

Seriál: Termodynamické procesy

Minule sme sa venovali zákonu zachovania energie. Pre ideálny plyn sme ho potom vedeli jednoducho použiť, pretože jeho vnútorná energia je rovná $U = sk_{\text{B}}NT/2$. Spomenuli sme ale, že analogický vzorec vieme odvodiť pre veľké množstvo fyzikálnych systémov (často je komplikovanejší).

Veľmi dôležité je, že tento vzorec platí pre systém v *termodynamickej rovnováhe*. Termodynamická rovnováha je taký stav, keď vieme popísať termodynamické (môžeme povedať aj makroskopické) vlastnosti systému pomocou niekoľko málo parametrov, ktoré sa nemenia. Pre ideálny plyn¹ sú tieto parametre napríklad dvojica tlak, teplota. Všetky podstatné veci vieme totiž dopočítať (objem, energiu, tepelnú kapacitu...) pomocou nich. Nie je pravda, že určujú všetky vlastnosti systému: nehovoria nám presné polohy a rýchlosti jednotlivých molekúl. To nám ale vyhovuje, pretože všetko je výrazne jednoduchšie.

Kedy nie je ideálny plyn v rovnováhe? V praxi vtedy, keď nemá všade rovnakú teplotu, tlak alebo hustotu častíc. V krabici, ktorá má všade na stenách teplotu T a tlak p , no v strede vákuum, by sa takmer okamžite vyrovnal tlak a ustálil na novej hodnote.

Zo skúsenosti vieme, že plyn sa po istom čase dostane do rovnováhy. Takúto vlastnosť budeme požadovať od všetkých systémov, ktoré budeme skúmať.

Rovnováha je problematický pojem hneď z dvoch dôvodov. Po prvé, za dostatočne dlhý čas sa zmení každý systém: kvôli vývoju vesmíru, kvôli rádioaktívnym procesom alebo chemickým reakciám. Druhý problém je, že môžeme mať materiál pri rovnakých termodynamických parametroch, ktorý je ale v rôznych stavoch. Inak povedané, jeho stav závisí na histórii, akou sme sa do toho stavu dostali. To je pre rovnováhu veľký problém, pretože systém nevieme popísať len termodynamickými parametrami. Príkladom je kalená oceľ – jej štruktúra a vlastnosti závisia od toho, ako prudko sme ju schladili.

Oba tieto príklady hovoria, že definícia rovnováhy je *fyzikálna definícia*. Teda ju treba aplikovať s rozumom a keď natrafíme na paradox, treba skontrolovať, či s ňou nie je problém.

Procesy

Rovnováha je užitočná, budeme totiž uvažovať procesy, ktoré spájajú dva rovnovážne stavy systému.

Ak proces prebieha dostatočne pomaly, systém sa po každej malej zmene môže dostať blízko ku rovnováhe. Takýto proces nazývame *kvázistatický* (alebo niekedy aj *rovnovážny*, pretože prechádza sériou rovnovážnych stavov).

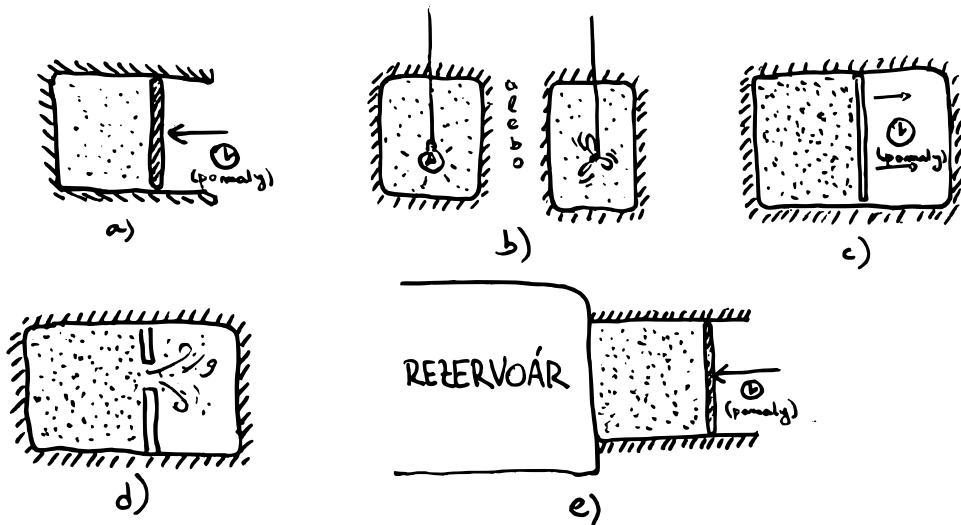
Trochu abstraktnejšia vlastnosť je *vratnosť*: proces je vratný, ak môže prebiehať v oboch smeroch. Tým myslíme, že sa v každom momente môžeme zastaviť a otočiť sa, takže sa všetky termodynamické veličiny menia, akoby sme vracali čas. Napríklad, ak pomaly stláčame plyn, opačný proces bude pomalé rozpínanie: tlak, teplota aj objem sa dostanú do pôvodných hodnôt.

