

## 1. 1. Základní terminologie termodynamiky kovů 2020 - přednáška

Studium termodynamiky je nezbytné pro pochopení dějů probíhajících v kovových materiálech. Probíhající děje mají vliv na vlastnosti kovů a ty jsou rozhodující pro použitelnost konkrétních kovových materiálů v technické a technologické praxi.

Obecně závisí průběh každého procesu v materiálu na vztahu hybné síly, uvádějící proces do pohybu, a vnitřního a vnějšího odporu reagující soustavy, které společně tento proces brzdí.

*Termodynamika* je součástí termomechaniky, pro materiálovou vědu je mimo jiné důležitá tím, že se zabývá vnitřní energií systémů, určuje směr fyzikálních dějů a umožňuje určit a popsat hybnou sílu, která je příčinou studovaných fyzikálních procesů. V kontextu s materiálovou vědou chápeme termodynamiku, jako nauku o vzájemných vztazích mezi tepelnou, mechanickou a chemickou energií a jejich přeměnách

*Termodynamický proces* je děj, při kterém se systém dostane z nějakého počátečního stavu, charakterizovaného entropií  $S_p$ , do konečného stavu, popsaného entropií  $S_k$ . Pro pochopení termínu entropie je nutné krátké vysvětlení, a proto nejdříve vymezíme některé základní termodynamické pojmy.

*Energie* – skalární veličina (nemá směr a orientaci) určující schopnost systému konat práci. Tato definice je sice oblíbená, nicméně s přihlédnutím ke II.věť termodynamiky není zcela přesná. Přesnější je známá Einsteinova rovnice pro vyjádření vztahu mezi hmotností a rychlostí světla  $E = mc^2$ .

*Tepelná energie* – mikrokinetická část vnitřní energie předávaná mikroskopickým způsobem, je úměrná celkové kinetické energii atomů a molekul v soustavě obsažených.

*Mechanická energie* – schopnost tělesa konat mechanickou práci.

*Chemická energie* – energie provázející průběh chemické reakce souvisí se změnami chemických vazeb, které probíhají mezi ionty s elektrickým nábojem. Chemická energie se rovná práci vykonané elektrickými silami těchto vazeb.

*Zákon zachování energie* – je základem fyziky, můžeme jej nalézt v nejrůznějších formulacích, například věta "Nic se netvoří a nic nezaniká" je část textu, který napsal Publius Ovidius Naso v díle *Metamorphoses* na počátku našeho letopočtu. Jinak můžeme vyjádřit stejnou myšlenku následující větou. Probíhá-li v izolované soustavě libovolný děj je součet všech forem energie v této soustavě konstantní.

*Stavová veličina* – popisuje okamžitý stav (vlastnosti) systému. Nezávisí na tom, jakým způsobem se systém do daného stavu dostal. Např. teplota  $T$ , objem  $V$ , tlak  $p$ , vnitřní energie  $U$ .

*Dějová veličina* – popisuje konkrétní děj, probíhající v systému, závisí na podmínkách přechodu soustavy z jednoho stavu do druhého. Dějová veličina **není** vlastností systému. Např. teplo  $Q$ , práce  $A$ .

Př.: Systém může mít 200 K, což je jeho stav, ale ne 450 J. Má smysl říct, že během 10 minut bylo do systému dodáno 450 J tepla, což je popis děje. Podobně je to s prací. Tvrzení, že systém obsahuje 450 J práce, nemá smysl, ale tvrzení, že do systému bylo během 10 minut dodáno 450 J práce, je fyzikálně správné.

Změna dějové veličiny, např.  $\Delta Q$  nebo  $\Delta A$ , **nezávisí jen** na počátečním a konečném stavu systému. Není tedy *totálním (úplným) diferencíálem* termodynamické funkce. Naproti tomu změna vnitřní energie  $dU$  je totálním diferencíálem stavové termodynamické funkce  $U = U(p, V)$ .

*Stavová rovnice*  $Y_i = f(X_j, T)$  je přibližný vztah (vyjma ideálního plynu), který zohledňuje vybrané parametry. Pro ideální plyn platí  $pV/T = konst$ , kdy tlak je závislý na objemu a teplotě,  $p = f(V, T)$ . Grafickým znázorněním vztahu je *stavový diagram*. S rostoucími nároky na obecnost popisu soustavy se zvyšuje i počet parametrů ve stavových rovnicích, které jsou označovány jako *víceparametrické stavové rovnice*.

-----  
Tady je na místě vsunout několik poznámek z matematiky

Přiblížíme si fyzikální rozdíl mezi totálním diferencíálem a parciální derivací.

*Totální (úplný) diferencíál* – nachází nejlepší aproximaci libovolné funkce více proměnných pomocí funkce lineární. Při výpočtu se funkce mění podle všech svých proměnných. Jestliže je funkce diferencovatelná, neboli má totální diferencíál, musí splňovat současně dvě podmínky. Za prvé v okolí bodu musí existovat parciální (částečné) derivace obou proměnných a zároveň, a to je druhá podmínka, tyto derivace musí být spojitě.

Geometricky si problém lze představit tak, že v okolí bodu  $\underline{a}$  nahradíme obecnou křivku (funkci) přímkou (lineární aproximací této funkce). V ploše (2D systém) nahradíme funkci rovinou.

