligned}$$

Z řetězového pravidla pro implicitně zadané funkce plyne

$$\alpha = p\kappa_T\gamma.$$

Tepelná kapacita při konstantní veličině X je

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_X.$$

Poznámka 3

Index X je součástí definice: tepelná kapacita závisí na podmínkách, za nichž teplo dodáváme.

3 Práce a první termodynamický zákon

Práce je změna vnitřní energie spojená s kontrolovanou změnou vnějších parametrů. Podle typu interakce se může objevit například ve tvaru

$$\begin{aligned} \mathrm{d}W_{\text{mech}} &= -p \, \mathrm{d}V, \\ \mathrm{d}W_{\text{chem}} &= \sum_i \mu_i \, \mathrm{d}N_i, \\ \mathrm{d}W_{\text{el}} &= E \, \mathrm{d}P, \\ \mathrm{d}W_{\text{mag}} &= H \, \mathrm{d}M. \end{aligned}$$

První termodynamický zákon má při zvolené znaménkové konvenci tvar

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W.} \quad (1)$$

Poznámka 4

Kladná hodnota Q nebo W znamená, že systém energii přijal; záporná hodnota, že ji odevzdal. Vnitřní energie U je stavová veličina a dU je úplný diferenciál. Naproti tomu Q a W jsou dějové veličiny, takže δQ a δW obecně nejsou úplné diferenciály. Při přechodu $A \rightarrow B$ je proto ΔU_{AB} určeno pouze krajními stavy, zatímco Q_{AB} a W_{AB} závisejí na zvolené trajektorii.

Pro mechanickou objemovou práci platí

$$\delta W = -p \, dV.$$

Poznámka 5

Při expanzi je $dV > 0$ a systém práci koná, tedy $\delta W < 0$. Při kompresi je $dV < 0$ a systém práci přijímá, tedy $\delta W > 0$.

3.1 Klasifikace dějů

děj	podmínka	diferenciální tvar
izochorický	$V = \text{konst.}$	$dV = 0$
izobarický	$p = \text{konst.}$	$dp = 0$
izotermický	$T = \text{konst.}$	$dT = 0$
adiabatický	bez výměny tepla	$\delta Q = 0$

Rovnice (1) zároveň poskytuje operační definici tepla:

$$\delta Q = dU - \delta W.$$

Umíme-li měřit práci, určíme v adiabatickém procesu také změnu vnitřní energie, protože $\Delta U = W^{\text{ad}}$. Tím je U určena až na aditivní konstantu; po volbě referenčního stavu $U_A = 0$ můžeme určit energii všech stavů, které lze s A spojit vhodnou posloupností adiabatických a pomocných procesů.

4 Adiabaty a izotermy

Pro jednoduchý uzavřený systém volme $U = U(T, V)$ a $p = p(T, V)$. Adiabatická podmínka je

$$0 = \delta Q = dU + p \, dV,$$

tedy

$$0 = C_V \, dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (2)$$

Aby byla adiabata současně izotermou, musí pro $dT = 0$ a $dV \neq 0$ platit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = 0.$$

Poznámka 6

Pro ideální plyn je

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad p = \frac{Nk_B T}{V},$$

takže je tato podmínka splněna pouze v limitě $T \rightarrow 0$.

Poznámka 7

Třetí termodynamický zákon vyjadřuje, že v limitě absolutní nuly jsou izotermické procesy zároveň adiabatické:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_T = 0.$$

4.1 Cyklické pravidlo pro tři stavové proměnné

Nechť stavová rovnice určuje plochu

$$f(T, V, p) = \text{konst.}$$

Potom $df = 0$ a při postupném vyjádření $p = p(T, V)$, $T = T(p, V)$ a $V = V(T, p)$ dostáváme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -1. \quad (3)$$

Poznámka 8

Například z $df = 0$ při konstantním p plyne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,p}},$$

a cyklickým vynásobením tří analogických vztahů vznikne (3).

5 Příklady

Příklad 1. Rovnice adiabaty pro plyn s $U = cpV + U_0$.

