

## 14 TEPELNÝ POHYB

Teplota

Projevy tepelného pohybu - Brownův pohyb a tlak plynu

Maxwellova-Boltzmannova rozdělovací funkce - Rozložení částic podle rychlostí

Difúze

Práce plynu, vnitřní energie, teplo

I. termodynamická věta

II. termodynamická věta

Entropie a III. termodynamická věta

Zvláštním případem mechanického pohybu je tzv. tepelný pohyb. Je to chaotický pohyb, který vykonávají všechny základní částice našeho světa - elektrony, protony, neutrony, atomy i molekuly. Tento pohyb není možno přímo pozorovat, ba dokonce ani nejdokonalejšími přístroji nemůžeme bezprostředně pozorovat tepelný pohyb každé jednotlivé částice. Pozorovat můžeme jen makroskopické jevy jako souhrn těchto mikroskopických pohybů (ohřívání těles, roztažnost látek apod.). Pokud tato jednoduchá fyzikální skutečnost - existence mikroskopického pohybu základních částic látek - nebyla známa, pomáhali si fyzici při výkladu makroskopických jevů představou "fluida", které nazvali teplo a stav látek podmíněný přítomností určitého množství tohoto fluida, teplota. Z těchto příčin se i v současnosti nazývají tyto jevy teplotní, resp. tepelné a mechanický pohyb, který je jejich bezprostřední příčinou, tepelný pohyb.

Metody, které byly zavedeny pro systém hmotných bodů v kapitole 12 jsou výhodné pro vyšetřování systémů s malým počtem částic (v  $1 \text{ m}^3$  plynu je za standardních podmínek asi  $3 \cdot 10^{25}$  molekul), je řešení pohybu každé individuální částice zvlášť matematicky neproveditelné. Musíme pak využít některé statistické metody pro výpočet středních hodnot dynamických veličin. Tento postup není na závadu, protože při vyšetřování soustav s mnoha částicemi nás většinou nezajímá chování každé částice zvlášť (není ani pozorovatelné), ale zajímáme se o chování soustavy jako celku.

### 14.1 Teplota

Nyní, když již víme, že tepelný pohyb je vlastně mechanický pohyb atomů a molekul, mohli bychom bez potíží zavést veličinu, která by charakterizovala látky z hlediska jejich tepelných vlastností. Mohla by to být např. střední hodnota kinetické energie mikročástic, resp. veličina, která je jí úměrná. Na začátku budování teorie tepelných jevů však tento fakt nebyl znám, proto se na posouzení množství tepelného "fluida" zavedla fenomenologická veličina charakterizující stav látek na základě jeho porovnání se stavem zvoleným na základ. Touto veličinou je teplota a jak vidíme, byla zvolena tak, že velmi úzce souvisí s objektivní mírou intenzity tepelného pohybu - střední hodnotou mechanické energie částic. V této souvislosti je výhodné zavést pojem ideálního plynu (věta 14.1). Toto konstatování, týkající se teploty, je obsahem vět 14.2-14.6.

## 14.1

Ideální plyn je plyn, ve kterém částice plynu mohou být považovány za hmotné body, jejichž srážky jsou dokonale pružné. Síly mezi částicemi mimo okamžiky srážek je možno zanedbat, takže mechanická energie soustavy s ideálním plynem je rovna pouze její kinetické energii, potenciální energie soustavy je zanedbatelná.

## 14.2

Střední kinetická energie  $W_{sk}$  soustavy částic je

$$W_{sk} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (14.1)$$

kde  $m_i$  je hmotnost a  $v_i$  rychlost částice.

## 14.3

Střední kvadratická rychlost  $v_s$  soustavy  $N$  částic stejných hmotností je

$$v_s = \left( \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14.2)$$

## 14.4

Mezi (Kelvinovou) teplotou  $T$  a střední kinetickou energií  $W_{sk}$  ideálního plynu je jednoznačný vztah

$$W_{sk} = \frac{3}{2} kT, \quad (14.3)$$

kde  $k$  je tzv. Boltzmannova konstanta  $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

## 14.5

Celsiova teplota  $t$  je veličina, která každé látce nebo prostředí přiřazuje číselnou hodnotu na základě postulátu, že bod tání ledu je teplota  $t = 0^\circ\text{C}$  a bod varu vody je  $t = 100^\circ\text{C}$ . Jednotkou Celsiovy teploty

Uvažujme soustavu částic s hmotnostmi  $m_i$  a rychlostmi  $v_i$ , které jsou vztaženy k souřadné soustavě pevně spojené s těžištěm. Střední kinetická energie jedné částice soustavy je definována

$$W_{sk} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2,$$

kde  $N$  je celkový počet částic soustavy. Mají-li všechny částice stejnou hmotnost, pak střední kinetická energie je

$$W_{sk} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m v_s^2, \quad (14.5)$$

kde  $v_s$  je střední kvadratická rychlost soustavy definovaná vztahem

$$v_s^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2. \quad (14.6)$$

Zavedme fyzikální veličinu teplotu  $T$  soustavy částic jako veličinu, která je úměrná střední kinetické energii  $W_{sk}$  soustavy. Nyní ještě neznáme obecný vztah mezi střední kinetickou energií a teplotou, který závisí na fyzikální povaze soustavy, dostačuje ale, když víme, že existuje jednoznačný vztah mezi kinetickou energií soustavy a teplotou a opačně. V tomto smyslu můžeme hovořit o teplotě plynu, kapaliny, pevné látky a dokonce o teplotě složitých jader.

Pro případ ideálního plynu je vztah mezi střední kinetickou energií molekul a teplotou velmi jednoduchý a je definován větou 14.4. Součinitel úměrnosti byl vybrán  $3/2 kT$ , kde  $k$  je Boltzmannova konstanta  $k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . Definiční vztah (14.3) se vztahuje jen na ideální plyn a poměrně přesně platí i pro skutečné plyny, ve kterých jsou molekuly tvořeny jedním atomem. Později si ukážeme, že vztah (14.3) můžeme použít i pro plyny s víceatomovými molekulami, zahrneme-li do jejich mechanické energie kromě

je  $[t] = ^\circ\text{C}$  (stupeň Celsia).

#### 14.6

Kelvinova termodynamická

absolutní teplota  $T$  je teplota, která s Celsiovou teplotou souvisí vztahem

$$T = t + 273,15. \quad (14.4)$$

Jednotkou Kelvinovy teploty  $[T] = K$  (kelvin). Číselně platí  $1^\circ\text{C} = 1K$ . (Definici Kelvinovy teploty i její jednotky uvedeme v článku 14.3).

CELSIUS A., 1701-1744, švédský astronom a fyzik. Jeho práce mají vztah k astronomii, geofyzice a fyzice. R. 1742 navrhl stupnici teploty, která je založena na bodu varu vody a tání ledu za normálního tlaku.

THOMSON, sir Wiliam (tomsn), 1824-1907, fyzik skotského původu. K rozvoji fyziky přispěl zejména vědeckými pracemi elektřiny. Určil periodu elektrických kmitů, zabýval se teorií šíření elektrických signálů ve vodičích, vypracoval teorii Peltierova jevu a metody různých elektrických měření. Zkonstruoval různé elektrické měřicí přístroje (zrcadlový galvanometr, elektrometry, aj.). Zformuloval II. větu termodynamiky, zavedl absolutní teplotní stupnici, pojmenovanou později Kelvinovou stupnicí. R. 1892 byl za své zásluhy na poli vědy a techniky povýšen do šlechtického stavu s titulem lord Kelvin of Lars.

kinetické energie postupného pohybu i kinetickou energii rotačního pohybu. Obdobným způsobem získáme později podobný vztah pro skutečné plyny i pro kapaliny a pevné látky, jestliže uvážíme kromě kinetické energie částic i energii potenciální. Spojením vztahu (14.3) a (14.5) získáme užitečný vztah mezi teplotou a střední kvadratickou rychlostí soustavy

$$v_s = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (14.7)$$

který využijeme v následujícím.

Vztahem (14.3) jsme vlastně zavedli dvě nové veličiny  $k$  a  $T$ . Z tohoto vztahu vyplývá, že by bylo možno měřit teplotu v jednotkách energie - joulech. Vzhledem k tomu, že teplota jako veličina byla zavedena dlouho předtím, než se poznala fyzikální podstata tepla, byla pro teplotu zavedena zvláštní jednotka - kelvin (definice v článku 14.3). V této stupnici teploty, nazývané Kelvinovou teplotou, je teplota tání ledu za normálního tlaku ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )  $273,15 \text{ K}$  a bod varu vody za normálního tlaku je  $373,15 \text{ K}$ , takže rozdíl mezi těmito dvěma teplotami je  $100 \text{ K}$ . Pomocí těchto bodů byla definována Celsiova teplota tak, že byla položena  $0^\circ\text{C}$  totožná s teplotou tání ledu a teplota  $100^\circ\text{C}$  s teplotou varu vody. Tím je i teplotní interval odpovídající  $1K$  roven teplotnímu intervalu  $1^\circ\text{C}$ . Převodní vztah udává věta 14.6.

## 14.2 Projevy tepelného pohybu - Brownův pohyb a tlak plynu

V tomto článku si všimneme některých základních makroskopických projevů tepelného pohybu: Brownova pohybu, tlaku plynu na stěny nádoby, rozdělení barometrického tlaku s výškou nad Zemí a v dalším článku pak difúze.

#### 14.7

Brownův pohyb je mikroskopem pozorovatelný chaotický pohyb malých zrn v kapalinách a

Anglický botanik Brown, který jako první pozoroval mikroskopem trhavý pohyb pylových zrn rozptýlených ve vodě, přisuzoval tento pohyb

plynech. Vzniká následkem tzv. fluktuací v koncentraci atomů a molekul vykonávajících tepelný pohyb.

14.8

Tlak  $p$  je definován jako diferenciální podíl síly  $dF$ , která působí kolmo k dané ploše a velikosti této

$$p = \frac{dF}{dS}. \quad (14.8)$$

plochy  $dS$

Jednotkou tlaku je  $[p]=[F]/[S]=Nm^{-2}=Pa$  (pascal).

14.9

Soustava částic vykonávající tepelný pohyb působí na stěny nádoby tlakem, který v případě ideálního plynu můžeme vyjádřit vztahem

$$p = \frac{2}{3} n W_{sk}, \quad (14.9)$$

kde  $n = N/V$  je koncentrace částic, to je množství částic v jednotce objemu a  $W_{sk}$  je jejich střední kinetická energie.

14.10

Atmosférický tlak je tlak vzduchu. Závisí na výšce  $h$  nad povrchem Země ( $h_0 = 0$ ), kde je jeho tlak  $p_0$  a měrná hmotnost  $\rho_0$  podle vztahu

$$p = p_0 e^{-\frac{g\rho_0}{p_0} h} \quad (14.10)$$

projevům života. Pozdější systematické zkoumání tohoto jevu však vedlo k jednoznačnému závěru, že se jedná o výsledek nárazů velkého počtu částic, to je atomů a molekul, na zrno pylu (obr. 14.1). Při dostatečné velikosti zrn jsou zrna vystavena současnému nárazu velkého počtu atomů a molekul. V důsledku úplné náhodnosti tepelného pohybu atomů a molekul se účinek jednotlivých nárazů vzájemně zcela vyruší a zrna pylu zůstávají v klidu. Jestliže se však rozměr zrn zmenší, zmenší se i počet nárazů, což se může projevit jako tak zvané fluktuace, tj. při relativně malém počtu srážek může v určitém malém časovém intervalu převládat počet nárazů z jedné strany nad počtem nárazů z opačné strany. Následkem toho se zrno posune z klidové polohy. V následujícím okamžiku se situace změní a zrno se posune jiným směrem. Tak vzniká chaotický, trhavý, Brownův pohyb (obr. 14.1), který byl prvním a velmi přesvědčivým důkazem existence tepelného pohybu.