Vlastnosti totálního diferencíálu ukážeme na příkladu vnitřní energie  $U$ . Totální diferencíál vyjadřuje změnu veličiny  $U(X_i)$ , která je funkcí obecně  $n$  proměnných  $X_i$  (v našem případě  $p, V$ ).

$$dU = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial X_i} dX_i$$

Pro pochopení rozdílu mezi stavovou veličinou *U-vnitřní energie* a dějovou veličinou *Q-teplo*, lze odvodit dva důležité důsledky.

1. Změna *U*, kterou zapíšeme integrálem následujícího tvaru

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2(X_i) - U_1(X_i),$$

závisí pouze na počáteční a koncové hodnotě a je nepodstatné jakým způsobem bylo koncové hodnoty dosaženo.

2. Hodnota křivkového integrálu po uzavřené křivce z totálního diferenciálu je obecně rovna nule, proto je křivkový integrál po uzavřené křivce *C* z funkce *U* roven 0.

$$\oint_C dU = U_2 - U_1 = 0$$

*Parciální derivace funkce o více proměnných* derivuje tuto funkci pouze podle jedné z nich, ostatní proměnné jsou považovány za konstanty. Je-li hodnota funkce v určitém směru rostoucí pak je hodnota parciální derivace kladná. Funkce je klesající v případě, že je hodnota derivace záporná.

Derivujeme-li jednotkový vektor, pak hodnota derivace určuje rychlost jeho změny (změna za jednotku např. změna dráhy za jednotku času je rychlost). Vidíme, že pokud budeme určovat parciální derivaci z funkce o jedné proměnné, není rozdíl v interpretaci totálního diferenciálu a parciální derivace.

*Vnitřní energie U* – termodynamická stavová funkce, představující souhrn kinetické (pohyby translační, rotační a vibrační), potenciální, elektrické a chemické energie všech částic, z nichž se systém skládá. Kinetickou a potenciální energii, kterou má systém jako celek, do vnitřní energie nezahrnujeme. Vnitřní energie ovlivňuje vlastnosti a stav systému (U je stavová veličina.). Např. kinetická energie částic se na systému projevuje jako jeho teplota, potenciální energie pružnosti jako jeho pevnost. Potenciální energii má těleso nacházející se v potenciálovém poli nějaké síly – nemusí to být nutně gravitace nebo elektrostatická síla.

*U kondenzovaných látek*, o kterých se v nauce o materiálu obvykle mluví, je vnitřní energie dána především energií atomů nebo molekul kmitajících okolo jejich rovnovážných poloh. Vnitřní energii si lze snadno představit v případě látky v plynném skupenství, kde je dána součtem translační kinetické energie molekul plynu, rotační energie atomů v molekulách a potenciální energie elektronů a atomů, závisící na uspořádání v atomech a molekulách.

*Teplota T* – jedna ze sedmi základních fyzikálních veličin soustavy SI<sup>1</sup>. Teplota je vlastností každého systému a je mírou jeho tepelného stavu (vnitřní energie). Popisuje pohybový stav molekul (částic), ze kterých je studovaný materiál (systém) vytvořen, přímo na úrovni částic. Existuje dolní nepřekročitelná hodnota této veličiny (absolutní nula), a to - 273,15 °C = 0 K.

*Termodynamický postulát* – je-li termodynamicky homogenní soustava ve stavu termodynamické rovnováhy, jsou všechny její vnitřní parametry *Y<sub>j</sub>* funkcí vnějších parametrů *X<sub>j</sub>* a teploty *T*.

*Teplota Q* – druh energie, transformovatelný na vnitřní energii materiálu na základě mikroskopických interakcí bez toho, že by došlo ke změně makroskopického stavu systému. Na systému není zvýšení vnitřní energie pozorovatelné, nicméně po překročení určité meze dochází k jeho destrukci.

Pokud bude na systém působit jiný druh energie, je možné docílit také změny jeho vnitřní energie, ale přitom se bude systém měnit i na makroskopické úrovni (viz. účinky mechanické nebo elektrické energie). Konverze tepelné energie na jiný druh energie je do jisté míry omezena. Při takové přeměně musí vždy dojít k předání tepla z jednoho systému na druhý, z teplejšího (s vyšší vnitřní energií) na jiný, chladnější, přitom část tepelné energie *degraduje*, ztrácí schopnost přeměny na jiný typ energie (Při všech přeměnách energie dochází ke ztrátám a k postupné degeneraci energie a nárůstu entropie. Degeneraci lze chápat jako ubývání schopnosti konat práci. Pouze určité množství dodaného tepla může systém využít ke konání práce, určité a vždy nenulové množství tepla bude odvedeno jako ztrátové teplo odpadní.). Mírou degradace je *entropie*. Jak už bylo uvedeno výše, teplo ani práce nejsou stavové veličiny, ale jsou to veličiny dějové, nicméně jejich rozdíl závisí na počátečním a konečném stavu systému, je tedy stavovou veličinou a musí reprezentovat změnu nějaké vnitřní vlastnosti systému – změnu vnitřní energie  $\Delta U$ . Změna vnitřní energie odpovídá rozdílu mezi jejím konečným *U<sub>k</sub>* a počátečním *U<sub>p</sub>* stavem

$$\Delta U = U_k - U_p = \Delta Q - \Delta A',$$

kde  $\Delta Q$  je teplo dodané systému a  $\Delta A'$  je práce vykonaná systémem, přitom platí  $\Delta A' = -\Delta A$ , je-li  $\Delta A$  práce dodaná soustavě.