Ako spolu súvisia tieto vlastnosti? Vratné procesy sú kvázistatické, no naopak to platíť nemusí. Proces, ktorý nie je kvázistatický, nevieme totiž hocikedy zastaviť, systém sa bude hýbať ďalej do rovnováhy.

¹ Počas tohoto dielu seriálu budeme držať počet častíc plynu fixný.

To, že pomalý proces môže byť nevratný, súvisí s uvoľňovaním tepla. Energii uloženú v teple totiž nevieme úplne premeniť späť na mechanickú energiu. Ak sa teda pri procese premieňa práca na teplo nevhodným spôsobom, tak opačný proces nevykonáme. Táto nevratnosť je obsahom druhého termodynamického zákona, na ten si ale ešte chvíľu počkáme.

Najlepšie je vybudovať si intuíciu o procesoch na nejakých príkladoch, pozrime sa teda na ne na obrázku 1.



Obr. 1: Termodynamické procesy.

Typický príklad rovnovážneho kvázistatického procesu je pomalé stláčanie plynu umiestneného v izolovanej nádobe (proces a) – stačí pomaly púšťať piest a dostaneme späť rovnakú prácu, akú sme vykonali. Ak sa však pri pohybe piestu uvoľňovalo teplo v dôsledku trenia, proces by už nebol vratný.

Ak do izolovanej nádoby umiestnime dostatočne slabú žiarovku, proces bude opäť kvázistatický, ale nevratný. Rovnaký efekt by sme dosiahli aj občasným zapnutím vrtulky (proces b). Nevratnosť je tu spôsobená tým, že nedokážeme premeniť všetko teplo uložené v plyne na energiu, ale žiarovka premieňa všetku elektrickú prácu na teplo.

Plyn v nádobe s piestom, ktorý má na druhej strane vákuum, sa bude pri postupnom popúšťaní piestu rozpínať vratne a kvázistaticky, opačný proces dosiahneme stláčaním piestu (proces c). Ak piest uvoľníme okamžite, proces už nebude vratný, ani kvázistatický (je to to isté ako keby sme plyn do vákuua vypustili, proces d). Takýto pokus urobil Joule a zistil pri ňom, že sa nemení teplota plynu. My dnes vieme, že je to kvôli zachovaniu jeho vnútornej energie.

Nakoniec, často budeme uvažovať systém v kontakte s tepelným rezervoárom: veľkým zásobníkom, ktorý môže prijímať teplo a nemení pri tom svoju teplotu. Ak systém budeme pomaly stláčať, pričom bude pripojený na tento rezervoár, bude si držať stále rovnakú teplotu a bude

dodávať teplo do rezervoáru (proces e). Tento proces je kvázistatický a vratný, pretože pri pomalom popúšťaní piestu pôjde systém opačným smerom, stále bude mať konštantnú teplotu a teplo bude z rezervoáru brať.

Procesy sa tiež pomenovávajú podľa veličiny, ktorá je počas procesu konštantná (ak taká existuje). Vždy máme na mysli kvázistatické procesy, aby sme mohli použiť termodynamiku.

