

# Fyzika pro matematiky, termodynamika — NMFY261

(předběžný nástin)

J. Obdržálek

ke dni 2017-02-10

## Obsah

<b>1</b>	<b>Základní pojmy termodynamiky</b>	2017-02-10	<b>4</b>
1.1	Výchozí situace; předběžná úvaha . . . . .		4
1.1.1	Co nám vlastně chybí? . . . . .		4
1.1.2	Teplota a teplo poprvé . . . . .		4
1.1.3	Jak to dělají jinde . . . . .		4
1.2	Mikrosvět a rovnováha . . . . .		4
1.2.1	Proč ne „od Adama“ – od mikrostavu . . . . .		4
1.2.2	Makrostav . . . . .		5
1.2.3	Základní pojmy a termíny . . . . .		5
<b>2</b>	<b>Nultý zákon termodynamiky, empirická teplota</b>	2016-12-30	<b>7</b>
2.1	Postuláty termodynamiky . . . . .		7
2.2	Nultý zákon termodynamiky . . . . .		7
2.3	Empirická teplota . . . . .		8
<b>3</b>	<b>První zákon termodynamiky; dřívější fluidová teorie tepla</b>		<b>8</b>
3.1	Teplo, vnitřní energie, veličiny dějové a stavové . . . . .		8
3.2	První zákon termodynamiky . . . . .		9
3.3	Fluidová teorie tepla . . . . .		9
<b>4</b>	<b>Základní pojmy termiky</b>	2017-02-10	<b>10</b>
4.1	Některé materiálové veličiny . . . . .		10
4.2	Kalorimetrie . . . . .		11
<b>5</b>	<b>Termodynamické stroje</b>	2017-02-10	<b>11</b>
5.1	Některé důležité pojmy a děje . . . . .		11
5.2	Fáze, složka . . . . .		12
5.3	Jednoduchá soustava; stavové rovnice . . . . .		12
5.3.1	Ideální plyn . . . . .		12
5.3.2	Jiné modely plynů . . . . .		13
5.4	Tepelné stroje . . . . .		13
5.4.1	Základní idea . . . . .		13
5.4.2	Cyklický stroj . . . . .		14
5.5	Idea tepelného motoru . . . . .		15
5.6	Idea chladničky . . . . .		16
5.7	Idea tepelného čerpadla . . . . .		16
5.8	Tepelný měnič . . . . .		16

<b>6 Druhý zákon termodynamiky</b>	2016–12–30	<b>17</b>
6.1 Předběžné úvahy . . . . .		17
6.2 Empirická entropie . . . . .		17
6.3 Různé formulace druhého zákona termodynamiky . . . . .		17
6.4 Carnotův cyklus . . . . .		20
6.5 Účinnost termodynamických strojů . . . . .		21
6.6 Účinnost Carnotova stroje . . . . .		22
6.6.1 Účinnost vratného stroje . . . . .		22
6.6.2 Účinnost nevratného stroje . . . . .		23
6.7 Termodynamická teplota . . . . .		24
6.8 Entropie . . . . .		25
6.8.1 Clausiova rovnost . . . . .		25
6.8.2 Clausiova nerovnost . . . . .		26
6.8.3 Zavedení entropie . . . . .		26
6.8.4 Entropie a pravděpodobnost . . . . .		27
6.8.5 „Spojené zákony termodynamické“ . . . . .		27
6.8.6 Souvislost kalorické a termické stavové rovnice . . . . .		27
6.8.7 Entropie konkrétních soustav . . . . .		28
6.8.8 Entropie ideálního plynu . . . . .		28
6.9 Termodynamické potenciály (energie) . . . . .		29
6.9.1 Magický čtverec . . . . .		30
<b>7 Úpravy termodynamických vzorců</b>	2016–12–30	<b>31</b>
<b>8 Třetí zákon termodynamiky</b>	2016–12–30	<b>32</b>
8.1 Základní idea . . . . .		32
8.2 Formulace třetího zákona termodynamiky . . . . .		33
8.3 Nedosažitelnost absolutní nuly . . . . .		34
<b>9 Entropie a pravděpodobnost</b>	2016–12–30	<b>34</b>
9.1 Entropie v klasické makroskopické termodynamice a v mikrosvětě . . . . .		34
9.2 $\leftrightarrow$ Záporné teploty (zatím jen rozpracované) . . . . .		35
<b>10 Dodatek: Funkce více proměnných</b>		<b>37</b>
10.1 Parciální derivace: symbol $\partial/\partial t$ . . . . .		37
10.1.1 Problematika v klasické mechanice . . . . .		37
10.1.2 Problematika v termodynamice . . . . .		38
10.2 Značení parciálních derivací . . . . .		39
10.2.1 Resumé značení parciálních derivací . . . . .		40
10.3 Derivace inverzní funkce . . . . .		40
10.4 Derivace implicitní funkce . . . . .		41
<b>11 Dodatek: Totální diferenciál</b>		<b>41</b>
11.1 Totální diferenciál . . . . .		41
11.1.1 Totální diferenciál nezávislé proměnné . . . . .		41
11.1.2 Totální diferenciál funkce jedné proměnné . . . . .		41
11.1.3 Totální diferenciál funkce více proměnných . . . . .		42
11.2 Pfaffova forma . . . . .		42
11.3 Geometrická představa integrability Pfaffovy formy . . . . .		43
11.4 Integrace totálního diferenciálu . . . . .		44

## Reference

- [1] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker: *Fundamental physics*. John Wiley & Sons, 2008 (8. vyd.). Čes. překlad: FYZIKA, VÚTIUM, Prometheus 2000, dotisky 2003, 2006; nový překlad 2014.  
Základní VŠ učebnice fyziky. (Termodynamika moc podrobně probrána není.)
- [2] Bazarov I.P.: *Termodinamika*. Moskva, Vyssšaja škola, 1983. 344 str.  
Velmi dobře srozumitelná učebnice s mnoha příklady a aplikacemi; lze ji doporučit k samostatnému studiu a k rozšiřování obzoru.
- [3] Buchdal H.A.: *The Concepts of Classical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 1966  
Přesně formulované základy termodynamiky.
- [4] Kvasnica J.: *Termodinamika*. SNTL/SVTL, Praha 1965; 396 str.  
Základní učebnice se širokým i hlubokým rozsahem. Doporučujeme prostudovat pro rozšíření znalostí.
- [5] Leontovič M.A.: *Úvod do thermodynamiky*. NČSAV, Praha 1957; 191 str.  
Dobrá učebnice termodynamiky v základním rozsahu.
- [6] Malijevský A., Novák Josef P., Labík S., Malijevská I.: *Breviář z fyzikální chemie I*. VŠChT Praha, 1993, 1996;  
Velmi hezká a přehledná příručka. Vyšla již v novém vydání.
- [7] Marvan M.: *Záporné absolutní teploty a nové základy termodynamiky*.  
Milá a srozumitelná knížka, přeložená do němčiny a angličtiny, bohužel zdá se, že je již nedosažitelná.
- [8] Moore W.J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981; 976 str.  
Výborná učebnice, obsáhlá, s množstvím zajímavých a moderních aplikací. Výklad velmi srozumitelný, na některé odchylky v pojetí upozorňujeme. Lze vřele doporučit.
- [9] Obdržálek J.: *Úvod do termodynamiky, molekulové fyziky a statistické fyzike*. Matfyz-Press, Praha 2015;  
Úvodní učebnice s mnoha podrobnými výklady a příklady.
- [10] Obdržálek J.: *Řešené příklady z termodynamiky, molekulové fyziky a statistické fyzike*. MatfyzPress, Praha 2015;  
Sbírka řešených příkladů (a několik výkladů) k předchozí učebnici.
- [11] Strouhal Č.: *Thermika*. Sborník JČM, Praha 1908; 658 str.  
Jedna z prvních českých učebnic. Praktické problémy a aplikace jsou ovšem zastaralé, ale svým zpracováním stále instruktivní (např. problematika rtuťového teploměru).
- [12] Svoboda E., Bakule R.: *Molekulová fyzika*. Academia, Praha 1992  
Nová a dobrá učebnice molekulové fyziky. Doporučujeme k samostatnému studiu.
- [13] ČSN ISO 80000: *Fyzikální veličiny a jednotky*, ÚNMZ (starší serie byla ČSN ISO 31);  
ČSN IEC 60050-112: *Mezinárodní elektrotechnický slovník – část 112: Veličiny a jednotky*

## 1 Základní pojmy termodynamiky

2017–02–10

### 1.1 Výchozí situace; předběžná úvaha

#### 1.1.1 Co nám vlastně chybí?

Známe různé obory z klasické fyziky: mechaniku, mechaniku kontinua, teorii pole, optiku, akustiku, . . . Prochází jimi jako červená niť pojem energie, ale všude nám při podrobnějším pohledu někde něco chybí. V mechanice víme o nekonzervativních silách typu tření, které dokážou „ztrácet“ energii; ale kam se poděje? V mechanice kontinua nám chybí spolehlivý vztah mezi hustotou  $\rho$  a tlakem  $p$  v daném místě kontinua. V teorii elektromagnetického pole se rovněž „ztrácí“ energie při Ohmově zákonu a výpočtu výkonu na rezistoru. V akustice nám vychází se staticky naměřenými součiniteli stlačitelnosti rychlost šíření zvuku o 20 % nižší než naměřená. Vy samozřejmě tušíte, že za to mohou veličiny zvané teplo a teplota, ale o nich jsme v žádné z uvedených disciplin nic neslyšeli.

#### 1.1.2 Teplota a teplo poprvé

*Fenomenologicky* vzato, potřebujeme přidat další stavový parametr — **teplotu** (a až v 0. zákonu termodynamiky, kap. 2.3, postulujeme, že stačí jeden jediný), který by nám pomohl odstranit nesrovnalosti. Různost teplot nám vysvětlí různost hodnot materiálových konstant při

- pomalém ději (teplota měřené soustavy se stačí vyrovnat s teplotou okolí a nemění se);
- rychlém ději (teplota soustavy se nestačí vyrovnat s teplotou okolí).

Pro *zvýšení teploty* potřebuje soustava dodat energii, kterou v tomto kontextu nazýváme dodaným **teplem**; to je přesně ta energie, která chyběla v energetické bilanci elektrického výkonu o obvodů s odporem, v mechanice při existenci tření, viskozity tekutin apod.

#### 1.1.3 Jak to dělají jinde

V dalším se pokusíme tyto jevy (konkrétně *teplo a různost teplot*) podchytit;

**termodynamika** to řeší *fenomenologicky* (fenomenon ř. i lat. = jev), tj. prostě z experimentu je vezmeme na vědomí a „na milost“ — přijmeme do teorie;

**molekulová fyzika** vyvozuje pojmy teplo a teplota z *mikroskopického složení* hmoty a klasické či kvantové mechaniky aplikované na jemnější popis reality (na úrovni molekul a atomů);

**statistická fyzika** pracuje s nesmírným nadhledem nad všemi *mikrostavy* a *makrostavy* a jejich vzájemných vztazích.

(A samozřejmě, nebyla by to teoretická fyzika, kdybychom přitom nenarazili na řadu jevů dalších, od podivného chování supravodičů a kapalného hélia při nejnižších hodnotách po rovnováhu hvězd za nejvyšších teplot.)

## 1.2 Mikrosvět a rovnováha

### 1.2.1 Proč ne „od Adama“ – od mikrostavu

Když psal Newton svá Principia, měl jistě právem za to, že dosáhl nehlubší pravdy: že odkryl vlastnosti těch nejmenších částecí hmoty a popsal je dle svého názoru nehlouběji a absolutně, ze samotného jejich základu (památný výrok „Hypotheses non fingo“ – nedělám (žádné) hypotézy, který ovšem z hlediska dnešní filosofie i fyziky neobstojí). Podle představ klasické fyziky by stačilo znát přesně okamžitý stav (polohu a rychlost, resp. polohu a hybnost) každé částice zkoumané soustavy a chování jejího nejbližšího okolí, a v principu bychom věděli či mohli spočítat vše o její budoucnosti. (Takové výpočty se např. v kvantové chemii označují „*ab initio*“ – od počátku. Provádějí se ovšem jen pro relativně malý počet atomů.)

