

2.1.4 Rovnovážný stav soustavy

Předpoklady: 2103

Pokus: Do PET láhve nalijeme trochu studené vody, láhev zavřeme a položíme na stůl v učebně. Uvnitř láhve jsme vytvořili jsme **termodynamickou soustavu** (častěji pouze soustava).

Př. 1: Čím je termodynamická soustava z pokusu tvořena? Jakým způsobem můžeme popisovat její stav?

Části soustavy: voda, vzduch a vodní pára.

Veličiny, které slouží k zachycení stavu soustavy:

- teplota (vody a vzduchu nad ní)
- tlak (plynu v láhvi)
- objem (vody, plynu)
- ...

Veličiny, které charakterizují stav soustavy se nazývají **stavové veličiny**.

Sledujeme náš pokus: voda se ohřívá na teplotu místnosti, část vody se vypařuje, roste tlak plynu v láhvi \Rightarrow dochází ke **stavové změně soustavy** (přechod z počátečního do výsledného stavu)

Budou probíhat změny v láhvi pořád nebo se situace časem ustálí?

Pokud budou okolní podmínky stále stejné (hlavně teplota v místnosti), po určité době se teplota vody i plynu vyrovná s okolní teplotou, voda se přestane vypařovat, tlak v láhvi vzrůstá a z makroskopického hlediska se soustava přestane měnit – přejde do **rovnovážného stavu**.

Rovnovážný stav:

- na soustavě nepozorujeme makroskopické změny, stavové veličiny zůstávají konstantní (nemění se teplota, objem, tlak, neprobíhají skupenské změny, chemické reakce, jaderné reakce apod.). Soustava je v mechanické rovnováze.
- v soustavě na druhé straně neustále probíhají mikroskopické děje (tepelný pohyb částí, vzájemné srážky, vypaření některých a zkapalnění jiných molekul vody).

Př. 2: Najdi způsoby, jak dostat soustavu v PET lahvi uvažovanou výše z jejího rovnovážného stavu. Co se bude dít pokud se nám to podaří a nebudeme nic měnit?

Pokud chceme soustavu donutit, aby opustila rovnovážný stav, musíme změnit vnější podmínky:

- dát ji do prostoru s nižší teplotou (voda i vzduch se ochladí, sníží se tlak, část vody zkondenzuje)
- dát ji do prostoru s vyšší teplotou (voda i vzduch se ohřejí, zvýší se tlak, další část vody se vypaří)
- zmenšit objem láhve (zvýší se tlak)
- ...

V každém z předchozích příkladů však platí, že pokud se vnější podmínky přestanou měnit, soustava opět samovolně přejde do rovnovážného stavu (obecně jiného než před změnou).

Každá soustava, která se nachází v neměnných vnějších podmínkách samovolně přechází do rovnovážného stavu. V tomto stavu pak setrvává, dokud se vnější podmínky nezmění.

Př. 3: U každé z následujících soustav popiš, jak přejde do rovnovážného stavu:

- a) horký čaj v hrnku na stole v učebně
- b) závaží právě zavěšené na pružině
- c) lžička cukru v horkém čaji
- d) prudké stlačení plynu ve válci (například ve stříkačce)

a) horký čaj v hrnku na stole v učebně

čaj postupně chladne a vypařuje se. Nejdříve se vyrovná jeho teplota s teplotou místnosti, ale to není rovnovážný stav, protože se z čaje stále vypařuje voda \Rightarrow rovnovážný stav nastane až se z hrnku vypaří veškerá voda a na dně zůstane sedlina

b) závaží právě zavěšené na pružině

závaží táhne za pružinu prověsí ji a tím ji rozkmitá. Rovnovážný stav nastane až se kmitání zastaví

c) lžička cukru v horkém čaji

cukr se v čaji postupně rozpouští, teplota čaje se vyrovnává s teplotou místnosti, rovnovážný stav však nastane až ve chvíli, kdy se z čaje vypaří veškerá voda

d) prudké stlačení plynu ve válci (například ve stříkačce)

přímo u pístu je hustota plynu větší než ve zbytku pístu (jsou zda natlačeny molekuly z objemu zabraného pístem), plyn je zahřátý (molekuly získaly další energii nárazem pohybujícího se pístu) \Rightarrow tyto molekuly se postupně rozředí do zbývajícího objemu plynu. Rovnovážný stav nastane až bude v celém pístu stejný tlak plynu (stejná hustota molekul) a stejná teplota.

K poslednímu ději se vrátíme.

Když píst s plynem rychle stlačíme, potřebuje plyn na dosažení rovnováhy určitý čas (molekuly na druhé straně neví, že píst je stlačován dokud k nim nedorazí vytlačené molekuly \Rightarrow chvíli trvá než se vytlačené molekuly rozmístí po pístu a vyrovná se tlak a teplota v celém objemu).