Pro adiabatický děj je $dQ = 0$, a proto

$$dU = c p dV + c V dp = -p dV.$$

Po úpravě

$$(c + 1)p dV + cV dp = 0,$$

tedy

$$\frac{c + 1}{c} \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}.$$

Integrací dostáváme

$$pV^{(c+1)/c} = \text{konst.}$$

Pro dvouatomový ideální plyn je $c = 5/2$, takže

$$pV^{7/5} = \text{konst.}, \quad \frac{c + 1}{c} = \frac{7}{5} = \frac{C_p}{C_V}.$$

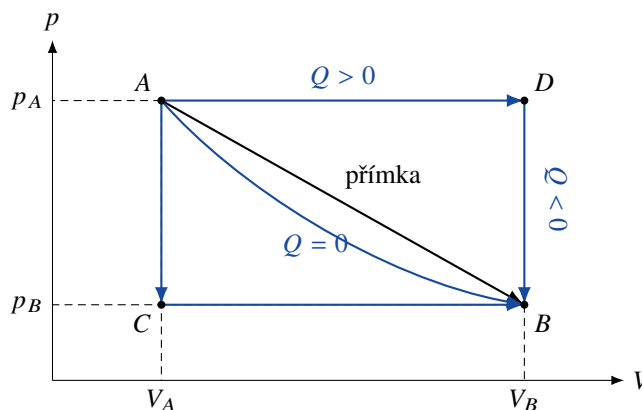
Současně $pV = Nk_B T$ a $U = \frac{5}{2} Nk_B T + U_0$.

Příklad 2. Práce a teplo mezi dvěma body na téže adiabatě.

Uvažujme jednoduchý systém s mechanickou prací $dW = -p dV$. Body $A = (V_A, p_A)$ a $B = (V_B, p_B)$, kde $V_B > V_A$ a $p_A > p_B$, leží na téže adiabatě

$$p^3 V^5 = \text{konst.} \quad \Longleftrightarrow \quad pV^{5/3} = \text{konst.} \quad (4)$$

Určete práci a teplo podél různých trajektorií mezi těmito body.



Na adiabatě je

$$p(V) = p_A \left(\frac{V_A}{V} \right)^{5/3}.$$

Protože $Q_{AB}^{\text{ad}} = 0$, první termodynamický zákon dává

$$\begin{aligned} \Delta U_{AB} = W_{AB}^{\text{ad}} &= - \int_{V_A}^{V_B} p_A \left(\frac{V_A}{V} \right)^{5/3} dV \\ &= \frac{3}{2} p_A V_A^{5/3} \left(V_B^{-2/3} - V_A^{-2/3} \right) < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Poznámka 9

Změna vnitřní energie je stejná pro každou trajektorii mezi A a B.

Pro cestu $A \rightarrow D \rightarrow B$ je

$$\begin{aligned} W_{ADB} &= -p_A(V_B - V_A), \\ Q_{ADB} &= \Delta U_{AB} - W_{ADB} \\ &= \frac{3}{2}p_A V_A^{5/3} \left(V_B^{-2/3} - V_A^{-2/3} \right) + p_A(V_B - V_A). \end{aligned}$$

Pro cestu $A \rightarrow C \rightarrow B$ obdobně

$$\begin{aligned} W_{ACB} &= -p_B(V_B - V_A), \\ Q_{ACB} &= \Delta U_{AB} + p_B(V_B - V_A). \end{aligned}$$

Podél přímky AB platí

$$p(V) = p_A + \frac{p_B - p_A}{V_B - V_A}(V - V_A),$$

a tedy

$$\begin{aligned} W_{AB}^{\text{přímka}} &= -\frac{p_A + p_B}{2}(V_B - V_A), \\ Q_{AB}^{\text{přímka}} &= \Delta U_{AB} + \frac{p_A + p_B}{2}(V_B - V_A). \end{aligned}$$

