

Termodynamická rovnováha

Definice

Termodynamická rovnováha neboli **rovnovážný stav**, je stav kdy se termodynamická soustava nachází v termální, mechanické, chemické a radiační rovnováze (**nejvšeobecnější stav rovnováhy**). Znamená to, že byly v dané soustavě ukončeny všechny makroskopické pochody jako tepelná výměna mezi jednotlivými částmi soustavy, došlo k vyrovnání tlaků, koncentrace různých chemických látek napříč soustavou, ustaly chemické reakce, fázové změny a další. Tento stav může teoreticky nabývat také otevřený systém, ale prakticky ho popisujeme hlavně v izolovaných systémech.

1. Postulát Termodynamiky.

1. Postulát Termodynamiky.

Každý makroskopický systém, který se od jistého časového okamžiku nachází v časově neměnných vnějších podmínkách, nutně dospěje do stavu, ve kterém neprobíhají žádné makroskopické procesy a změny. Tento stav nazýváme stav termodynamické rovnováhy či zkráceně rovnovážný stav. V tomto stavu mají všechny stavové veličiny (parametry) časově konstantní hodnoty. ^[1]

jakákoliv další **makroskopická změna systému je možná pouze vnějším zásahem nebo změnou vnějších podmínek**. Po jejich změně a uplynutí dostatečného času, se soustava znovu dostává do rovnovážného stavu, i když jsou stavové veličiny odlišné od původního rovnovážného stavu. Je tedy zřejmé, že **stavové veličiny dané rovnovážné soustavy jsou konstantní v čase** až do další změny vnějších podmínek. Toto tvrzení se též někdy nazývá **Postulát spontánní nenarušitelnosti termodynamické rovnováhy**. Čas potřebný k ustálení stavu po změně vnějších podmínek se nazývá **Relaxační čas**.

Relaxační čas, může nabývat různých hodnot pro jednotlivé makroskopické procesy. Vyrovnání tlaků v plynech probíhá velmi rychle, řádově okolo $1 \times 10^{-16} \text{s}$, zatímco vyrovnání koncentrací pomocí difuze může trvat až několik let. K dosažení termodynamické rovnováhy tedy není nutné, aby se všechny makroskopické parametry ustálily najednou.

Pro úplnost je třeba dodat, že jednotlivé okamžité hodnoty stavových veličin fluktuují okolo střední hodnoty dané veličiny v rovnovážném stavu. Příkladem může být naměřený tlak v námi pozorované rovnovážné soustavě. I když okamžitý tlak závisí na množství molekul narážejících na stěnu systému (případně měřicího zařízení), námi pozorovaný výstup z měřicího zařízení je takřikajíc průměrná hodnota těchto fluktuací. Pokud bychom byli schopni pozorovat časový vývoj příslušných stavových veličin, můžeme vypočítat střední hodnotu ze vztahu:

$$\bar{f}_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} f_i(t) dt \right]$$

Pokud budeme pozorovat systém dostatečně dlouho, zjistíme, že většinu času se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy. Odtud vyplývá možnost ztotožnit rovnovážné hodnoty makroskopických parametrů systému s časovými středními hodnotami definovanými vztahem.

Příklad.

Pro pochopení těchto znalostí si uvedme jednoduchý příklad Izolované termodynamické soustavy. **Představme si termosku, ve které máme horkou kávu** a předpokládejme, že se jedná o ideální izolovanou soustavu, tedy **žádné teplo ani žádnou hmotu tato soustava nezískává ani neztrácí**. Kávu budeme pro jednoduchost definovat jako vodní roztok s jedinou rozpouštěnou látkou, „kávou“.

Moment, kdy začneme tuto soustavu popisovat (nebo pozorovat), si označme jako **Bod 0. V tomto bodě je soustava v termodynamické rovnováze**. Káva v termosce je tepelně, koncentračně i mechanicky úplně homogenní. **V dalším kroku přilijeme do termosky (soustavy) studenou, čistou vodu**. Tedy kapalinu, která bude mít výrazně nižší teplotu než je teplota kávy a bude tvořena výhradně molekulami vody, tedy bez jakýchkoli příměsí.

Označme si tento moment jako **Bod 1. V tomto bodě došlo k narušení termodynamické rovnováhy původní soustavy**, a to v několika aspektech. V první řadě tím, že jsme přilévali studenou vodu, tato voda získala kinetickou energii. Tato energie způsobí pohyb původně stacionární kávy, např. formou vln nebo turbulencí. Dále tím, že jsme dodali chladnější vodu, přestává být soustava tepelně homogenní a vytvářejí se oblasti s rozdílnou teplotou. Jelikož se jednalo o čistou vodu, tak došlo také ke změně koncentrace rozpouštěné kávy, nejen, že se změnila celková koncentrace, vytvořily se také „koncentrované oblasti“, kde se káva nachází a oblasti kde ne. **V tomto Bodě 1. se nejel změnila vlastnosti dané soustavy, ale také se „nastartovaly“ samovolné procesy, které spějí k obnovení termodynamické rovnováhy**. Bude se jednat například o tepelnou výměnu mezi částmi s rozdílnou

teplotou, bude docházet k vyrovnání koncentrací kávy napříč soustavou, ať už difuzí nebo mechanickým pohybem. Dojde taktéž k přeměně kinetické energie dolévané vody na energii tepelnou, díky tření, čímž se dosáhne rovnováhy také po mechanické stránce. V neposlední řadě se bude zvyšovat také entropie dané soustavy.