- *Izotermický* proces prebieha pri konštantnej teplote.
- *Izochorický* je proces pri konštantnom objeme (*choros* je po grécky priestor). Keďže sa nemení objem, nemôžeme na plyn konať prácu – celková zmena vnútornej energie je kvôli toku tepla.
- Nakoniec (z tejto kategórie) *izobarický* proces prebieha pri konštantnom tlaku. Vďaka tomu je jednoduché spočítať vykonanú prácu, $W = -p\Delta V$.
- Trochu inak je charakterizovaný proces *adiabatický*. Ten prebieha v dokonalej tepelnej izolácii, z čoho vyplýva $Q = 0$. Počas adiabatického procesu sa nemení veličina pV^κ , kde $\kappa = (s - 2)/(s)$, s je počet stupňov voľnosti. Tento výsledok si aj odvodíme. Premyslite si, že ani jeden z predchádzajúcich procesov nie je adiabatický.

Pre ideálny plyn vieme vyjadriť závislosti zvyšných dvoch parametrov, ktoré sa pri týchto *izo* procesoch menia; podľa ich historických objaviteľov majú tieto zákony mená (v poradí Boyle a Mariott, Charles, Gay-Lussac, adiabatický nemá špeciálne meno).

Malé zmeny

Nasledujúca kapitolka je relatívne matematická! Správny spôsob ako čítať také odseky je s papierom a perom, aby ste si mohli prepočítať všetky výpočty ručne. Mne tiež pomáha čítať viackrát. Nezabudnite na seriálové úlohy, kde si môžete takéto výpočty precvičiť.

Najjednoduchšie procesy sú tie, pri ktorých sa parametre zmenia len veľmi málo. Napríklad vieme, že pri malej zmene objemu ΔV je vykonaná práca rovná $p\Delta V$.

Ak zmeníme tlak ideálneho plynu o Δp a objem o ΔV , zmení sa aj teplota, a vieme presne spočítať o koľko:

$$T + \Delta T = \frac{(p + \Delta p)(V + \Delta V)}{nR},$$

alebo s použitím $T = pV/nR$

$$\Delta T = \frac{V}{nR} \Delta p + \frac{p}{nR} \Delta V + \frac{\Delta p \Delta V}{nR}.$$

Ak budeme rozprávať o *malých zmenách*, namiesto veľkého gréckeho písmena Δ budeme používať latinské d. Píšeme teda

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

Pozrime sa na relatívne veľkosti jednotlivých členov (tzn. ich pomer ku ich pôvodným hodnotám). To, že ide o malú zmenu, znamená, že dp/p a dV/V sú malé čísla (napríklad 1/1000). Potom dT/T je tiež malé číslo podobnej veľkosti. Posledný člen v rovnici, $dp dV$, je ale oveľa menší! Malé relatívne zmeny sa tu vynásobia a z jednej tisíciny dostávame jednu milióntinu. Ak by sme začali z jednej milióntiny, posledný člen bude jedna bilióntina.

Presnejšie môžeme tento argument zapísať tak, že skutočne vypočítame relatívne zmeny

$$\frac{dT}{T} = \frac{V}{nRT} dp + \frac{p}{nRT} dV + \frac{dpdV}{nRT}$$

a s použitím $pV = nRT$

$$\frac{dT}{T} = \frac{V}{pV} dp + \frac{p}{pV} dV + \frac{dpdV}{pV} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} + \frac{dpdV}{pV}.$$

Nemusíte sa ale báť, že zanedbaním posledného členu sa naše výpočty stanú nepresnými! Ak by nám niekto povedal, že sme sa dopustili nejakej chyby, spýtame sa akej. On/ona nám to povie a my si zvolíme také dp/p a dV/V , aby naša chyba bola menšia. Naša nepresnosť je teda ľubovoľne malá.