Vznik tlaku plynu na stěny nádoby je přirozeným důsledkem tepelného pohybu částic. Uvažujme plyn uzavřený v nádobě tvaru krychle (obr. 14.2). Při svém nahodilém pohybu částic plynu neustále naráží na stěny nádoby a podle vztahu (13.40) na jednu z nich působí (při kolmém dopadu) střední silou

$$F = 2 m N_2 v, \quad (14.11)$$

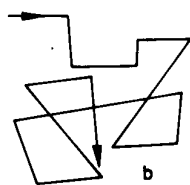
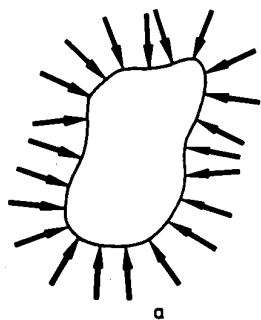
kde  $N$  je počet částic dopadajících na stěnu za jednotku času. Předpokládejme, že plyn v nádobě je ideální plyn (definice 14.1). Vyhovujícím přiblížením skutečnosti může být předpoklad, že ze všech částic v krychlové nádobě jich 1/6 směřuje k jedné ze stěn. Je-li koncentrace částic  $n$  (tj. množství částic v jednotce objemu) a všechny mají rychlost  $v$ , potom za čas 1s naráží na stěnu velikosti  $S$   $N_s$  částic, přičemž platí  $N_s = nSv/6$ , takže tlak  $p$ , který definujeme jako podíl kolmé složky síly a velikosti podle vztahu (14.8) bude

kde  $g$  je gravitační zrychlení.

$$p = \frac{F}{S} = 2m \frac{1}{6} n \cdot v^2 = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m v^2 =$$

$$= \frac{2}{3} n W_k.$$

(14.12)



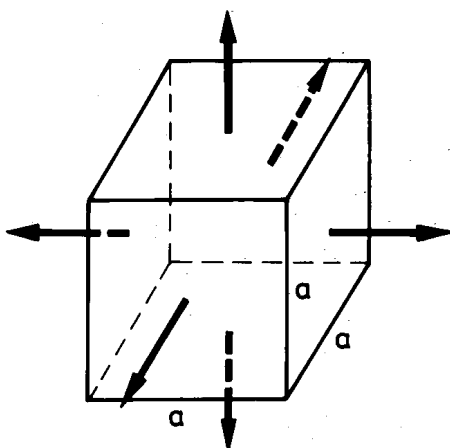
Obr. 14.1 K objasnění Brownova pohybu

Částice ve skutečnosti nemají stejné rychlosti - výsledkem nahodilých srážek mezi nimi je určité statistické rozdělení rychlostí, se kterým se seznámíme později v článku 14.4. Jestliže ze všech  $n$  částic má právě  $n_1$  rychlost  $v_1$ ,  $n_2$  rychlost  $v_2$  atd. můžeme vztah (14.12) psát ve tvaru

$$p = \frac{2}{3} \left[ n_1 \left( \frac{1}{2} m v_1^2 \right) + n_2 \left( \frac{1}{2} m v_2^2 \right) + \dots \right] =$$

$$= \frac{2}{3} m n \sum_i \frac{n_i v_i^2}{2n} = \frac{2}{3} n W_{sk},$$

(14.13)



Obr. 14.2 K výpočtu tlaku plynu na stěnu nádoby

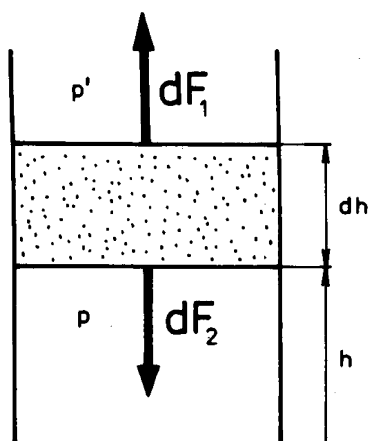
kde  $W_{sk}$  je střední kinetická energie částic soustavy. Tím jsme dokázali tvrzení 14.9. Vyjádříme-li ve vztahu (14.13) koncentraci částic  $n$  jako podíl počtu částic  $N$  a objemu  $V$ , dostaneme důležitý vztah

$$pV = \frac{2}{3} N W_{sk},$$

(14.14)

který využijeme v dalším.

Tepelný pohyb částic vzduchu je příčinou i atmosférického tlaku, který byl poprvé změřen italským fyzikem Torricellim. Jestliže by neexistoval tepelný pohyb, spadly by částice vzduchu v důsledku zemské přitažlivosti na Zem. Kdyby naopak existoval jen tepelný pohyb bez



Obr. 14.3 K výpočtu závislosti tlaku vzduchu na výšce

BROWN Robert (braun), 1773-1858, skotský botanik, známý ve fyzice díky objevu pohybu mikroskopických a ultramikroskopických částic rozptýlených v kapalinách (tzv. Brownův, resp. tepelný pohyb).

PASCAL Blaise (paskal), 1623-1662, francouzský matematik, fyzik a filozof. Jeho výzkumy se váží hlavně k hydrostatice, kde zformuloval r. 1653 základní zákon, podle kterého je tlak v kapalinách ve všech směrech stejný (Pascalův zákon), na základě kterého navrhl princip hydraulického lisu. Potvrdil existenci tlaku vzduchu, vyjádřil myšlenku, že tlak vzduchu s výškou klesá, že údaje barometru závisí na teplotě a vlhkosti vzduchu, čehož je možno využít k předpovědi počasí. Vynalezl počítačový stroj (1642-1644). Na jeho počest byla pojmenována jeho jménem jednotka tlaku.

zemské přitažlivosti, rozplynula by se naše atmosféra do vesmíru. Stabilitu zemské atmosféry tedy zabezpečuje rovnováha mezi tlakovými silami vznikajícími následkem tepelného pohybu a gravitační silou. Vyznačíme-li si ve vzduchovém sloupci o průřezu  $S$  (obr. 14.3) tenkou vrstvičku o tloušťce  $dh$ , můžeme obě uvedené síly vyjádřit ve tvaru  $dF_1 = S(p'-p) = Sdp$  a  $dF_2 = \rho g S dh$ , kde  $g$  je gravitační zrychlení, takže při podmínce rovnováhy platí rovnice

$$Sdp + \rho g S dh = 0 \quad (14.15)$$

Měrná hmotnost vzduchu  $\rho$  je však také funkcí tlaku.

Protože podle vztahu (14.14) můžeme psát pro  $T = T_o = \text{konst}$

$$pV = p_o V_o$$

a dále vyjádříme-li objem pomocí měrné hmotnosti Dosazením předchozího vztahu do rovnice (14.15)

$$p \cdot \frac{m}{\rho} = p_o \frac{m}{\rho_o} \quad \text{nebo} \quad \rho = \rho_o \frac{p}{p_o}$$

$$(14.16)$$

a po úpravě dostaneme diferenciální rovnici, jejíž integrací bude

$$\int_{p_o}^p \frac{dp}{p} = -g \frac{\rho_o}{p_o} \int_0^h dh,$$

což dá vztah (14.10). Tento vztah je vhodný k měření výšek pomocí atmosférického tlaku vzduchu. Je však přibližně přesný,

protože nezahrnuje například změnu teploty a změnu gravitačního zrychlení s výškou nad Zemí.

### 14.3 Stavové změny ideálního plynu

V obecném případě nazýváme soustavou soubor těles, jejichž počet může být stálý, nebo proměnný. Kromě toho se mohou látky tvořící tělesa nacházet v různých skupenstvích: plynném, kapalném nebo pevném. Taková soustava těles je většinou zkoumána v souvislosti se vzájemným působením s okolním prostředím.

Stav soustavy se stanovuje číselnými hodnotami některých proměnných veličin, které nazýváme stavovými veličinami. Stavovými veličinami jsou teplota  $T$ , tlak  $p$  a objem  $V$ . V jiných situacích to mohou být i vektorové veličiny, jako např. magnetizace  $\mathbf{M}$ , intenzita magnetického pole  $\mathbf{H}$ , polarizace  $\mathbf{P}$  a jiné. Je zajímavé si povšimnout již nyní, že práce a množství tepla nejsou stavovými veličinami; tyto veličiny vystihují vzájemné působení soustavy s okolním prostředím.

Je-li hmotnost soustavy  $m$  konstantní, popisují stav soustavy tři veličiny tlak  $p$ , objem  $V$  a teplota  $T$ . Tyto veličiny nemohou nabývat libovolné hodnoty, ale musí vyhovovat tak zvané stavové rovnici  $f(p, V, T) = 0$ . V současné době neexistuje ucelená obecná teorie stavových rovnic, kromě případů zvláště jednoduchých systémů jako jsou ideální plyny a dokonalé krystaly. Pro ostatní látky závisí vztahy mezi stavovými veličinami na vlastnostech systému a proto se získávají empiricky. Stavová rovnice pro ideální plyn je obsahem věty 14.14, některé důsledky z ní vyplývající jsou obsaženy ve větách 14.15 a 14.16. Základní poznatky a veličiny molekulové fyziky jsou shrnuty ve větách 14.11 až 14.13.

#### 14.11

Veličina látkové množství  $\eta$  vyjadřuje počet jedinců (atomů, molekul) ve zkoumané soustavě. Jednotkou látkového množství je  $[\eta] = mol$ .

Definice jednotky mol: 1 mol je látkové množství soustavy, jejíž počet molekul (nebo částic) se rovná počtu atomů ve  $12 \cdot 10^{-3} kg$  izotopu uhlíku  $^{12}_6C$ . Toto množství je  $6,02252 \cdot 10^{23}$ .

Počet částic v látkovém množství 1 mol se nazývá Avogadrova konstanta  $N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ .

#### 14.12

Molová hmotnost  $M$  je hmotnost látky připadající na látkové množství  $\eta = 1 mol$  příslušné látky. Jednotka molové hmotnosti je  $[M] = kg mol^{-1}$ .

Molovou hmotnost vypočítáme jako podíl hmotnosti atomu molekuly a 1/12 hmotnosti atomu

Stavová rovnice pro ideální plyn vyplývá ze vztahu (14.3) a (14.9). Spojením obou rovnic bude

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{3}{2} kT$$

nebo

$$pV = NkT,$$

kde  $N$  je počet částic a  $k$  je Boltzmannova konstanta. Vynásobíme a vydělíme-li pravou stranu Avogadrovou konstantou  $N_A$  získáme vztah

$$pV = \eta RT,$$

kde jsme označili  $\eta = N/N_A$  a dále  $N_A k = R$ , což je

izotopu uhlíku  $^{12}_6\text{C}$

$$M = \frac{\text{hmotnost atomu molekuly}}{\frac{1}{2} \text{ hmotnosti atomu}} \cdot \frac{12}{6} \cdot 10^{-3} \text{ (kg mol}^{-1}\text{)}.$$
(14.17)

Pro látkové množství platí

$$\eta = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}.$$
(14.18)

14.13

Avogadrův zákon: stejné objemy plynů obsahují za stejného tlaku a stejné teploty stejný počet molekul (atomů). Z tohoto zákona vyplývá, že látkové množství 1 mol zaujímá za normálních podmínek, to je  $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  a teplotě  $T = 273,15 \text{ K}$ , objem  $V = 0,022414 \text{ m}^3$ .

14.14

Stavová rovnice ideálního plynu je

$$pV = \eta RT,$$
(14.19)

kde  $\eta$  je látkové množství plynu a  $R$  je universální plynová konstanta,  $R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

14.15

Gay - Lussacovy zákony:

1. Při stálém tlaku  $p = \text{konst.}$  a látkovém množství  $\eta = \text{konst.}$  se objem ideálního plynu mění podle vztahu

tzv. universální plynová konstanta.

Ze stavové rovnice vyplývají zvláštní případy i zákony Gay-Lussacovy a Boyleův-Mariottův, které jsou obsaženy ve větách 14.15 a 14.16.

