

# Přednáška 1

## Úvod do termodynamiky

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and more extended is its areas of applicability. Therefore, the deep impression, which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of applicability of its concepts, it will never be overthrown.

---

Albert Einstein

### 1.1 Vznik termodynamiky a předmět jejího zkoumání

Klasická termodynamika je *fenomenologickou vědou*, která se zabývá zkoumáním vlastností *makroskopických* systémů, vzorků látek nebo soustav těles v *termodynamické rovnováze* a *rovnovážnými procesy*, které jsou spojeny se změnami jejich celkové energie<sup>1</sup>. Termodynamika tedy do svého zkoumání zahrnuje nejen děje spojené s tepelnou výměnou, ale i děje probíhající v adiabaticky izolovaných soustavách, které si s okolím teplo nevyměňují. Jako konkrétní příklad lze uvést adiabatickou expanzi či kompresi plynu.

K hlavním impulzům, které vedly ke vzniku termodynamiky patří:

1. *Vynález tepelných motorů*

Klíčovým impulzem pro rozvoj termodynamiky bylo patentování *parního stroje* Jamesem Watterem

---

<sup>1</sup>Pojmy *termodynamická rovnováha* a *rovnovážné procesy* budou vysvětleny dále.

v roce 1769, což byl první tepelný stroj, který našel své uplatnění v technické praxi a poprvé v historii umožnil přeměnit *tepelnou energii* (energii neuspořádaného pohybu částic) získanou spalováním uhlí či dřeva na *mechanickou práci*, tedy pohyb. Je jasné, že důležitou otázkou, na kterou měla dát termodynamika odpověď, je jak docílit maximální účinnosti strojů přeměňujících teplo v mechanickou práci – *tepelných motorů*.

## 2. Konstrukce perpetua mobile

S problematikou motorů samozřejmě souvisela otázka, která trápila lidstvo již celou řadu staletí. Lze zkonstruovat „zdroj věčného pohybu“, tzv. *perpetuum mobile*? Jak? Jestliže ne, proč? Tyto hypotetické stroje lze rozdělit do dvou kategorií: na stroje, které by vyrobily nejméně tolik energie kolik sami spotřebují, nejlépe samozřejmě více, aby mohly pohánět nějaká další zařízení – *perpetuum mobile I. druhu* a na stroje, které by přeměňovaly *veškerou* tepelnou energii získanou z nějaké tepelné lázně (například z oceánu) na ekvivalentní mechanickou práci – *perpetuum mobile II. druhu*.

## 3. Vratnost a nevratnost dějů

Další otázkou, kterou se termodynamika zabývala byla podstata a původ nevratnosti prakticky všech procesů v přírodě. Podstatu problému ukážeme na následujícím myšlenkovém pokusu. Vezmeme kameru a nasnímáme následující pokus: rozžhavenou dělovou kouli z výšky jednoho metru vhodíme do vědra se studenou vodou. Po dopadu koule do vědra zřejmě dojde díky tepelné výměně mezi koulí a vodou k výronu páry, lokálnímu varu vody a dalším například zvukovým efektům, ale nakonec se teploty koule a vody vyrovnají a systém bude buď blízko, nebo přímo ve stavu termodynamické rovnováhy. Takový proces si dokáže představit každý a ve správném směru promítnutý záznam pokusu získaný kamerou nikomu nepřipadá absurdní. Kdybychom však záznam z kamery pustili pozpátku, viděli bychom nejprve var a sykot vody ve vědra, vodní páru vstupující z okolního vzduchu do vody a kouli, která je poté vymrštěna z vody do výše jednoho metru. Každý kdo uvidí tento film okamžitě pozná, že běží pozpátku, protože ze zkušenosti víme, že takový proces prostě proběhnout nemůže. Proč tomu tak je? Vždyť koule, voda i vodní pára se skládají z částic a pohyb těchto částic by mělo být možné popsat odpovídajícím počtem Newtonových pohybových rovnic s udáním počátečních poloh a hybností jednotlivých částic z nichž se zkoumaný systém skládá. O Newtonových pohybových rovnicích je známo, že jsou invariantní vůči změně znaménka času, tedy obrátíme-li chod času systém by se měl vyvíjet přesně opačně ve smyslu filmu puštěného odzadu. Z pohledu Newtonovy mechaniky by tedy měl být možný i druhý, pozpátku puštěný průběh pokusu. Ostatně při něm není porušen ani zákon zachování energie, protože energie potřebná na rozžhavení a vyhození koule ven z vědra by se získala na úkor vnitřní energie vody ve vědra. Kde se tedy v přírodě bere princip, který děj odpovídající pozpátku puštěnému filmu zakazuje?