Nezabývejme se filosofickými důsledky takové představy (úplný determinismus, neexistence svobodné vůle a tím ani odpovědnosti člověka za své činy apod.), ale jen praktickou stránkou takové snahy. Zůstaňme pro jednoduchost na úrovni molekul, zapomeňme na kvarky, kvantové chování atd. I tak je úplný popis *stavu všech částic (mikrostav)* rozumně velké soustavy úloha prakticky neřešitelná. Avogadrova konstanta, tento most mezi makro a mikro, má velikost cca  $6 \times 10^{23}$ ; údaj o stavu molekul v 18g loužičce vody je tedy o řád víc než činí věk našeho Vesmíru v mikrosekundách. I ta mikrometrová kapička, kolem které se viditelné světlo ohne, aniž by bylo zastíněno, obsahuje nějakých 60 miliard molekul a její úplný popis s následujícími výpočty jsou proto prakticky vyloučeny.

### 1.2.2 Makrostav

Na druhou stranu, o úplnou znalost mikrostavu ani konec konců nestojíme. Nám by stačilo najít několik málo *makroskopických stavových parametrů*, pro něž bychom znali např. rozumné pohybové zákony a mohli s nimi řešit prakticky zajímavé úlohy. Soubor hodnot těchto parametrů – **stavových proměnných** – nazýváme **makrostav**, tj. makroskopicky popsáný stav souboru.

Je zřejmé, že daný makrostav lze realizovat (nesmírným) množstvím různých mikrostavů lišících se navzájem hodnotami veličin pro nás nepodstatných.

Bystrý matfyzák si jistě všimne definice kruhem: stavové proměnné jsou ty veličiny, které určují stav soustavy, přičemž stav soustavy je dán okamžitými hodnotami všech stavových proměnných. Ale tak je tomu v základech každé odborné disciplíny. Vzpomeňte si na kruhové definice toho, co je síla, energie, gravitační hmotnost apod..

### 1.2.3 Základní pojmy a termíny

Tady se dopustíme jisté logické nekorektnosti: některé zde uvedené termíny zavedeme až později (jsou u nich odkazy). Jsou ale natolik povědomé, že budete jistě vědět, o co jde, a zde budou aspoň pěkně pohromadě. Kdo má zájem o korektní, axiomatickou termodynamiku, ať si po přečtení a pochopení celého textu vyhledá na webu heslo **Racionální termodynamika**, např. Truesdell; ve Wiki (zatím) není.

**Soustava** je to, čím se v termodynamice zabýváme. Občas jí nazveme **system** ve stejném významu, jindy jsme konkrétnější: (termodynamický) **stroj** (kap. 5.4), nebo ještě konkrétnější: tepelný **motor**, **chladnička** (kap. 5.4.1), **lázeň** apod.

**Lázeň** je soustava, která si udržuje svou teplotu (kap. 2.3) bez ohledu na to, kolik tepla s ní vyměňujeme (formálně: má nekonečně velkou tepelnou kapacitu).

**Částice** soustavy *není* molekula či atom (ty bychom takto nazvali rovnou), ale *malá*, leč *makroskopická* část soustavy: kapka vody, zrnko krystalu apod. Podstatné je, že ji popisujeme stejným modelem a stejně zvolenými proměnnými jako soustavu (objem, hmotnost, teplota, tlak, chemické složení, . . .) a platí tedy pro ně stejné vztahy (např. stavová rovnice). Hodnoty extenzivních proměnných částice popisujeme zpravidla **diferenciálem**, např.  $dV$ ,  $dN_i$  (mají **infinitesimální** velikost, hmotnost, množství apod.).

**Okolí** je to, co do soustavy nepatří, ale může (anebo nemůže) s ní interagovat skrze stěnu.

**Stěna** odděluje okolí od naší soustavy. Zpravidla popisujeme její „prostupnost“ pro částice soustavy, teplo, práci apod. A priori se předpokládá neprostupnost pro částice soustavy.

**diafragma** neboli **průlinčitá** stěna propouští částice soustavy, ale pozvolna; na jejích obou stranách tedy může být při kvazistatickém ději různý tlak;

**polopropustná** čili **semipermeabilní** propouští jen částice některého druhu (např. vodu), ale jiného druhu nikoli (např. cukr). Funguje trochu jako molekulární síto;

**adiabatická** (kap. 2.2) nepropouští teplo (termoska, dobrá peřina), na jejích obou stranách mohou být při kvazistatickém ději různé teploty

**diatermická** (kap. 2.2) naopak propouští teplo dobře, takže zaručí stejnou teplotu s okolím.

U všech vlastností stěn jde zpravidla o idealizaci, která však k danému účelu dostatečně přesně vyhovuje a tedy postačuje.

**Otevřená soustava** může vyměňovat se svým okolím i látku, i energii (teplo, práci), např. žijící organismus;

**Uzavřená soustava** může vyměňovat se svým okolím energii (teplo, práci), nikoli však látku, např. chemická reakce probíhající v uzavřené baňce nad kahanem či naopak v chladničce;

**Izolovaná soustava** nemůže vyměňovat s okolím ani látku, ani energii (chemická reakce probíhající v uzavřené termosce).

**Stav  $S$**  soustavy je určen hodnotami námi zvolených stavových proměnných

**rovnovážný stav** viz 1. postulát; s časem se nemění a je pro danou soustavu s daným okolím jedinečný;

**statický stav** se s časem nemění a nejsou v něm toky (jezíčko v lese)

**stacionární stav** se s časem nemění, ale obsahuje (časově stálé) toky (rybník na potoce)

**nestacionární situaci** případně ani nelze popsat stavovými parametry (např. během výbuchu). Vlastně to tím ani není *stav* ve výše uvedeném pojetí;

**Stavová veličina** je veličina (tj. vlastnost popsatelná číslem (velikostí) a referencí (např. jednotkou)) týkající se konkrétního *stavu* soustavy (např. objem či tlak soustavy; v bankovníctví výše konta na daném účtu). V termodynamice jde o soustavu v rovnováze;

**stavová proměnná** je stavová veličina s matematickým charakterem (nezávisle) proměnné

**stavová funkce** je stavová veličina s matematickým charakterem funkce („závisle proměnná“). V daném kontextu se pokládá spíše za výsledek např. udržení jistých hodnot ostatních stavových proměnných;

**stavový parametr** zpravidla stavová proměnná, které nastavíme (nebo si sama udržuje) danou hodnotu pro celý děj

**vnější parametr** je veličina popisující okolí soustavy;

**vnitřní parametr** je veličina popisující soustavu. Není-li soustava v rovnováze, nemusí být parametr definován, je-li soustava v rovnováze, bývá proto závislý na vnějších parametrech;

**sduženými veličinami** zde nazýváme dvojici typu „zobecněná souřadnice  $a$ “ (např. objem  $V$ , elektrická indukce  $\vec{D}$ ) a „zobecněná síla  $A$ “ (např. tlak  $p$ , elektrická intenzita  $\vec{E}$  apod.) takovou, že výraz  $dW = A da$  má charakter práce či obecněji přírůstku energie (případně přírůstku hustoty energie);

**extenzivní veličina**  $Q$ , též aditivní veličina: pro soustavu  $S$  složenou z disjunktních částí  $S_1, S_2$  platí  $Q(S) = Q(S_1) + Q(S_2)$  (např. objem, energie, hmotnost);

**intenzivní veličina**  $Q$ : pro soustavu  $S$  složenou z disjunktních částí  $S_1, S_2$  platí v rovnováze  $Q(S) = Q(S_1) = Q(S_2)$  (např. tlak, hustota energie, teplota);

**Děj** je posloupnost stavů uvažovaného systému. Bývá spojitá, ale někdy stačí jen několik význačných stavů „po cestě“.

**vratný děj** může proběhnout (případně při zanedbatelně malé změně vnějších parametrů) příslušnou posloupnost dějů v obráceném pořadí (např. stlačení pružiny);

**nevratný děj** je děj, který není vratný; probíhá jen jedním směrem (např. volná expanze plynu, volné promíchání dvou plynů);

**kvazistatický děj** lze studovat jako posloupnost statických stavů, i když se parametry stav od stavu mění (lze ho nafilmovat a studovat jednotlivá políčka)

**kvazistacionární děj** lze studovat jako posloupnost stacionárních stavů, i když se parametry stav od stavu mění (lze ho nafilmovat a studovat jednotlivá políčka)

**nestacionární děj** nelze studovat jako posloupnost stacionárních stavů (např. prochází nestacionárními situacemi, třeba průběh výbuchu);

**cyklický děj** končí stejným stavem, v jakém začal; nemusí sestávat jen z vratných dějů;

**Dějová veličina** se týká celého děje, nejen konkrétních stavů (nestačí tedy např. znalost počátečního a koncového stavu, ale je nutná i informace o průběhu děje mezi těmito stavy). Příkladem je práce (třeba při izotermickém ději), v bankovníctví změna vzniklá konkrétním dějem (úrok, poplatek, vklad osoby B, „špinavé“ peníze apod.).

## 2 Nultý zákon termodynamiky, empirická teplota

2016–12–30

### 2.1 Postuláty termodynamiky

Nebudeme zde formulovat axiomatickou teorii (tou je např. zmíněná racionální termodynamika). Spíše se soustředíme na výklad a pochopení základních představ a pojmů.

**První postulát termodynamiky** Ze zkušenosti víme, že

*Každá izolovaná soustava po jisté době přejde do jistého **rovnovážného stavu** a již z něj samovolně nevyjde.*

Parametry se často svým rovnovážným hodnotám blíží v čase exponenciálně; pak doba poklesu na  $1/e$ -tinu odchylky pro nejpomalejší ze změn se nazývá **relaxační doba**.

↔ Neuvažujeme tedy fluktuace. Ale i ty se dají po vhodné úpravě studovat termodynamikou.

**Druhý postulát termodynamiky** Ze zkušenosti víme, že

*Homogenní soustava v rovnováze je charakterizovatelná hodnotami vnějších parametrů a jediným novým vnitřním parametrem (vnitřní energie  $U$ , empirická teplota  $\mathcal{T}$ , termodynamická teplota  $T$  apod.).*

Vnější parametry jsou z oborů jiných a známých: tlak či objem z mechaniky, intenzita pole z elektromagnetismu apod. Empirická teplota, kterou zavedeme vzápětí, je tu „nováček“ a je typická pro termodynamiku.

### 2.2 Nultý zákon termodynamiky

Ze zkušenosti víme, že dvě soustavy, které již jsou každá sama o sobě v rovnováze, nemusí být v rovnováze spolu. Mohou mít různé tlaky, různá elektrická napětí vůči třetímu tělesu, různá chemická složení apod. Aby tyto skutečnosti nevadily, oddělíme je od sebe stěnou nepřenášející tlak, napětí, nepropouštějící částice apod. Ukazuje se ale, že stále ještě cosi zbyde – říkáme tomu **teplotní nerovnováha**. Za chvíli to označíme rozdílem empirických teplot; zatím budeme značit rovnováhu  $A \odot B$ , nerovnováhu  $A \otimes B$ . Tomuto „čemusi“ některé stěny brání velmi dobře (adiabatické), jiné velmi špatně (diatermické). Pozoruhodné ale jsou dva fakty:

- pokud jsou dvě soustavy oddělené jednou diatermickou stěnou v rovnováze, budou v rovnováze i při oddělení jinou diatermickou stěnou, neboli Maxwellovými slovy, „Teplo je jediného druhu“. (Poeticky řečeno pekelný žár, teplo domova, živočišné teplo a ledový mráz se liší jen kvantitou, nikoli kvalitou);
- **Nultý zákon termodynamiky:**

*Jestliže  $A \odot B$  (tj.  $A$  je v teplotní rovnováze s  $B$ ), a také  $B \odot C$ , pak je i  $A \odot C$ : teplotní rovnováha je tranzitivní. K charakteristice stavu stačí jediný spojitý parametr.*

♣ Jak jistě tušíte, k nezvyklému očíslování zákona došlo tím, že historicky dříve byly formulovány zákon první (coby ekvivalence tepla a energie) a druhý (coby nemožnost úplné přeměny tepla na práci). Pro logickou výstavbu bylo však vhodné nejprve postulovat uvedenou vlastnost rovnováhy.

¶ Vedle označení **zákon** se také setkáte s označením **princip** (rovněž naprosto správné), případně **hlavní věta** (doslovný překlad německého Hauptsatz užitý Dolejškem v jeho první české učebnici termodynamiky) a velmi často prostě – z lenosti – jen **věta**. To už je ale nelogické a proto nesprávné, protože větou se v teorii rozumí výrok, který lze v této teorii z výchozích zákonů (axiomů) dokázat (např. věta o střední hodnotě). Proto *neužívejte* označení „termodynamická věta“, i když je v populárních i technických kruzích poměrně rozšířené.