---

<sup>1</sup> Dalšími veličinami jsou délka, hmotnost, čas, elektrický proud, látkové množství a svítivost.

Mějme jednoduchou termodynamickou izolovanou soustavu v klidu s nulovým teplotním spádem, kterou realizujeme plynem uzavřeným ve válci s pístem s konstantním zatížením. Vnitřní energie soustavy je  $U$ . Dodáme systému z vnějšku nějaké množství tepla  $\Delta Q$ . Dodané teplo způsobí jednak zvýšení vnitřní energie  $\Delta U$  a jednak systém na základě dodaného tepla vykoná práci  $\Delta A$ . Zvýšením tlaku dojde k posunu pístu. Bude-li změna vnitřní energie infinitesimálně malá, můžeme psát

$$dU = \partial Q + \partial A \text{ respektive } dU = \partial Q - \partial A',$$

tedy vnitřní energie systému vzroste, když systém od okolí přijme teplo a klesne, když systém vykoná práci. Dochází-li navíc i ke změnám v počtu částic systému, platí

$$dU = \partial Q + \partial A + \mu dn,$$

kde  $\partial Q$  je dodané teplo (mikroskopickými interakcemi, tepelným kontaktem),  $\partial A$  je práce spotřebovaná systémem (makroskopické posunutí celé soustavy – proti účinkům vnější síly, obvykle tlaku),  $\mu$  je chemický potenciál a  $dn$  je změna počtu částic systému. Součin  $\mu dn$  představuje složku změny chemické energie systému. Výše uvedený vztah je nejobecnějším vyjádřením **I. věty termodynamiky**. Jiná formulace této věty zní: „Nelze sestavit stroj (perpetuum mobile prvního druhu), který by trvale dodával mechanickou energii, aniž by spotřeboval odpovídající množství energie jiného druhu“.

*Perpetuum mobile* – stroj který by mohl vykonávat práci bez vnějšího zdroje energie. P.m.1.druhu – neomezeně dlouho pracující mechanický stroj. P.m.2.druhu – neomezeně dlouho pracující stroj, který využívá přeměnu tepla na jiný druh energie.

I. věta termodynamiky rozšiřuje zákon zachování energie i na neizolované systémy. Energie může do systému vstupovat nebo systém opustit ve formě tepla, práce nebo prostřednictvím chemických změn.

Pokud začneme studovaný systém zahřívát, zachováme počet částic systému, nenecháme proběhnout žádné chemické změny ( $\mu dn = 0$ ) a navíc zamezíme vykonání práce ( $A = 0$ ) tím, že nedovolíme systému, aby změnil objem ( $V = konst.$ , **izochorický děj**), potom se následně změny projeví pouze ve změně vnitřní energie systému  $U$ . Z I. věty termodynamiky plyne, že při izochorickém ději je teplo, dodané soustavě, rovno přírůstku vnitřní energie systému, tj.  $\partial Q = dU$ . Za takových předpokladů lze změnu vnitřní energie systému měřit tepelnou kapacitou při stálém objemu. Přivedené teplo se změnilo na vnitřní energii systému – soustava nekoná práci

Tepelná kapacita při stálém objemu  $C_V$  – teplo, které musí soustava při izochorickém ději přijmout, aby se její teplota zvýšila o 1 K, tedy

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}.$$

Obecně lze *tepelnou kapacitu*  $C$  definovat jako konstantu úměrnosti mezi množstvím tepla  $Q$ , dodaného systému, a změnou teploty tím způsobenou  $\Delta T = T_k - T_p$ ,  $T_p$  je počáteční a  $T_k$  konečná teplota potom

$$Q = C(T_k - T_p) \Rightarrow C = \frac{Q}{\Delta T}.$$

Jednotkou tepelné kapacity je  $J.K^{-1}$ .

*Měrná tepelná kapacita (měrné teplo)  $c$  – tepelná kapacita  $C$ , vztažená na hmotnost tělesa  $m$ , tj.*

$$c = \frac{C}{m}.$$

Jednotkou měrné tepelné kapacity je  $J.kg^{-1}.K^{-1}$ . Měrná tepelná kapacita je specifickou vlastností každého konkrétního materiálu. Dva systémy ze stejného materiálu mají tepelnou kapacitu úměrnou jejich hmotnosti.

Při **izobarickém ději** zachováme tlak ( $p = konst.$ ) a umožníme změny objemu. Systém při dodání energie může konat práci  $\partial A'$ . Tato práce (objemová práce) se projeví změnou objemu  $\Delta V$  proti působícímu tlaku  $p$

$$\partial A' = p dV.$$

Dosažením do I. věty termodynamiky dostáváme

$$dU = \partial Q - p dV,$$

tedy

$$\partial Q = dU + p dV,$$

a pro izobarický děj

$$\partial Q = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH,$$

kde  $H = U + pV$  je termodynamická stavová funkce, kterou nazýváme **entalpie**. Při izobarickém ději je teplo, dodané soustavě, rovno změně její entalpie. Jde tedy o paralelu s vnitřní energií soustavy  $U$ .

Formálně je vztah pro výpočet entalpie velmi podobný vztahu pro výpočet tepla v soustavě  $Q = \Delta U + p\Delta V$ , jak už bylo zdůrazněno, teplo není na rozdíl od entalpie stavová veličina

U kovových soustav je možné předpokládat izobarické děje, a proto v takových případech budeme uvažovat o změnách entalpie, nikoliv vnitřní energie.

