Vratné a nevratné procesy

Naše doposud získané znalosti o chování plynu a o stavových a procesních veličinách již postačí k tomu, abychom dokázali charakterizovat tzv. **termodynamický proces** (děj) :

Je to takový proces, probíhající v termodynamické soustavě (látce, plynu), při kterém **dochází ke vzájemným přeměnám tepla, práce a vnitřní energie.** (Obecněji bychom mohli říci, že dochází k vzájemným přeměnám tepla a jiných druhů energie).

Tyto přeměny musí probíhat v souladu se zákonem zachování energie (1.větou termodynamickou) a dochází při nich zajisté ke změnám stavových veličin (tlak, objem, teplota).

V případě ideálního plynu pak pro tyto veličiny platí jednoduchá stavová rovnice, kterou jste již na střední škole běžně používali pro výpočty změn stavových veličin při stlačování plynu, jeho ohřevu atd.

Nyní si však už můžeme uvědomit, že jak stavová rovnice, tak i samotné stavové veličiny (teplota, tlak) byly odvozeny (viz minulé kapitoly) pro případ rovnovážného stavu plynu, tzv. **termodynamické rovnováhy**. Jak si máme představit takový stav?

Fyzikové dnes pokládají stav termodynamické rovnováhy (zkráceně rovnovážný stav) za stav nejúplnější, nejobecnější rovnováhy mezi termodynamickou soustavou a jejím okolím, který zahrnuje všechny možné rovnováhy dílčí – mechanickou, tepelnou, chemickou …

Podle 1. postulátu termodynamiky každý makroskopický systém, který je od jistého okamžiku v daných časově neměnných vnějších podmínkách, vždy nevyhnutelně za určitý čas (relaxační doba) dospěje do stavu zvaného **termodynamická rovnováha** , v němž **neexistují žádné makroskopické procesy a změny a stavové parametry systému mají časově konstantní hodnoty** . Po vzniku stavu termodynamické rovnováhy je pak jakákoliv další změna makroskopického systému možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.

Termodynamická soustava (makroskopický systém) může být obecně velmi složitý soubor těles a jeho stavovými parametry mohou být veličiny mechanické, chemické, elektrické, magnetické …

V našem jednoduchém případě (ideálního) **plynu**, bez uvažování chemických a jiných speciálních procesů, vystačíme ovšem pouze se **čtyřmi stavovými veličinami**, které vystupují ve stavové rovnici – **tlak, teplota, objem, množství plynu**.

Potom rovnovážný stav plynu, kdy časově neměnné stavové veličiny plynu odpovídají neměnným vnějším podmínkám, znamená konstantní teplotu plynu vyrovnanou s konstantní teplotou okolí, konstantní tlak plynu (a objem) vyrovnaný se silami okolí a konstantní množství plynu způsobené

nepropustnými stěnami ohraničujícími plyn – jednoduše řečeno: **jde o tepelnou a mechanickou rovnováhu termodynamické soustavy s okolím** .

Rovnovážný stav je ovšem také charakterizovaný neexistencí makroskopických procesů v soustavě. Z této podmínky lze vyvodit, že stavové parametry musí být neměnné, stejné ve všech místech soustavy (plynu).

Jinak by totiž právě vznikaly makroskopické procesy – například rozdílné tlaky na různých místech plynu by způsobily proudění plynu (expanzi plynu) z míst vyššího tlaku do míst tlaku nižšího, rozdílné teploty by způsobily přenos tepla z míst teplejších do míst chladnějších – to jsou tedy **příklady nerovnovážných stavů plynu** a vlastně také příklady neexistence stavové veličiny (tlaku, teploty), neboť tato veličina má podle své definice popisovat plyn jako celek – to je tedy možné pouze v rovnovážném stavu.

Termodynamická rovnováha plynu je charakterizovaná existencí stavových veličin plynu (p, V, T, ν) a jejich časově (a místně) konstantními hodnotami splňujícími stavovou rovnici.

Poznámka: I v případě nerovnovážného stavu soustavy může nastat časově neměnná situace : například jestliže plyn ohřívá z jedné strany vnější těleso konstantní teploty a z druhé strany je plyn chlazen tělesem konstantní nižší teploty, pak se za určitou dobu také v plynu vytvoří konstantní teplotní spád – na různých místech plynu jsou sice různé, ale s časem neměnné teploty – to je tzv. nerovnovážný **stacionární stav**.