## 4. Energetika chemických reakcí

Další obor, který významně přispěl k budování základů termodynamiky, zejména k formulaci zákona zachování energie, byla chemie. K jeho objevu výrazně pomohla měření energií uvolněných při chemických reakcích v 1. polovině 19. století.

## 1.2 Základní pojmy termodynamiky

### 1.2.1 Termodynamická soustava

Bylo by samozřejmě pošetilé snažit se zkoumat se systémem nebo soustavou jejíž chování chceme studovat (například tepelný motor, systém obsahující vodu led a vodní páru v uzavřené nádobě, plyn ve válci pod pístem, paramagnetický vzorek v magnetickém poli a podobně) zároveň celý vesmír, protože náš předmět zájmu je jeho součástí. Proto v termodynamice vždy vyčleníme z prostoru oblast našeho zájmu a od okolí ji oddělíme buď myšlenými nebo skutečnými hranicemi (stěnami) s určitými vlastnostmi. Proto zavedeme pojem *termodynamická soustava (systém)* a na ni v dalším omezíme svá zkoumání:

*Termodynamická soustava je skupina makroskopických objektů, nebo část prostoru, která je od zbytku vesmíru oddělena myšlenými nebo skutečnými hranicemi se specifikovanými vlastnostmi.*

Z hlediska vlastností stěn oddělujících soustavy (systémy) od okolí je můžeme zařadit do následujících kategorií:

1. *Izolované stěny* – jsou absolutně neprostupné jak pro částice tak pro jakoukoli formu energie (teplo i mechanickou práci). Izolovaný systém nekomunikuje žádným způsobem s okolím a naopak.
2. *Adiabaticky izolované stěny* – jsou neprostupné pro teplo, ale prostupné pro práci – systém na okolí nebo okolí na systém může konat práci.
3. *Diatermické stěny* – jsou prostupné pro teplo, tedy stěny systému vedou teplo a umožňují tepelnou výměnu mezi systémem a okolím.
4. *Uzavřené stěny* – stěnami systému nemohou pronikat částice, ale všechny formy energie (teplo a práce) ano.
5. *Otevřené stěny* – jsou prostupné pro částice i pro všechny formy energie (teplo, práce).

### 1.2.2 I. postulát termodynamiky

Ze zkušenosti je známo, že *izolujeme-li* termodynamickou soustavu od okolí na dostatečně dlouhou dobu, soustava přejde do stavu nejuplnějši možné rovnováhy, kdy ustane tepelná výměna mezi různými částmi soustavy, vyrovnají se tlaky v celé soustavě, ustanou chemické reakce, díky difúzi se vyrovnají koncentrace různých chemických látek z nichž je soustava složena, přestanou probíhat chemické reakce, fázové změny a podobně. Dosažený stav takovéto *nejuplnějši rovnováhy* se nazývá *stav termodynamické rovnováhy*. Tuto zkušenost vyjadřuje *I. postulát termodynamiky*:

*Izolujeme-li termodynamickou soustavu na dostatečně dlouhou dobu od okolí, soustava samovolně přejde do stavu termodynamické rovnováhy. Ve stavu termodynamické rovnováhy soustava zůstane dokud do ní nezasáhneme z vnějšku.*

Časová škála typická pro přechod dané soustavy do stavu termodynamické rovnováhy se vyjadřuje tzv. *relaxačním časem soustavy*  $\tau_r$ .

