



Seriál: Termodynamika

Tento rok bude seriál o termodynamike. Čo to je, tá termodynamika? Ak by sme sa pozreli, čo termodynamika skúma, mohli by sme to zhrnúť ako *makroskopické vlastnosti systémov*. Slovo makroskopický tu znamená, že sa pozeráme len na spoločný výsledok, hoci je dôsledkom správania sa veľmi veľkého množstva atómov. Namiesto sledovania polohy každého atómu teda napríklad sledujeme iba ťažisko, namiesto ich rýchlostí iba tlak a teplotu.

Prečo má termodynamika v sebe práve slovo termo? Ukazuje sa totiž, že za istých podmienok (myslíme v *termodynamickvej rovnováhe*) môžeme do každého systému pridávať teplo a sledovať jeho teplotu. Tým sa líši napríklad od tlaku a objemu, ktoré nie sú takto univerzálne.

V prvých pár dieloch sa budeme venovať základom termodynamiky: termodynamickým zákonom, ideálnemu plynu a entropii. Medzi odporúčané čítanie patria Feynmanove prednášky z fyziky (kapitoly 4 a 39-45), v angličtine aj útle knižky *Thermodynamics* od Enrica Fermiho a *Understanding Thermodynamics* od Hendrika C. Van Nessa.

V texte seriálu budeme takýmito odsekmi označovať pokročilé alebo rozširujúce partie. Pokojne ich pri prvom čítaní vynechajte.

Tiež budeme používať *kurzívou zvýraznený text*, na zvýraznenie významu a tiež na označenie nových pojmov.

Energia

Čo je to energia? Spomeňte si na definície zo školy a zistíte, že veľa nehovoria. Veta „Energia je schopnosť telesa konať prácu.“ len vysvetlila energiu podľa pojmu práce. Iste, viete čo sa deje pri konaní práce (niečo je tlačené silou), aj ako vyzerajú rôzne formy energie, no energia nie je tak predstaviteľná, ako napríklad hmotnosť, či rýchlosť.

Táto naša neznalosť vôbec nie je hanba – energia je skutočne abstraktná veličina. Toto zdôrazňuje napríklad Feynman v úvode svojich slávnych prednášok, kde hovorí „v dnešnej fyzike nevieme, čo je energia“.

Presnejšie ide o štvrtú kapitolu prvého dielu prednášok. Ak ku ním máte prístup, alebo čítate anglicky a pozriete si to na <http://www.feynmanlectures.caltech.edu/>, oplatí sa prečítať si viac. Feynman tu vysvetľuje energiu na analógii hracích kociek, ktoré skrýva nezbedné dieťa. Mama vie, že tie kocky niekde musia byť, hoci ich nevie nájsť, a vyvinie teda vzorec na výpočet počtu kociek vo vani a v zatvorenej krabíčke. Na rozdiel od mamy, naša energia nie je dávkovaná v kockách a netušíme, z čoho je vyrobená.

Energia je proste recept, ako dôjsť ku nejakému číslu, ktoré sa nebude meniť. Napríklad, častica s hmotnosťou m , veľkosťou rýchlosti v a výškou h v homogénnom gravitačnom poli s intenzitou g má celkovú mechanickú energiu

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgh.$$

Ak táto častica padne do piesku, zrazu sa táto energia znuluje a musíme pridať ďalšie typy energie (zvuk, teplo, štruktúra piesku), aby sme splnili zákon zachovania energie! Vyzerá to trochu ako podvod, nie? Áno aj nie: ľudia postupne objavovali ďalšie typy energie, práve keď im zákon zachovania energie prestal fungovať. Na druhú stranu, to že takéto číslo vôbec existuje, a že nám dáva solídne predpovede o sústave, je hlboký a netriviálny poznatok.

Práve táto možnosť „rozširovať“ energiu o ďalšie a ďalšie formy je dôvodom, prečo je ťažké mať pre ňu intuíciu. Len na začiatku minulého storočia Einstein zistil, že s hmotou je tiež viazaná energia podľa $E = mc^2$. Každá intuitívna predstava energie (napríklad predstava nestlačiteľnej kvapaliny) dostala ranu a musela zakomponovať tento nový zdroj.