Všimněme si ještě podmínek a procesů, které přivedou nerovnovážnou soustavu plynu (víme již, že jsou v ní na různých místech různě teploty i tlaky) do stavu rovnováhy – její okolí musí mít konstantní teplotu (všude kolem plynu) a musí působit na plyn konstantními silami. Proces vytváření rovnovážného stavu pak bude trvat určitou dobu, během níž budou existovat tepelné toky mezi místy různé teploty v plynu i mezi plynem a okolím, jejichž důsledkem bude vyrovnávání teplot v plynu a teplot v plynu a okolí, současně budou muset nějaké tepelné toky neustále stabilizovat teplotu ve všech místech okolí. Podobné procesy – toky částic plynu (rozpínání plynu) budou vyrovnávat různé tlaky v plynu a budou jim odpovídat určité mechanické procesy v okolí.

Vznik tepelné a mechanické rovnováhy se tak v detailním pohledu jeví dosti složitý (a časově náročný) a závisející na vlastnostech okolních těles.

Výrazného zjednodušení dosáhneme představou, že bychom mohli „přerušit“ tepelné a mechanické interakce soustavy s okolními tělesy – pak by ustavení rovnovážného stavu zajistily pouze procesy v samotné soustavě (plynu). Jde o tzv. **izolovanou termodynamickou soustavu** , jejíž dokonalá tepelná

izolace zaručuje nulovou tepelnou výměnu s okolím a síly (případně toky částic) z okolí jsou přerušeny dokonale tuhými a nepropustnými stěnami plynu definujícími konstantní objem a množství plynu.

Poznámka: Teoreticky vytvoříme izolovanou soustavu nalezením vhodné hranice mezi soustavou a okolím tak, abychom mohli zanedbat jejich vzájemné mechanické a tepelné působení.

Samotná tepelná nebo mechanická rovnováha mezi soustavou a okolím ovšem pro vznik rovnovážného stavu nestačí – v **tepelně izolované soustavě** budou při změnách vnějších sil probíhat adiabatické procesy komprese i expanze, při dokonale **tuhé a nepropustné nádobě** plynu bude při změnách teploty okolí probíhat izochorický ohřev či ochlazování plynu.

V laboratořích je pak prakticky důležitá **uzavřená soustava** s dokonale nepropustnými stěnami, umožňující při neměnném množství látky (plynu) jak tepelné tak mechanické interakce s okolím.

Závěr: **Izolovaná nerovnovážná soustava (plyn), ve které jsou na různých místech různé teploty i tlaky plynu, se vždy během určité doby (relaxační) dostane do stavu termodynamické rovnováhy pouze pomocí procesů, které budou probíhat uvnitř soustavy.** Tyto procesy vedou k vyrovnání teplot i tlaků a probíhá při nich přechod tepla mezi místy různé teploty a proudění plynu mezi místy různých tlaků.

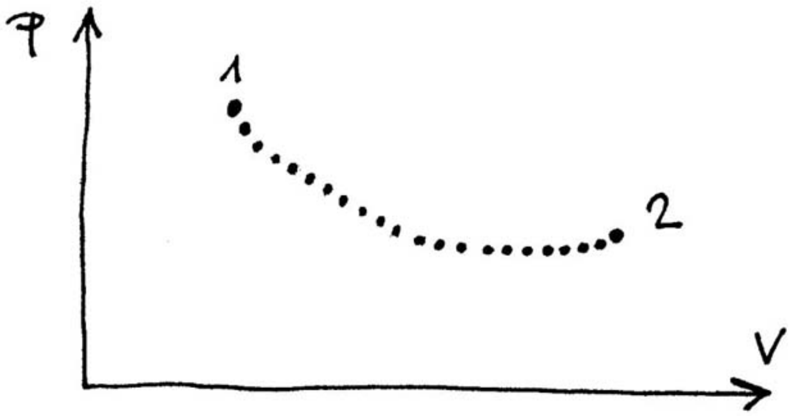
Vraťme se zpět ke ***stavové rovnici*** – tato rovnice, i veličiny v ní používané, platí tedy pouze ve stavu termodynamické rovnováhy, který je charakterizován konstantními hodnotami stavových veličin – je to tedy **„rovnice rovnovážného stavu“**.