### 1.3 Popis termodynamických soustav

Termodynamické soustavy popisujeme *stavovými veličinami* a *stavovými funkcemi*. Stavové funkce lze vyjádřit jako funkce několika stavových veličin, například dobře známá vnitřní energie plynu je funkcí objemu a teploty  $U = U(V, T)$ . Stavové veličiny a funkce budeme často nazývat souhrně jako *parametry soustavy*. Stavovými veličinami jsou například teplota, tlak, objem, hustota, magnetizace vzorku (v případě magnetik), polarizace vzorku (v případě dielektrik), koncentrace jednotlivých chemických látek tvořících soustavu, počty částic jednotlivých druhů v soustavě a podobně, stavovými funkcemi je například vnitřní energie, entropie, entalpie a podobně, tedy

$$T, P, V, \rho, \mathbf{M}, \mathbf{P}, c_1, c_2, \dots, c_n, N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, U, S, H, \dots$$

Vzhledem k vlastnostem soustav ve stavu termodynamické rovnováhy je zřejmé, že *rovnovážné soustavy* jsou jednoznačně charakterizovány *jedinou časově neměnnou hodnotou* odpovídající stavové veličiny či funkce. Ve stavu termodynamické rovnováhy proto mají teploty, tlaky, koncentrace jednotlivých komponent a podobně ve všech místech termodynamické soustavy *stejně, časově neměnné hodnoty*.

K *úplnému*  $\equiv$  *jednoznačnému popisu* stavu soustavy v termodynamické rovnováze vždy postačuje určitý počet tzv. *nezávislých parametrů*. Ten je nutno určit *empiricky* a závisí na vnějších podmínkách a vnitřních vlastnostech soustavy a je roven tzv. *počtu stupňů volnosti* soustavy.

Toto tvrzení samozřejmě neplatí pro soustavy, které v termodynamické rovnováze nejsou! Zde jsou alespoň některé stavové veličiny funkcemi jak polohy, tak času<sup>2</sup>. Takže například

$$\begin{aligned} T &= T(\mathbf{r}, t) \\ P &= P(\mathbf{r}, t) \\ \rho &= \rho(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{M} &= \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Je zřejmé, že popis soustav, které nejsou v termodynamické rovnováze je krajně obtížný, protože k určení hodnot stavových veličin v místě soustavy daném polohovým vektorem  $\mathbf{r}$  v čase  $t$  bychom potřebovali detailně popsat procesy, které probíhají v systému a které vedou systém do stavu termodynamické rovnováhy. Toto je velmi komplikovaný problém ve většině případů řešitelný pouze pomocí počítačového modelu systému a ne metodami termodynamiky. Proto se v dalším výkladu omezíme *pouze na popis soustav v termodynamické rovnováze*, nebo v její blízkosti, tedy na tzv. *rovnovážnou termodynamiku*.

<sup>2</sup>Jsou-li stavové veličiny, nebo alespoň jedna z nich funkcemi pouze polohy a ne času říkáme, že soustava je ve stacionárním stavu, nebo-li v soustavě probíhá stacionární děj.

### 1.3.1 Dělení stavových veličin a funkcí

Jedním ze způsobů jak rozdělit stavové veličiny a funkce je rozdělit je do dvou kategorií podle toho jak se chovají při spojení dvou *identických* soustav, tedy soustav, které jsou samozřejmě v termodynamické rovnováze.

1. *Intenzivní veličiny*

po spojení obou soustav *nezmění* svou hodnotu. Jsou to například:

$$T, P, \rho, c_1, c_2, \dots, c_n \quad .$$

2. *Extenzivní veličiny*

po spojení obou soustav se jejich hodnota *sečte* (tedy v našem případě dvou identických soustav zdvojnásobí). Jsou to například:

$$V, N_1, N_2, \dots, N_n, U, S, F \quad .$$

Dalším možným dělením je rozdělit parametry popisující soustavu na *vnější* a *vnitřní*:

1. *Vnější parametry*

Jsou funkcemi *pouze* zobecněných souřadnic vnějších těles s nimiž je systém v interakci. Typickým vnějším parametrem je například objem  $V$ , nebo hodnoty různých fyzikálních polí s nimiž systém interaguje ( $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{g}$ ) a jejichž hodnoty jsou dány vlastnostmi a polohou těles ležících mimo zkoumanou soustavu.

2. *Vnitřní parametry*

Jejich hodnota je při *stejných vnějších parametrech* závislá pouze na daném systému (na stavu částic uvnitř daného systému). Jako příklad vnitřních parametrů lze uvést tlak  $P$ , vnitřní energie  $U$ , hustota  $\rho$ , koncentrace jednotlivých komponent  $c_i$ , elektrická polarizace  $\mathbf{P}$ , magnetizace  $\mathbf{M}$  a podobně.