Zmínili jsme se již o tom, že velmi dobrým indikátorem tepelného stavu látek je živý organizmus, avšak měření založené na tomto principu by nebylo objektivní. Teplotu jako stavovou veličinu můžeme objektivně měřit jen tak, že najdeme takové přímo měřitelné veličiny, které se s teplotou dostatečně citlivě a pokud možno lineárně mění. Takovými veličinami jsou například objem látek, tlak plynů, ale i elektrický odpor. Teploměr pro měření Celsiovy teploty můžeme realizovat tak, že objemu  $V_0$  vhodné látky (rtuti) při teplotě tání ledu přiřadíme teplotu  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  a objemu  $V_{100}$  při teplotě varu vody teplotu  $t = 100^\circ\text{C}$ . Celý interval objemových změn rozdělíme na 100 stejných dílů. Přeneseme-li takový teploměr do prostředí, jehož teplotu chceme stanovit a na stupnici zjistíme objem  $V$ , pak pro teplotu zřejmě platí

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} 100^\circ\text{C}.$$
(14.24)

Podobně můžeme postupovat i pro teploměr založený na změnách tlaku

$$t = \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} 100^\circ\text{C}.$$
(14.25)

Vztahy (14.24) a (14.25) můžeme využít pro vyjádření teplotní závislosti objemu a tlaku



$$V = V_o \frac{T}{T_o}. \quad (14.20)$$

Tato změna stavu plynu při které je tlak plynu stálý, se nazývá izobarická změna (obr. 14.4a).

2. Při stálém objemu  $V = \text{konst.}$  a látkovém množství  $\eta = \text{konst.}$  se tlak ideálního plynu mění podle vztahu

$$p = p_o \frac{T}{T_o}. \quad (14.21)$$

Tato změna stavu plynu, při které je objem plynu stálý, se nazývá izochronická změna (obr. 14.4b). Z těchto zákonů vyplývá přibližná aproximace pro teplotní závislost objemu a tlaku plynů

$$\begin{aligned} V &= V_o(1 + \beta t) \\ \mathbf{a} \\ p &= p_o(1 + \gamma t), \end{aligned} \quad (14.22)$$

přičemž pro všechny plyny je  $\gamma = \beta$  přibližně konstantní a má hodnotu  $\gamma = \beta = 1/273,16 \text{ K}^{-1}$ .

14.16

Boylův - Mariottův zákon: tlak obojem plynu při stálé teplotě  $T = \text{konst.}$  a při stálém látkovém množství  $\eta = \text{konst.}$ , splňuje rovnici

$$pV = p_o V_o. \quad (14.23)$$

Tato změna, při které je teplota plynu stálá, se nazývá izotermická změna (obr. 14.4c).

AVOGADRO Amadeo, 1776-1856, italský fyzik a chemik. Jeho základní práce jsou z oblasti

$$\begin{aligned} V &= V_o + \frac{V_{100} - V_o}{100} t = \\ &= V_o \left( 1 + \frac{V_{100} - V_o}{100 V_o} \right) t = V_o (1 + \beta t), \end{aligned} \quad (14.26)$$

nebo

$$p = p_o \left( 1 + \frac{p_{100} - p_o}{100 p_o} \right) t = p_o (1 + \gamma t), \quad (14.27)$$

což jsou vztahy (14.22). Pro plyny bylo experimentálně zjištěno, že  $\beta = \gamma = 1/273,15^\circ \text{C}^{-1}$ . Z toho vyplývá, že blíží-li se Celsiova teplota látky hodnotě  $t \rightarrow -273,15^\circ \text{C}$ , pak  $\eta \rightarrow -1$  a  $p \rightarrow 0$ . Tlak plynu by tedy klesl na nulu, což by znamenalo, že tepelný pohyb ustane. Bylo by proto přirozené tomuto stavu s absolutně nejnižší teplotou přiřadit hodnotu nuly. Toto provedl anglický fyzik Kelvin a tím definoval Kelvinovu teplotu, takže vztah Kelvinovy a Celsiovy teploty je

$$T = t + 273,15.$$

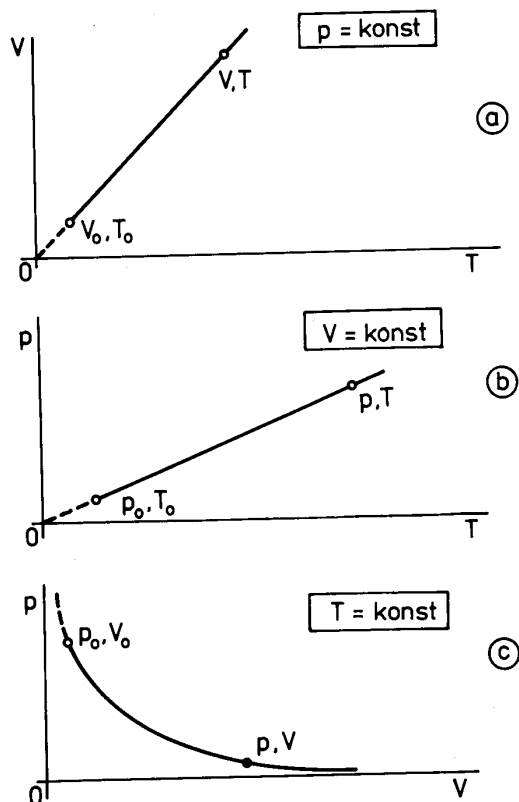
Definiční teplota Kelvinovy teploty (podle normy rovněž termodynamické teploty) byla v roce 1964 zvolena  $T_o = 273,16 \text{ K}$  a to jako teplota trojného bodu vody, tj. takového rovnovážného stavu, v němž mohou společně existovat všechny tři fáze vody - led, voda a pára. Jednotkou termodynamické teploty byl zvolen kelvin, značka  $K$ , definovaná jako  $1/273,16$  část termodynamické teploty trojného bodu vody.

molekulární fyziky, jejímž je zakladatelem. Objevil pro fyziku a chemii důležitý zákon, podle kterého je ve stejných objemech plynů za stejných podmínek stejný počet molekul (Avogedrův zákon).

BOYLE Robert (bojl), 1627-1691, anglický chemik a fyzik, jeden z malého počtu přívrženců atomistické teorie, považovaný za zakladatele novodobé chemie. Z výsledků jeho fyzikálních prací je nejznámější zákon určující závislost tlaku na objemu plynu při izotermické změně, objevený současně i E.Mariottem.

MARIOTTE Edme (mariot), 1620-1648, francouzský fyzik a chemik zabývající se zejména termodynamikou, mechanikou plynů a kapalin a optikou.

GAY-LUSSAC Louis (gej lysak), 1778-1850, profesor chemie a fyziky na světoznámé Sorboně. Největší úspěchy dosáhl při studiu mechaniky plynů, méně jsou známy jeho práce z magnetizmu (je spoluvůrcem prvního elektromagnetu).



Obr.14.4 Typické stavové změny ideálního plynu  
 a) izobarická změna, b) izochorická změna, c) izotermická změna.

## 14.4 Maxwellova-Boltzmannova rozdělovací funkce

### Rozložení částic podle rychlostí

Již v předcházejících člancích jsme zdůraznili, že chaotické srážky mezi atomy a molekulami mají za následek, že se tato částice na úsecích svých tzv. volných drah pohybují různými rychlostmi. Nyní si můžeme položit otázky: jaké jsou to rychlosti, kolik částic z celkového počtu má rychlost z daného intervalu a jakou dráhu mezi jednotlivými srážkami částice urazí? Odpověď na tyto otázky budeme hledat pomocí tzv. statistické fyziky, jejíž základy jsou uvedeny v kap. 9. Touto metodou můžeme získat cenné informace o určitých středních hodnotách veličin charakterizujících soubor částic. Jen takové údaje jsou pro nás zajímavé, protože jen tyto veličiny jsou přístupné měření na základě makroskopických projevů souborů částic. Znat skutečné rychlosti jednotlivých částic, resp. jejich jednotlivé střední volné dráhy by nemělo žádnou cenu, protože o těchto parametrech se nemůžeme žádným způsobem přímo přesvědčit. Podstatné výsledky vyplývající ze statistické fyziky jsou uvedeny ve větách 14.17 až 14.20.

14.17

V soustavách, pro které platí Maxwelllova-Boltzmannova rozdělovací funkce, je ve stavu tepelné rovnováhy počet částic  $N_i$  s energií  $W_i$  při teplotě  $T$  dán funkcí

$$N_i = A e^{-\frac{W_i}{kT}}, \quad (14.28)$$

kde  $A$  závisí na teplotě, počtu částic a vlastnostech soustavy. Pro podíl počtu částic  $N_1$  a  $N_2$  s energií  $W_1$  a  $W_2$  je pak možno psát

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{1}{kT}(W_1 - W_2)}. \quad (14.29)$$

14.18

Maxwellův zákon rozdělení rychlostí molekul pro ideální plyn má tvar

$$dN = 4 \frac{N}{(\pi)^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2}} \quad (14.30)$$

kde  $dN$  je počet částic, plynu, jejichž rychlosti jsou z intervalu  $\langle v, v + dv \rangle$ ;  $v$  je rychlost a  $m$  hmotnost jedné částice.

14.19

Nejpravděpodobnější rychlost  $v_m$  pro ideální plyn je dána vztahem

$$v_m = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,82 v_s, \quad (14.31)$$

kde  $v_s$  je střední kvadratická rychlost definovaná

V tomto článku se budeme zabývat izolovanou soustavou, která je složena z velkého počtu částic. Předpokládejme, že energie každé částice soustavy  $W_i$ , složené z kinetické a potenciální energie, může nabývat řady hodnot  $W_1, W_2, W_3, \dots$ . Nutno ihned podotknout, že tato řada hodnot energií závisí pouze na povaze soustavy. Pro účely této diskuse je nepodstatné o jaké hodnoty energií se jedná a kolik hodnot řada má. Předpokládejme dále, že soustava se v určitém čase nachází ve stavu, kdy  $N_1$  částic má energii  $W_1$ ,  $N_2$  částic energii  $W_2$  atd., takže bude platit pro celkový počet částic

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + \quad (14.33)$$

a pro celkovou energii soustavy

$$W = N_1 W_1 + N_2 W_2 + N_3 W_3 + \dots \quad (14.34)$$

Je-li soustava částic izolována, musí být její celková energie stálá. Obsazení  $N_1, N_2, \dots$  jednotlivých energetických úrovní  $W_1, W_2, \dots$  se však může měnit v důsledku vzájemných srážek a interakcí mezi částicemi soustavy. Je však velmi pravděpodobné, že pro daný makroskopický stav soustavy existuje jistý soubor nejpravděpodobnějších hodnot  $N_i$ , které charakterizují stav tak zvané statistické tepelné rovnováhy. Soustava zůstává v tomto stavu pokud nepůsobí na soustavu žádné vnější vlivy. Ve skutečnosti počty částic  $N_i$  mající energii  $W_i$  fluktuují kolem jisté střední hodnoty, ale bez pozorovatelných makroskopických důsledků. Pro soustavu ve stavu tepelné rovnováhy můžeme psát pro střední energii jedné částice

$$W_s = \frac{W}{N} = \frac{N_1 W_1 + N_2 W_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}. \quad (14.35)$$

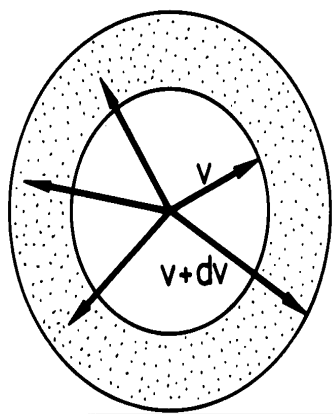
(14.7)

14.20

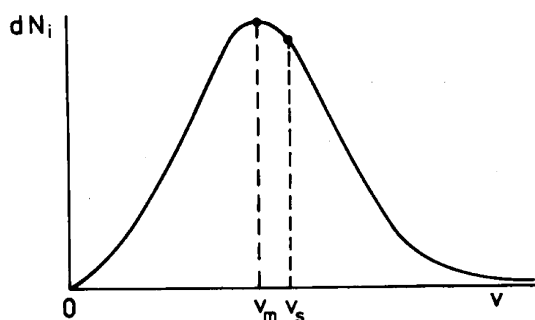
Střední volná dráha částic  $\lambda$  je určena vztahem

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}, \quad (14.32)$$

kde  $d$  je průměr částic (atomů, molekul aj.) a  $n$  je jejich koncentrace.