Protože každá rovnovážná soustava je samozřejmě v rovnováze sama se sebou (reflexivnost,  $A \odot A$ ), a je-li  $A \odot B$ , pak je také  $B \odot A$  (symetrie), má vlastnost „být v tepelné rovnováze“ coby binární relace  $\odot$  všechny vlastnosti ekvivalence. Mj., všechny systémy se rozpadnou do tříd, které lze podle druhého postulátu uspořádat do jednorozměrné stupnice.

## 2.3 Empirická teplota

Podle nultého zákona nám pro odlišení různých soustav jsoucích navzájem v nerovnováze stačí jediný parametr; nazveme ho **empirická teplota** a značíme zde  $\mathcal{T}$ . Může být založen na jakékoli vlastnosti (roztavnost, rozpínavost, elektrická vodivost, ...), která se dá dobře měřit a má různé hodnoty u systémů nejsoucích v tepelné rovnováze, jen se dohodneme, že táž homogenní soustava  $\mathbf{S}$  ve dvou různých stavech  $\mathbf{S}_k$ , kde vnitřní energie  $U$  v prvním stavu je vyšší než ve druhém, má v prvním stavu také vyšší empirickou teplotu  $\mathcal{T}$ , neboli

$$U_1 > U_2 \Rightarrow \mathcal{T}_1 > \mathcal{T}_2 \quad (1)$$

Homogennost soustavy potřebujeme proto, že při fázovém přechodu (led na vodu) může i při dodávání tepla zůstat teplota stejná. Šlo by to ale vyřešit i tak, že bychom kladli tři podmínky, volnější:

$$U_1 > U_2 \Rightarrow \mathcal{T}_1 \geq \mathcal{T}_2 \quad (2)$$

$$\mathbf{S}_1 \odot \mathbf{S}_2 \Rightarrow \mathcal{T}_1 = \mathcal{T}_2 \quad (3)$$

$$\mathbf{S}_1 \otimes \mathbf{S}_2 \Rightarrow \mathcal{T}_1 \neq \mathcal{T}_2 \quad (4)$$

Libovolná spojitá rostoucí funkce  $f$  empirické teploty  $\mathcal{T}$  může sloužit rovněž jako empirická teplota  $\mathcal{T}' = f(\mathcal{T})$ . Příkladem empirické teploty byla např. Celsiova stupnice založená na roztavnosti rtuti. Podobně tzv. plynová teplota byla založena na rozpínavosti zředěných plynů, případně na údaji teploměru založeného na vodivosti kovů (např. platiny, kterou lze výborně vyčistit a která je mechanicky i chemicky velmi odolná).

Striktně vzato, až do kap. 6.7 známe jen tuto empirickou teplotu  $\mathcal{T}$  a měli bychom užívat jenom ji. Až po definici a zavedení „pocitivé“ termodynamické teploty  $T$  v kap. 6.7 bychom se vrátili a vše formulovali znovu a přepsali na termodynamickou teplotu  $T$ . Věřím, že mi čtenář promine, že nebudu čekat a už od začátku mezi všemi empirickými teplotami vyberu náhodou právě tuto termodynamickou a budu proto všude pro teplotu užívat obvyklou značku  $T$  namísto obecného  $\mathcal{T}$ .

## 3 První zákon termodynamiky; dřívější fluidová teorie tepla

### 3.1 Teplu, vnitřní energie, veličiny dějové a stavové

Pojem energie prochází mechanikou, elektromagnetismem apod. a lze ho aplikovat i v termodynamice, alespoň z představy molekulové fyziky. **Vnitřní energie soustavy** je prostě součet všech dílčích energií přes všechny molekuly: energie kinetické (mimořádně, její střední hodnota je určena termodynamickou teplotou, byť pro různé látky různé), potenciální, elektrické, magnetické apod..

Při kontaktu mezi dvěma soustavami diatermickou stěnou se obecně vyměňuje energie. Takto vyměněná energie se nazývá (vyměněné) **teplo**. Je zřejmé, že tato veličina je vázána



na jistý děj; energii by šlo přenést i jinak, třeba prací. Teplo i práce jsou tedy dějové veličiny vázané vždy na děj. Stavovou veličinou je však energie. V konkrétním stavu  $S_k$  má systém konkrétní energii  $U_k$ ; kolik z ní je původem teplo či práce, nelze zjistit na základě znalosti jednoho stavu (ani třeba dvou – počátečního a koncového). Je nutno popsat celý děj, a proto práci i teplo nazýváme **dějovými veličinami**. Vnitřní energie je veličina **stavová**.

### 3.2 První zákon termodynamiky

Ze současného hlediska bychom formulovali **první zákon termodynamiky** v podstatě jakožto zákon zachování energie:

*Vnitřní energie  $U$  systému je stavová funkce. Může se vyměňovat s okolím formou práce  $W$ , chemické práce  $W_{ch}$  nebo tepla  $Q$ :*

$$U_f - U_i = W + W_{ch} + Q \quad , \text{ resp.} \quad (5)$$

$$dU = \bar{d}W + \bar{d}W_{ch} + \bar{d}Q \quad (6)$$

Připomeňme, že „ $d$ “ značí totální diferenciál, „ $\bar{d}$ “ je Pfaffova forma – výraz lineární v diferenciálech. Práce má při kvazistatickém ději tvar

$$\bar{d}W = \sum_k A_k da_k \quad (7)$$

kde  $A_k$  je vnější intenzivní veličina (např. tlak  $p$ ),  $a_k$  příslušná extenzivní veličina (např. objem  $V$ ).

Chemická práce souvisí se změnou  $dn_k$  látkového množství  $k$ -té složky (komponenty) s chemickým potenciálem  $\mu$  vztahem

$$\bar{d}W_{ch} = \sum_k \mu_k dn_k \quad (8)$$

### 3.3 Fluidová teorie tepla

Historický vývoj byl jiný, protože pojem tepla byl známý odedávna. Mělo se však za to, že teplo je **fluidum**, tedy nevažitelná substance, zvaná např. „calor“, „calorique“ apod. a teplo popisovalo množství tohoto fluida v látce (**fluidová teorie**). Jakožto substance by se teplo zachovávalo, nemizelo, nevznikalo, jen se přemísťovalo (např. samovolně z teplejšího předmětu, kde je ho mnoho, do chladnějšího, kde je ho méně). Představa fluida je velmi názorná a z hlediska současného je zřejmé, že plně vyhovuje tam, kde neprobíhají chemické reakce a nevyměňuje se práce s okolím (hodí se např. v kalorimetrii), nebo kde můžeme prohlásit, že chemickou reakcí (třeba hořením) se uvolňuje fluidum z jakési své koncentrované formy uložené v palivu. Pro tepelné stroje vyhovuje jen kvalitativně, nikoli však kvantitativně: práce se podle ní koná tím, že tepelné fluidum přechází z místa s vyšší teplotou do místa s nižší teplotou, podobně jako voda v řece může konat práci tím, že přechází z vyšší polohy do nižší. Podle fluidové teorie však přitom fluida neubývá, zatímco měření ukazuje, že „fluida ubude“, a to právě tolik, kolik práce se vykoná (což vyjadřuje první zákon termodynamiky). S tímto vědomím je fluidová teorie cenná i dnes svou názorností. Názorně a správně vystihuje zejména přenos tepla (kalorimetrická rovnice) a usnadňuje popis a interpretaci Laplaceovy rovnice a Poissonovy rovnice pro vedení tepla v analogii s prouděním tekutiny.

## 4 Základní pojmy termiky

2017-02-10

### 4.1 Některé materiálové veličiny

Rozlišujte bedlivě veličinu **teplotní** (*thermal*, změna se změnou teploty, *temperature*) a **tepelnou** (*caloric*, změna podle množství dodaného tepla, *heat*).

**Tepelná kapacita**  $C$  udává, kolik tepla je potřeba dát soustavě, aby její teplota vzrostla o jednotku ( $1 \text{ K} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), přesněji  $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ .

- Vždy je potřeba specifikovat děj, při němž se k sobě blíží teploty (např. za stálého tlaku značíme  $C_p$ , objemu  $C_V$ , při ději  $\mathcal{L}$  bude  $C_{\mathcal{L}}$  apod.)
- $C$  obecně závisí na teplotě. Ovšem při nepřilíš vysokých nárocích na přesnost bývá postačující jedna hodnota, příp. lineární aproximace.
- Zpravidla je  $C$  kladné. Jako extrém lze uvažovat  $C = 0$  pro adiabaticky izolovanou soustavu ( $Q = 0$ ) a  $C = \infty$  (termostat, příp. voda s ledem).
- Slovo „kapacita“ zde má smysl podobný jako v elektrostátice (kapacita kondenzátoru), nikoli jako v technické mechanice (kapacita nádrže).

**měrná tepelná kapacita**  $c$  (dříve měrné teplo) je tepelná kapacita soustavy dělená její hmotností;  $c = C/m$ . I zde musí být určen děj. Bývá v tabulkách.

**molární tepelná kapacita** (dříve molární teplo) je tepelná kapacita soustavy dělená jejím látkovým množstvím:  $c = C/n$ . Také zde musí být určen děj. Je teoreticky nejvýznamnější.

**skupenské teplo** (výparné teplo, teplo tání,  $\dots$ , tatáž měrná a molární, dříve latentní teplo) je tepelná kapacita soustavy v průběhu skupenského nebo obecněji fázového přechodu.

**Teplotní roztažnost** Většina látek se zahřátím roztahuje (výjimky jsou např. guma a některé polymery, a také voda mezi  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**teplotní součinitel objemové roztažnosti**  $\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p$

**teplotní součinitel délkové roztažnosti**

**rozpínavost** sleduje změnu tlaku plynu:  $\beta = \left( \frac{dp}{dT} \right)_V$ .

**teplotní součinitel rozpínavosti**  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_V$ .

**izotermická stlačitelnost**  $\kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_T$  charakterizuje stlačování při udržování stálé teploty

**izentropická stlačitelnost**  $\kappa_S = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dp} \right)_S$  charakterizuje stlačování bez tepelné výměny (např. s adiabatickou stěnou, anebo při změně tak rychlé, že se teplo nestačí vyměnit).

## 4.2 Kalorimetrie

**Kalorimetr** slouží k měření tepla (vyměněného stykem látek s různou teplotou nebo chemickou reakcí).

**Adiabatický kalorimetr** má jako prototyp termosku se zabudovaným teploměrem a  $m_a$  kilogramů vody s teplotou  $T_a$ . Zvýšení  $\Delta U$  vnitřní energie cestou dodání tepla  $Q = \Delta U$  vede ke zvýšení teploty vody o  $\Delta T$ , a to můžeme snadno měřit. V lineárním přiblížení

$$\Delta U = Q = C\Delta T = m_a c_a (T - T_a) \quad (9)$$

kde  $C$  je charakteristika našeho kalorimetru a  $T$  je výsledná teplota vody. Pro výpočet můžeme klidně použít představu fluida (nekoná se žádná práce).

**Kalorimetrická rovnice** Vlivem tepelného kontaktu těles  $1, 2, \dots, n$  majících tepelné kapacity  $C_i = c_i m_i$  a teploty  $T_i$  v kalorimetru majícím vlastní tepelnou kapacitu  $C_0$  a teplotu  $T_0$  se ustálí společná teplota  $T$ , pro niž platí

$$C_0 T_0 + \sum_i C_i T_i = (C_0 + \sum_i C_i) T \quad ; \quad C_i = c_i m_i$$

**Tepelně vodivostní kalorimetr** naopak udržuje pomocí termoelektrické baterie stálou teplotu a měří se k tomu potřebný elektrický příkon termobaterie. Odpadají tedy problémy s nedokonalou tepelnou izolací.

## 5 Termodynamické stroje

2017-02-10

### 5.1 Některé důležité pojmy a děje

**Pracovní diagram** (též  $pV$ -diagram) má za nezávislou proměnnou objem  $V$ , závislou proměnnou tlak  $p$ . Kvizistatický děj je zobrazen křivkou, cyklický děj uzavřenou křivkou  $\Gamma$ . Její plocha je zřejmě  $\oint_{\Gamma} p dV = \oint_{\Gamma} -\delta W = -W_{\Gamma}$  a rovná se celkové práci<sup>1</sup>, kterou soustava během cyklu předá do okolí (vykoná na okolí). V něm přehledně zobrazujeme důležité děje:

**Izochorický děj**  $V = \text{konst}$  (svislice)

**Izobarický děj**  $p = \text{konst}$  (vodorovná úsečka)

**Izotermický děj**  $T = \text{konst}$  (pro ideální plyn hyperbola  $pV = \text{konst}$ )

**Adiabatický děj**  $Q = 0$ , pro kvazistatický děj totéž co **izentropický děj**  $S = \text{konst}$ . Pro ideální plyn:  $pV^{\gamma} = \text{konst}$ . Pro vzduch  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ , pro helium  $\gamma = \frac{5}{3}$ .