### 1.3.2 II. postulát termodynamiky

Závislost vnitřních parametrů na teplotě soustavy a vnějších parametrech udává *II. postulát termodynamiky*:

*Všechny vnitřní parametry soustavy jsou funkcemi vnějších parametrů a teploty.*

Označíme-li *všechny* vnější parametry soustavy jako  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , je například závislost vnitřní energie systému  $U$ , jakožto vnitřního parametru, podle II. postulátu termodynamiky daná obecným vztahem

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad . \quad (1.1)$$

Podobně pro jakýkoli jiný vnitřní parametr  $\beta_i$  platí zcela obecně

$$\beta_i = \beta_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T). \quad (1.2)$$

Pro jednoduché homogenní systémy s jediným vnějším parametrem, například objemem  $V$ , potom okamžitě dostáváme, že například vnitřní energie této soustavy je

$$U = U(V, T) \quad (1.3)$$

a tlak v systému je

$$P = P(V, T). \quad (1.4)$$

V dalším odstavci pochopíme důležitost tohoto postulátu pro zavedení kalorické a termické stavové rovnice systému.

### 1.3.3 Stavové rovnice systémů

V termodynamice rozlišujeme dva typy stavových rovnic: *termické* a *kalorické*. Stavové rovnice vyjadřují závislosti mezi jednotlivými stavovými parametry termodynamických soustav. Stavové rovnice konkrétních systémů *nelze* odvodit metodami, které nabízí termodynamika. Při jejich odvození je například nutno vzít v úvahu relativně detailní informace o vnitřní struktuře látek, například o vzájemném silovém působení částic, o jejich chování, povaze a podobně, což jak víme termodynamika v úvahu nebere. Při získávání stavových rovnic lze v zásadě postupovat dvěma způsoby. Buď k jejich určení využít experimentů nebo je odvodit teoreticky metodami tzv. *statistické fyziky*<sup>3</sup>.

#### Kalorická stavová rovnice

Kalorická stavová rovnice vyjadřuje závislost *vnitřní energie systému* na teplotě a vnějších parametrech. Tato stavová rovnice se nazývá kalorická podle staré jednotky tepla a vnitřní energie (kalorie) a také podle toho, že tato rovnice je výchozím vztahem k odvození tepelných kapacit systémů jejichž jednotka obsahovala kalorií (nyní Joule). Označíme-li všechny vnější parametry systému na nichž závisí vnitřní energie jako  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , je obecná závislost vnitřní energie, jakožto vnitřního parametru dána II. postulátem termodynamiky, tedy

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_n, T). \quad (1.5)$$

Tento vztah se nazývá *kalorická stavová rovnice*. Pro jednoduché homogenní systémy s jediným vnějším parametrem se tento předpis zjednoduší na závislost

$$U = U(a, T), \quad (1.6)$$

například pro libovolný plyn můžeme psát  $U = U(V, T)$ .

<sup>3</sup>Statistická fyzika se na základě vlastností a vzájemného silového působení částic, z nichž se makroskopický systém skládá snaží odvodit makroskopické vlastnosti systémů.

### Termická stavová rovnice

Protože vztahy, které odvodíme v termodynamice jsou obecně platné pro celou řadu různých systémů, například plyn, mýdlová blána, struna a podobně, je výhodné zavést tzv. *zobecněné síly*  $A_i$ , které nahrazují konkrétní veličiny spojené s popisem konkrétních soustav, například tlak, povrchové napětí, síla ve struně a podobně. Každé takové zobecněné síle je přiřazena nějaká *zobecněná souřadnice*, odpovídající vnějšímu parametru systému  $a_i$ , tedy například objem, plocha mýdlové blány, délka struny a podobně.