Obr.14.5 K vyjádření "objemu" v rychlostním prostoru



Obr.14.6 Grafická znázornění Maxwellova zákona rozdělení rychlostí molekul

Klíčovou otázkou statistické mechaniky je nalezení souboru nejpravděpodobnějších čísel  $N_i$ , který vlastně zcela popisuje stav izolované soustavy v podmínkách rovnováhy. Tato funkční závislost  $f(W) = N_i/N$  se nazývá rozdělovací funkce. Na základě této funkce je pak již možno lehce najít hodnoty makroskopických (pozorovatelných) veličin pro danou soustavu. V článku 9 jsme odvodili tři typy rozdělovacích statistických funkcí Maxwellovu-Boltzmannovu, Boseho-Einsteinovu a Fermiho-Diracovu, které jsou použitelné pro různé typy soustav částic. V tomto odstavci, ve kterém se zabýváme vlastnostmi plynů, je použitelná Maxwellova-Boltzmannova - někdy označována klasická - rozdělovací funkce (vztah /9.7/).

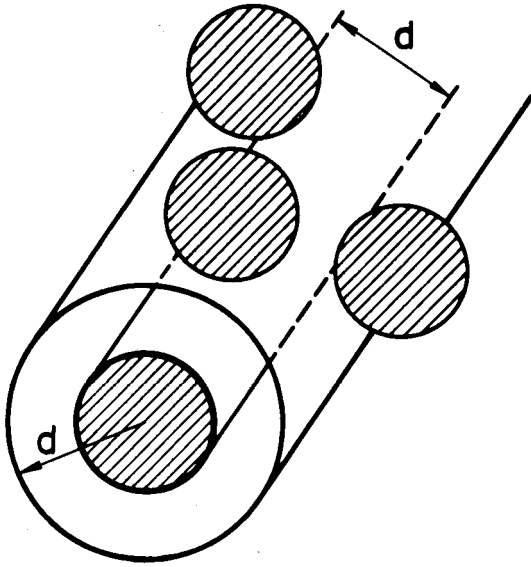
$$f(W) = \frac{N_i}{N} = e^{-\alpha - \beta W_i}. \quad (14.36)$$

V tomto výrazu je nutno stanovit veličiny  $\alpha$  a  $\beta$ . K tomu je možno využít jednak podmínky, že celkový počet částic soustavy  $N$  je konstantní a dále vztahu pro střední energii částic (14.35) a definičního vztahu pro teplotu (14.3) spolu se stavovou rovnicí (14.19).

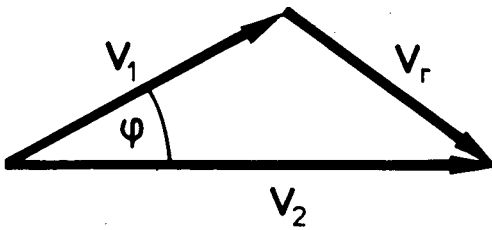
Uvažujeme o rozdělení částic podle energií s Maxwellovou-Boltzmannovou rozdělovací funkcí. Podle (14.36) platí pro počty částic s energiemi  $W_1$  a  $W_2$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{f(W_1)}{f(W_2)} = e^{-\beta(W_1 - W_2)}. \quad (14.37)$$

Při odvození vztahu pro závislost atmosferického tlaku na výšce jsme získali vztah (14.10), jehož využitím můžeme psát pro dvě místa ve výšce  $h_1$  a  $h_2$ ,



Obr. 14.7 K výpočtu střední volné dráhy částice



Obr. 14.8 K výpočtu relativní rychlosti částic

BOLTZMANN Ludvig Eduard (bolcman), 1844-1906, původem z Rakouska, patřil mezi nejvýznamější fyziky minulého století. Jeho rozsáhlé teoretické dílo zahrnuje řešení více základních problémů kinetické teorie plynů, statistické mechaniky a termodynamiky, ale rovněž elektromagnetizmu a vyzařování. Odvodil důležitý vztah mezi entropií a pravděpodobností a jeho kinetická rovnice je i dnes pilířem mnoha fyzikálních oborů (teorie transportních jevů, teorie plazmatu, teorie jaderných reaktorů aj.).

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{g p_o}{p_o}(h_1 - h_2)}, \quad (14.38)$$

kde  $N_1$  a  $N_2$  je počet částic v  $1 \text{ m}^3$  ve výšce  $h_1$  a  $h_2$  za předpokladu, že platí  $T_1 = T_2$ , takže předpokládáme, že částice mají stejnou kinetickou energii, ale různou potenciální energii odpovídající různé výšce nad povrchem Země.

Využitím stavové rovnice (14.19) můžeme psát  $\rho_o/p_o = m'/\eta RT = m'/(\eta N_A kT) = m'/NkT$ , kde podíl  $m'/N = m$  je hmotnost jedné částice.

Dosazením předchozího výsledku do rovnice (14.38) získáme

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_2} &= e^{-\frac{1}{kT}(mgh_1 - mgh_2)} = \\ &= e^{-\frac{1}{kT}(W_1 - W_2)}. \end{aligned}$$

Porovnáním tohoto vztahu s rovnicí (14.37) zjistíme, že musí platit

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (14.39)$$

z čehož vyplývají vztahy (14.28) a (14.29).

Zbývá určit veličinu  $\alpha$ . Určeme tuto veličinu pro soustavu částic, ve které se jedná o spojité rozdělení energií  $W$ . Pro tento případ je rozdělovací funkce (14.36) pro interval energií  $\langle W, W + dW \rangle$

$$dN_1 = dN e^{-\alpha} e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (14.40)$$

kde  $dN_1$  je počet částic s energií v intervalu  $\langle W, W + dW \rangle$  a  $dN$  je počet dovolených stavů v tomto intervalu energií.

Pro soustavu s ideálním plynem můžeme provést některá zjednodušení. Energie částice  $W$  je u ideálního plynu dána pouze kinetickou energií,  $W = W_k = \frac{1}{2} m v^2$ , takže počet částic v intervalu energií  $\langle W, W + dW \rangle$  bude tím větší, čím větší bude "objem" příslušného rychlostního prostoru  $dV = 4\pi v^2 dv$  (obr. 14.5), takže  $dN_1 = B 4\pi v^2 dv$ , kde  $B$  je zatím neurčená konstanta. Dosazením do vztahu (14.40) tedy bude.

$$dN_1 = B 4\pi v^2 dv e^{-\alpha} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = C v^2 dV e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Integrací této rovnice pak bude

$$N = \int dN_1 = C \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad (14.41)$$

Pro určení konstanty  $\alpha$ , nebo konstanty  $C$  zbývá vyřešit rovnici (14.41). Z matematiky víme, že platí  $\int_0^{\infty} x^2 \cdot e^{-a \cdot x^2} dx = (1/4) \cdot (\pi/a^3)^{1/2}$  a proto pro integrál na pravé straně rovnice (14.41) získáme výraz  $C = 4N (m/2kT)^3 \pi^{-1/2}$ .

Dosazením tohoto výsledku do rovnice (14.40) získáme konečný tvar Maxwellova zákona rozdělení rychlostí molekul v ideálním plynu ve tvaru (14.30), jehož tvar je graficky znázorněn na obr. 14.6. Vidíme, že částice soustavy mají teoreticky všechny rychlosti v intervalu  $(0, \infty)$ , ale s různou četností. Nejvíce částic má rychlost, kterou nazýváme nejpravděpodobnější rychlost  $v_m$ , kterou určíme z podmínky maxima funkce (14.30)

$$\left[ v_m^2 \left( \frac{2 m v_m}{2 k T} \right) + 2 v_m \right] e^{-\frac{m v_m^2}{2 k T}} = 0,$$

z které již vyplývá jednoduchý vztah (14.31). Vztah nejpravděpodobnější rychlosti  $v_m$  a střední kvadratické rychlosti  $v_s$  zjistíme porovnáním rovnic (14.7) a (14.31).

Obsah posledního tvrzení 14.20 dokážeme na základě představy, že částice o průměru  $d$  pohybující se střední rychlostí  $v_s$  se střetne na dráze  $ds = v_s dt$  se všemi částicemi, které se nacházejí ve válci s poloměrem  $d$  (obr. 14.7), to je se všemi částicemi v objemu  $dV = \pi d^2 ds = \pi d^2 v_s dt$ . Těchto částic je  $dN = \pi d^2 v_s dt$ , kde  $n$  je jejich koncentrace. Střední volná dráha, neboli střední dráha mezi dvěma srážkami, je

$$\lambda = \frac{v_s dt}{dN} = \frac{1}{\pi d^2 n}. \quad (14.42)$$

Dosud jsme neuvážili, že ostatní částice se rovněž pohybují. Tuto okolnost můžeme respektovat tak, že rychlost  $v_s$  ve vztahu (14.42) nahradíme relativní rychlostí dvou částic  $v_r$ . Z obr. 14.48 vyplývá, že pohybují-li se částice

rychlostmi  $v_1$  a  $v_2$  je velikost jejich relativní rychlosti  $v_r$  určena vztahem

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \varphi. \quad (14.43)$$

Ve velkém souboru částic jsou však střední hodnoty čtverců rychlostí sobě rovny a mají hodnotu  $v_s^2$  a střední hodnota výrazu  $\cos \varphi = 0$ , takže platí  $v_r^2 = 2v_s^2$ , resp.  $v_r = \sqrt{2}v_s$ , což po dosazení za rychlost do vztahu (14.42) dává vztah (14.32).

Uvedme nakonec ještě některé zajímavé údaje. Ze stavové rovnice pro látkové množství 1 kmol  $pV = RT$  vyplývá, že při pokojové teplotě  $T = 300$  K a při normálním tlaku  $p \doteq 0,1$  MPa je koncentrace částic jednoatomového plynu  $n = N_A/V = 6,023 \cdot 10^{26}/22,4 = 3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Atomy mají střední kvadratickou rychlost  $v_s = (3kT/m)^{1/2} \doteq 3010^3 \text{ m s}^{-1}$  a jejich střední volná dráha daná vztahem (14.32) je  $\ell \doteq 10^{-7} \text{ m}$ . Při stejné teplotě, ale při tlaku  $p = 10^{-1} \text{ Pa}$  je koncentrace  $n = 3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , střední kvadratická rychlost je stejná, ale střední volná dráha vzroste na hodnotu  $\ell \doteq 10^{-2} \text{ m}$ . Tyto poznatky jsou velmi důležité, např. pro pochopení mechanismu přenosu elektrického náboje v plynech.

## 14.5 Difúze

Velmi významným projevem tepelného pohybu částic je tzv. difúze. Je to samovolné vyrovnávání koncentrace částic v soustavách s nerovnoměrně rozloženou koncentrací částic. Pokud nebyla známa skutečná příčina difúze - tepelný pohyb - dával se uvedený jev do souvislosti se záhadnými "difúzními" silami, "strachem přírody z vakua" apod. Poznání skutečné příčiny difúze nám umožňuje tento jev nejen pochopit, ale i popsat pomocí kvantitativních zákonů. Tyto zákony se nazývají Fickovy zákony difúze (věty 14.21 a 14.22).

14.21

I. Fickův zákon: hustota proudu difundujících částic  $j$  je přímo úměrná gradientu jejich koncentrace

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } n, \quad (14.44)$$

kde  $D$  je tzv. koeficient difúze.