**Polytropický děj**  $pV^k = \text{konst}$ ; zahrnuje předchozí děje pro různá  $0 \leq k \leq \infty$ .

**Jiné diagramy** Často se užívá  $pT$ -diagram (pro fázové přechody), případně  $TS$ -diagram či  $VT$ -diagram.  $TS$ -diagram se nazývá **tepelný**, protože  $\delta Q = T dS$ , takže plocha smyčky cyklického děje udává vyměněné teplo.

<sup>1</sup>odtud název diagramu

## 5.2 Fáze, složka

**Skupenství** známe trojí: pevné, kapalné, plynné. Někdy se plazma bere jako 4. skupenství (liší se mnohem silnější Coulombovou interakcí mezi nabitými ionty na rozdíl od slabší, nejvýše dipól-dipólové interakce mezi neutrálními molekulami plynu). Zde se plazmou nezabýváme.

**Fáze** je (podle Gibbse) fyzikálně i chemicky homogenní část soustavy odlišitelná od jiné části (např. síra kosočtverečná  $\times$  síra jednodělná; nasycený roztok soli a cukru  $\times$  sůl na dně  $\times$  cukr na dně; nasycená voda v lahvi  $\times$  CO<sub>2</sub> s vodní párou nad hladinou).

**Složka (komponenta)** je chemické individuum (např. síra; voda; cukr; sůl; CO<sub>2</sub>).

**Kritický bod** končí křivku fázového přechodu mezi kapalnou a plynnou fází. Typický rozdíl mezi nízkou hustotou plynu a vysokou hustotou kapaliny v tomto bodě mizí.

**Trojný bod** určuje teplotu a tlak (a molární objem), v němž jsou v rovnováze tři fáze. Velmi často jde přímo o tři skupenství, tedy plyn, kapalina a pevná látka.

## 5.3 Jednoduchá soustava; stavové rovnice

Jako **jednoduchou soustavu** označujeme soustavu popsateľnou – co se týče výměny práce – *jedinou* dvojicí sdružených parametrů. Obvykle jde o tlak  $p$  a objem  $V$ , výraz pro práci je  $\delta W = -p dV$  a za soustavu volíme plyn, protože ten na rozdíl od kondenzované fáze (kapalina + pevné látky) je snadno stlačitelný a relativní změny jeho objemu jsou tedy vysoké a snadno pozorovatelné i představitelné.

K popisu jednoduché soustavy potřebujeme znát **stavovou rovnici termickou**

$$f(p, V, T, n) = 0 \quad \text{nebo ekvivalentní tvar, např. } pV = nRT \quad (10)$$

spojující sdružené parametry spolu a s teplotou (my se zatím, jak víme, musíme spokojit jen s empirickou, ale poté, co poznáme termodynamickou teplotu, si jen přepíšete  $T$  namísto dosavadního  $\mathcal{T}$ ).

Dále ještě potřebujeme znát **stavovou rovnici kalorickou**, vyjadřující energii soustavy jako funkci stavových proměnných

$$U = U(p, V, T, n) \quad \text{např. } U = nC_V T \quad (11)$$

- Později (kap. 6.8.6) ukážeme, že stačí jen  $1\frac{1}{2}$  rovnice, protože závislost energie na sdružených parametrech lze odvodit teoreticky.
- Ještě později ukážeme, že stačí jen jediná rovnice, je-li kterákoliv z energií soustavy vyjádřena „svými“ parametry (vnitřní energie  $U(V, S)$ ; Helmholtzova energie  $F(V, T)$  apod.).
- Nejde-li o jednoduchou soustavu, bude potřeba tolik termických rovnic, kolik je dvojic sdružených proměnných. Kalorická stavová funkce bude jediná a bude ovšem obsahovat obecně všechny parametry.

### 5.3.1 Ideální plyn

Ideální plyn je charakterizován termickou stavovou rovnicí

$$pV = nRT \quad \text{ideální plyn} \quad (12)$$

kde  $n$  je počet molů látky a  $R = 8,314\dots \text{J/mol}\cdot\text{K}$  je **univerzální plynová konstanta**. Připomeňme, že jednotka **mol** (značka rovněž mol), dříve zvaná *grammolekula*, je množství látky tvořené tolika entitami (musí být uvedeno, jakými), kolik atomů obsahuje 12 g uhlíku <sup>12</sup>C; je určeno Avogadrovou konstantou  $N_A = 6,022\dots 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Jeho kalorická rovnice je

$$U = nC_V T \quad (13)$$

a pokud **molární tepelná kapacita  $C_V$  za konstantního objemu** navíc nezávisí na teplotě, označuje se v technické literatuře takový plyn za **dokonalý**. (Molární teplo udává, kolik tepla je třeba dodat 1 mol látky, k ohřátí o 1 K. Vždy je nutno uvést, za jakých podmínek: konstantní objem či tlak apod.)

Tyto rovnice, jak se ukáže v molekulové fyzice, popisují plyn tvořený molekulami zanedbatelné velikosti, které na sebe na dálku nepůsobí a interagují jedině v okamžiku srážky. Je velmi dobře použitelný na „normální“ plyny, zvláště na zředěné, pokud jsou daleko od zkapalnění či ztuhnutí. Proto také uvedená rov. (12) slouží jako definiční rovnice **plynovou teplotu**, která je hodnotami blízká termodynamické teplotě a dlouhou dobu se užívala.

### 5.3.2 Jiné modely plynů

Ideální plyn ani za nejnižších teplot a nejvyšších tlaků nezkapalní. Realističtější model skutečného plynu je např. **van der Waalsův plyn**; pro  $n = 1$  mol (tedy  $V = V_m$ )

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{van der Waalsův plyn} \quad (14)$$

kde parametr  $a$  souvisí s **kohézním tlakem** (interakce molekul na dálku) a parametr  $b$  s „vlastním objemem molekul“ (interakce molekul na blízko).

Van der Waalsův model se, jak vidno, dobře interpretuje. V praxi se ale neuvádí, protože není moc dobrou aproximací. Jako nejlepší *dvouparametrová* aproximace se uvádí Redlichův-Kwongův model

$$\left(p + \frac{a}{V_m(V_m + b)\sqrt{T}}\right)(V_m - b) = RT \quad (\text{Redlich — Kwong}) \quad (15)$$

Teoreticky důležité jsou viriálové rozvoje ve tvaru

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \sum Q \quad (16)$$

kde  $\sum Q$  je mocninná řada v  $p$  nebo  $\frac{1}{V_m}$  a  $V_m$  je molární objem. Koefficienty těchto řad jsou funkcemi teploty a lze je počítat z modelu interakce molekul tvořících plyn.

Literatura uvádí přes 200 návrhů stavových rovnic aproximujících reálné plyny.

## 5.4 Tepelné stroje

### 5.4.1 Základní idea

Jak víme, tak přenos tepla i konání práce jsou podle prvního zákona termodynamiky dva různé způsoby přenosu energie – dva různé děje. Praxe však ukazuje na podstatnou nesymetrii těchto dějů: zatímco různé druhy práce připomínají směny různých „tvrdých měn“, které probíhají v principu bez problému a beze ztráty, je teplo pokusem o směnu měny jaksi méněcenné: snadno ji nakoupíte, ale obtížné a se ztrátou prodáváte. Projevem práce bývá zvětšení energie potenciální, kinetické, elektrické, magnetické, chemické<sup>2</sup>, které lze v principu vratně „vybrat“ toutéž nebo jinou formou. Projevem dodání tepla je zpravidla zvýšení teploty (nikoli však vždycky, viz fázový přechod), to však volně vratně není. Smícháním studené a teplé vody získáme vodu vlažnou; nestane se však, aby se vlažná voda rozdělila na studenou

<sup>2</sup> Pokud je ovšem lze vůbec navzájem odlišit. To není samozřejmé, někdy to ani není možné; v dalším to však našťástí není podstatné.

a teplotou. Také zahříváním zadřené ložiska se kolo samo neroztočí. Touto nesouměrností se zabývá *druhý zákon termodynamiky*.

Nicméně systém, kterému dodáváme teplo, může také produkovat práci. Rovněž, i když teplo samovolně přechází jen z teplejšího tělesa na chladnější, jsou způsoby, jak ochladit předmět (např. pracovní médium v chladničce) jinak než stykem s ještě chladnějším prostředím. Popíšeme nejprve několik základních typů termodynamických strojů: **tepelný motor** „vyrábějící práci z tepla“, **chladničku** „vyrábějící chlad“ a **tepelné čerpadlo** „zahřívající teplejší prostředí teplem odčerpaným ze studenějšího prostředí“.

### 5.4.2 Cyklický stroj

Asi bychom nepřijali jako perpetuum mobile (přesněji: perpetuum mobile 1. druhu) natažené hodinové pero nebo bombu stlačeného plynu s tím, že z nich lze (jednorázově) uvolnit jistou energii. To, co zajímalo nadšence mnoha věků, byl stroj, který by energii mohl vydávat opakovaně; nejlépe, kdyby se čas po času vrátil do téhož stavu, abychom měli záruku, že energie vyrobená mezi oběma průchody tímto stavem nám byla dána a ne jen „zapůjčena“ z rozdílu energií počátečního a okamžitého stavu.

Definujeme proto jako **cyklický stroj** takový systém, který se po jisté době (až vykoná celý **cyklus**) vrátí do původního stavu (koná tedy cyklický děj). Protože vnitřní energie  $U$  je stavovou veličinou, musí platit po provedení celého cyklu  $0 = \oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta W$ , tedy úhrnné přijaté teplo je rovno úhrnné vykonané (tj. záporně vzaté dodané) práci; úhrnné vydané teplo je rovno úhrnné dodané práci.

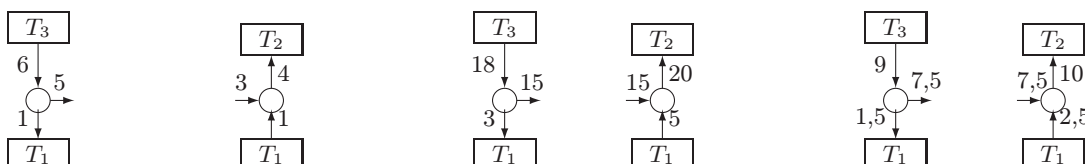
Ukazuje se, že je podstatné nejen to, kolik tepla se přejme, ale i při jaké teplotě se toto teplo předává. Zavedeme si proto značení podle vedlejšího obrázku. Uvažujme minimální počet lázní, tedy dvě. Jsou značeny hranatě, teplejší  $\mathcal{L}_2$  o teplotě  $T_2$  nahoře, chladnější  $\mathcal{L}_1$  o teplotě  $T_1 < T_2$  dole; kroužek značí vlastní termodynamický stroj **S**. Během cyklu přijal stroj z lázně  $\mathcal{L}_2$  teplo  $Q_2$  při teplotě  $T_2$ , předal lázni  $\mathcal{L}_1$  teplo  $Q'_1$  při teplotě  $T_1$  a vykonal práci  $W'$ . (Eventuální čárka u veličin  $Q$ ,  $W$  nahrazuje index  $W_{\text{vyk}}$  a připomíná, že jde o teplo či práci, které jdou ze systému ven a budou tedy v celkové bilanci se záporným znaménkem.) Šipky udávají jednak svou polohou typ energie (vodorovně = práce, svisle = teplo), jednak svou orientací tok energie (práce i tepla). Hodnoty energie budou zpravidla kladné (pokud by měly být záporné, změnili bychom orientaci příslušné šipky a tím i znaménko). První zákon termodynamiky zaručuje, že součet všech energií (práce i tepla) *vtékajících do stroje S* je nulový; v uvedeném případě tedy  $Q_2 + Q_1 + W = Q_2 - Q'_1 - W' = 0$ .

Výslovně opakujeme:

1.  $Q$ ,  $W$ ,  $Q'$ ,  $W'$  jsou dějové veličiny;
2. Číselné hodnoty dějových veličin udávají energii přenesenou za 1 cykl a volíme je vždy kladné;
3. Šipka udává směr toku energie;
4. Šipka svislá popisuje teplo, šipka vodorovná práci;
5. Přidáme-li k číslům u šipek kladné znaménko pro šipky; směřující ke stroji (kroužku) a záporné znaménko (tj. čárka u  $Q'$ ,  $W'$ ) pro šipky směřující od stroje, pak jejich součet pro každý stroj samostatně musí být nulový.