Podobně jako byla zavedena tepelná kapacita při konstantním objemu, je možné definovat i tepelnou kapacitu při konstantním tlaku  $C_p$  jako teplo, které musí soustava při izobarickém ději přijmout, aby se její teplota zvýšila o 1K, tedy

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n}.$$

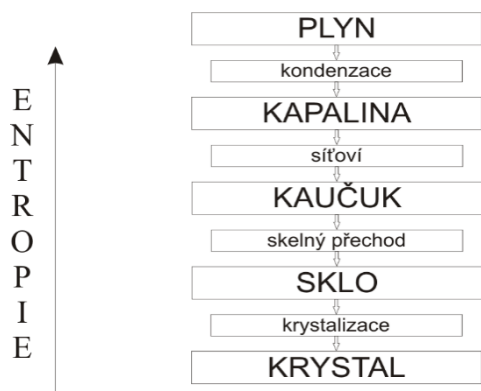
**Izotermický děj** charakterizuje nulová změna teploty.

**Adiabatický děj** probíhá za předpokladu, že  $\partial Q = 0$  (podmínka nulové výměny tepla s okolím). Práce je v případě tohoto typu děje rovna změně vnitřní energie  $A = dU$ , soustava se pak musí ochlazovat.

**Nevratný (ireverzibilní) děj** – takový, který probíhá bez vnějšího působení pouze v jednom směru, tzn. původního stavu nelze dosáhnout přesně stejným postupem v obráceném pořadí. K dosažení původního stavu je nutno vynaložit určitou energii, která nepatří dané soustavě. V přírodě jsou všechny reálné děje nevrtné. Např. rampouch, který roztaje na slunci, se už nikdy samovolně nevrátí do svého původního stavu. Platí, že termodynamický děj složený z několika procesů je jako celek nevrtný, je-li alespoň jeden z nich nevrtný.

**Vratný (reverzibilní) děj** – takový, u něhož lze původního stavu dosáhnout obrácením pořadí jednotlivých úkonů, díky nimž se soustava dostala do daného stavu. Jde jen o teoretický model.

**Entropie S** - termodynamická stavová funkce, která úzce souvisí s tepelnou energií. Vyjadřuje míru neuspořádanosti systému. Čím je látka neuspořádanější, tím je pravděpodobnost existence dané látky v tomto uspořádání (neuspořádaném stavu) vyšší a entropie je tedy větší. Maximální entropii má látka v plynném stavu, minimální v krystalické formě, kdy je struktura látky maximálně pravidelná.



Obr. 73: Vztah entropie a uspořádanosti systému. Znázornění postupných změn při idealizovaném přechodu látky z plynného stavu do pevného skupenství. Zvyšování entropie jde proti směru zvyšování uspořádanosti látky.

Entropie je zavedena **II. větou termodynamiky**, která určuje, jaké procesy jsou v přírodě možné a jaké ne. Jedna z jejích mnoha interpretací říká, že teplo v přirozených podmínkách přechází z teplejšího tělesa na chladnější, opačný proces není možný - 1865 Rudolf Clausius (1822-1888). (pozn. Zákon zachování energie ale tento směr předávání energie nevylučuje). Vývoj systémů směřuje od stavů s menší pravděpodobností ke stavům s pravděpodobností vyšší (tedy s vyšší entropií), na základě uplatnění nevrtných dějů. Entropie dává odpověď na otázku: Jaký bude výsledný stav uzavřené soustavy, který se ustaví po ukončení probíhajících reakcí? Bude jím stav s nejvyšší stabilitou, jehož existence je nejpravděpodobnější a je charakterizovaný nejvyšší hodnotou entropie.

Jako příklad nevrtného děje můžeme uvažovat zvednuté závaží s jistou potenciální energií. Pokud klesne závaží o určitou výšku  $h$  a je zastaveno třením pohybujících se prvků mechanického systému, vykoná práci  $\Delta A'$ , při které třením vznikne teplo  $\Delta Q = \Delta A'$  (ztráta energie). Toto teplo odvedeme do okolí, které lze považovat za těleso s teplotou  $T$ , a jehož entropie se tím změní o hodnotu  $\Delta S$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Předpokládáme přitom, že teplota okolí se přidáním tepla  $\Delta Q$  nijak znatelně nezmění. Přivedené teplo je kladné, a proto je také změna entropie kladná. Entropie soustavy tedy při tomto nevrtném ději vzrostla.

V uzavřeném systému neukazují směr, kterým probíhá nevratný děj, změny energie. Směr nevratných dějů je dán změnou entropie. Pokud by neexistovaly ztráty, bylo by možné vyrobit perpetuum mobile prvního druhu (viz II. věta termodynamiky).