14.22

II. Fickův zákon:

$$\frac{\delta n}{\delta t} = D \Delta n,$$

$$\text{kde } \Delta \equiv \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

je Lapceův operátor

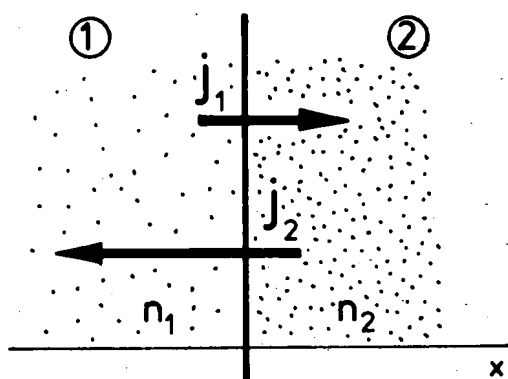
(14.45)

Pro objasnění skutečné příčiny samovolného vyrovnávání koncentrací částic s cílem odvodit I. Fickův zákon uvažujme o dvou stýkajících se prostředcích s rozdílnou koncentrací částic (obr. 14.9). Jednotkovou plochou rozhraní přejde za jednotku času  $j_2$  částic z prostředí II. do prostředí I a  $j_1$  částic v opačném směru. V prvním případě se procesu zúčastňuje určitá (např.  $A$ -tá) část ze všech částic tam přítomných v objemové jednotce, takže je

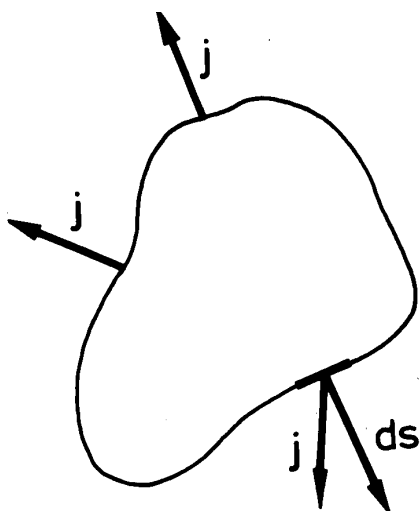
$$j_2 = A n_2 v,$$

kde  $v$  je tepelná rychlost částic. Jelikož žádný směr pohybu není upřednostněný, zúčastní se stejná  $A$ -tá část z  $n_1$  částic na toku  $j_1$ , takže je

$$j_1 = A n_1 v.$$



Obr. 14.9 Vznik difúze částic rozhraním dvou prostředí



Obr. 14.10 Výtok částic z uzavřeného objemu

Výsledný tok ve směru osy  $x$  je tedy

$$j = j_2 - j_1 = A(n_2 - n_1)v = Av. \quad (14.46)$$

Vidíme tedy, že vznikne nenulový proud částic z prostředí s větší koncentrací částic do oblasti s menší koncentrací částic. Tento proud je přímo úměrný rozdílu koncentrací. V případě spojitého rozložení koncentrace můžeme rovnici (14.46) napsat ve tvaru

$$j = -D \frac{dn}{dx} i,$$

kde  $D$  je určitá konstanta, která zahrnuje tepelnou rychlost částic a součinitel  $A$ . Je-li prostředí nehomogenní ve směrech všech souřadných os, vzniknou difúzní toky i ve směrech ostatních os, takže výsledný difúzní tok je

$$j = -D \left( \frac{\delta n}{\delta x} i + \frac{\delta n}{\delta y} j + \frac{\delta n}{\delta z} k \right) = -D \text{grad } n,$$

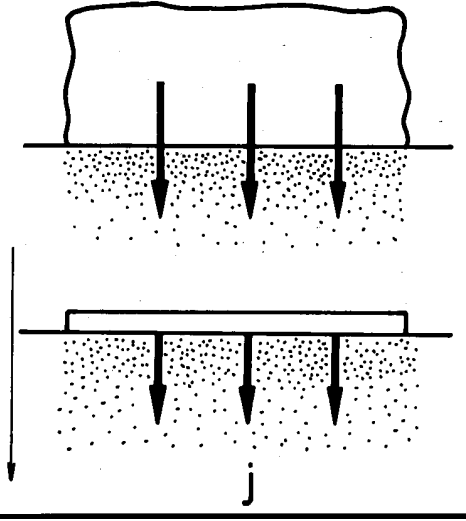
což je I.Fickův zákon.

II.Fickův zákon je vlastně vyjádřením zákona o nezničitelnosti částic. Z uzavřeného objemu libovolného tvaru (obr. 14.10) odejde za jednotku času

$$N = \oint_s \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$$

částic. To vede k poklesu počtu částic uvnitř objemu za jednotku času o hodnotu





Obr. 14.11 Difúze z tenké vrstvy

$$N = - \int_v \frac{\partial n}{\partial t} dV.$$

Srovnáním obou výrazů dostaneme rovnici

$$\begin{aligned} \int_s \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} &= \int_v \operatorname{div} \mathbf{j} dV = \\ &= \int_v \frac{\delta n}{\delta t} dV, \end{aligned}$$

(14.47)

při jejíž úpravě jsme použili Gaussovu větu (7.7).

Tato rovnice je splněná jen tehdy, jestliže platí

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{j} &= - \operatorname{div} (D \operatorname{grad} n) = \\ &= -D \Delta n = \\ &= -D \Delta n = - \frac{\delta n}{\delta t}, \end{aligned}$$

což je II.Fickův zákon.

Fickovy zákony umožňují (kromě jiného) řešit velmi důležitý problém tzv. koncentračních profilů při difúzi nečistot do čistého materiálu (při výrobě polovodičových prvků). Toto řešení je však matematicky dosti náročné, proto uveďme jen výsledky pro dva v praxi často se vyskytující případy. Jedná-li se o difúzi z tzv. bodového zdroje v nekonečném prostředí, přičemž na začátku ( $t = 0$ ) měla difundující látka hmotnost  $m$ , je koncentrační profil v libovolném čase a místě určen funkcí

$$n(r, t) = \frac{m}{8 m_o (\pi D t)^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4 D t}\right) \quad (14.48)$$

a jedná-li se o difúzi látky hmotnosti  $m$  umístěné na rovinném povrchu prostředí, je tato funkce

$$n(x, t) = \frac{m}{(\pi D t)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (14.49)$$

kde  $m_0$  je hmotnost difundujících částic,  $t$  je čas.

Konečným stavem difúze neutrálních částic je homogenní rozložení, konečným stavem difúze elektricky nabitých částic však nemůže být homogenní rozložení, protože difúzi se látka elektricky nabíjí, čím vznikne elektrické pole, které působí proti difúzi a nakonec ji úplně zastaví. I tento jev má velmi důležité praktické využití.

## 14.6 Práce plynu, vnitřní energie, teplo

Již v odstavci 14.2 jsme zjistili, že tlak plynu na stěnu nádoby je důsledkem pohybu částic (molekuly plynu), které narážejí na stěnu nádoby. Na pohyblivý píst umístěný v nádobě (obr. 14.12) působí tedy síla  $F = pS$ , kde  $p$  je tlak plynu a  $S$  je plocha pístu. Chceme-li píst posunout dovnitř nádoby, musíme vynaložit kladnou práci, jakmile se píst vysouvá ven, koná kladnou práci plyn. Označme tuto práci podle dřívějšího symbolem  $A$ , ale k rozlišení, zdali jde o práci vnějších sil nebo o práci plynu doplníme symbol šipkou  $A^\downarrow$  nebo  $A^\uparrow$ . Práce se v každém případě projeví vzrůstem nebo poklesem celkové energie plynu, kterou nazýváme vnitřní energií plynu. Je však ještě jiný způsob jak zvětšit, případně zmenšit vnitřní energii plynu. Když totiž dáme nádobu s plynem do kontaktu s jiným tělesem (prostředím) s odlišnou teplotou zjistíme, že jejich teploty se postupně vyrovnávají, což je provázeno výměnou energie. Přírůstek nebo úbytek vnitřní energie nazýváme v tomto případě teplo, označujeme je písmenem  $Q$  a znovu odlišujeme teplo přijaté soustavou  $Q^\downarrow$  a teplo přijaté okolím  $Q^\uparrow$ . Je zřejmé, že platí  $A^\downarrow = -A^\uparrow$  a  $Q^\downarrow = -Q^\uparrow$ . O práci plynu pojednává věta 14.23, veličiny teplo, vnitřní energie a měrné teplo jsou definovány ve větách 14.24 -14.27.

14.23

Práce plynu  $A$  při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 je určena vztahem

$$A^\uparrow = \int_1^2 p dV. \quad (14.50)$$

14.24

Vnitřní energie plynu (látky)  $U$  je součet kinetické a potenciální energie všech jeho částic. Jednotkou vnitřní energie je  $[U] = J$ .

14.25

Při vyjádření práce plynu můžeme použít obecný definiční vztah (11.16), s tím rozdílem, že stav plynu popisujeme jinými veličinami - stavovými veličinami -  $p$ ,  $V$  a  $T$ , a proto tento vztah vhodně vyjádříme. Jestliže posuneme píst na obr. 14.12 vnější silou  $F$  o úsek  $ds = |dr|$ , vykonáme práci

$$dA^\downarrow = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = pS ds = -pdV,$$

protože součin  $Sds$  představuje zmenšení celkového objemu plynu  $-dV$ . Celková práce vnějších sil při přechodu plynu ze stavu 1 do stavu 2 je proto

Teplo  $Q$  je část vnitřní energie, která se vyměňuje mezi látkami (soustavami) s různými teplotami. Jednotkou tepla je  $[Q]=J$ .

14.26

Přírůstek vnitřní energie  $\Delta U$  soustavy tvořené plynem je roven součtu práce vnějších sil  $A^\downarrow$  a přijatého tepla  $Q^\downarrow$

$$\Delta U = A^\downarrow + Q^\downarrow. \quad (14.51)$$

14.27

Měrné teplo dané látky  $c$  je definována jako diferenciální podíl přijatého tepla  $dQ^\downarrow$  a odpovídajícího zvýšení teploty  $dT$  vztažený na jednotkovou hmotnost vyšetřované látky

$$c = \frac{dQ^\downarrow}{m dT}. \quad (14.52)$$

Jednotka měrného tepla je  $[c] = JK^{-1} kg^{-1}$ . U plynů je nutno rozlišovat měrné teplo při stálém tlaku  $c_p$  a měrné teplo při stálém objemu  $c_v$ .

určena integrálem tohoto výrazu, to je vztahem (14.50), použitým se záporným znaménkem.

Při konstantním objemu plynu (izochorická změna) tedy vnější síla nekoná žádnou práci, při konstantním tlaku plynu (izobarická změna) je tato práce

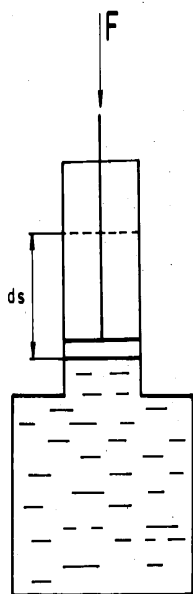
$$\begin{aligned} A^\downarrow &= - \int_1^2 p dV = - p \int_{V_1}^{V_2} dV = \\ &= - p(V_2 - V_1) \end{aligned} \quad (14.53)$$

a při konstantní teplotě (izotermická změna)

$$\begin{aligned} A^\downarrow &= - \int_1^2 p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\eta RT}{V} dV = \\ &= - \eta RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (14.54)$$

Mechanická interakce, jejíž výsledkem je práce, se uskutečňuje prostřednictvím makroskopické síly. Na druhé straně tepelná interakce, jejíž výsledkem je výměna tepla, se uskutečňuje prostřednictvím mikroskopické interakce. Při vzájemné srážce atomy a molekuly prostředí (látky), jehož vnitřní energie na jednotku hmotnosti a teplota jsou vyšší, odevzdávají část své energie atomům a molekulám látky s menší teplotou. Jelikož podle zákonů mechaniky při srážce dvou částic, částice s větší energií vždy energii ztratí a druhá částice stejnou energii získá, můžeme pro tepelnou interakci vyslovit dvě důležité věty:

1. Teplo přechází vždy z tělesa s vyšší teplotou na těleso s nižší teplotou.
2. Konečným stadiem tepelné interakce je vzájemné vyrovnání teplot - dosažení stavu tepelné rovnováhy.