Je-li stroj vratný, pak stroj k němu obrácený má absolutní hodnoty  $Q$ ,  $W$  stejné, ale má obráceny smysly všech šipek. Předpokládáme také, že stroje můžeme navzájem kombinovat; práce je „volně směnitelná“. Dále předpokládáme, že strojů daného typu máme k dispozici libovolný počet.

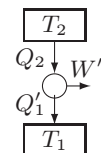
Pokud bychom potřebovali např. všech 5 jednotek práce vyrobené strojem  $S_A$  spotřebovat ve stroji  $S_B$  se vstupem 3, spojíme 3 stroje  $S_A$  s 5 stroji  $S_B$ . Tento trik nám umožní s libovolnou přesností užívat i neceločíselné „násobky“ stroje, kdykoliv toho bude zapotřebí vzhledem k ostatním strojům. Podobně můžeme vykrátit či vynásobit všechny hodnoty  $Q$ ,  $W$  stroje touž konstantou (je-li stroj vratný, může být konstanta i záporná). V následující ukázce výsledek nakonec „vydělíme dvěma“.



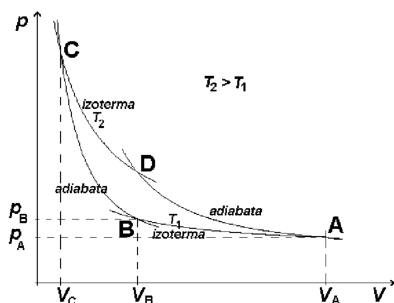
Uvedená kombinace tepelného motoru a chladničky (tepelný měnič, viz str.16) může např. značně schématicky popisovat plynovou chladničku, odebírající teplo z lázně vysoké teploty (plynový plamen) a nízké teploty (obsah mrazáku) a předávající teplo do lázně střední teploty (okolní vzduch).

### 5.5 Idea tepelného motoru

Tepelný motor je zařízení vyměňující teplo (konkrétně: odebírající jisté teplo  $Q_2$  od teplejší lázně a dodávající menší teplo  $Q_1$  chladnější lázni) a dodávající práci. Jak ho navrheme? Vezměme ze zkušenosti, že např. vzduch teploty  $T_1$ , atmosférického tlaku  $p_1$  a objemu  $V_1$  se rychlým (adiabatickým) stlačením na poloviční objem  $V_2 = V_1/2$  zahřeje na teplotu  $T_2 > T_1$  a bude mít tlak  $p_2 > 2p_1$ , zatímco pomalým stlačováním a udržováním konstantní teploty  $T_1$  by při polovičním objemu měl jen zhruba dvojnásobný tlak. Na tom založíme náš motor konající **Carnotův cyklus** (kap. 6.4).



Předpokládejme, že máme dvě tepelné lázně o teplotách  $T_1 < T_2$ . Plyn v motoru projde čtyřmi význačnými stavy:  $S_A \equiv (T_1, p_A, V_A)$ ,  $S_B \equiv (T_1, p_B, V_B)$ ,  $S_C \equiv (T_2, p_C, V_C)$ ,  $S_D \equiv (T_2, p_D, V_D)$ . Na počátku ( $S_A$ ) ho v lázni  $\mathcal{L}_1$  (tedy izotermicky) stlačujeme až do objemu  $V_B$  v bodě B; lázeň udržuje stálou teplotu  $T_1$  plynu tím, že mu postupně odebere teplo  $Q_{AB}$ . Poté pokračujeme ve stlačování, ale s adiabatickou izolací:  $Q_{BC} = 0$ . Tlak i teplota plynu roste, stlačování ukončíme, až dosáhneme teploty  $T_2$  v bodě C. Dále necháme plyn rozpínat: nejprve izotermicky v lázni  $\mathcal{L}_2$  při teplotě  $T_2$  k bodu D, k čemuž je nutno dodat teplo  $Q_{CD}$ , poté adiabaticky k bodu A, při čemž  $Q_{DA} = 0$  a plyn se bude ochlazovat. Stav  $S_D$  změny zvolíme tak, aby se plyn právě dostal do výchozího stavu  $S_A$ .



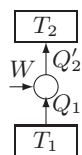
Obrázek 1: Carnotův cyklus

Protože jsme zmenšovali objem plynu při nižší tlaku a jeho objem se zvětšoval za vyššího tlaku, získali jsme jistou kladnou práci; ta je podle 1.ZTd rovna rozdílu tepel  $Q_{CD} - Q_{AB}$ . Úhrnným dodáním kladného tepla (tj. dodáním více tepla z  $\mathcal{L}_2$  a odebráním méně tepla z  $\mathcal{L}_1$ ) jsme tedy získali práci.

Účinností tepelného motoru budeme rozumět výraz  $\eta = \frac{W'}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$  vzhledem k rovnosti  $Q_2 - Q_1 = W'$ , plynoucí z 1.ZTd. Jak se dá očekávat, pro tepelné motory, vyrábějící práci z tepla, bude účinnost vždy *menší* než 1.

## 5.6 Idea chladničky

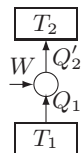
Chladnička je stroj, který dodanou prací odčerpává teplo z chladnějšího prostředí. Carnotův děj z předchozího odstavce budeme provádět obráceně, při čemž začneme ve stavu  $\mathcal{S}_D$  při pokojové teplotě  $T_2$ . Stlačujeme plyn; abychom mu udrželi stálou teplotu  $T_2$ , odebereme mu postupně teplo  $Q_{DC}$ . Poté ho adiabaticky izolujeme a necháme vratně expandovat (tj. konat přitom práci); teplota plynu poklesne na  $T_1$  ve stavu  $\mathcal{S}_B$ . Odstraníme adiabatickou stěnu a studený plyn necháme dále expandovat; plyn odebírá svému okolí teplo při teplotě  $T_1$  (a udržuje tím své okolí studené). Po dostatečné expanzi do stavu  $\mathcal{S}_A$  plyn opět adiabaticky stlačíme do původního stavu  $\mathcal{S}_D$ . Dodaná práce umožnila odebrání tepla při teplotě  $T_1$  nižší než teplota okolí  $T_2$ .



Výraz  $\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$ , vystihující účinnost chladničky, se nazývá **chladicí faktor**; může být *libovolný*, tedy i menší, i větší než 1. Maximální hodnotu nabývá pro vratný stroj, a to  $\beta_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ .

## 5.7 Idea tepelného čerpadla

Tepelné čerpadlo ještě více zahřívá už tak teplé prostředí převáděním tepla z chladnějšího prostředí. Princip je přesně stejný jako u chladničky, jen důraz klademe na něco jiného.



Vezmeme obyčejnou chladničku, ale zkonstruujeme ji trochu neobvykle: obrátíme ji naruby, dřívější vnitřní mrazák ponoříme do blízkého potoka o teplotě vody  $T_1$  např.  $10^\circ\text{C}$  a naopak žebroví za lednicí, v němž se stlačený plyn udržuje při teplotě  $T_2$  např.  $40^\circ\text{C}$ , bude vyhřívát naši místnost. Nyní si tedy oproti původní chladničce „nevážíme chladu“, ale naopak tepla; dodáváním práce přečerpáváme teplo z chladnější nádrže (řeka, okolí) do teplejší (naš pokoj). Schema tepelného čerpadla je totožné se schematem chladničky. Jeho účinnost však vystihuje jiný výraz (proč?):  $\epsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1}$

a nazývá se **topný faktor**; je vždy *větší* než 1 (i u jakkoli nedokonalého reálného stroje!). Zřejmě platí  $\epsilon = \beta + 1$ ; maximální hodnotu nabývá pro vratný stroj, a to  $\epsilon_{\max} = 1 + \frac{T_1}{T_2 - T_1}$ .

Práci bychom ovšem mohli proměnit v teplo (nevratně) přímo, např. v elektrických kamínkách; v čerpadlu však za tutéž práci dostaneme ještě navíc teplo, které jsme přečerpali. Jak uvidíme v kap. 6.5 a kap. 6.7, má čerpadlo mezi  $5^\circ\text{C}$  řekou v zimě a  $25^\circ\text{C}$  pokojem teoretickou účinnost  $1490\%$ , tedy skoro  $15\times$  větší než přímotopné těleso se  $100\%$  účinností. Ekonomický a ekologický význam jistě není třeba zdůrazňovat.

## 5.8 Tepelný měnič

**Tepelný měnič**, resp. **tepelný transformátor** vznikne z tepelného stroje, jímž vyrobená práce pohání tepelné čerpadlo (pracující v jiném intervalu teplot). Příkladem je plynová chladnička zmíněná dříve (str. 15).



## 6 Druhý zákon termodynamiky

2016–12–30

### 6.1 Předběžné úvahy

První zákon termodynamiky nás ujišťuje, že teplo je jistým způsobem přenesená **energie**, podobně jako třeba mechanická práce, a že teplo není žádná samostatná entita („calor“). Při bližším zkoumání však zjistíme nepříjemnou asymetrii, vyjádřenou nepřesně, ale stručně a dost výstižně, výrokem: „Práci snadno a úplně přeměníme na teplo, ale nikoli naopak“. Přesněji řečeno: lze snadno do systému dodat energii cestou práce, a pak ji odebrat cestou tepla. Jestliže ale nějakému systému dodáme energii cestou tepla a přitom zvýšíme jeho teplotu, a pak chceme odebrat systému takto dodanou energii zpátky (za cenu snížení jeho teploty), nepodaří se nám to nikdy úplně, ale vždy dostaneme energie podstatně méně, a navíc jediné za cenu toho, že ona chybějící energie se přeneše cestou tepla do další soustavy, která *musí mít teplotu nižší než náš systém*. Je tu tedy výrazná asymetrie. Tou se zabývá druhý zákon termodynamiky ve svých nejrůznějších formulacích.

↔ Jádrem rozdílu mezi prací a teplem je v uspořádanosti. Práce je popisem uspořádaného, vratného přenosu, zatímco teplo je popisem přenosu dokonale chaotického. Mechanický pohyb pístu je typickou *prací*, ale neorganizovaný, byť mechanický pohyb tisíce mraveneček získává některé rysy *tepla*. Podobně přenos energie prostřednictvím vlny přesného tvaru např.  $\vec{A} = \vec{A}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$  se chová jako práce; je koherentní, tedy přesně „vypočitatelný“, interferencí lze vytvořit stojaté vlny apod. Naproti tomu hluk či světlo žárovky přenáší energii jako teplo; obsahuje záplavu nejrůznějších frekvencí i polarizací, není vratný, přenášená energie je nenulová, ale nelze definovat např. u světla vektor  $\vec{E}$ , má-li záření být izotropní. Nelze také např. ke zcela neznámému hluku vyslat „antihluk“, aby interferencí obou nastalo ticho. Přenos energie částečně koherentním světlem leží mezi prací a teplem; precizovat takové jevy lze až poté, co bude k dispozici kvantitativní popis neuspořádanosti, tj. entropie.

### 6.2 Empirická entropie

Buchdal [3] řeší tuto asymetrii přímočaře: hezkým, ale málo známým přístupem. Zavádí **empirickou entropii**  $S$  (analogickou empirické teplotě  $T$ ) takto:

- Empirická entropie  $S$  je stavová funkce definovaná (podobně jako empirická teplota  $T$ ) pro rovnovážný stav soustavy.
- Může-li soustava samovolně přejít ze stavu  $S_1$  do  $S_2$ , je  $S_1 \leq S_2$ .

Odtud plyne, že pro stavy  $S_1, S_2$ , mezi nimiž lze provést vratný přechod (tam i zpět), platí  $S_1 = S_2$  a množina všech stavů se rozpadá na třídy stavů, které lze spojitě očíslovat (libovolnou) empirickou entropií.

Libovolná rostoucí funkce  $S' = f(S)$  empirické entropie  $S$  může sloužit rovněž jako empirická entropie  $S'$ .

Samozřejmým důsledkem definice je tvrzení:

*Při samovolných dějích v soustavě empirická entropie nikdy neklesá.  
(Je zřejmé, že buď roste, nebo — u vratných dějů — zůstává stejná.)*

### 6.3 Různé formulace druhého zákona termodynamiky

Poznatek, že práce se koná jen tehdy, přechází-li teplo (přes vhodný stroj) z teplejšího tělesa na studenější, formuloval již v r. 1824 Carnot.

♣ Pozoruhodná byla jeho výborná intuice. Ve svých úvahách totiž vycházel z (nesprávné) **fluidové teorie tepla**, viz kap. 3.3. Ve stroji z kap. 5.5 by tedy bylo  $Q_{AB} = Q_{CD}$ , práce  $W'$  by byla úměrná jednak  $Q_{AB}$ , jednak rozdílu  $T_2 - T_1$  obou pracovních teplot, podobnému rozdílu výšek hladin nad a pod jezem. Přes tyto nesprávné výchozí ideje došel Carnot ke správným závěrům, které umožnily překonat fluidovou teorii a posléze ji nahradit správnými termodynamickými představami.