Termická stavová rovnice ve shodě s II. postulátem termodynamiky vyjadřuje závislost *zobecněné síly*  $A_i$ , tedy opět vnitřního parametru, na teplotě a vnějších parametrech systému  $a_i, a_1, a_2, \dots, a_n$ , tedy

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (1.7)$$

Pro zobecněnou sílu v jednoduchých homogenních systémech často dostaneme jednoduché vztahy typu

$$A = A(a, T) . \quad (1.8)$$

### Stavové rovnice různých systémů

Uvedme si nyní pro ilustraci několik stavových rovnic různých systémů:

#### 1. Ideální plyn

Roli zobecněné síly hraje tlak  $p$ , roli zobecněné souřadnice objem  $V$ . Termická stavová rovnice je známý vztah

$$PV = RnT , \quad (1.9)$$

kde  $R$  je *univerzální molární plynová konstanta*,  $n$  látkové množství a  $T$  termodynamická teplota plynu. Tento vztah objevil v roce 1834 francouzský fyzik Benoît Paul Émile Clapeyron.

Kalorická stavová rovnice má tvar daný tzv. *termodynamickou definicí ideálního plynu*, která říká, že vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu, ale pouze na teplotě plynu, tedy

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \equiv 0 . \quad (1.10)$$

Změnu vnitřní energie ideálního plynu a tedy jeho kalorickou stavovou rovnici lze pak vyjádřit vztahem

$$dU = c_{V_m} n dT , \quad (1.11)$$

kde  $c_{V_m}$  je molární tepelná kapacita plynu při stálém objemu a  $n$  je látkové množství plynu. Předpokládáme-li, že tepelná kapacita ideálního plynu nezávisí na teplotě, můžeme výše uvedený vztah zintegrovat a obdržíme vztah pro vnitřní energii ideálního plynu

$$U = c_{V_m} n T + U_0 , \quad (1.12)$$

kde  $U_0$  je vnitřní energie plynu při  $T = 0$  K.

## 2. Van der Waalsova rovnice

Jde o termickou stavovou rovnici plynu, která je pro reálné plyny realističtějším přiblížením než stavová rovnice ideálního plynu

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = RnT, \quad (1.13)$$

## 3. Viriálový rozvoj

Jde o další termickou stavovou rovnici, která velmi dobře vystihuje vlastnosti reálných plynů. Viriálový rozvoj má tvar

$$pV = RT \left( 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \frac{B_4}{V^3} + \dots \right), \quad (1.14)$$

kde tzv. viriálové koeficienty  $B_i = B_i(T)$  jsou teplotně závislé funkce.

## 4. Záření AČT

Termická stavová rovnice fotonového plynu uzavřeného v dutině AČT má tvar

$$p = \frac{1}{3} \sigma T^4, \quad (1.15)$$

kde  $\sigma$  je konstanta Stefan-Boltzmannova zákona.

Kalorická stavová rovnice tohoto systému je dána vztahem

$$U = \sigma T^4 V. \quad (1.16)$$

## 1.3.4 Základní termodynamické koeficienty

Pro popis odezvy termodynamických systémů na změny různých stavových veličin se zavádějí různé termodynamické koeficienty. Nejprve zavedme tepelné kapacity soustavy při stálém objemu a tlaku, které již známe ze studia termiky. Tepelná kapacita systému při konstantním objemu je

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.17)$$

kde jsme využili I. termodynamický zákon  $dQ = dU + p dV$  a skutečnosti, že  $dV = 0$ . Tepelná kapacita systému při stálém tlaku je

$$C_P \equiv \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P. \quad (1.18)$$

Tyto tepelné kapacity jsou obecně různé, protože jak vyplývá z I. TD zákona zahříváme-li soustavu při konstantním objemu, veškeré teplo se spotřebuje na nárůst vnitřní energie soustavy, kdežto při ohřevu při stálém tlaku se teplo spotřebovává jak na nárůst vnitřní energie, tak na práci vykonanou soustavou při její expanzi.

Další důležité koeficienty charakterizující termodynamické systémy a látky jsou:



1. *Koeficient izobarické objemové teplotní roztažnosti*

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.19)$$

který určuje relativní objemovou změnu systému s teplotou při stálém tlaku.

2. *Koeficient izotermické stlačitelnosti*

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (1.20)$$

určuje změnu objemu systému s tlakem při konstantní teplotě.

3. *Koeficient izochorické rozpínivosti*

$$\gamma \equiv \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (1.21)$$

představuje změnu tlaku s teplotou při konstantním objemu.