Jestliže bychom chtěli tuto rovnici použít i při popisu termodynamického děje, kdy se stavové veličiny - a tedy i rovnováha plynu – musí změnit, pak máme jedinou, kompromisní možnost – termodynamický děj se musí realizovat pomocí řady **pomalu** za sebou následujících postupných **malých** změn stavových veličin, tak malých, aby došlo jen k malému narušení rovnováhy a tak pomalu za sebou následujících, aby plyn měl čas v přestávce před další změnou obnovit svoji rovnováhu.

Můžeme si tak představit např. proces ohřevu plynu: dodávkou malého množství tepla zvýšíme nepatrně teplotu v nějakém místě plynu – rovnováha plynu se trochu naruší – ale teplo se brzy (relaxační doba) rozptýlí do celého plynu a teploty se všude vyrovnají – obnoví se opět rovnováha, ale už trochu jiná, „posunutá“ – teprve pak dodáme další malé množství tepla atd…

Termodynamický děj tak bude tvořen posloupností rovnovážných stavů plynu za neustálé platnosti stavové rovnice, je to tzv. **kvazistatický děj**. Jednotlivé stavy lze zobrazit v p-V diagramu, případně ve

třírozměrném p-V-T grafu, a termodynamický proces bude tak znázorněn posloupností bodů od počátečního stavu ke stavu konečnému.



Představu malých změn stavových veličin nejlépe naplňují nekonečně malé **diferenciály** těchto veličin (dV, dT, dp). Pak se ovšem termodynamický děj stane **spojitým procesem**, posloupnost bodů v p-V diagramu přejde na **spojitou křivku** charakterizující tento děj, stavové veličiny budou veličinami spojitými a stavová rovnice bude jednoznačně popisovat termodynamický děj.

Mohlo by se zdát, že se představou termodynamického děje jako kvazistatického děje dobrovolně příliš omezujeme – můžeme takto popisovat pouze jakési velmi pomalé procesy – ale toto omezení není příliš tragické (rovnováha plynu se z důvodu vysokých rychlostí molekul ustavuje dosti rychle, zejména při nižších tlacích, a případné odchylky stavů plynu od stavové rovnice při skutečně rychlých procesech jsou překvapivě malé) a užitek je nesporný – možnost popisu děje pomocí exaktního matematického vztahu (stavové rovnice).

A navíc mají tyto kvazistatické procesy další vynikající vlastnost: protože jsou tvořeny posloupností (skoro) rovnovážných stavů splňujících jednoznačný matematický vztah, je možno kdykoliv, v jakémkoliv místě procesu, obrátit směr postupu po těchto stavech na opačný, tj. začít „couvat" a vrátit se zpět po stejných stavech třeba až do počátečního stavu – **takové procesy se nazývají vratné**.

Shrňme:

Nejjednodušším typem termodynamických procesů jsou kvazistatické děje, které jsou (relativně) pomalé, ale probíhají za platnosti stavové rovnice a jsou vždy vratné.

Bohužel, ve světě kolem nás je většina látek (nejen plynů) v **nerovnovážných stavech** a také většina termodynamických procesů je tvořena posloupnostmi nerovnovážných stavů a tyto procesy jsou proto **nevratné**, tj. mohou probíhat pouze **jedním směrem** – od počátečního stavu ke stavu konečnému – a **nikdy naopak**. A protože v nerovnovážných stavech neplatí stavová rovnice a ani neexistují stavové

veličiny (proměnné), **není vlastně možno takový děj znázornit křivkou** v p-V diagramu (lze zakreslit pouze počáteční a konečný rovnovážný stav).

Vlastně jsme již na předešlých stránkách poznali některé nevratné procesy (aniž jsme je tak nazývali): Jestliže izolujeme od okolí nerovnovážný systém, například nerovnoměrně zahřátý plyn, bude během relaxační doby probíhat proces vyrovnávání teplot v plynu, při kterém bude přecházet tepelná energie z teplejších míst v plynu do míst chladnějších – to je také „povolený“, možný směr tohoto procesu a neexistuje proces opačný – tj. přechod tepla z míst chladnějších na teplejší.