Pro matematickou formulaci vyjdeme z následující situace, uvažujeme tepelně izolovanou soustavu dvou těles 1 a 2 s teplotami  $T_1$  a  $T_2$ . Tělesa si mohou vyměňovat tepelnou energii, přičemž celková hodnota tepelné energie zůstává stálá (adiabatický děj). Získá-li těleso 2 o teplotě  $T_2$  teplo  $\partial Q_2$ , musí těleso 1 stejně velké teplo odevzdat, tzn.  $\delta Q_2 = -\delta Q_1$ . Bude tedy platit  $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ . Změna entropie bude

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial Q_1}{T_1} + \frac{\partial Q_2}{T_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \partial Q_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \partial Q_1.$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že pokud mají výraz  $T_2 - T_1$  a teplo  $\partial Q_1$  stejné znaménko, pak  $dS > 0$ , jinak  $dS < 0$ . Podle II. věty termodynamiky však teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší. Je-li tedy  $T_2 > T_1$ , nemůže teplo přejít z tělesa 1 na těleso 2, a proto musí být  $\partial Q_1 > 0$ , tzn.  $\partial Q_2 < 0$ . Pokud však  $T_2 < T_1$ , nemůže teplo přejít z tělesa 2 na těleso 1, takže musí být  $\partial Q_1 < 0$ , tj.  $\partial Q_2 > 0$ . V obou případech mají  $T_2 - T_1$  a  $\delta Q_1$  stejná znaménka. To znamená, že v tepelně izolované soustavě (tj. při adiabatickém ději) dvou těles různých teplot celková entropie při nevratném ději roste, tedy

$$dS = \frac{\partial Q}{T} > 0.$$

Jsou-li teploty dosti blízké, nebo jsou-li tělesa od sebe dostatečně dobře izolována, může být změna entropie libovolně malá. V takové soustavě prakticky nedochází k výměně tepla a soustava je blízká tepelné rovnováze. Děje, které probíhají v takové soustavě lze považovat za vratné, a jejich entropie se téměř nemění. Při vratném adiabatickém ději (tj. ději v tepelně izolované soustavě) je entropie stálá

$$dS = 0.$$

Obecně pro tepelně izolované soustavy platí

$$dS \geq 0,$$

kde rovnost platí pro vratné děje a nerovnost pro děje nevratné. V tepelně izolovaných soustavách energie nikdy neklesá.

Pro kruhový děj lze II. větu termodynamiky vyjádřit

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \geq 0,$$

přičemž nerovnost se vztahuje k nevratnému ději a rovnost k vratnému.

Shrňme podstatné ještě jednou. Při vratném kruhovém ději je změna entropie nulová a při nevratném procesu v uzavřeném systému entropie vzrůstá. Směr nevratných dějů je dán změnou entropie, směr entropie ukazuje směr času. Pro entropii tedy neplatí zákon zachování. Energie tepelně izolovaného systému zůstává konstantní, kdežto entropie roste (protože nelze odstranit degradaci energie).

Příklady dalších možných formulací II. věty termodynamiky.

Všechny děje v přírodě směřují k nevratným změnám, všechno směřuje k nějakému konečnému stavu. Soustavu nelze převést do jejího původního stavu bez dodání vnější energie, tedy jen na základě energie získané při samovolném průběhu fyzikálního děje. Jinými slovy: „Nelze sestrojiti periodicky pracující stroj (perpetuum mobile druhého druhu), který by jen přijímal teplo od určitého tělesa (ohříváče) a vykonával stejně velkou práci“, což je vyjádření Thomsonovo (1851) někdy se tvrdí, že je Planckovo.

Zjednodušeně můžeme myšlenku formulovat takto „II. zákon termodynamiky určuje práci  $A$ , kterou může systém vykonat při dodání tepla“.

Pro vratné děje, můžeme I. a II. větu termodynamiky spojit do jedné rovnice. Protože platí  $\partial Q = TdS$  (II.věta), lze po dosazení do

$$dU = \partial Q - pdV \quad (\text{I.věta}) \text{ psát}$$

$$dU = TdS - pdV.$$

**III. termodynamickou větu** uvedeme v nejjednodušší formulaci "Nejnižší dosažitelná teplota je  $-273,15^\circ\text{C}$ , 0 K, absolutní nula.

Entropie se hodí pro popis izolovaných soustav, ale pro popis dějů v metalurgii, které neodpovídají modelu izolované soustavy, je vhodnější zavést další **termodynamické funkce (potenciály)**  $U, F, G$  a  $H$  – tyto funkce jsou totálními diferenciály.

**Volná energie (Helmholtzova energie)  $F$**  – představuje maximální užitečnou (neobjemovou) práci, kterou může soustava během izochoricko-izotermického ( $V, T = \text{konst.}$ ) děje vykonat. Obráceně můžeme tvrdit, že  $F$  je část energie soustavy, která se za dané teploty spotřebuje na práci soustavou vykonanou a je definována vztahem

$$F = U - TS \quad [J],$$

kde  $U$  je vnitřní energie,  $T$  termodynamická teplota a  $S$  entropie systému. Výraz  $TS$  představuje „vázanou“ energii systému, tedy teplo, které nelze převést na práci. Pro totální diferenciál volné energie  $dF$  obecně platí

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT.$$

Vztah v závorce je po derivaci a nahrazení  $dU - TdS$ . Následně platí  $-pdV = \partial A'$

Pro **izochoricko-izotermický** ( $dT = 0$ ) děj koná soustava práci na úkor Helmholtzovy energie

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = dU - TdS.$$

Využili jsme toho, že  $SdT = 0$

Nevyměňuje-li soustava neobjemovou práci, můžeme psát

$$dF \leq 0,$$

kde rovnost platí pro vratné a nerovnost pro nevratné děje. Tedy při vratném izochoricko-izotermickém ději, kdy se nekoná užitečná práce, je celková změna Helmholtzovy energie nulová, při nevratném ději Helmholtzova energie klesá.