V dalším výkladu si ukážeme, že koeficienty nejsou zcela nezávislé, ale platí mezi nimi jednoduchý vztah

$$\beta = P\gamma\kappa, \quad (1.22)$$

kde  $P$  je tlak.

## 1.4 Termodynamické děje

V termodynamických soustavách mohou probíhat tzv. *termodynamické děje* při nichž se s časem mění hodnota alespoň jednoho parametru soustavy a soustava během děje přejde z jednoho rovnovážného stavu  $A$  do druhého  $B$ . Pokud některý termodynamický parametr soustavy zůstává při termodynamickém ději konstantní lze je označit za:

1. *Izobarické děje* – probíhající při konstantním tlaku.
2. *Izochorické děje* – probíhající při konstantním objemu.
3. *Izotermické děje* – probíhající při konstantní teplotě.
4. *Adiabatické děje* – probíhající bez toho aby soustava přijímala nebo předávala teplo do okolí.
5. *Polytropické děje* – systém si vyměňuje teplo s okolím a tepelná kapacita systému během děje zůstává konstantní.
6. *Izotropické děje* – vratné adiabatické děje, tedy probíhající při konstantní entropii.

7. *Izentalpické děje* – probíhající při konstantní entalpii.
8. *Stacionární děje* – probíhající beze změny vnitřní energie systému.

V přírodě i technické praxi samozřejmě probíhají i děje, kde žádný stavový parametr systému nezůstává konstantní. V tomto případě lze mluvit o obecných dějích.

Z hlediska dalších úvah je důležité, jakým způsobem soustava přejde ze stavu  $A$  do stavu  $B$ . Samozřejmě je jasné, že probíhá-li v soustavě jakýkoli termodynamický děj soustava *nemůže* být v termodynamické rovnováze. Čím je dána „velikost“ odchylky stavu soustavy od termodynamické rovnováhy při termodynamickém ději? Je zřejmé, že tato odchylka souvisí s rychlostí termodynamického děje a s relaxačním časem soustavy.

#### 1.4.1 Děje rovnovážné $\equiv$ vratné

Bude-li děj probíhat velmi pomalu, tedy *mnohem* déle než je relaxační čas soustavy, odchylka soustavy od termodynamické rovnováhy bude velmi malá. Takovéto děje nazveme *rovnovážné*<sup>3</sup>. Průběh rovnovážných procesů lze uskutečnit v opačném pořadí, přičemž *soustava* i její *okolí* projde přesně stejnými rovnovážnými stavy jako při původním ději a vrátí se do stejného stavu jako před započítím původního děje. Rovnovážné děje se proto rovněž nazývají *vratné*. Označíme-li  $a$  jako veličinu, která se při určitém termodynamickém ději mění, potom má-li se jednat o rovnovážný děj musí být rychlost změny této veličiny v průběhu děje  $\Delta a / \Delta t$  mnohem menší než změna této veličiny lomená relaxačním časem soustavy  $\tau_r$ , tedy:

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} \ll \frac{\Delta a}{\tau_r} .$$

#### 1.4.2 Děje nerovnovážné $\equiv$ nevratné

Při dějích, které probíhají rychle, tedy dobu kratší nebo srovnatelnou s relaxačním časem se soustava výrazně vzdálí stavu termodynamické rovnováhy. Takovéto děje nazveme *nerovnovážné*. Průběh nerovnovážných procesů nelze uskutečnit v opačném pořadí ve smyslu jak jsme to definovali v předešlém odstavci<sup>4</sup>. Nerovnovážné děje se proto rovněž nazývají *nevratné*. Podmínku nevratnosti děje je možno formulovat takto

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} \geq \frac{\Delta a}{\tau_r} .$$

<sup>3</sup>Rovnovážné děje se někdy přesněji označují termínem *kvazistatické*. Tento termín lépe vyjadřuje skutečnost, že pojem rovnovážný děj je de facto prázdný, protože striktně rovnovážné děje se v praxi samozřejmě nevyskytují.

<sup>4</sup>Pozor vratnost děje neznamená pouze že se soustava po uskutečnění přechodu z rovnovážného stavu  $A$  do rovnovážného stavu  $B$  vrátí zpět do rovnovážného stavu  $A$ . Viz definice rovnovážného děje.