Jak se ukázalo při vzniku 2.věty termodynamiky, patří přestup tepla do zvláštní a důležité skupiny nevratných procesů – tzv. **přirozené děje** - které probíhají „samovolně“, bez našeho zásahu v **izolované** nerovnovážné soustavě a během konečné doby (relaxační) ji „přivedou“ **do rovnovážného** stavu :

1) **přechod tepla z tělesa teplejšího na těleso chladnější**

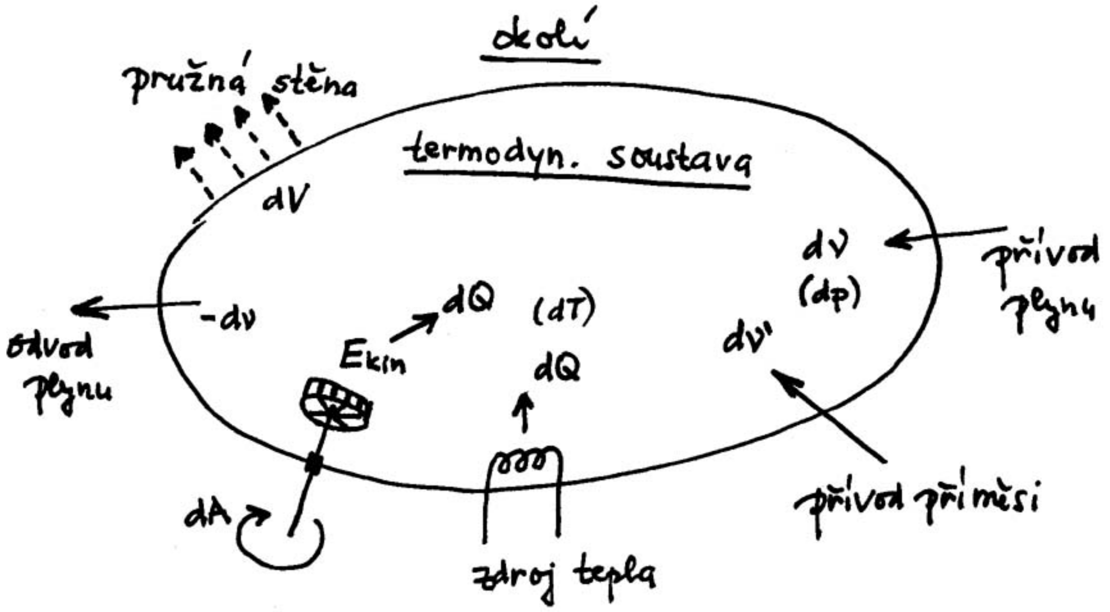
2) **expanze plynu do místa nižšího tlaku (do vakua)**

Tyto procesy jsme již popisovali v izolované soustavě „obyčejného“ homogenního plynu. V obecnější termodynamické soustavě, kde může existovat více druhů plynných látek a také látky kapalné a pevné, existují také procesy :

3) **difúze plynu**

4) **přeměna mechanické energie (makroskopických těles) na teplo**

Na obrázku je znázorněn vliv těchto procesů na termodynamickou soustavu (plyn), která ještě není izolována a je ve výrazném nerovnovážném stavu :



Ohřev soustavy v jednom místě způsobuje nerovnoměrné zahřátí plynu (různé teploty na různých místech), přívod a odvod plynu způsobuje různé tlaky v plynu a změny množství plynu, přívod příměsi vytváří různé složení plynu, pružná stěna soustavy dovoluje změny objemu, kinetická energie roztočeného tělesa (vrtule) se třením o plyn mění na teplo – to všechno je vlastně působení okolí na soustavu, u níž pak nelze definovat žádnou stavovou veličinu. Taková soustava může být přivedena do rovnováhy izolací od vnějších vlivů : musíme vypnout zdroj tepla, zastavíme přívod plynů, pohon vrtule a zpevníme stěny.

Uvedené čtyři procesy budou sice stále ještě probíhat, ale přivedou soustavu do rovnováhy (a pak zaniknou) : zbytek tepla z teplejších míst u ohřívače přejde do chladnějších míst plynu, přebytek plynu u přívodu expanduje do míst nižšího tlaku, zbytek příměsi difunduje do celého objemu plynu, vrtule se třením o plyn zastaví a vzniklé teplo se také rozptýlí do celého plynu – a vznikne stav termodynamické rovnováhy, charakterizovaný jedinou (stavovou) hodnotou teploty, tlaku, objemu a množství plynu (a koncentrace příměsi).

---

konec kapitoly **K. Rusňák, verze 06/2005**

část. rev. 04/2007