Obr. 14.12 K odvození práce plynu

Ke stejným výsledkům došli fyzici i bez znalosti mikrofyzikální podstaty tepelných jevů. Tyto výsledky byly formulovány v termodynamice, přičemž první věta spolu s rovnicí (14.51) představují dvě tzv. hlavní termodynamické věty. Ve fenomenologické termodynamice jsou to postuláty, zatímco v mikrofyzikální teorii, kterou jsme stručně naznačili, jsou přímým důsledkem jiných, obecnějších zákonů. Termodynamická věta formulovaná vztahem (14.51) je z tohoto hlediska zákon o přírůstku mechanické energie (srovnej se vztahem 12.23). Do doby, pokud nebyla objasněna podstata tepla, měl tento zákon dalekosáhlý význam, protože rozšířil zákon o přírůstku mechanické energie i na tehdy používanou tepelnou energii. I proto se teplo donedávna měřilo v jiných jednotkách jako energie (v tzv. kaloriích).

Vztah (14.52) můžeme využít k jednoduchému měření měrného tepla látek. Jestliže látku s neznámým měrným teplem  $c$  hmotnosti  $m$  a teplotě  $T$  ponoříme do kapaliny hmotnosti  $m_o$ , teplotě  $T_o$  a měrným teplem  $c_o$  a zajistíme vyrovnání teplot bez tepelných ztrát do okolí, platí

$$mc(T - T_v) = m_o c_o (T_v - T_o),$$

takže je

$$c = \frac{m_o c_o}{m} \frac{T_v - T_o}{T - T_v}. \quad (14.55)$$

Tento vztah se nazývá kalorimetrická rovnice. Ve skutečnosti je třeba přihlídnout ještě k teplu, které je nutné pro ohřev nádoby (kalorimetru), míchačky, teploměru, případně i k teplu, které při výměně přejde do okolí. Toto se většinou provádí doplněním členu  $m_o c_o$  o tak zvanou vodní hodnotu kalorimetru.

### 14.7 I. termodynamická věta

Teorii tepelných jevů můžeme vybudovat i bez znalostí jejich mikrofyzikální podstaty, to je bez přihlídnutí k mikrofyzikálnímu pohybu. Základními zákony této teorie nejsou zákony vyplývající ze zákonů a principů mechaniky, ale ze zkušenosti, vypořádané souvislosti mezi veličinami, které si tato teorie - tak zvaná termodynamika - zavedla. Patří k nim zejména teplota a teplo, doplněné o stavové veličiny - tlak, objem, vnitřní

energii a jiné. Nejdůležitější zákony, o které se termodynamika opírá, jsou termodynamické věty. V tomto článku se budeme podrobněji zabývat prvou z nich a důsledky, které z ní vyplývají (věta 14.28). Naše úvahy se budou týkat převážně jen tak zvané termodynamiky rovnovážných stavů. Tyto stavy jsou charakterizovány tím, že v soustavě izolované od okolí neprobíhají žádné makroskopicky pozorovatelné změny. V dalším budeme mít na mysli jen tzv. ideální plyn (věta 14.1), pro který je vnitřní energie pouze funkcí teploty.

14.28

I. termodynamická věta je v podstatě formulována větou 14.26, matematickým vztahem (14.51), ale v matematicky nejspornějším tvaru je již možno formulovat rovnicí

$$\oint dU = 0, \quad (14.56)$$

která vyjadřuje skutečnost, že celková změna vnitřní energie plynu při kruhovém ději je rovna nule. Molové teplo dané látky je definováno jako diferenciální podíl přijatého tepla a odpovídajícího zvýšení teploty  $dT$  vztažený na jednotkové množství vyšetřované látky.

$$C = \frac{dQ^1}{\eta dT}. \quad (14.57)$$

14.29

Molové teplo při stálém objemu ( $C_V = dU/\eta dT$ ) a molové teplo při stálém tlaku ( $C_p = dH/\eta dT$ ), kde  $H = U + pV$  je tzv. entalpie) souvisí navzájem podle tzv. Mayerovy rovnice

$$C_p = C_V + R.$$

Jednotkou molového tepla  $[C_p] = [C_V] = JK^{-1} mol^{-1}$ .

14.30

Pro adiabatickou změnu, definovanou podmínkou

$$\Delta Q^1 = 0 \text{ platí Poissonova rovnice}$$

$$pV^\gamma = konst, \quad (14.58)$$

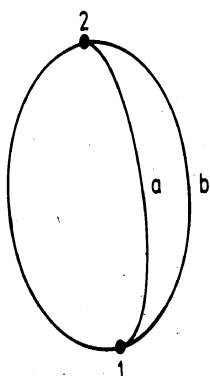
Větou 14.24 jsme definovali vnitřní energii plynu  $U$  jako součet kinetické a potenciální energie částic tvořící soustavu. Tato definice není však dosti obecná, protože formám energie přítomným v soustavě (souvisejících např. s elektrickými, spinovými a jinými interakcemi). Nezávisle na typu interakce

a tím i na typu energie - termodynamika nepotřebuje přihlížet ke konkrétní podstatě energie - můžeme vnitřní energii definovat jako celkovou energii, kterou musíme soustavě dodat, aby přešla z jednoho stavu (základního) do daného stavu, to je

$$U(1) = \int_0^1 dU. \quad (14.59)$$

Jestliže soustava vykoná tak zvaný kruhový děj, to je takový děj, po kterém se vrátí do původního stavu, musí nejen přijímat energii, ale musí energii i odevzdávat, a to tak, že celkové množství energie přijaté systémem je nulové. Matematicky tento fakt můžeme vyjádřit podmínkou (14.56). Lehce můžeme dokázat, že jakmile platí tato podmínka, je příslušná veličina stavová veličina. Stavové veličiny jsou tedy jen takové veličiny, které závisí jen na stavu systému a ne na způsobu, kterým se do tohoto stavu dostal. Zvolíme-li si dvě různé cesty přechodu ze stavu 1 do stavu 2 (obr. 14.13), musí platit rovnice

kde  $\mathcal{H} = C_p/C_V$  je tzv. Poissonova konst.

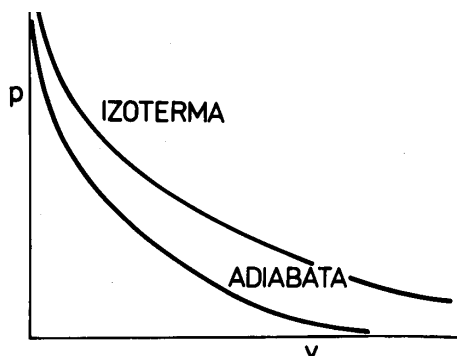


Obr. 14.13 Znázornění přechodu soustavy z jednoho stavu do druhého

$$\int_{1(a)}^2 dU + \int_2^1 dU = \\ = \int_{1(b)}^2 dU + \int_2^1 dU = 0,$$

z které vyplývá rovnost

$$\int_{1(a)}^2 dU = \int_{1(b)}^2 dU.$$



Obr. 14.14 Izoterma a adiabata

Vnitřní energie je tedy skutečně stavovou veličinou.

Příjem energie soustavou se může uskutečňovat dvojím způsobem: makrofyzikální interakcí, tj. působením vnějších sil na soustavu (práce těchto sil  $A^\downarrow = -\int p dV$ ) a mikrofyzikální interakcí (přijímání tepla  $Q^\downarrow$ ). Přírůstek vnitřní energie  $dU$  je proto

$$dU = dQ^\downarrow + dA^\downarrow = dQ^\downarrow - p dV. \quad (14.60)$$

Tato formulace I. termodynamické věty spolu se stavovou rovnicí ideálního plynu vyjádřenou v diferenciálním tvaru

$$p dV + V dp = \eta R dT \quad (14.61)$$

umožňuje získat další důležité kvantitativní vztahy mezi termodynamickými veličinami. Dvěma významnými z nich jsou tzv. molové teplo, a to molové teplo při stálém tlaku  $C_p$  a molové teplo při stálém objemu  $C_V$ . Jsou definována větou 14.29. Z rovnice (14.60) vyplývá, že při stálém objemu ( $dV = 0$ ) je  $dQ^\downarrow = dU$ , takže

MEYER Julius Robert, 1814-1878, německý fyzik a lékař. Objevil možnosti přeměny mechanické energie na teplo a vyslovil jeden z nejdůležitějších zákonů fyziky - zákon zachování a přeměny energie. Jeho práce byly jeho vrstevníkům poměrně málo známy a tak často neúspěšně bojoval o přiznání priority svých objevů.

POISSON Simeon Denis (puaso), 1781-1840, francouzský matematik a fyzik. V matematice ho zaujaly zejména analýza, teorie diferenciálních rovnic a počet pravděpodobnosti. Práce z fyziky se týkají pružnosti, vedení tepla a teorie potenciálu, kterou po objevení Coulombova zákona přenesl i do nauky o elektřině. V termodynamice se

můžeme s jeho jménem setkat při zákonech pro adiabatické děje.

$$C_V = \left( \frac{dQ}{\eta dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{\eta dT} \right)_V. \quad (14.62)$$

Chceme-li podobně vyjádřit i molové teplo při stálém tlaku, musíme zavést novou termodynamickou veličinu

$$H = U + pV, \quad (14.63)$$

kteřá se nazývá entalpie. Z jejího diferenciálu  $dH = dU + pdV + Vdp$  vyplývá, že při stálém tlaku ( $dp = 0$ ) je  $dH = dU + pdV = dQ^\dagger$ , takže platí

$$C_p = \left( \frac{dQ}{\eta dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{\eta dT} \right)_p. \quad (14.64)$$

Hodnoty molových tepel některých významných látek jsou v tabulce.

Ze stavové rovnice vyplývá pro změnu plynu při stálém tlaku vztah

$$pdV = \eta R dT,$$

takže dosazením do rovnice (14.60) a po vyjádření  $dU = \eta C_V dT$  vyplývajícím ze vztahu (14.62) získáme rovnici

$$\eta C_V dT = dQ^\dagger - \eta R dT, \quad (14.65)$$

to je rovnici

$$\left( \frac{dQ}{\eta dT} \right)_p = C_p = C_V + R, \quad (14.66)$$

což je Mayerova rovnice. Tato rovnice stanoví, že molové teplo při stálém tlaku je vždy větší než molové teplo při stálém objemu (přesně o universální plynovou konstantu  $R$ ), což je kvalitativně lehce pochopitelné. Má-li zůstat tlak plynu při příjmu tepla  $Q$  stálý, pak musí plyn vykonat práci a tehdy se rozpínat. Část dodávaného

tepla se tak projevuje v práci vykonané plynem.

Termodynamická věta (14.51) umožňuje definovat ještě jednu zvláštní změnu plynu. Kromě omezujících podmínek  $dT = 0$ ,  $dp = 0$  a  $dV = 0$  se může odehrávat nějaký děj při splnění podmínky  $dQ = 0$ . V tomto případě je vyloučena výměna tepla mezi plynem a okolím. Taková změna se nazývá adiabatická. Platí pro ni rovnice

$$dU = -pdV,$$

kteřá spolu s rovnicí (14.61) a za pomoci Mayerovy rovnice (14.66) umožní vyloučit teplotu a najít jen souvislosti mezi objemem a tlakem. Můžeme postupně psát rovnice

$$\eta C_V dT = Vdp - \eta R dT$$

$$\eta (C_V + R) dT = Vdp$$

$$\eta C_p dT = Vdp.$$

Jelikož  $C_V = dU/\eta dT = (-pdV)/\eta dT$ , je  $dT = -pdV/\eta C_V$ , což po dosazení do poslední rovnice a po zavedení  $\mathcal{H} = C_p/C_V$  vede k rovnici

$$\frac{dp}{p} = -\mathcal{H} \frac{dV}{V}. \quad (14.67)$$

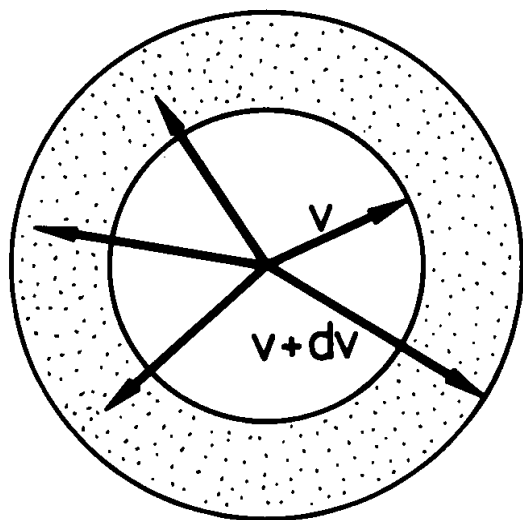
Integrací této rovnice dostaneme ihned Poissonovu rovnici ve tvaru (14.58). Konstanta  $\mathcal{H} > 1$ , proto závislost tlaku na objemu je při této změně vždy strmější, než při změně izotermické (obr. 14.14). Prvá závislost (adiabata) charakterizuje rychlé děje (teplo nestačí odejít do okolí, resp. přijít do soustavy), druhá (izoterma) charakterizuje pomalé děje (všechno nadbytečné teplo se musí odvést od okolí, aby nenastala změna teploty). Reálné děje obsahují v sobě prvky jak izotermických dějů (konání práce na úkor tepla) tak i adiabatických dějů (změna teploty plynu), proto každý reálný děj můžeme "simulovat" dvěma ideálními ději - izotermickým a adiabatickým. Tuto možnost využijeme při výpočtu účinnosti tepelných strojů.