## 1.5 Teoretické základy termodynamiky

Jak jsme již uvedli, termodynamika bývá označována za fenomenologickou vědu. Toto označení vyjadřuje skutečnost, že termodynamika je budována na základě několika málo postulátů (axiómů), které byly zformulovány na základě zobecnění velkého množství empiricky získaných zkušeností z pozorování reálně probíhajících dějů v přírodě, laboratoři nebo v technické praxi.

Teoretickou bázi termodynamiky tvoří celkem šest tvrzení: dva termodynamické postuláty a nultý, I., II. a III. termodynamický zákon.

### 1.5.1 Postuláty termodynamiky

Postuláty termodynamiky jsme již formulovali v článku 1.2.2:

#### I. postulát termodynamiky

*Izolujeme-li termodynamickou soustavu na dostatečně dlouhou dobu od okolí, soustava samovolně přejde do stavu termodynamické rovnováhy. Ve stavu termodynamické rovnováhy soustava zůstane dokud do ní nezasáhneme z vnějšku.*

#### II. postulát termodynamiky

*Všechny vnitřní parametry soustavy jsou funkcemi vnějších parametrů a teploty.*

### 1.5.2 Termodynamické zákony

#### Nultý termodynamický zákon

Nultý termodynamický zákon vyjadřuje zkušenost, že stav tepelné rovnováhy je *tranzitivní* a tvoří tak teoretický základ pro měření teploty termodynamických soustav. Tento zákon lze formulovat takto:

*Jestliže termodynamické systémy A a B jsou v tepelné rovnováze s třetím systémem C, potom jsou také systémy A a B v termodynamické rovnováze.*

Nultý termodynamický zákon byl do termodynamiky dodatečně včleněn Ralphem H. Fowlerem v roce 1931, tedy v době, kdy ostatní zákony termodynamiky byly již dávno objeveny. Proto také označení jako nultý.

## I. termodynamický zákon

První termodynamický zákon (první princip termodynamiky), tedy *zákon zachování energie*, byl patrně poprvé formulován německým lékařem Julius Robertem von Mayer v roce 1841, který jej vyjádřil výrokem:

*Energie nemůže být vytvořena ani zničena.*

V roce 1850 byl exaktněji, ve formě v jaké ho dnes používáme, zformulován Rudolfem Clausiem

$$\boxed{\delta Q = dU + \delta W .} \quad (1.23)$$

K objevu I. termodynamického zákona výrazně přispěly práce řady vědců ze 40. let 19. století. Zejména to byly známé experimenty anglického fyzika Jamese Prescottta Joulea, který změřil tzv. *mechanický ekvivalent tepla*, tedy určil jakou mechanickou práci je třeba vykonat abychom zvýšili teplotu jedné libry vody o jeden stupeň Fahrenheita.

## II. termodynamický zákon

První náznaky formulace druhého termodynamického zákona lze nalézt v převratné práci francouzského inženýra Sadi Carnota „*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres développer cette puissance*“<sup>5</sup> z roku 1824. O Carnotovi se někdy v souvislosti s touto prací hovoří jako o zakladateli termodynamiky. Carnot v této práci správně uvádí, že všechny cyklicky pracující tepelné stroje nemohou pracovat pouze s jednou tepelnou lázní určité teploty, ale vždy pouze mezi alespoň dvěma lázněmi s různými teplotami. Chceme-li tedy cyklicky měnit teplo v mechanický pohyb musí existovat teplotní spád. Zatímco první termodynamický zákon říká, že se energie v přírodě zachovává, druhý termodynamický zákon upřesňuje směr toku energie (tepla) při tepelné výměně, tedy skutečnost že při spontánně (samovolně) probíhajících procesech teče teplo vždy z teplejšího na studenější těleso nebo na studenější část systému.

Druhý termodynamický zákon lze vyjádřit velkým množstvím *navzájem ekvivalentních tvrzení*. Historicky prvním byl tzv. Clausiův princip z roku 1850:

- **Clausiův princip**

*Neexistuje žádný cyklický proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla ze studenějšího tělesa na teplejší.*

- **Kelvinův princip**

*Neexistuje žádný cyklický proces, jehož jediným výsledkem by bylo čerpání tepla z tepelné lázně a přeměna tohoto tepla v ekvivalentní množství práce.*

---

<sup>5</sup>Úvahy o hybné síle ohně a o strojích, které tuto sílu využívají (volný překlad autora).