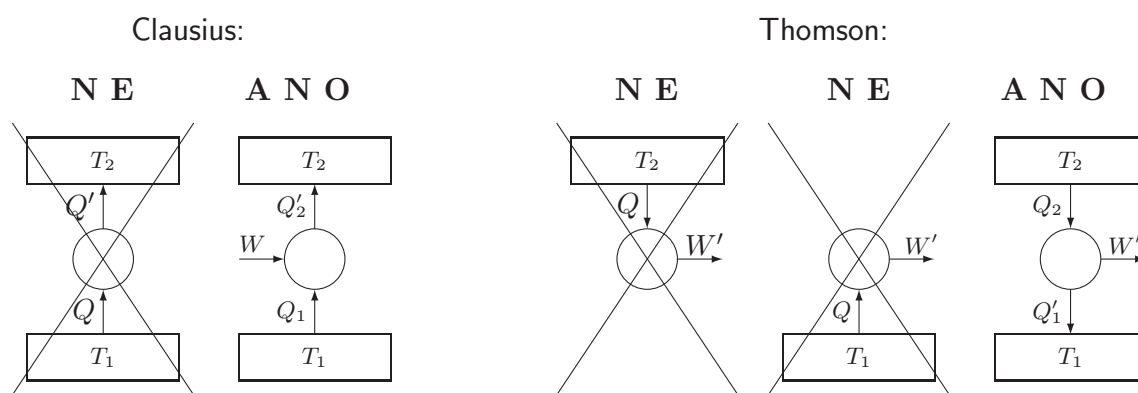
Z Carnotových prací vyšel Clausius a vyslovil v r. 1850 tvrzení<sup>3</sup>, které nazval **druhý zákon termodynamiky**. Uvedeme několik formulací tohoto zákona:

<sup>3</sup>[4], str. 87, uvádí omylem rok 1854

Clausius: *Je nemožné cyklickým procesem přenášet teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž se přitom změní jisté množství práce na teplo.*

Ekvivalentní formulace Thomsonova (1851) zní:

Thomson 1: *Je nemožné cyklickým procesem odnímat jednomu tělesu teplo a měnit je v kladnou práci, aniž přitom přejde jisté množství tepla z tělesa teplejšího na chladnější.*



Jiná formulace Thomsonova (1851) zní<sup>4</sup>:

Thomson 2: *Je nemožné získat cyklickým procesem práci jen tím, že by se jedna lázeň ochlazovala pod teplotu nižší, než je teplota nejchladnějšího místa v okolí.*

♣ Je-li jediná lázeň, nemá smyslu rozlišovat, zda je zakreslena nahoře či dole (jinými slovy, zda je teplejší či chladnější — ale než co ??)

Ostwald zavedl termín **perpetuum mobile 2. druhu** (PM2) pro stroj, který by získával práci tím, že by pouze ochlazoval okolní tělesa (aniž by tedy jiná, ještě chladnější tělesa zahříval). Při tomto označení zní zákon velmi stručně:

Ostwald: *Nelze sestavit perpetuum mobile druhého druhu (tj. stroj, který by cyklicky získával práci jen ochlazováním okolních těles).*

♣ Toto označení, paralela k „obyčejnému“ perpetuu mobile, upřesněnému pro odlišení jako **perpetuum mobile 1. druhu** (PM1), je velmi výstižné a hluboké. PM2 by totiž byl snad ještě výhodnější než PM1. Protože se v přírodě koneckonců každý přenos energie „znevratňuje“ na teplo, přehřálo by nám masové nasazení PM1 atmosféru apod. PM1 ovšem neexistuje, což je fyzikálně vyjádřeno zákonem zachování energie. Naproti tomu PM2 by s zákonem zachování energie nebyl v rozporu a — v souladu s ním — by odpadové teplo, např. teplo oceánů, měníl zpět („recykloval“) v užitečnou energii.

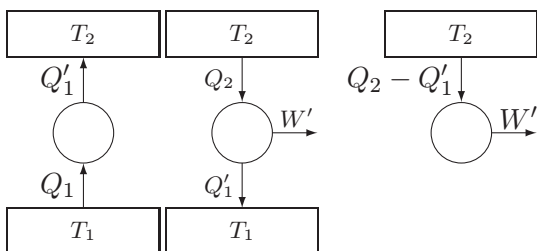
Formulace Planckova (1930):

<sup>4</sup>[4], str. 87, uvádí omylem jméno „Thompson“ a datuje 1853.

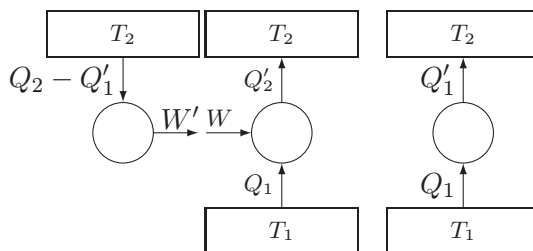
Planck: *Je nemožné sestrojít periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazením jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v ostatních tělesech.*

Jak je vidět, uvedli jsme dva typy „fyzikálních“ formulací: jedny zakazují samovolný přechod tepla z chladnějšího tělesa na teplejší (ale neprotestují proti chladničce), druhé zakazují úplnou přeměnu tepla v práci (ale neprotestují proti tepelnému motoru). Vzájemnou ekvivalenci obou typů nahlédneme, přijmeme-li ze skutečnosti existenci tepelného stroje a chladničky. Následující obrázky ukazují, že stroj odporující jednomu typu by po doplnění vytvořil stroj odporující druhému typu formulací:

$\neg$ Clausius + TS =  $\neg$ Thomson



$\neg$ Thomson + Chl =  $\neg$ Clausius



$\leftrightarrow$  Místo chladničky by stačila (nevratná) přeměna práce v teplo. Jak?

Všimněme si, že všechny uvedené formulace mají jen kvalitativní ráz a mají fakticky vždy formu jakéhosi zákazu. Je proto velmi poučné, jak z nich budou odvozeny i kvantitativní závěry, tedy zákony zavádějící nové veličiny (entropie) a zákony určující i číselné hodnoty různých fyzikálních veličin (účinnost strojů).

Omezení na cyklické děje ve všech dosavadních formulacích je podstatné. Odejmout teplo jedné lázni a změnit ho v práci lze např. takto: Pracovním prostředím bude 1 mol ideálního plynu, na počátku o teplotě okolí  $T_0$ , s objemem  $V_0$  a s atmosférickým tlakem  $p_0$ . Kontaktem s lázní teploty  $T_1 = 2T_0$  beze změny objemu (izochorickým dějem) dodáme plynu teplo; tím vzroste jeho tlak na  $p_1 = 2p_0$ . Poté ho necháme ve stálém kontaktu s lázní izotermicky rozpínat (počátečním tlakem  $p_1$  proti atmosférickému tlaku  $p_0$ ) na objem  $V_1 = 2V_0$  a získáme tím práci (nakreslete si vše do  $p$ - $V$  diagramu!)

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_0}^{V_1} (p - p_0) dV = \int_{V_0}^{V_1} \left( \frac{RT_1}{V} - p_0 \right) dV \\ &= RT_1 \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right) - p_0(V_1 - V_0) = RT_0(2 \ln 2 - 1) > 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Děj však není cyklický; na začátku je objem  $V_0$  plynu teploty  $T_0$ , na konci je objem  $V_1 = 2V_0$  plynu teploty  $T_1 = 2T_0$ . Na převedení systému do výchozího stavu (ochladit, stlačit) bychom ovšem práci opět spotřebovali.

Formulaci druhého zákona termodynamiky přistupující z hlediska matematiky — integrability Pfaffových forem — podal **Carathéodory (1909)**:

Carathéodory: *V každém okolí každého stavu teplotně homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno libovolně přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů. (Existují tedy adiabaticky nedosažitelné stavy).*

♣ Názorná představa: Uvažujte stavový prostor,  $2k$ -rozměrný, kde každý bod představuje možný rovnovážný stav systému. Každý děj (tj. posloupnost stavů, viz str.6), je zobrazen křivkou; poeticky řečeno nití osudu systému, která se vine stavovým prostorem. Jde-li např. o děj izotermický při teplotě  $T_0$ , jsou všechny možné nitě osudu nalepeny na nadplochu s rovnicí  $T(a_i, A_i) = T_0 = \text{konst}$ . V libovolném bodě (tj. okamžiku v osudu systému) se vyskytují libovolně blízko body izotermicky nedosažitelné: jsou to prostě body odpovídající jiné teplotě  $T_1 \neq T_0$ .

Uvedená formulace tvrdí, že adiabatické děje mají podobný charakter, třebaže je jejich křivka dána diferenciálně (rovnicí  $\delta Q \equiv dU + \sum a_i dA_i = 0$ ), tj. v každém bodě je určen jen směr, jak dál. Tvrdí, že i tyto křivky jsou nalepeny na určité plochy  $S(a_i, A_i) = \text{konst}$  a vylučují tedy situaci, že by nit byla rozložena asi jako v obvyklém klubičku nití, tj. vyplňovala (s přiměřenou přesností) nikoli plochu, ale celý objem, zaujímaný klubičkem.

## 6.4 Carnotův cyklus

V kap. 5.5 jsme popsali nejjednodušší tepelný stroj, který odebírá teplo  $Q_2$  z lázně  $\mathcal{L}_2$  o teplotě  $T_2$ , předává teplo  $Q'_1 < Q_2$  do lázně  $\mathcal{L}_1$  o teplotě  $T_1 < T_2$  a koná práci  $W' = Q_2 - Q'_1$ . Uvažme, jak takový stroj může vypadat.

Výše byly již vysvětleny důvody, proč se zabýváme jen cyklickými ději. Příмым důsledkem toho, že vnitřní energie  $U$  je stavová veličina (na rozdíl od práce  $W$  a tepla  $Q$ ), je splnění rovnosti  $W' = Q_2 - Q'_1$  pro každý cyklus stroje.

Odebírání tepla  $Q_2$  lázni  $\mathcal{L}_2$  je zřejmě proces  $\mathcal{T}_2$ , který je izotermický ( $T_2 = \text{konst}$ ). Proces  $\mathcal{A}_{21}$  přechodu od lázně  $\mathcal{L}_2$  k lázni  $\mathcal{L}_1$  nesmí být spojen s výměnou tepla a je tedy adiabatický ( $Q = 0$ ). Následné předání tepla  $Q'_1$  lázni  $\mathcal{L}_1$  je opět děj  $\mathcal{T}_1$ , který je izotermický ( $T_1 = \text{konst}$ ) a konečně přechod  $\mathcal{A}_{12}$  zpět k lázni  $\mathcal{L}_2$  do výchozího stavu je adiabatický ( $Q = 0$ ). Tento čtyřdílný děj  $\{\mathcal{T}_1 - \mathcal{A} - \mathcal{T}_2 - \mathcal{A}\}$  se nazývá **Carnotův cyklus** a příslušný stroj **Carnotův stroj**.

Jsou snad možné jednodušší cyklické děje mezi dvěma lázněmi produkující práci? Ukážeme, že nikoli: probereme všechny myslitelné typy.

Cyklický děj  $\{\mathcal{A}\}$  tvořený samostatnou adiabatou je možný, ale nemůže konat práci podle 1.ZTd pro cyklické děje: je-li  $Q = 0$ , je i  $W = 0$ .

Cyklický děj  $\{\mathcal{T}\}$  tvořený samotnou izotermou je rovněž možný, ale nemůže konat práci, neboť by konal práci jen ochlazením jedné lázně, což odporuje 2.ZTd.

Cyklický děj  $\{\mathcal{A} - \mathcal{T}\}$  by rovněž odebíral teplo jen jediné lázni a nemůže proto konat práci.