Vzhledem k tomu, že většina metalurgických reakcí probíhá při konstantní teplotě a tlaku, není Helmholtzova energie nejvhodnější stavovou funkcí pro řešení metalurgických pochodů. Těmto podmínkám lépe vyhovuje termodynamická stavová funkce Gibbsova energie.

**Volná entalpie (Gibbsova energie) G** – představuje maximální užitečnou práci, kterou může soustava během **izobaricko-izotermického** ( $p, T = \text{konst.}$ ) děje vykonat a je definována vztahem

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad [J].$$

Její *totální diferenciál*  $dG$

$$dG = d(U + pV - TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT,$$

a pro *izobaricko-izotermický* ( $p, T = \text{konst.}$ ) děj

$$dG = d(U + pV - TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = dH - TdS,$$

protože  $dp = dT = 0$  a  $dU + pdV = dH$  pro dané podmínky. Nevyměňuje-li soustava neobjemovou práci, pak

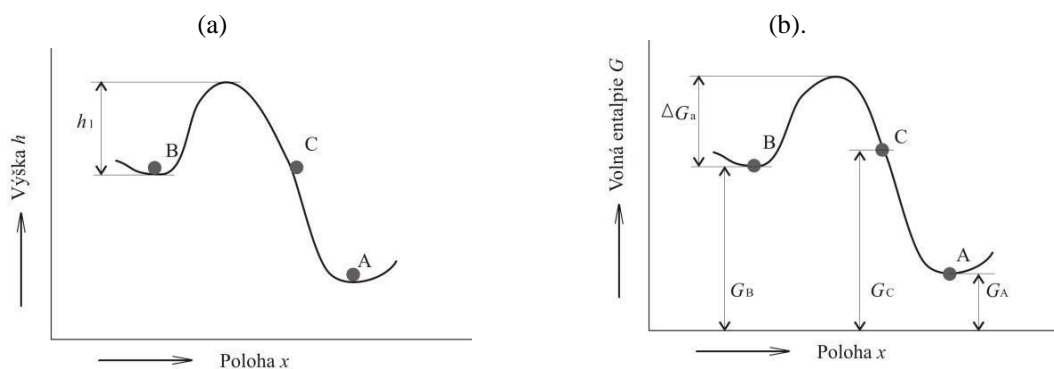
$$dG \leq 0,$$

kde rovnost platí pro vratné a nerovnost pro nevratné děje. Tedy při vratném izobaricko-izotermickém ději, kdy se nekoná užitečná práce, je celková změna Gibbsovy energie nulová, při nevratném ději  $G$  klesá a v rovnováze je tedy minimální.

Podobně jako potenciální energie umožňuje klasifikovat mechanické soustavy z hlediska jejich stability, lze z hlediska stability posuzovat stavy termodynamické soustavy na základě *volné entalpie G*.

Systém se nachází v rovnováze, když je v nejstabilnějším stavu, tedy neexistuje žádná hnací síla, která by způsobila změnu stavu. Soustava se samovolně dlouhodobě nemění, nemůže probíhat žádný děj a hodnota entropie je maximální. Uzavřená soustava (s konstantním složením a hmotností) při konstantní teplotě a tlaku se nachází ve stabilní rovnováze, pokud má nejnižší možnou volnou entalpii, a platí tedy  $dG = 0$  (Na rozdíl od entropie, která je v rovnovážném stavu maximální). *Stabilní rovnovážný stav* v závislosti na entalpii reprezentuje poloha A na Obr. 74.

Stav, který odpovídá lokálnímu minimům volné entalpie, označujeme jako *metastabilní rovnovážný stav* (B na Obr. 74). K opuštění metastabilního stavu je třeba dodat nějakou energii, překonat energetickou bariéru. V případě uzavřené soustavy může být energetická bariéra překonána pouze fluktuacemi energie v nějakém mikrosystému, které v rámci celé soustavy s různou mírou neustále probíhají. Tato potřebná energie se nazývá *aktivační volná entalpie*  $\Delta G_a$ . Entropie soustavy v metastabilním je nižší než ve stabilním stavu. Metastabilní stavy mohou být dočasnými stavy, přes které se soustava dostává do stavu stabilní rovnováhy s maximální entropií.



Obr. 74: Schéma rovnovážného (A) a nerovnovážných stavů (B – metastabilní, C – nestabilní) z hlediska potenciální energie (a) a z hlediska volné entalpie s vyznačenou aktivační volnou entalpií metastabilního stavu (b).

*Nerovnovážný nestabilní stav* (C na Obr. 74) opouští soustava samovolně. Entropie soustavy v nestabilním stavu je nižší než v jakémkoli metastabilním stavu.

Ze vtaů zavádějících volnou energii  $F$  a volnou entalpii  $G$  je zřejmé, že jsou takto definovány veličiny představující schopnost konat práci při konstantní teplotě soustavy za konstantního objemu a ve druhém případě za konstantního tlaku.

Pro kondenzované látky, které jsou téměř nestlačitelné, lze rozdíly mezi volnou energií a volnou entalpií zanedbat a pro jejich popis se často používá pouze Gibbsova energie. Uplatněním pravidla, podle kterého při izobarickém procesu, typickém pro kovy, musí  $G$  konvergovat k nule, určujeme směr, kterým bude proces probíhat.