Pozor, takéto objavy nie sú len vecou minulosti. Objav zrýchľovania expanzie vesmíru a temnej energie je z roku 1998. Hovorí, že mať nejaký priestor stojí trochu energie, približne 0,6 J na každý kubický kilometer.

Toto číslo si ľahko overíte, len treba trochu prepočtov. Namiesto hustoty energie sa uvádza hustota hmoty. V kozmológii sa tiež používa len násobok takzvanej *kritickej hustoty*. O kritickej hustote si môžete prečítať na https://en.wikipedia.org/wiki/Friedmann_equations#Density_parameter. Pomer hustoty temnej energie ku kritickej hustote sa značí Ω_Λ a jeho hodnotu môžete nájsť napríklad v pôvodnom článku od sondy WMAP <http://arxiv.org/abs/1212.5225>, strana 129. Trochu jednoduchšie je nájsť si hustotu temnej energie, $6,91 \cdot 10^{27} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ako uvádza wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Dark_energy.

Teplo

Teplo bolo najprv objavené ako schopnosť zohrievať iné telesá. Vedcom sa podarilo namerať tepelné kapacity rôznych látok a vedeli napríklad predpovedať, na akej teplote sa ustáli zmes kvapalín rôznej teploty. Odtiaľ pochádza definícia kalórie ako tepla potrebného na zohriatie 1 g vody o 1 °C.

Vďaka tomu, že sa teplo takto zachovávalo, považovali ho niektorí za kvapalinu, prúdiacu z teplejších objektov na chladnejšie. Takéto chápanie stačilo Carnotovi, aby rozvinul teóriu účinnosti tepelných strojov.

Koncom 18. storočia sa využíval prenos tepla na konanie práce a tiež sa vedelo, že konaním práce môžeme zohrievať objekty. Správne pochopenie čakalo ale až na polovicu 19. storočia, kde pokusy Joula viedli hlavne Helmholtza spojiť rôzne formy energie a postulovať zákon zachovania energie. Clausius už potom vysvetlil, že teplo je mechanická energia častíc hmoty.

Mimochodom, teraz by vám malo byť jasné, prečo existuje kalória a akú má hodnotu. Boli to práve Joulove pokusy, ktoré zistili, koľko práce (ktorú vtedy merali v ekvivalente Joulu, teda kombinácii metra, sekundy a kilogramu) treba na pridanie jednej kalórie tepla.

Zo zvyku sa kalória používa aj na meranie energie v jedle. Treba si ale dávať pozor, výživová energia sa udáva v kilokalóriách, ktoré sa niekedy značia aj symbolom Cal.

Prvý termodynamický zákon

Druhý spôsob, ako zaviesť teplo, je pozrieť sa na energetickú bilanciu nejakého procesu: ak vieme spočítať energiu obsiahnutú v látke, zistíme o koľko sa táto *vnútorná energia* počas procesu zmenila a od toho odčítame prácu, ktorú sme vykonali. Rozdiel, ktorý dostaneme, je

zrejme energia, ktorá do látky prišla inak (teraz už zase veríme zákonu zachovania energie), a túto energiu nazveme teplo.

Takýto spôsob zavedenia tepla by sme mohli nazvať *fenomenologický*. Všeobecne sa tak označujú časti fyziky, ktoré sa nepokúšajú vysvetliť príčinu javu, stačí im ho popísať (popisujú len výsledné *fenomény*). Celá termodynamika je v podstate fenomenologická veda, pričom základnejšia teória je štatistická fyzika.

Slovo fenomenologický ste už možno počuli aj v kontexte časticovej fyziky. Tu má trochu iný významový odtieň, časticový fenomenológovia sa zaoberajú výpočtami pravdepodobnosti rôznych mikroskopických dejov (napríklad rozpadu Higgsovho bosónu na fotóny). Fundamentálna teória, na druhú stranu, buduje samotnú teóriu poľa, ktorú potom fenomenológia používa na výpočty.

Všimnite si, že sa fenomenologická a fundamentálna vetva teórie dopĺňajú: fenomenológia poskytuje fundamentálnej teórii prepojenie s experimentom a fundamentálna teória hovorí fenomenológom, aké ďalšie javy môžu byť zaujímavé.