Tabulka  
Molová teplota některých plynů

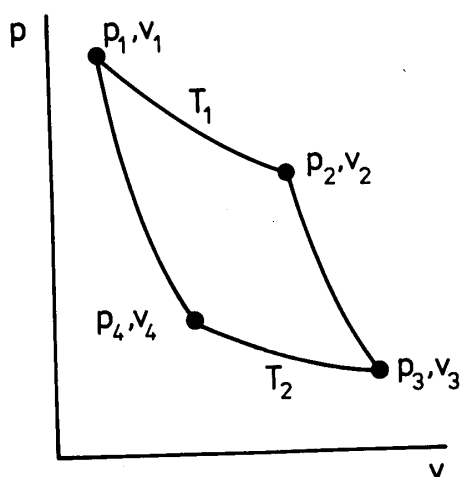
plyn	$C_p$ kJ K <sup>-1</sup>	$C_V$ kJ mol <sup>-1</sup>
He	20.8	12.5
H <sub>2</sub>	28.8	20.4
O <sub>2</sub>	29.5	21.1
N <sub>2</sub>	29.1	20.8







Obr. 14.15 K vyložení pojmu vratné a nevratné změny



Obr. 14.16 Stavové změny v Carnotově cyklu

CLAUSIUS Rudolf Julius (klauzius), 1822-1888, německý fyzik. Jeho práce se týkají problémů termodynamiky, kinetické teorie plynů, fázových přechodů, ale i elektrolýzy a polarizace dielektrik. Do fyziky zavedl pojem entropie a střední hodnoty fyzikálních veličin. Jeho filosofické závěry, vycházející z nesprávného zobecnění vlastností tepelně izolovaných soustav, vyústily v mylnou hypotézu o tepelné smrti vesmíru.

CARNOT Micolas Léonard Sadi (karnó), 1796-1832, francouzský fyzik. Po ukončení polytechniky se zabýval fyzikou během dlouholeté vojenské

teplu na práci. Tuto otázku teoreticky vyřešil Carnot, který reálně probíhající děje v tepelných strojích nahradil ideálními ději. Předpokládal přitom, že všechny děje jsou tzv. "vratné".

Pojem vratného a nevratného děje si můžeme objasnit na příkladě znázorněném na obr. 14.15. V levé nádobě se píst zatížený náraz závažím (řekněme  $m = 1 \text{ kg}$ ) posune tak, že objem se zmenší z hodnoty  $V_0$  na hodnotu  $V$  a vykoná přitom práci

$$A = p_0(V_0 - V) = p_0 V_0 \left( \frac{V_0 - V}{V_0} \right),$$

kde  $p_0 = mg/S$  je tlak.

V pravé nádobě se realizuje stejná objemová změna, avšak tak, že závaží postupně spojitě narůstá až do hodnoty  $m = 1 \text{ kg}$ . Jestliže tento proces probíhá za neustálé rovnováhy s okolím, je v tomto případě vykonaná práce vyjádřena vztahem (14.54).

$$\begin{aligned} A' &= p_0 V_0 \ln \frac{V_0}{V} = \\ &= p_0 V_0 \ln \left( 1 + \frac{V_0 - V}{V} \right). \end{aligned}$$

Jestliže si uvědomíme, že přibližně platí  $\ln(1+x) \doteq x$ , a dále, že je vždy splněno  $V_0 > V$ , zjistíme, že  $A' > A$ . Z uvedeného vyplývá, že ve druhém případě se vykoná větší práce, takže realizace příslušné změny je z tohoto hlediska úspěšnější. Jelikož se jedná o extrémní případ (nekonečně pomalý děj) je to zřejmě i nejúspěšnější děj vůbec a protože jeho průběh můžeme i obrátit, nazýváme ho dějem vratným. Všechny ostatní děje probíhající konečnou rychlostí jsou nevratné.

Carnot odvodil, jak jsme již uvedli, vztah pro účinnost tepelného stroje za předpokladu, že všechny děje v něm probíhající, jsou vratné.

služby, později přešel zcela na vědeckou práci. Vypracoval podrobnou fyzikální teorii tepelných strojů s cyklickým procesem, vyslovil II. větu termodynamiky a naznačil možnou formulaci zákona o zachování a přeměně energie. Jeho myšlenky, rozvedené později Clapeyronem, Clausiem a W.Thomsonem se staly základem termodynamiky.

V přírodě reálně probíhající děje můžeme nahradit dvojicí ideálních dějů - izotermického a adiabatického. Má-li stroj trvale pracovat, to je trvale měnit teplo na práci, musí v něm probíhat kruhové děje. V tepelném stroji využívajícím např. vodní páru je to zabezpečené expanzí a kompresí určitého množství páry. Obecně tedy musíme takový reálný děj popsat dvěma expanzemi (izotermickou a adiabatickou) a dvěma kompresemi (rovněž izotermickou a adiabatickou). Uvažujme proto o čtyřech takových ideálních dějích, které jsou tzv.  $p$ - $V$  diagramu znázorněny na obr. 14.16. Pro jednoduchost budeme pracovat s látkovým množstvím plynu 1 mol. Na základě vztahů (14.23) a (14.58) platí pro koncové stavy jednotlivých dějů rovnice

$$\begin{aligned}
 p_1 V_1 &= p_2 V_2 \\
 p_2 V_2^\kappa &= p_3 V_3^\kappa \\
 p_3 V_3 &= p_4 V_4 \\
 p_4 V_4^\kappa &= p_1 V_1^\kappa .
 \end{aligned}
 \tag{14.69}$$

Vynásobením levých a pravých stran těchto rovnic dostaneme jedinou rovnici ve tvaru

$$V_1^{1-\kappa} V_3^{1-\kappa} = V_2^{1-\kappa} V_4^{1-\kappa} ,$$

z které vyplývá vztah

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} . \tag{14.70}$$

Celková práce, kterou 1 mol látky při jednotce cyklu vykoná, je

$$A' = A_1' + A_2' + A_3' + A_4' ,$$

kde  $A_1'$  a  $A_3'$  jsou práce při izotermických dějích,  $A_2'$  a  $A_4'$  při adiabatických dějích. Podle vztahu (14.54) můžeme pro 1 mol látky psát  $A_1' = RT_1 \ln V_2/V_1$  a  $A_3' = RT_2 \ln V_4/V_3$  (kladné znaménko bereme proto, že se nám jedná o práci, kterou koná plyn  $A' = -A^1$ ). Na základě vztahu  $dU = C_V dt = -pdV$ , který platí pro

adiabatické děje, můžeme dále psát  $A_2^1 = -\int C_V dT = C_V(T_1 - T_2)$  a podobně  $A_3^1 = C_V(T_2 - T_1)$ . Celková práce vykonaná plynem s ohledem na vztah (14.70) je tedy vyjádřena vztahem

$$A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (14.71)$$

Účinnost každého stroje je určena podílem vykonané práce a přijaté energie. Plyn přijímal energii jen po dobu izotermické expanze, kdy byl ve staku se zásobníkem tepla o teplotě  $T_1$ . Po dobu adiabatických změn je výměna energie vyloučena a při izotermické kompresi musel plyn naopak teplo okolí odevzdat. Při izotermickém ději platí rovnice  $dQ^1 = dA^1$ , takže v procesu izotermické expanze přijal plyn tolik tepla, kolik práce vykonal ( $Q^1 = A^1$ ). Účinnost stroje  $\eta$  je tedy

$$\eta = \frac{A}{A_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (14.72)$$

což je vztah (14.68). Tento výsledek můžeme interpretovat takto: tepelný stroj přeměňující teplo na práci musí vždy obsahovat zásobník tepla (ohříváč) s teplotou  $T_1$  a chladič (okolí) s teplotou  $T_2$ . Při přeměně tepla na práci se část tepla nevyhnutelně odevzdá chladiči, čímž se účinnost přeměny snižuje. V ideálním případě je tato účinnost daná vztahem (14.72). Závisí tedy jen na teplotě ohříváče a chladiče a je nezávislá na použité látce. Pro stroj používající vodní páru s teplotou  $T_1 = 400 \text{ K}$  s chladičem s teplotou  $T_2 = 300 \text{ K}$  je tato účinnost  $\eta = 100/400 = 0,25 = 25\%$ .

Lineární závislost (14.72) se může využít k definici Kelvinovy stupnice nezávisle na použité látce. Má-li ideálně pracující tepelný stroj chladič o neznámé teplotě  $T$  a ohříváč o známé teplotě  $T_o$ , můžeme pro neznámou teplotu psát

$$T = T_o(1 - \eta),$$

kde  $\eta$  je účinnost stroje.

## 14.9 Entropie a III. termodynamická věta

Dvě základní termodynamické věty se doplňují ještě tzv. Nernstovou větou, která se označuje jako III. termodynamická věta (věta 14.35). V podstatě tvrdí, že není možno dosáhnout absolutní nuly teploty. Tento závěr však vyplývá z pozorování prostřednictvím další důležité stavové veličiny - entropie, která má v teorii tepelných jevů velký význam. Je definována větou 14.33.

14.33

Entropie  $S$  je definována vztahem

V předcházejícím článku jsme odvodili pro účinnost vratně pracujícího tepelného stroje vztah (14.68). Tato účinnost definovaná podílem vykonané práce (14.71) a přijaté energie se může

$$S(1) = \int^{(1)} \frac{dQ^{\downarrow}}{T}, \quad (14.73)$$

kde  $dQ^{\downarrow}$  je teplo přijaté soustavou při vratném ději.

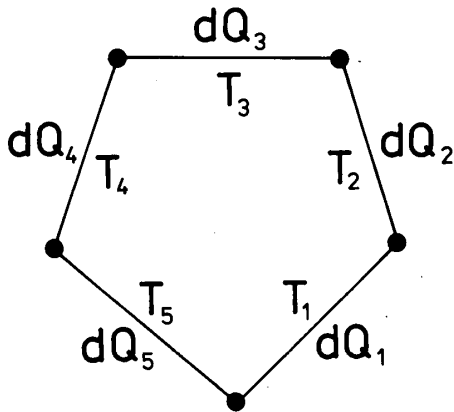
14.34

Pomocí entropie můžeme II. termodynamickou větu formulovat i rovnicí

$$\oint dS = 0. \quad (14.74)$$

14.35

III. termodynamická věta (Nernstova věta) zní: Pro libovolný izotermický děj probíhající při teplotě  $T \rightarrow 0$  je změna entropie nulová.