Průběh termodynamických potenciálů získáme, budeme-li do systému dodávat nebo odebírat tepelnou energii a přitom přesně měřit teplotu. Základem jsou přesná kalorimetrická měření  $c_p$  měrných tepelných kapacit materiálů. Naměřené hodnoty slouží k výpočtu  $H(T)$ ,  $S(T)$ ,  $G(T)$ . Existují tabulky měrných tepelných kapacit materiálů.

Vraťme se nyní opět k entropii, tentokrát z pohledu statistické fyziky. I v tělese, které se makroskopicky nachází v klidu, se pohybují molekuly velkou rychlostí, která je srovnatelná s rychlostí zvuku. Proto také makroenergie uspořádaného pohybu systému je nesrovnatelně menší než mikroenergie neuspořádaného pohybu částic systému.

*Mikrostav* – stav termodynamického makroskopického systému popsáný z mikroskopického hlediska, umíme odlišit jednotlivé atomy a molekuly a určit jejich vlastnosti například rozložení.

*Makrostav* – stav termodynamického makroskopického systému popsáný makroskopicky měřitelnými veličinami (tlak, teplota, objem). Je to množina všech mikrostavů se stejnými hodnotami makroskopických veličin. Makroskopicky umíme určit tlak, objem, teplotu etc.

Mikrostav v trojrozměrné vztahné soustavě můžeme popsat šesti čísly (souřadnice v prostoru a složky rychlosti). Má-li jeden litr plynu  $10^{22}$  molekul, pak bychom pro jeho popis potřebovali  $6 \times 10^{22}$  čísel.

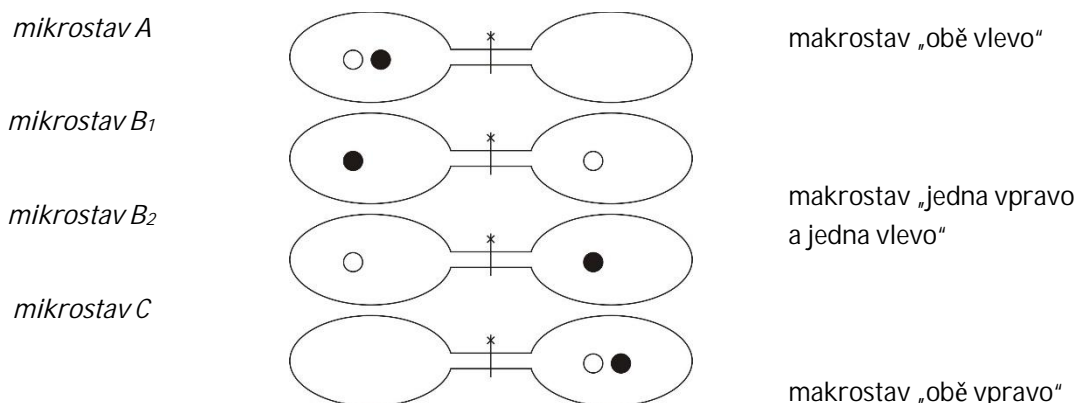
Zjednodušíme soustavu na jednu částici a omezme její pohyb na jediný směr. Její mikrostav pak popíšeme pomocí dvojice souřadnic  $(x, v_x)$ , které lze vynést do 2D grafu. Částice se tedy bude nacházet ve fiktivním fázovém prostoru o dvou rozměrech. Budou-li se v soustavě nacházet dvě takové částice, bude její mikrostav popsán pomocí čtyř čísel a bude možné jej zobrazit ve čtyřrozměrném fiktivním prostoru.

Budeme-li se zabývat mikrostavem systému o dvou částicích, ale tentokrát v reálném prostoru, pak bude mikrostav každé částice popsán šesti čísly (3 polohové souřadnice + 3 složky rychlosti), mikrostav celého systému bude popsán 12 souřadnicemi a fázový prostor bude 12ti rozměrný.

*Fázový prostor* – fiktivní prostor, jehož body odpovídají mikrostavům nějaké fyzikální soustavy. Má tolik rozměrů, kolik parametrů potřebujeme k popisu mikrostavu celé soustavy. Takto definovaný prostor je matematickým pojmem.

Fázový objem – popisuje kapacitu makrostavu vzhledem k mikrostavům. Čím více obsahuje mikrostavů, tím je fázový objem větší.

Př.: Uvažujme následující situaci. Mějme dvoukomorovou baňku, jejíž komory jsou odděleny ventilem. Jedna část je prázdná, druhá naplněná plynem. Pro jednoduchost předpokládejme, že obsahuje pouze dvě molekuly a omezme se na jednorozměrný popis mikrostavu každé z nich (částice je plně určena jediným parametrem). Fázový prostor takové soustavy je pak rozdělen na čtyři možné mikrostavy (obr.75). Z pohledu pravděpodobnosti se každá z částic může vyskytovat v kterémkoli okamžiku na libovolném místě. Budeme-li určovat pravděpodobnost výskytu obou částic současně v baňce nalevo nebo napravo a nebo v poloze „každá v jedné komoře“ zjistíme, že makrostav „stejně nalevo i napravo“, tj.  $B_1$ , resp.  $B_2$ , má dvakrát větší fázový objem, a tím i větší pravděpodobnost, než makrostav „obě nalevo“, tj. A, nebo makrostav „obě napravo“, tj. B. Fázový prostor, ve kterém nalezneme více mikrostavů, má větší pravděpodobnost.