Další bod popisu (pozorování) si označme jako **Bod 3. V tomto bodě už byly ukončeny všechny samovolné procesy.** Soustava se opět nachází v termodynamické rovnováze. Soustava je opět tepelně, koncentračně a mechanicky homogenní a **entropie dané soustavy je maximální.** Pokud bychom měřili i čas mezi bodem 2. a 3. získali bychom hodnotu **Relaxačního času.**

Je však důležité myslet na to, že příklad izolované soustavy je použitý z didaktických důvodů. Soustava nemusí být izolovaná a ani uzavřená, aby se dostala do termodynamické rovnováhy. Hranice soustavy mohou být čistě pomyslné, důležité je, aby se vnější podmínky v čase neměnily.

2. Postulát Termodynamiky.

2. Postulát Termodynamiky.

Ve stavu termodynamické rovnováhy jsou všechny vnitřní parametry makroskopického systému funkcemi vnějších parametrů a jednoho vnitřního parametru, teploty T . ^[2]

Platnost tohoto postulátu je podmíněna tím, že kterákoliv část makroskopického systému je schopná si vyměnit teplo s kteroukoliv jinou částí daného systému, ať už přímo nebo zprostředkovaně. Tedy se jedná o **termicky homogenní systém.**

Pokud si označíme všechny vnější parametry jako $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$. Potom například vnitřní energii U , vyjádříme všeobecným vztahem $U = U(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, T)$. Toto platí také pro jakýkoliv jiný vnitřní parametr, např. $\beta = \beta(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, T)$, $\gamma = \gamma(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, T)$ atd..

Jako příklad si uveďme jednoduchý homogenní systém, jehož **jediný vnější parametr je objem V** . Podle 2. Postulátu tedy vyplývá, že například Vnitřní energie U , je daná vztahem $U = U(V, T)$ nebo tlak P , $P = P(V, T)$.

Z daného postulátu vyplývá, že **teplota je vnitřní parametr.** Jedná se o intenzivní parametr (nezávisí na množství hmoty v systému), který fyzikálně charakterizuje přenos speciální formy energie – Tepla. Z 1. a 2. Postulátu následně vyplývá, že **teplotu můžeme určovat pouze pro termicky homogenní systém v termodynamické rovnováze.**

Odkazy

Reference

- JAŠČUR, Michal a Michal HNATÍČ. ÚVOD DO TERMODYNAMIKY : Vysokoškolské učebné texty. 1.. vydání. Košice : Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, 2013. STRANA 16
- JAŠČUR, Michal a Michal HNATÍČ. ÚVOD DO TERMODYNAMIKY : Vysokoškolské učebné texty. 1.. vydání. Košice : Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, 2013. STRANA 18

Použitá literatura

- RUSŇÁK, K. *Vratné a nevratné procesy* [online]. [cit. 2013-16-10]. <<https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FYI1/vr.a.nevr.procesy.pdf>>.
- JAŠČUR, Michal a Michal HNATÍČ. *ÚVOD DO TERMODYNAMIKY : Vysokoškolské učebné texty*. 1.. vydání. Košice : Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, 2013. 143 s. ISBN 978-80-8152-045-7.
- MALIJEVSKÝ, ANATOL. KLASICKÁ A STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA. *Chemické Listy*. 1997, vol. 91, s. 454 - 460,
- VARADY, . *Úvod do termodynamiky* [přednáška k předmětu Termodynamika, obor Katedra fyziky, Pedagogická fakulta Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem]. České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem. 17.9.2008.
- KOTOUL, M. *III. ZAKLADY TERMODYNAMIKY KONTINUA* [online]. [cit. 2013-16-10]. <<http://www.umt.fme.vutbr.cz/cs/~mkotoul/KAP3.PDF>>.
- ANONYM,. *Termodynamická rovnováha* [online]. [cit. 2013-16-10]. <https://cs.wikipedia.org/wiki/Termodynamick%C3%A1_rovnov%C3%A1ha>.
- ANONYM,. *Termodynamická rovnováha, stavové veličiny a stavové rovnice* [online]. [cit. 2013-16-10]. <http://wiki.matfyz.cz/index.php?title=Termodynamick%C3%A1_rovnov%C3%A1ha%2C_stavov%C3%A9_veli%C4%8Diny_a_stavov%C3%A9_rovnice>.
- ANONYM,. *Termodynamika* [online]. [cit. 2013-16-10]. <http://artemis.osu.cz:8080/artemis/uploaded/199_1_1%20Termodynamika.pdf>.