Z rovnice adiabaty lze získat kalorickou rovnici. Podél adiabaty totiž

$$d(pV) = -\frac{2}{3}p \, dV,$$

takže $dU = -p \, dV = \frac{3}{2} d(pV)$ a

$$U = \frac{3}{2}pV + U_0.$$

Změnu U mezi stavy, které neleží na téže adiatě, lze určit například pomocným izochorickým procesem. Při mechanickém míchání plynu v nádobě o konstantním objemu dodává motor s krouticím momentem M a úhlovou rychlostí ω výkon

$$\frac{dU}{dt} = M\omega > 0.$$

Proto

$$\frac{dp}{dt} = \frac{2M\omega}{3V}, \quad dU = \frac{3}{2}V \, dp.$$

Poznámka 10

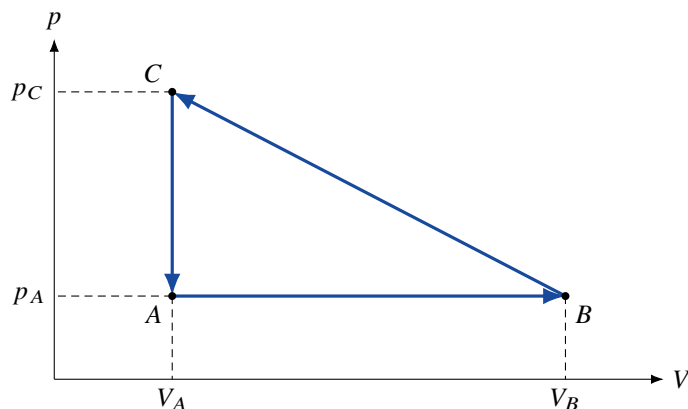
Kombinací izochory a adiabaty lze spojit libovolné dva stavy; alespoň jeden z pomocných dějů je třeba zvolit ve fyzikálně realizovatelném směru.

Příklad 3. Trojúhelníkový cyklus.

Nechť pro plyn platí kalorická stavová rovnice

$$U = \frac{5}{2}pV + U_0.$$

Uvažujme cyklus $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ v diagramu p - V , kde $A = (V_A, p_A)$, $B = (V_B, p_A)$ a $C = (V_A, p_C)$, přičemž $V_B > V_A$ a $p_C > p_A$.



Na úseku AB je tlak konstantní:

$$\begin{aligned}\Delta U_{AB} &= \frac{5}{2}p_A(V_B - V_A) > 0, \\ W_{AB} &= -p_A(V_B - V_A) < 0, \\ Q_{AB} &= \Delta U_{AB} - W_{AB} = \frac{7}{2}p_A(V_B - V_A) > 0.\end{aligned}$$

Na úseku BC se tlak mění lineárně s objemem. Dostáváme

$$\begin{aligned}\Delta U_{BC} &= \frac{5}{2}(p_C V_A - p_A V_B), \\ W_{BC} &= - \int_{V_B}^{V_A} p \, dV = \frac{p_A + p_C}{2}(V_B - V_A) > 0, \\ Q_{BC} &= \Delta U_{BC} - W_{BC} \\ &= \frac{1}{2}[(p_A + 6p_C)V_A - (6p_A + p_C)V_B].\end{aligned}$$

Znaménko Q_{BC} závisí na krajních stavech; konkrétně

$$Q_{BC} > 0 \iff (p_A + 6p_C)V_A > (6p_A + p_C)V_B.$$

Izochorický úsek CA dává

$$\begin{aligned}\Delta U_{CA} &= \frac{5}{2}V_A(p_A - p_C) < 0, \\ W_{CA} &= 0, \\ Q_{CA} &= \frac{5}{2}V_A(p_A - p_C) < 0.\end{aligned}$$

Za celý cyklus je $\Delta U_{\text{cykl}} = 0$ a

$$\begin{aligned}W_{\text{cykl}} &= \frac{1}{2}(V_A - V_B)(p_A - p_C) > 0, \\ Q_{\text{cykl}} &= -W_{\text{cykl}} < 0.\end{aligned}$$

Práce za cyklus je geometricky rovna obsahu trojúhelníku v diagramu p - V .

Příklad 4. Odvoďte Meyerův vztah mezi tepelnými kapacitami při konstantním objemu a konstantním tlaku.