↔ Není pravdivá rozšířená téze, že takový stroj neexistuje, tj. že adiabatata nemůže mít s izotermou dva různé společné body. Především i v jednoduchém systému může adiabatata s izotermou splývat; to je nejen případ absolutní nuly ( $T = 0$  K), ale např. i vody při její maximální hustotě, tedy pro  $T \approx 3,96$  °C. Přejdeme-li tedy z bodu **A** po této křivce coby adiabatě do bodu **B** a vrátíme-li se prostým opakováním stavů v opačném stavu po téže křivce coby izotermě do bodu **A**, vykonalí jsme bezesporu cyklický děj  $\{\mathcal{A} - \mathcal{T}\}$  (a také  $\{\mathcal{A}\}$  a také  $\{\mathcal{T}\}$ ). Toto je jistě triviální případ („smyčka“ děje má nulovou plochu), ale ve složitějších systémech, popsanych  $k > 1$  dvojicemi sdružených proměnných, jsou možné mnohem pestřejší situace. Uvažujme např. elektrický kondenzátor pod tlakem, popsany dvojicemi  $(p, V)$  a  $(E, D)$ . Ve 4D prostoru  $(p, V, E, D)$  leží každá izoterma na jisté 3D nadploše o rovnici  $T(p, V, D, E) = \text{konst}$ . Také každá adiabatata leží na jisté 3D nadploše. Každá rovnice adiabataty  $A_p dp + A_V dV + A_E dE + A_D dD = 0$ , kde každé  $A_i$  je obecně funkcí všech proměnných  $(p, V, D, E)$ , je integrabilní a je tedy po event. vynásobení vhodným integračním faktorem převeditelná na tvar  $dS(p, V, D, E) = 0$  čili  $S = \text{konst}$ ; to však není triviální tvrzení (jako pro pouhé dvě proměnné  $p, V$ ), ale výrok ekvivalentní 2.ZTd. Tyto dvě nadplochy (pro izotermu a pro adiabatatu) se obecně protínají, a to v 2D objektu  $\mathcal{O}$ , v němž každá křivka je současně adiabatou i izotermou. Lze tedy přímo v  $\mathcal{O}$  sestrojít uzavřené smyčky mající nenulovou plochu, představující cyklický děj současně typu  $\mathcal{A}$  i  $\mathcal{T}$ .

Lze však také zvolit v  $\mathcal{O}$  dva různé body a spojit je jednak izotermou ležící v  $\mathcal{T}$ , ale mimo  $\mathcal{O}$ , jednak adiabatu ležící pro změnu v  $\mathcal{A}$ , ale mimo  $\mathcal{O}$ , a dostat tak „pocitivý“, netriviální děj typu  $\{\mathcal{A}-\mathcal{T}-\}$ . Průmět ploch smyček do rovin  $(p,V)$  a  $(E,D)$  pro určení práce příslušného typu je nenulový, ale jejich součet, tedy úhrnná práce, je vždy nulový. Takový stroj tedy jen např. „mění mechanickou práci v elektrickou“ (třeba v piezoelektrickém zapalovači) a pracuje jen s jedinou lázní; to však není v žádném sporu s 2.ZTd, protože „nemění teplo v práci“.

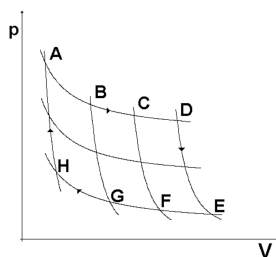
Cyklický děj typu  $\{\mathcal{A}-\mathcal{T}-\mathcal{A}-\}$  je identický s dějem  $\{\mathcal{A}-\mathcal{T}-\}$ . (Proč?)

Cyklický děj typu  $\{\mathcal{T}_1-\mathcal{A}-\mathcal{T}_2-\}$  není možný, protože izotermy  $\mathcal{T}_1$  a  $\mathcal{T}_2$  se nemohou protínat. (Jakou teplotu by měl zobrazovat jejich průsečík, je-li  $T_1 \neq T_2$  ??)

Zůstává tedy Carnotův cyklus  $\{\mathcal{T}_1-\mathcal{A}-\mathcal{T}_2-\mathcal{A}-\}$  nejjednodušším cyklem schopným měnit teplo na práci.

Zavedme složitější cyklus střídající pravidelně adiabatu a izotermu a pro účely tohoto textu ho nazvěme **složený Carnotův cyklus**. Uvažme, že každý takový cyklus můžeme vytvořit jako součet „elementárních Carnotových cyklů“ typu  $\{\mathcal{T}-\mathcal{A}-\mathcal{T}-\mathcal{A}-\}$ , stejně jako každou uzavřenou lomenou čáru  $\Gamma$  složenou z úseček sítě čtverečkováného papíru lze složit z obdélníků na této síti; jejich vnější obvod tvoří dohromady  $\Gamma$ , zatímco každá z vnitřních čar je zásadně probíhána dvakrát v navzájem opačných směrech. Plocha uvnitř čáry  $\Gamma$  je rovna součtu ploch dílčích obdélníků.

Na obr. 2: „velký“ Carnotův cyklus  $A-D-E-H-A$  lze složit ze tří Carnotových cyklů  $A-B-H-A$ ,  $B-C-F-B$ ,  $C-D-E-F-C$ . Trasy  $B-G$ ,  $C-F$  jsou probíhány vždy dvakrát (tam a zpět v opačných směrech). Vykonaná práce daná plochou  $ADEHA$  je součet dílčích prací.



Obrázek 2: Skládání Carnotových cyklů

Je zřejmé, že libovolnou uzavřenou křivku  $\Gamma$  zobrazující zkoumaný cyklický děj lze takto „ozubit“ adiabaty a izotermami, a nahradit ji tím s dostatečnou přesností dostatečně velkým počtem Carnotových cyklů. Podobně na milimetrovém papíře nahradíte křivku „ozubenou“ lomenou čarou s libovolnou přesností ve smyslu velikosti *plochy* a *odchylky od čáry*. *Délka* čáry tímto postupem by nekonvergovala ke správné hodnotě, ale délka čáry v  $pV$ -diagramu také nemá rozumný fyzikální smysl.)

## 6.5 Účinnost termodynamických strojů

Účinností se myslí vždy poměr užitečné energie k celkové dodané energii:

$$\eta = \frac{\text{co dostanu}}{\text{co zaplatím}} \quad (18)$$

Z hlediska „filozofie parních strojů“, tj. z pohledu tepelných strojů určených k transformaci dodaného tepla  $Q_2$  na odebranou práci  $W'$  bez ohledu na chlazením odebrané teplo  $Q'_1$ , je proto účinnost definována vztahem

$$\eta = \frac{W'}{Q_2} \quad \text{resp.} \quad \eta = \frac{Q_2 - Q'_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q'_1}{Q_2} \quad (19)$$

vzhledem k rovnosti  $Q_2 - Q'_1 = W'$ , plynoucí z 1.ZTd. Jak se dá očekávat, bude *pro tepelné motory (vyrobějící práci z tepla)* platit  $\eta \leq 1$ .

♣ V technické praxi a zejména v běžném životě budeme často vyjadřovat účinnost v procentech, tj.  $\eta = 1$  odpovídá 100%. Předpokládáme, že vzájemný převod nebude činit čtenářům nejmenší potíže, stejně jako rozlišování údajů: s mezerou 5% znamená „pět procent“, bez mezery 5% znamená „pětiprocentní“.

Naproti tomu tentýž přístup aplikovaný na jiné stroje s jiným „rozložením zájmu“ dává účinnosti na první pohled překvapující, a to do té míry, že pro ně volíme i jiné termíny, neobsahující slovo „účinnost“. U chladniček (s opačnou orientací toku energie) je užitečnou energií teplo  $Q_1$  odčerpáné z chlazeného prostoru, zatímco dodaná energie je  $W$ ; pak ovšem *chladicí faktor*  $\beta = Q_1/W$  může být i větší, i menší než 100 %. U tepelného čerpadla je užitečnou energií teplo  $Q_2'$  dodané do našeho pokoje, dodaná energie je opět  $W$ ; *topný faktor*  $\epsilon = Q_2'/W$  je pak vždy větší než 100 %, a to zpravidla výrazně. Rozvažte vše sami podrobně, uvažte i znaménka  $Q_1, Q_2', W$  z hlediska činnosti, která nás na stroji zajímá.

Jako ilustraci, kterou si budete moci sami ověřit po probrání kap. 6.7, uvádíme tabulku účinností *vratných* tepelných strojů — účinnosti  $\eta$  tepelného motoru, chladicího faktoru  $\beta$  chladničky a topného faktoru  $\epsilon$  tepelného čerpadla, pracujících mezi teplotami jednak 5 °C a 25 °C, jednak 20 °C a 500 °C. Hodnoty byly zaokrouhleny na celá čísla. Účinnosti *reálných* strojů se budou uvedeným účinnostem blížit natolik, nakolik se nám podaří přiblížit se vratnosti prováděných dějů. Budou vesměs nižší, což poznáme připojením typicky nevratného děje — přímého převedení ztrátového tepla  $Q_{ztr}$  z teplejší lázně  $T_2$  do chladnější  $T_1$ .

Účinnosti vratných tepelných strojů							
teploty lázní		přenášené energie			typ stroje		
					motor: účinnost	chladnička: chladicí f.	čerp.: topný f.
$t_1$	$t_2$	$ Q_1 $	$ Q_2 $	$ W $	$\eta$	$\beta$	$\epsilon$
5 °C = 278 K	25 °C = 298 K	278	298	20	7 %	1 390 %	1 490 %
20 °C = 293 K	500 °C = 773 K	293	773	480	62 %	61 %	161 %

Pro praxi jsou ovšem důležité i jiné aspekty. Z mimofyzikálních jsou to jistě cena a životnost zařízení; z fyzikálních také *rychlost*, s jakou stroj pracuje (např. doba jednoho cyklu). Je jistě velmi realistická představa, že často dáme přednost menší účinnosti na rychleji pracujícím stroji. Je obecně známo, že spotřeba automobilu na ujetí 100 km narůstá prudce s rychlostí; přesto řada lidí spěchá.

## 6.6 Účinnost Carnotova stroje

### 6.6.1 Účinnost vratného stroje

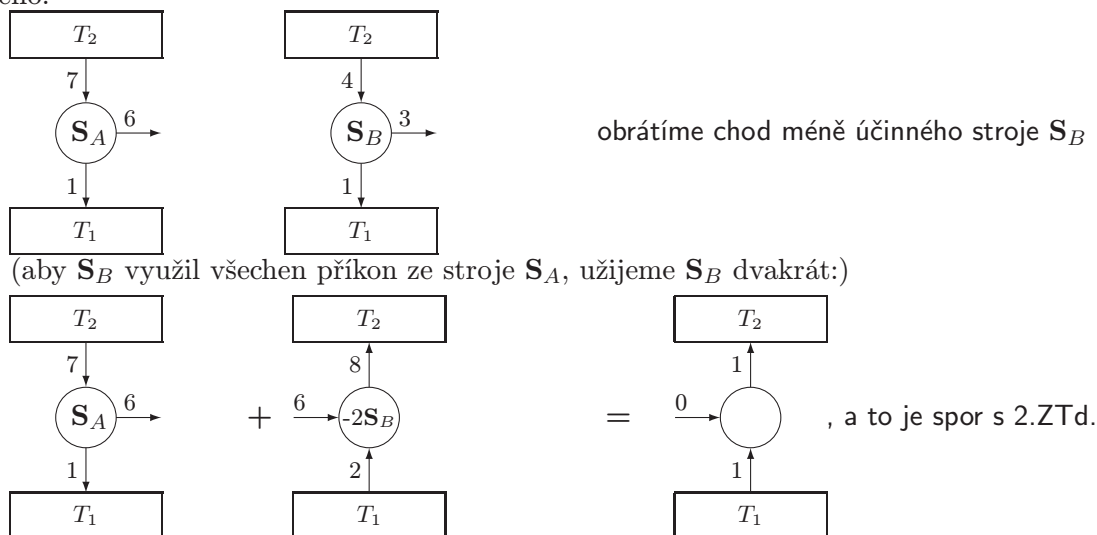
*Vratný stroj vyměňující teplo mezi lázněmi  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  daných (empirických) teplot  $T_1, T_2$  (a ničím jiným), má účinnost  $\eta(T_1, T_2)$  nezávislou na konstrukci stroje.*

Toto velmi silné tvrzení tedy zajišťuje, že nezáleží ani na konstrukci, ani na pracovním médiu, ... , ale jen na teplotě lázní.

**Důkaz:** Především ze slovní formulace plyne, že jde o Carnotovy stroje, třebaže nebyly výslovně pojmenovány. Ovšem kontakt s tepelnou lázní je izotermický děj a výhradně při něm nastává přenos tepla. Naopak přechod od jedné lázně ke druhé předpokládáme bez výměny tepla a je tedy dějem adiabatickým.