Hocijako teplo zavedieme, vždy nakoniec máme aj zákon zachovania energie. Keďže už poznáme jeho pohnutý osud, nebudeme mať nikomu za zlé, že ho v kontexte termodynamiky voláme *prvý termodynamický zákon*. Konkrétne sa myslí zákon zachovania energie napísaný pre nejaký systém.

Ak ho chceme zapísať do vzorcov, musíme urobiť viacero volieb. Vnútrná energia systému sa označuje U , teplo Q a práca W . Pri procese so systémom sa pozrieme na začiatok a na koniec a zmeriame že zmena vnútornej energie $\Delta U = U_{\text{koniec}} - U_{\text{začiatok}}$. Zákon zachovania energie hovorí, že sa táto energia mohla zväčšiť len o toľko, koľko sme pridali energie, a to buď konaním práce W , alebo pritečením tepla Q

$$\Delta U = Q + W .$$

Tu sme urobili ďalšie voľby, a to o znamienku tepla a práce. Odteraz, ak bude do systému dodávané teplo a bude naň konaná práca, Q a W budú kladné čísla (tzv. IUPAC konvencia). V literatúre sa niekedy používajú opačné konvencie pre prácu (Clausiova konvencia). V tejto konvencii by prvý termodynamický zákon znel $\Delta U = Q - W$, no pri konaní práce na plyn by sme dosádzali záporné čísla: dve znamienka mínus by sa zrušili a dostali by sme rovnaký výsledok.

Ideálny plyn

Termodynamika síce nie je veda o ideálnom plyne (ako by sa vám mohlo zdať), no nevyhneme sa mu – je to totiž najjednoduchší príklad látky, na ktorej môžeme robiť konkrétne výpočty. Slovo *ideálny* v tomto prípade má špeciálny význam, ktorý je dosť technický. Približne, predstavme si ideálny plyn tak, že je zložený z atómov alebo molekúl zanedbateľných rozmerov, ktoré sa zrážajú len na veľmi krátke okamihy. Pri izbových teplotách môžeme vzduch prehlásiť za ideálny plyn so slušnou presnosťou.

Už z týchto predpokladov sa dajú odvodiť (čo my robiť nebudeme) dve rovnice popisujúce ideálny plyn, *stavová* a *kalorická* rovnica. Platia pre nejaké množstvo ideálneho plynu, ktoré popisujeme jeho teplotou T , tlakom p a objemom V a počtom častíc N . Teplota T sa tu musí merať v základných jednotkách SI, teda v Kelvinoch. Preto sa značí veľkým písmenom.

Široká trieda látok spĺňa nejakú stavovú a nejakú kalorickú rovnicu. Takéto tvrdenie možno vyzerá silné, ale je celkom intuitívne. Stavová rovnica hovorí, že látka sa nakoniec ustáli v nejakej rovnováhe,

ktorá je určená špeciálne zo všetkých možných hodnôt parametrov (teplota, objem atď.) touto rovnicou. Kalorická rovnica zase hovorí, že vieme spočítať celkovú vnútornú energiu látky v tejto rovnováhe.

Typický príklad okrem ideálneho plynu môže byť napríklad van der Waalsov plyn. Preň už napríklad kalorická rovnica závisí aj na teplote, aj na objeme.

Stavová rovnica zväzuje tieto veličiny spolu, teda pre dané tri veličiny je tá štvrtá určená:

$$pV = k_{\text{B}}NT.$$

Konštanta k_{B} sa nazýva Boltzmannova a jej hodnota je približne $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Kalorická rovnica nám hovorí, koľko vnútornej energie je v plyne (to potrebujeme na použitie prvého termodynamického zákona):

$$U = \frac{s}{2}k_{\text{B}}NT.$$

Parameter s je vlastnosť plynu, ktorá sa nazýva *počet stupňov voľnosti* a závisí na tom, koľkými atómami je tvorená molekula plynu. Pre jednoatómové plyny je $s = 3$, pre dvojatómové je $s = 5$. Ide o dôsledok *ekvipartičného* teóremu, ktorý hovorí, že na jeden stupeň voľnosti pripadá energia $\frac{1}{2}k_{\text{B}}T$. Vnútnú energiu plynu dostaneme tak, že spočítame tieto energie pre všetky stupne voľnosti a pre všetky molekuly plynu.