- **Caratheodóryho princip**

*V každém libovolném okolí libovolně daného stavu termicky homogenního systému existují stavy nedosažitelné vratnou adiabatickou cestou. (Existují adiabaticky nedosažitelné stavy.)*

- **Formulace pomocí entropie**

*Celková entropie jakéhokoli izolovaného systému se může pouze zvyšovat a blížit se své maximální hodnotě.*

### III. termodynamický zákon

Třetí termodynamický zákon byl zformulován chemikem Waltherem Nernstem na základě jeho práce z let 1906-1912 a zabývá se vlastnostmi systémů při teplotách blížících se absolutní nule a dosažitelností teploty 0 K:

*Snižuje-li se teplota systému k absolutní nule, všechny procesy probíhající v systému se zastaví a entropie systému se blíží ke své minimální, konstantní hodnotě, která může je pro ideální krystal nulová.*

Matematicky lze třetí termodynamický zákon vyjádřit takto

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = konst, \quad (1.24)$$

kde konstanta na pravé straně je pro ideální krystal nulová pro ostatní látky může být malá, ale větší než nula. Abychom se vyhnuli této blíže neurčené konstantě, lze třetí termodynamický zákon zapsat ve tvaru

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (1.25)$$

Ekvivalentním tvrzením k výše uvedeným je tzv. *Nernstův princip*

*Teploty absolutní nuly nemůže žádný systém dosáhnout konečným počtem kroků (nicméně může se libovolně přiblížit).*

## 1.6 Význam termodynamiky

V této kapitole jsme shrnuli teoretický základ termodynamiky, který již víceméně známe ze studia termiky a který je velice obecný. Termodynamika je postavena celkem na dvou postulátech a čtyřech zákonech (větách), jejichž platnost byla empiricky nesčetněkrát potvrzena. Navíc pro termodynamiku není důležitá vnitřní struktura zkoumaných látek, takže vztahy, které se v jejím rámci odvozují zůstávají v platnosti ať už je hmota spojitě vyplněna kontinuem nebo je tvořena částicemi. Touto optikou lze snadno pochopit Einsteinovo okouzlení termodynamikou vyjádřené citátem ze záhlaví této kapitoly.

Typicky lze formalismem termodynamiky najít velmi obecně platné vztahy mezi různými termodynamickými veličinami a funkcemi, jejich derivacemi a termodynamickými koeficienty popisujícími vlastnosti látek. Navíc lze s použitím formalismu tzv. *zobecněných sil*  $A_i$  a *zobecněných souřadnic*  $a_i$  napsat termodynamické vztahy v naprosto obecné formě tak, že pouze dosazením konkrétních veličin za zobecněné síly (např. tlak, napětí struny, povrchové napětí mýdlové blány, atd.) a těmto silám odpovídajícím zobecněným souřadnicím (např. objem, délka struny, plocha mýdlové blány, atd.) získat termodynamické vztahy platné pro konkrétní systémy, například rozdíly tepelných kapacit při konstantním tlaku plynu (napětí struny, povrchovém napětí blány) a při konstantním objemu plynu (délce struny, ploše blány).

Další kategorií problémů, které termodynamika řeší jsou podmínky pro termodynamickou rovnováhu různých systémů a soustav. Jako konkrétní příklad z této kategorie lze uvést problém rovnováhy v heterogenních systémech, které mohou obsahovat několik chemicky různých látek - *složek* (např. voda, kuchyňská sůl, modrá skalice, ...) a několik *fází* (např. různá skupenství - led, voda, pára, různé krystalové modifikace, ...).

V nesmírné obecnosti základů termodynamiky spočívá jak její síla, tak i nesporná omezení řešit některé kategorie problémů. Termodynamika například nedokáže odvodit stavové rovnice konkrétních systémů. K tomu je nezbytné použít metod statistické fyziky, která pracuje s detailními informacemi o vnitřní struktuře zkoumaných systémů a látek, povaze vzájemného působení částic systémů a podobě. Ostatně právě statistická fyzika velmi často využívá metody a vztahy termodynamiky většinou ve finálních krocích odvození například tepelných kapacit látek a podobně.