Obr. 75: Možné mikrostavy a makrostavy dvoučásticového dvoukomorového systému.

Všechny mikrostavy mají stejnou pravděpodobnost. Systém nalezneme po nějaké době v makrostavu s velkým fázovým objemem, který obsahuje nesrovnatelně větší počet mikrostavů. V takovém makrostavu pak systém, až na krátkodobé odchylky (fluktuace) setrvává.

Nejpravděpodobnější mikrostav je stav termodynamické rovnováhy, je realizovaný největším počtem makrostavů. Čas, potřebný k navození takového stavu, nazýváme relaxační čas.

Je-li systém ve stavu termodynamické rovnováhy, bude se v takovém stavu nacházet tak dlouho, dokud nebude vnějšími podmínkami donucen tento svůj stav změnit. Pravděpodobnost, že by se systém dostal do makrostavu s malým počtem mikrostavů, je malá. Pokud systém není ve stavu termodynamické rovnováhy, je nucen přejít do stavu s větším fázovým prostorem, tedy do makrostavu s větším počtem mikrostavů. Zjistíme-li, jak velký fázový objem má určitý makrostav, můžeme říci, kterým směrem bude sledovaná změna probíhat. Můžeme například určit, kam se budou posunovat částice, jak se bude vyměňovat energie atd. ve dvou systémech, když je spojíme v systém jeden.

Máme-li nezávislý systém A v makrostavu o fázovém objemu  $V_A$  a systém B v makrostavu s fázovým objemem  $V_B$ , pak společný systém AB bude mít fázový objem makrostavu  $V_{AB} = V_A V_B$ . Při spojení systémů se fázové objemy nesčítají, ale násobí.

Pravděpodobnost makrostavu budeme vyjadřovat přirozeným logaritmem fázového objemu  $\ln V$ . Mírou pravděpodobnosti makrostavu je *entropie*  $S$

$$S = k \ln V,$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Entropie  $S_{A+B}$  systému AB je dána součtem entropií  $S_A + S_B$  jednotlivých systémů A a B (entropie je *aditivní veličina*), neboť

$$S_{A+B} = k \ln V_{A+B} = k \ln(V_A V_B) = k(\ln V_A + \ln V_B) = S_A + S_B.$$

Analogické vztahy platí i pro energii a počet částic.

Shrňme si nyní všechny výše uvedené poznatky o entropii.

## ENTROPIE

- míra neuspořádanosti systému,
- míra pravděpodobnosti existence systému v určitém stavu,
- míra degradace tepelné energie,
- při nevratných dějích probíhajících v uzavřeném systému entropie vzrůstá, zatímco energie je konstantní,
- ukazatel orientace časové osy konkrétního procesu
- všechny děje směřují prostřednictvím nevratných procesů k nějakému cíli
- pro entropii neplatí zákon zachování.

Takže vývoj uzavřeného systému směřuje do stavu s:

- největší neuspořádaností,
- největší pravděpodobností,
- největší degradací tepelné energie,
- maximální entropií,

tedy do makrostavu s maximálním fázovým objemem, největším počtem mikrostavů, majících největší pravděpodobnost existence, kde bude maximum tepelné energie degradováno.



Otázky: Je Vesmír uzavřený systém? Pokud je vývoj uzavřeného systému směřován ke stavu, který jsme naznačili, co mohlo být na začátku? Co v opačném případě? Co bude na konci?

Další pojmy termodynamiky:

*Fáze* – fyzikálně a chemicky stejnorodé látky. Vstupují do přeměn v soustavě a mohou postupně vznikat nebo zanikat. Obecně jsou to různé struktury tvořené ze *složek*.

*Soustava* – předmět studia termodynamiky, je složena z *fází*.

*Stejnorodá (homogenní) soustava* – soustava tvořená jednou *fází*.

*Nestejnorodá (heterogenní) soustava* – soustava tvořená minimálně dvěma *fázemi*.

*Složka (komponenta)* – fáze se stejným chemickým složením - *chemický jedinec*. Složky během vývoje soustavy nemohou vznikat nebo zanikat. Existuje-li například soustava (*slitina*) dvou kovů Fe-Ni, nemůže ani jedna složka (prvek) během vývoje vymizet.

*Konstituent* – souhrnné označení *složek a fází*. Na hranicích konstituentů existují *přechodové oblasti – mezivrstvy a mezifáze*. Objemově jsou tyto přechodové oblasti zanedbatelné, ale například u *kompozitních materiálů* mají určující význam pro jejich vlastnosti.

Z hlediska *stability* se soustava může obecně nacházet v některém z následujících tří stavů.

*Stabilní - rovnovážný stav* – soustava se samovolně dlouhodobě nemění, nemůže probíhat žádný děj a hodnota entropie je maximální.

*Metastabilní* – k jeho opuštění je třeba dodat nějakou energii, překonat *energetickou bariéru*. V případě uzavřené soustavy může být energetická bariéra překonána pouze *fluktuacemi energie* v nějakém mikrosystému, které v rámci celé soustavy s různou mírou neustále probíhají. Tato potřebná energie se nazývá *aktivační volná entalpie  $\Delta G_a$* . Entropie je nižší než ve stabilním stavu.

*Nestabilní* – soustava jej opouští *samovolně*. Hodnota entropie nižší než v jakémkoli *metastabilním* stavu.