To nás oprávňuje zarámovvať si prvé pravidlo počítania s d:

Súčin dvoch d veličín je 0:

$$da \cdot db = 0.$$

Špeciálne

$$(dx)^2 = 0.$$

Píšeme teda

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

Niekedy to pravidlo ani nemusíme použiť. Napríklad, ak chceme zistiť, ako sa mení vnútorná energia s teplotou

$$dU = \frac{s}{2} nR dT.$$

Ak by nás však zaujímala zmena U pri známej zmene p a V , už by sme ho museli použiť, pretože

$$U = \frac{s}{2} pV,$$

a teda

$$dU = \frac{s}{2} (p + dp)(V + dV) - \frac{s}{2} pV = \frac{s}{2} (p dV + V dp).$$

Celý rozdiel je v tom, že raz vyjadrujeme U ako funkciu T a raz ako funkciu p a V :

$$dU(T) = \frac{s}{2} nR dT,$$

$$dU(p, V) = \frac{s}{2} (p dV + V dp).$$

Všimli ste si nejaké pravidlo? Ak funkcia závisí na nejakej premennej, zmena tejto funkcie závisí od zmeny tejto premennej cez nejaký koeficient:

Pre zmenu funkcie $f(x, y, \dots)$ pri malej zmene jej parametrov platí

$$df(x, y, \dots) = f_{,x}(x, y, \dots) dx + f_{,y}(x, y, \dots) dy + \dots$$

pre nejaké funkcie $f_{,x}, f_{,y} \dots$

Predchádzajúci výsledok pre $U(p, V) = (s/2)pV$ teda zapíšeme ako $U_{,p} = sV/2$ a $U_{,V} = sp/2$. Pre $T(p, V) = pV/(nR)$ by to bolo $T_{,p} = V/(nR)$ a $T_{,V} = p/(nR)$. *Napíšte si to na papier a porovnajte!*

Nakoniec, budeme potrebovať nejaké pravidlá na počítanie zmien rôznych funkcií:

- Konštantná funkcia $f(x) = C$ sa vôbec nemení, ak meníme x , preto $df(x) = 0$. Toto stručne zapisujeme proste ako

$$dC = 0,$$

kde na pravej strane vlastne myslíme $0 \cdot dx$

- Mocniny x^n sa menia ako

$$d(x^n) = nx^{n-1} dx.$$

Tento vzorec platí aj pre neceločíselné mocniny, teda napríklad

$$d(\sqrt{x}) = d\left(x^{\frac{1}{2}}\right) = \frac{1}{2}x^{-\frac{1}{2}} dx = \frac{dx}{2\sqrt{x}}.$$

Ak vám začínajú vzťahy pripadať komplikované, vráťte sa ku významu d : vzťah $d(x^2) = 2x dx$ hovorí, že ak pohneme číslo $x = 2$ o jednu stotinu na 2,01, tak x^2 sa zmení približne o $2x dx = 2 \cdot 2 \cdot 0,01 = 0,04$. Skutočne, $2,01^2 = 4,0401$.

Inú interpretáciu dostaneme po vydelení x^n :

$$\frac{d(x^n)}{x^n} = n \frac{dx}{x}.$$

Ak teda zmeníme x o napr. 2%, potom x^n sa zmení o $2n\%$. Toto pravidlo je užitočné na počítanie mocnín v hlave, ale platí len pre malé zmeny.

- Súčin dvoch funkcií sa správa ako

$$d(fg) = d(f)g + f d(g),$$

čo poznáme z výpočtov $d(pV)$.

- Súčet funkcií sa mení ako

$$d(f + g) = d(f) + d(g).$$

To je intuitívne: ak máme dve funkcie, ktoré sa zmenia o nejakú hodnotu, zmena ich súčtu je jednoducho súčet zmien.

- Nakoniec, tabuľka zmien základných funkcií

$$d(e^x) = e^x dx,$$

$$d(\sin x) = \cos x dx,$$

$$d(\cos x) = -\sin x dx,$$

$$d(\ln x) = \frac{dx}{x},$$

pričom posledný vzorec hovorí o prirodzenom logaritme a platí len pre kladné x (nemôžeme logaritmovať záporné čísla).

Zatiaľ sme to tajili, ale počítanie malých zmien je to isté, ako počítanie *derivácií*. Derivácia funkcie je zmena funkcie delená malou zmenou jej argumentu, teda

$$\frac{df(x)}{dx}.$$

Funkcie f, x sú *parciálne derivácie*, ak má f viac argumentov, pretože meníme len jeden z nich, ostatné pokladáme za konštantné.