Obr. 14.17 K zavedení pojmu entropie

vyjádřit i pomocí tepla, které při izotermické expanzi přijal  $Q_1^{\downarrow}$  a tepla, které při izotermické expanzi odevzdal  $Q_2^{\downarrow}$ , tj. podílem  $\eta = (Q_1^{\downarrow} - Q_2^{\downarrow})/Q_1^{\downarrow}$ , takže platí rovnice

$$\eta = \frac{Q_1^{\downarrow} - Q_2^{\downarrow}}{Q_1^{\downarrow}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (14.75)$$

Rovnici (14.75) můžeme přepsat, uvažíme-li, že při našem označení, v úvodu článku 14.6, platí  $Q_2^{\downarrow} = -Q_2^{\uparrow}$ .

$$\frac{Q_1^{\downarrow}}{T_1} + \frac{Q_2^{\uparrow}}{T_2} = 0. \quad (14.76)$$

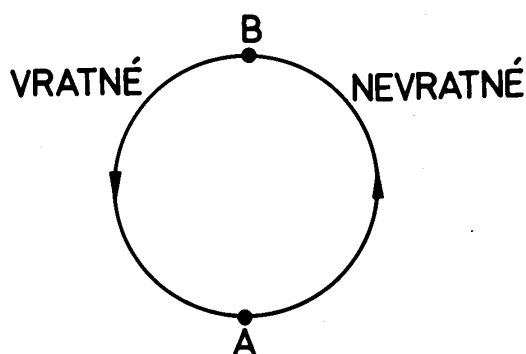
Tuto rovnici můžeme slovně vyjádřit: při uzavřeném

cyklu je součet tepla přijatého plynem děleného absolutní teplotou, při které soustava teplo přijímala,

nulový. Můžeme právem očekávat, že toto tvrzení platí tehdy, jestliže soustava vratně vyměňuje teplo s okolím vícekrát ( $\sum_i Q_i/T_i = 0$ ), (obr. 14.17) ba dokonce i v případě, kdy soustava přijímala teplo při spojitě se měnící teplotě. V tom případě musí platit rovnice

$$\oint \frac{dQ^{\downarrow}}{T} = 0. \quad (14.77)$$

Z této rovnice vyplývá, že funkce, jejíž diferenciál je  $dQ/T$ , rovněž stavovou veličinou (podobně jako



Obr. 14.18 K entropii v nevratných procesech

NERNST Walther Hermann, 1864-1941, německý fyzik a chemik, spoluzakladatel fyzikální chemie. Za vědecký přínos k řešení problémů termodynamiky zejména v oblasti nízkých teplot v r. 1920 dostal Nobelovu cenu. Nernstův vztah, určující velikost entropie v blízkosti teploty absolutní nuly, se často cituje jako II. věta termodynamiky. Zabýval se rovněž teorií elektromotorických napětí a difúze elektrolytických roztocích.

tomu bylo v případě vnitřní energie). Tuto veličinu nazval

Claussius entropie a označil písmenem  $S$ . Můžeme tedy napsat vztahy

$$dS = \frac{dQ^{\downarrow}}{T} \quad (14.78)$$

$$S = \int_0^1 \frac{dQ^{\downarrow}}{T} = S(1) - S(0) \quad (14.79)$$

$a$

$$\oint dS = 0,$$

kde jsme znakem 0 označili stav zvolený na základ. Poslední z těchto rovnic je zobecněním poznatků platných pro vratně pracující tepelné stroje, proto ji můžeme považovat za matematickou formulaci II. termodynamické věty (věta 14.31). Ze vztahu (14.79) vyplývá, že entropii

daného stavu plynu můžeme určit až na konstantu vyjadřující entropii stavu, zvoleného za základ. Nernst zevšeobecnil experimentální výsledky získané zkoumáním látek při velmi nízkých teplotách a formuloval princip, který je obsahem věty 14.35. Je-li tato věta pravdivá, potom je správné i tvrzení, že molová teplota látek klesající při snižování teploty k  $T \rightarrow 0$  (protože  $dQ^{\downarrow} = 0$ ) nezávisle na změnách jakýchkoliv veličin. Obráceně - změnou žádných vnějších parametrů nemůžeme v okolí  $T \rightarrow 0$  dosáhnout stavu  $T = 0$ . Toto tvrzení se někdy rovněž považujeme za formulaci III. termodynamické věty. Planck doplnil Nernstovu větu tím, že položil konstantu  $S(0)$  v rovnici (14.79) při  $T = 0$  rovnou nule. Tím odstranil neurčitosti ve stanovení absolutní hodnoty entropie každého stavu látky. Příslušný vztah pro výpočet entropie dostaneme tak, že z I. věty termodynamiky vyjádříme  $dQ^{\downarrow} = dU + pdV$ , proto i  $dS = 0$  a  $S = \text{konst}$ . Při těchto dějích se tedy entropie soustavy nemění, proto je nazýváme izoentropické děje.

Vyskytují-li se v cyklu i nevratné děje, projeví se to v tom, že účinnost takového cyklu bude menší, než účinnost vratně pracujícího stroje, tj.

$$\frac{Q_1^\downarrow - Q_2^\uparrow}{Q_1^\downarrow} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (14.80)$$

Zavedeme-li označení  $Q_2^\downarrow = Q_2^\uparrow = -Q_2^\uparrow$  dostaneme po menší úpravě nerovnost

$$\frac{Q_1^\downarrow}{T_1} + \frac{Q_2^\downarrow}{T_2} < 0. \quad (14.81)$$

Přijímá-li se teplo při spojitě měnící se teplotě, má tato nerovnost vyjádření

$$\oint \frac{dQ^\downarrow}{T} < 0. \quad (14.82)$$

Předpokládejme nyní, že kruhový děj proběhl tak, že se soustava dostala nejprve nevratně ze stavu  $A$  do stavu  $B$  a potom vratně ze stavu  $B$  do stavu  $A$  (obr. 14.18). Nerovnost (14.82) můžeme potom upravit do tvaru

$$\oint \frac{dQ^\downarrow}{T} = \int_{A(\eta)}^B \frac{dQ^\downarrow}{T} + \int_{B(v)}^A \frac{dQ^\downarrow}{T} < 0, \quad (14.83)$$

nebo po úpravě do tvaru

$$\int_{A(\eta)}^B \frac{dQ^\downarrow}{T} < \int_{A(v)}^B \frac{dQ^\downarrow}{T} = S_B - S_A.$$

Využili jsme přitom okolnost, že entropie je definována vratně přijatým teplem. Je proto správná i nerovnost

$$S_B - S_A > \int_{A(\eta)}^B \frac{dQ^\downarrow}{T}. \quad (14.83)$$

Probíhá-li děj uvnitř soustavy tak, že je vyloučena výměna tepla mezi ní a okolím ( $dQ^\downarrow = 0$ ), musí platit nerovnost

$$S_B > S_A. \quad (14.84)$$

Tento výsledek říká, že entropie soustavy izolované od okolí roste, probíhají-li v ní nevratné procesy. Je-li soustava otevřená, to je jestliže si vyměňuje energii s okolím, může její entropie klesat i růst (podle toho, zdali

je  $dQ^{\downarrow} > 0$  nebo  $dQ^{\downarrow} < 0$ ), je-li však od okolí izolovaná, mohou v ní samovolně probíhat jen takové procesy, při kterých se entropie nemění (jedná-li se o procesy vratné), nebo při kterých entropie roste (jedná-li se o procesy nevratné). Je-li tedy nějaká izolovaná soustava z nějakých příčin v nerovnovážném stavu (např. dvě tělesa s různou teplotou), začne v ní probíhat nevratný proces doprovázený růstem entropie do té doby, pokud se znovu nevytvoří rovnovážný stav (vyrovnání teplot). V tomto novém stavu je entropie nejvyšší, proto můžeme tvdit, že při daných podmínkách se realizuje takový rovnovážný stav, kterému odpovídá maximální entropie. Podmínka  $dS = 0$  by nám tedy mohla sloužit k nalezení rovnovážného stavu látky (např. rovnovážné rozdělení částic podle rychlostí), jestliže bychom znali souvislost entropie  $S$  s veličinami charakterizujícími stav soustavy. Tato souvislost se dá nalézt. V kapitole pojednávající o statistické fyzice jsme zavedli i pojem pravděpodobnosti makrostavu  $P$  jako počet mikrostavů, který dává stejný makrostav. Odehrávají-li se v soustavě změny, zřejmě mají takovou tendenci, že stav, který vznikne má větší pravděpodobnost, než předcházející stav. Tento trend od stavů s menší pravděpodobností ke stavům s větší pravděpodobností jsme charakterizovali konstatováním, že entropie soustavy roste. Můžeme proto očekávat, že mezi entropií  $S$  a pravděpodobností stavu  $P$  je úměrnost. Skutečně můžeme ukázat, že takový vztah existuje a že ho můžeme matematicky vyjádřit ve tvaru

$$S = k \ln P, \quad (14.85)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. Podmínka rovnovážného stavu  $dS = 0$  se tedy může vyjádřit i ve tvaru  $d/\ln P = 0$ . Tuto podmínku jsme skutečně použili při hledání rovnovážných modelových funkcí ve statistické fyzice.

Vzrůst entropie soustavy je podle své definice spojený s příjmem tepla. Vzhledem k tomu, že teplo je spojeno s chaotickým (neuspořádaným) pohybem částic, můžeme předcházející tvrzení formulovat tak, že vzrůst entropie charakterizuje přechod soustavy z "uspořádanější" na méně uspořádanou. I entropie našeho vesmíru roste, protože v něm probíhají nevratné procesy. Konečným produktem všech dějů je teplo, které se rozptyluje do vesmíru. Předpověděli, že nastane situace, při které entropie světa dosáhne svého maxima charakterizovaného tím, že ve světě bude existovat již jen zcela chaotický pohyb, odpovídající všude stejné teplotě. Proti těmto závěrům můžeme vyslovit různé námitky. Především závěr o tom, že entropie světa roste platí jen za předpokladu, že svět můžeme považovat za uzavřenou izolovanou soustavu. Problém se tak redukuje na otázku, zdali náš svět můžeme považovat za uzavřenou a izolovanou soustavu. Konečnost rychlosti světla jako i některá astronomická pozorování a teorie relativity svědčí však spíš ve prospěch představy o konečnosti našeho světa. Dále se namítá, že entropie (stejně jako ostatní stavové veličiny) jsou veličiny statistického charakteru - jsou makroskopickým projevem pohybu obrovského souboru částic. Nevylučuje se tedy, že v soustavě probíhají i opačné pochody vedoucí ke zmenšení entropie. Pozorování např. vzniku nových hvězd kdy nasvědčovalo, že v našem světě se takové fluktuace skutečně vyskytují. Je-li však svět konečný, existence takových fluktuací nemůže nic změnit na faktu, že entropie světa jako celku může jen růst. Objevení se života a vznik živých (rostlinných, živočišných a sociologických) systémů rovněž značí lokální pokles entropie - o to více však musí vzrůst entropie v ostatních podsystemech. Z tohoto hlediska vlastně vznik vyšších forem organizace hmoty má za následek rychlejší "degeneraci" okolí. Vidíme, že ani vznik subsystému s nižší entropií nemůže sloužit jako srgument proti tepelné smrti vesmíru, představuje-li izolovanou soustavu. Určité všeobecné dost populární východisko při řešení tohoto problému poskytuje teorie relativity, podle které je "fyzikálně"



možný tzv. pulsující vesmír. V určité etapě se rozpíná (v této etapě se právě nacházíme), potom se rozpínání zastaví a nastane koncentrace až do "singulárního" bodu, kdy vznikne tzv. velký výbuch (Big Bang), při kterém se svět "regeneruje", tj. vytvoří se stav s nejnižší entropií. Od tohoto okamžiku se začíná opět rozpínání charakterizované obecným růstem entropie, tj. celkovou degenerací.

Nikdo však neumí vysvětlit, jak se může „regenerovat“ entropie. Jiné řešení problému tepelné smrti vesmíru spočívá v závěru, že vesmír se nikdy nemůže dostat do tepelné rovnováhy, protože ho tvoří látka a záření a v nich je závislost teploty od intenzity rozpínání vesmíru rozdílná.