Počet stupňov voľnosti je počet nezávislých smerov, v ktorých sa môže molekula pohybovať. Najjednoduchšie je to vidieť na príklade: pre jednoatómový plyn sú to len tri priestorové smery. Pre dvojatómovú molekulu, ktorá vyzerá ako tyčka, pribúdajú dva smery, okolo ktorých sa môže otáčať: tretí smer s osou prechádzajúcou touto tyčkou má príliš malú energiu.

V skutočnosti je to trochu komplikovanejšie, s totiž závisí na teplote. Kvôli kvantovaniu energetických hladín totiž pri nízkej teplote nemusí byť energia prvého excitovaného stavu vôbec dosiahnuteľná – vtedy je tento pohyb takzvané *zamrznutý* a neprispieva do s . Pri zvyšovaní teploty potom s spojíte rastie (tzn. nemusí to byť vždy celé číslo) až kým je energia teplotného pohybu výrazne vyššia, ako vzdialenosť medzi energetickými hladinami. Vtedy už môžeme kvantovú mechaniku zanedbať a počítat s týmto pohybom ako s novým stupňom voľnosti.

Pri bežných teplotách sú teda rozmrznuté stupne voľnosti na pohyb a na rotáciu, okrem rotácie okolo osi lineárnej molekuly. Pri dostatočne vysokých teplotách začínajú rozmŕzať aj vibračné pohyby molekúl. Pre predstavu, pre molekulu oxidu uhoľnatého CO je teplota rozmŕzania rotácií 2,8 K, no teplota rozmŕzania vibrácií až 3103 K. Molekuly s veľmi veľkými alebo slabo viazanými atómami ale majú teplotu rozmŕzania vibrácií menšiu, napríklad pre I_2 je to 308 K.

Ak vám pripadá rozprávanie o nezávislých smeroch trochu vágne, vedzte, že to ide aj presnejšie: Nezávislým smerom sa myslí člen vo vzťahu pre energiu atómu, ktorý má tvar $\frac{1}{2}mv^2$. Pre jednoatómovú molekulu to sú tri zložky rýchlosti $\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$, pre dvojatómovú molekulu pribúdajú aj energie rotácie tvaru $\frac{1}{2}I\omega^2$ okolo dvoch osí.

Hoci to tak na prvý pohľad nemusí vyzeráť, tieto zákony sú veľmi jednoduché (práve tomu vďaka za svoju popularitu). Stavová rovnica je najjednoduchšia kombinácia daných veličín s k_{B} so správnymi jednotkami. Všimnime si, že v takomto tvare vôbec nezávisí na druhu plynu; to si všimol už Avogadro a po ňom sa tento zákon volá.

Kalorická rovnica zase hovorí, že pri deji s konštantnou teplotou sa nemení vnútorná energia plynu. Ak na plyn pri tomto deji konáme prácu, vyteká z neho rovnaké množstvo tepla.

Práce ideálního plynu

Začneme zjednodušenou představou: majme plyn vo valcovom pieste s plochou pohyblivého piestu S . Na piest pôsobí sila pS a pri posune piestu o Δx vykonáme prácu $pS\Delta x$. Súčin $S\Delta x$ je ale zmena objemu plynu pri tomto posune, vykonanú prácu teda môžeme napísať aj ako $p\Delta V$. Ešte si uvedomíme, aké má byť znamienko: pri zväčšení objemu koná prácu plyn, pri zmenšení ju konáme, teda v súlade s našou konvenciou je vykonaná práca $W = -p\Delta V$.

Výsledok v takomto tvare ale platí všeobecne pre ľubovoľnú (malú, inak by sa menil tlak) zmenu objemu plynu, teda napríklad pre rozpínanie balónu. Jeden zo spôsobov ako to vidieť je predstaviť si povrch plynu pokrytý malými piestami, ktoré postupne zatlačáme, vždy vykonajúc malú časť práce, až sa výsledok sčíta na súčin tlaku a celkovej zmeny objemu. Ak by sme menili objem plynu viac, museli by sme vykonanú prácu rozdeliť na postupné malé zmeny objemu a sčítať tieto postupné príspevky spolu. To si ale necháme nabudúce.

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/>.