Stlačujeme pomaleji: vytlačených molekul je méně, rozdíly v tlaku jsou menší \Rightarrow pokud budeme píst stlačovat dostatečně pomalu, bude mít teplota i tlak dost času na vyrovnání v celém objemu \Rightarrow v každém okamžiku se plyn bude chovat, jako kdyby byl v rovnovážné poloze \Rightarrow **rovnovážný děj** (děj, při kterém soustava prochází řadou na sebe navazujících rovnovážných stavů).

Reálné děje jsou nerovnovážné, čím pomaleji probíhají tím bližší jsou dějům rovnovážným (podstatně jednodušším).

Speciální typy termodynamických soustav:

Izolovaná soustava: nedochází u ní k výměně energie ani k výměně částic s okolím \Rightarrow probíhají v ní pouze děje mezi částicemi, které ji tvoří (dobrý případ na zkoumání)

Adiabaticky izolovaná soustava: nedochází u ní k výměně energie s okolím

Př. 4: Najdi případ soustavy, která se svým chováním blíží:

- izolované soustavě
- adiabaticky izolované soustavě.

V obou případech uzavřená nádoba s tepelně izolovanou stěnou \Rightarrow například termoska

Jako adiabaticky izolované se také chovají soustavy, ve kterých probíhají velmi rychle děje. Taková soustava pak nemá čas na tepelnou výměnu s okolím a je možné ji v rozumném přiblížení považovat za adiabaticky izolovanou.

Jak vypadají rovnovážné stavy z mikroskopického pohledu?

Myšlenkový pokus:

Rozdělíme třídu přepážkou na dvě poloviny. Všechny molekuly vzduchu soustředíme do jedné z nich. Přepážku otevřeme \Rightarrow molekuly soustředěné v polovině se vzduchem ihned vyplní druhou polovinu.

Proč?

mechanika: část molekul letí směrem přepážce, když ji odstraníme, není v prázdné polovině žádná částice, která by je mohla odrazit zpět \Rightarrow částice letí až protější stěně a tak se rychle vyplní druhá polovina třídy.



Problém: Nemůže se stát, že by v jednom okamžiku měly všechny částice takovou rychlost, že by se náhodně přemístily opět pouze do jedné poloviny třídy? (Studenti ve špatné polovině třídy se udusí.)

Stát se to může, ale není to moc pravděpodobné.

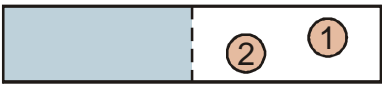

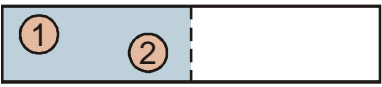
Nevíme rychlosti ani polohy jednotlivých částic \Rightarrow nemůžeme sledovat částice jednotlivě a musíme použít statistiku

Zkoumáme, jaké jsou pravděpodobnosti, že jedna polovina třídy zůstane prázdná, pro různé počty molekul ve třídě.

1 molekula \Rightarrow 2 možnosti

	
Levá polovina prázdná	Pravá polovina prázdná
pravděpodobnost $\frac{1}{2}$	pravděpodobnost $\frac{1}{2}$

2 molekula \Rightarrow 4 možnosti

		
Levá polovina prázdná	Plyn v obou polovinách	Pravá polovina prázdná
pravděpodobnost $\frac{1}{4}$	pravděpodobnost $\frac{1}{2}$	pravděpodobnost $\frac{1}{4}$

3 molekuly \Rightarrow 8 možností

Levá polovina prázdná	Plynu stejně v obou polovinách	Pravá polovina prázdná
pravděpodobnost $\frac{1}{8}$	pravděpodobnost 0	pravděpodobnost $\frac{1}{8}$
V levé polovině méně		V pravé polovině méně
pravděpodobnost $\frac{3}{8}$		pravděpodobnost $\frac{3}{8}$

pro 4 molekuly by tvorba přehledu trvala příliš dlouho, pro 10^{27} částic (řákový odhad počtu molekul ve třídě) by to nešlo

Kolik je celkem možností uspořádání pro N molekul?

U každé molekuly máme dvě možnosti umístění, tedy celkem $\underbrace{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2}_{N \text{ krát}} = 2^N$ možností

\Rightarrow jedna určitá možnost může nastat s pravděpodobností $\frac{1}{2^N}$

Kdyby se v učebně nacházelo 100 molekul: $P = \frac{1}{2^{100}} = 7,89 \cdot 10^{-31}$

Stáří vesmíru je odhadováno na 15 miliard let, což je $4,7 \cdot 10^{17}$ s \Rightarrow každou sekundu bychom museli vyzkoušet $2,7 \cdot 10^{12}$ možností, abychom všechny z $2^{100} = 1,3 \cdot 10^{30}$ možností vyzkoušeli (pro $N = 100000$ molekul vychází již 10^{30102} možností a tedy i odpovídající malá čísla pro možnou pravděpodobnost).

\Rightarrow rovnovážný stav (obě poloviny třídy jsou zaplněny stejným počtem molekul) je stav s největší pravděpodobností výskytu

Shrnutí: Termodynamické soustavy za neměnných vnějších podmínek samovolně přechází do rovnovážného stavu.