Derivácií sa nebojte, v skutočnosti prinášajú obrovské zjednodušenie. Napríklad, $(x + dx)^n$ má $n + 1$ členov, no pri počítaní s malými zmenami stačí uvažovať len prvé dva! Navyše, veľa fyzikálnych dejov stačí popisovať takouto zmenou, ako si hneď predvedieme.

Tepelná kapacita a adiabatický proces

Aby sme sa zoznámili s malými zmenami, spočítame si s ich pomocou tepelnú kapacitu ideálneho plynu. Ako je definovaná tepelná kapacita? Je to prijaté teplo vydelené nárastom teploty pri tomto prijatom teple. Teplo ale môžeme pridávať do systému rôzne, napríklad izochoricky alebo izobaricky (alebo aj inak).

Pri pridávaní tepla *izochoricky* sa nekoná žiadna práca, teda platí $dU = \delta Q$, kde δQ je teraz maličký nárast tepla.² Ako sa zmení teplota? Vieme, že $dU = (s/2)nR dT$, odkiaľ by sme vedeli vyjadriť $dT = 2/(snR) dU$.

Tepelná kapacita pri izochorickom procese c_v sa častejšie nazýva *tepelná kapacita pri konštantnom objeme*, spočítame ju podľa definície

$$c_v = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{s}{2}nR.$$

Pri *izobarickom* procese už neplatí $dU = \delta Q$, ale $dU = \delta Q - p dV$. Opäť by sme to radi vyjadrili ako niečo úmerné dT , čo nie je ťažké: všeobecne platí, že pri malej zmene je

$$dT = \frac{V}{nR} dp + \frac{p}{nR} dV,$$

ale u nás sa tlak nemení, teda $dp = 0$. Dostávame teda $p dV = nR dT$ a tepelná kapacita pri konštantnom tlaku je

$$c_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + p dV}{dT} = \frac{\frac{s}{2}nR dT + nR dT}{dT} = \left(\frac{s}{2} + 1\right) nR.$$

Trochu pokročilejšia aplikácia bude odvodenie zákona $pV^\kappa = \text{konst}$ pre adiabatický proces. Opäť vyjdeme z prvého termodynamického zákona, no pri adiabatickom procese je nulové prenesené teplo, takže platí $dU = -p dV$. Zmenu vnútornej energie sme už mali vyjadrenú: ak sledujeme tlak a objem, je rovná $dU = (s/2)(p dV + V dp)$. Spolu teda máme rovnicu

$$\frac{s}{2}(p dV + V dp) = -p dV.$$

² δ pripomína, že je maličký. Prečo nepíšeme dQ si povieme nabudúce.

Ak dáme všetky veličiny na jednu stranu, dostaneme

$$\frac{s}{2}V dp + \left(\frac{s}{2} + 1\right)p dV = 0.$$

Ešte vydelíme $s/2$ a označíme vzniknutý faktor ako κ :

$$0 = V dp + \frac{\frac{s}{2} + 1}{\frac{s}{2}}p dV =: V dp + \kappa p dV.$$

Teraz si všimneme, že sme skoro v tvare $d(pV)$ až na konštantu κ . Také faktory ale dostávame, ak počítame $d(V^\kappa) = \kappa V^{\kappa-1} dV$. Vynásobíme teda rovnicu $V^{\kappa-1}$ a upravujeme

$$0 = V^\kappa dp + p \kappa V^{\kappa-1} dV = V^\kappa dp + p d(V^\kappa) = d(pV^\kappa).$$

Čo takýto výraz znamená? Hovorí nám, že počas adiabatického procesu je zmena pV^κ nulová, inými slovami, pV^κ je konštanta! Aká konštanta? Najlahšie ju spočítame s pomocou počiatočných podmienok, teda pre začiatočný stav p_0, V_0 je $pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa$. Nakoniec upravíme výraz pre konštantu κ

$$\kappa = \frac{\frac{s}{2} + 1}{\frac{s}{2}} = \frac{s + 2}{s},$$

pre jednoatómový plyn $s = 3$ a $\kappa = 5/3$, pre dvojátómový plyn je $s = 5$ a $\kappa = 7/5$.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.