Uvažujme nejprve tepelné motory. Kdyby dva vratné motory  $S_A$ ,  $S_B$  měly při přeměně tepla v práci různé účinnosti a např.  $\eta_B < \eta_A$  (viz obr.), pak bychom méně účinný motor  $S_B$  zapojili obráceně (tj.: dodanou prací by čerpal teplo ze studenější lázně do teplejší jako tepelné čerpadlo). Tím by  $S_B$  přenesl z lázně teploty  $T_1$  do lázně vyšší teploty  $T_2$  více tepla, než  $S_A$  spotřeboval. Jejich spojením by tedy vznikl stroj, který by přenesl (bez vnější dodávané práce) teplo ze studenější lázně do teplejší, což je spor s jednou z formulací druhého zákona termodynamiky. (S kterou?) Proto dva vratné motory pracující mezi týmiž teplotami musí mít stejnou účinnost.

Analogickou úvahu lze ovšem provést i pro chladničku, která je obráceným tepelným motorem. Je tedy účinnost vratného Carnotova stroje funkcí teplot lázní:  $\eta = \eta(T_2, T_1)$  a ničeho jiného.



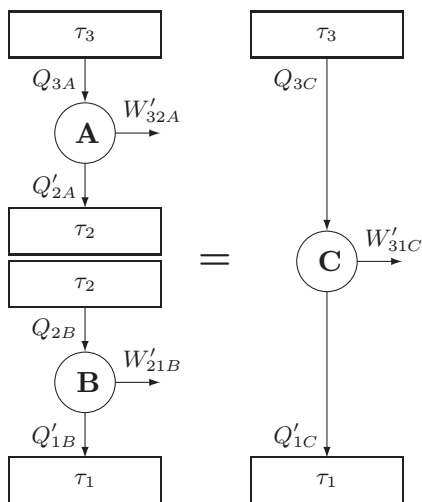
### 6.6.2 Účinnost nevratného stroje

V předchozím odstavci jsme rovnost účinností dvou vratných strojů dokázali tím, že jsme obrátili chod stroje s menší účinností a došli jsme ke sporu s druhým zákonem termodynamiky. Aplikujeme-li stejnou ideu na jeden vratný ( $S_A$ ) a jeden nevratný ( $S_B$ ) motor, je zřejmé, že vratný motor nemůže mít účinnost nižší než nevratný. Kdyby totiž účinnost vratného stroje byla menší, mohli bychom jeho chod obrátit a dospět ke sporu jako dříve. Obecně lze pro všechny tepelné stroje dokázat, že  $\eta_{nevr} < \eta_{vr}$ .

*Účinnost libovolného nevratného stroje je menší než účinnost vratného stroje, pracujícího s lázněmi týchž teplot:  $\eta_{nevr} < \eta_{vr}$ .*

## 6.7 Termodynamická teplota

**Úvaha:** Zvolme libovolnou stupnici – empirickou teplotu  $\tau$ . Dokážeme, že účinnost  $\eta$  Carnotova stroje pracujícího mezi lázněmi o teplotách  $\tau_1, \tau_2 > \tau_1$  závisí na těchto teplotách speciálním způsobem: existuje taková funkce  $T(\tau)$  námi zvolené stupnice, že účinnost  $\eta_{21} \equiv \eta(\tau_2, \tau_1) = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ , kde  $T_k \equiv$



$T(\tau_k)$ . Tato funkce  $T$  je rovněž (empirickou) teplotou, ale není již závislá na konkrétní volbě teplotoměrné látky či konkrétní konstrukci tepelného stroje; požadujeme jen, aby byl vratný. Proto ji nazveme *termodynamickou teplotou* resp. *absolutní termodynamickou teplotou*. Zapojme za účelem důkazu jeden vratný stroj mezi lázně o teplotách  $\tau_3, \tau_2$  a druhý mezi lázně o teplotách  $\tau_2, \tau_1$ , kde předpokládáme  $\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$ . Seřídíme jejich výkon („rychlost“) tak, aby teplo  $Q'_{2A}$  dodané prvním strojem bylo právě rovno teplu  $Q_{2B}$  spotřebovanému druhým strojem, tj.  $Q'_{2A} = Q_{2B}$ . Pak je lázeň  $\mathcal{L}_2$  nadbytečná a oba stroje **A**, **B** lze pokládat za jediný stroj **C**, pracující mezi lázněmi  $\mathcal{L}_3$  a  $\mathcal{L}_1$ . Výpočtem  $Q_k, Q'_j, W'_{jk}$  a rozбором pro stroje **A**, **B**, **C** zjistíme vztahy mezi účinnostmi  $\eta_{jk}$  těchto strojů.

**Odvození:** Stroje **A**, **B**, **C** jsou navrženy tak, aby platilo  $Q_{3A} = Q_{3C}$ ,  $Q'_{2A} = Q_{2B}$ ,  $Q'_{1B} = Q'_{1C}$ ,  $W'_{31C} = W'_{32A} + W'_{21B}$ . Platí pro ně  $\eta_{ik} = 1 - \frac{Q'_k}{Q_i}$ , tedy  $1 - \eta_{ik} = \frac{Q'_k}{Q_i}$ , z čehož plyne  $(1 - \eta_{31C}) = (1 - \eta_{32A})(1 - \eta_{21B})$ . Protože však účinnosti  $\eta$  vratných strojů nezávisí na jejich konstrukcích, lze psát prostě  $(1 - \eta_{31}) = (1 - \eta_{32})(1 - \eta_{21})$  bez uvádění typů strojů **A**, **B**, **C**. To lze splnit zavedením nové teploty  $T$  úměrné vyměněnému teplu  $|Q|$ , takže např.  $1 - \eta_{31} = \frac{T_1}{T_3}$ . Pak při libovolně, ale pevně zvolené hodnotě  $T_3$  pro teplotu lázně  $\mathcal{L}_3$  vyjdou již jednoznačně teploty  $T_1, T_2$  chladnějších lázní  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  vztahem

$$\eta_{3k} = 1 - \frac{T_k}{T_3} \quad \left( = 1 - \frac{Q'_k}{Q_3} = 1 - \frac{|Q_k|}{|Q_3|} \right) \quad \text{neboli} \quad T_k = T_3(1 - \eta_{3k})$$

Číselná hodnota  $T$  závisí na volbě teploty  $T_3$  pro lázeň  $\mathcal{L}_3$ . Protože se  $T$  vyskytuje ve vzorcích pro  $\eta$  v podílu, lze snadno nahlédnout, že  $T$  je dáno jednoznačně až na libovolný multiplikativní faktor (fyzikálně: volba velikosti jednotky). Ten byl zvolen tak, aby teplotní interval nové stupnice 1 K (kelvin) byl roven dosavadnímu teplotnímu intervalu,  $1^\circ\text{C}$  (stupni Celsia). Za spolehlivý teplotoměrný bod byla vzata teplota trojného bodu vody<sup>5</sup>, podle stupnice Celsia  $0,01^\circ\text{C}$ ; té byla přiřazena hodnota  $T = 273,16$  K, čímž byla dosažena shoda ve velikosti kroků  $1^\circ\text{C}$  a 1 K. Teplotě, udávané v kelvinech, říkáme **termodynamická teplota** (dříve též, pro připomenutí jejího nulového bodu, **absolutní teplota**).

Údaj Celsiovy stupnice  $t$  se od kelvinů  $T$  liší o 273,15; platí  $T = t + 273,15$ .  
Velikost teplotního rozdílu je v obou stupnicích stejná:  
rozdíl teplot o 1 K je totéž co rozdíl o  $1^\circ\text{C}$ .

<sup>5</sup>Tedy vedle sebe může být v rovnováze (obvyklý) led, kapalná voda i její pára.

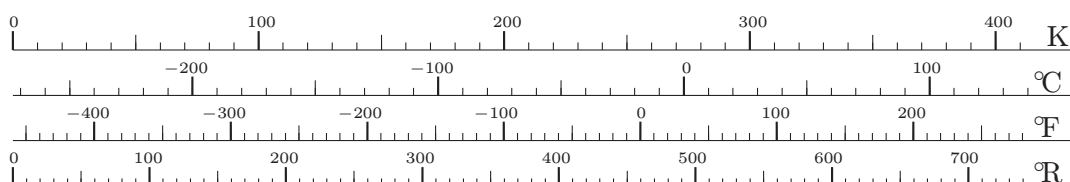


Vedle Celsiovy stupnice a kelvinů se v anglofonních zemích užívají (z historických důvodů) i stupnice Fahrenheitova ( $^{\circ}\text{F}$ ) a k ní absolutní stupnice Rankinova ( $^{\circ}\text{R}$ ). Převodní vztahy mezi údaji  $K$ ,  $C$ ,  $F$ ,  $R$  těchto stupnic plynou z jejich linearit a z definičních vztahů  $0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$ ,  $100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F}$ . Pro pohodlí čtenáře jsou uvedeny v tabulce 1. Grafické porovnání všech čtyř stupnic je na obr. 3.

$\leftarrow$  Pro pamětníky dodejme, že stupně Réaumurovy, kde  $0^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{Ré}$  a  $100^{\circ}\text{C} = 80^{\circ}\text{Ré}$ , se nyní už opravdu neužívají.

$C$	$=$	$K - 273,15$	$=$	$\frac{5}{9}(F - 32)$	$=$	$\frac{5}{9}R - 273,15$
$C + 273,15$	$=$	$K$	$=$	$\frac{5}{9}(F + 459,67)$	$=$	$\frac{5}{9}R$
$1,8C + 32$	$=$	$1,8K - 459,67$	$=$	$F$	$=$	$R - 459,67$
$1,8(C + 273,15)$	$=$	$1,8K$	$=$	$F + 459,67$	$=$	$R$

Tabulka 1: Převod údajů v kelvinech a stupních Celsia, Fahrenheitova a Rankina



Obrázek 3: Srovnání kelvinů a stupnic Celsiovy, Fahrenheitovy a Rankinovy

$\leftarrow$  Jiná, ekvivalentní definice termodynamické teploty viz poznámka při zavedení entropie, kap. 6.8.3.

## 6.8 Entropie

### 6.8.1 Clausiova rovnost

Zabývejme se nejprve vratným Carnotovým cyklem. Již víme, že účinnost stroje je rovna

$$\eta_{21} = 1 - Q'_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad ; \quad (20)$$

z toho však plyne, že

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q'_1}{T_1} \quad . \quad (21)$$

Zavedeme-li tzv. **redukované teplo** jako  $\frac{Q}{T}$  a nezapomeneme-li, že vydanému teplu  $Q'_k$  odpovídá dodané teplo  $Q_k = -Q'_k$ , lze říci, že při cyklickém ději je celkové dodané redukované teplo rovno nule:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (\text{celkové redukované teplo}) \quad . \quad (22)$$

Ověřme si to na jednoduchém Carnotově cyklu: podél adiabat je  $\delta Q = 0$ , podél izoterem je  $T$  konstantní a lze ho vytknout před integrál; tepla  $Q_2$  a  $Q'_1 = -Q_1$  mají stejná znaménka a je tedy  $Q_2/T_2 - Q'_1/T_1 = Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$ . Přesně stejnou úvahu lze provést pro složený Carnotův cyklus (kap. 2): výsledkem je rovnost  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$  a v případě, že dělení zjemňujeme ve smyslu Riemannova integrálu, platí konečně pro vratné děje tzv. **Clausiova rovnost**:

$$\text{Pro vratné děje platí Clausiova rovnost: } \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{\text{vr}}}{T} = 0$$

Pro libovolný cyklický děj, který dokážeme dostatečně jemně nahradit složeným Carnotovým cyklem, platí ovšem Clausiova rovnost také.

### 6.8.2 Clausiova nerovnost

Účinnost  $\eta_{\text{nevr}}$  **nevratného** stroje je nižší, než účinnost  $\eta_{\text{vr}}$  vratného stroje pracujícího s týmiž lázněmi. Je tedy  $\eta_{\text{nevr}} \equiv 1 - Q'_{1\text{nevr}}/Q_{2\text{nevr}} < 1 - T_1/T_2$ , odkud plyne  $\frac{Q_2}{T_2} < \frac{Q'_1}{T_1}$ . Postupem jako výše odvodíme pro nevratné děje tzv. **Clausiovu nerovnost**:

$$\text{Pro nevratné děje platí Clausiova nerovnost: } \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{\text{nevr}}}{T} < 0$$

### 6.8.3 Zavedení entropie

Platí-li rovnost  $\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$  pro každou dráhu  $\Gamma$ , znamená to, že výraz  $\frac{\delta Q}{T}$  je totálním diferenciálem (na rozdíl od samotného  $\delta Q$ , který totálním diferenciálem není). Lze tedy psát

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \text{pro vratné děje,} \quad (23)$$

a zavést tak novou stavovou funkci  $S$ , zvanou **entropie**. Zřejmě při vratném adiabatickém ději ( $\delta Q = 0$ ) platí též  $dS = 0$  neboli  $S = \text{konst}$ ; entropie se zachovává a vratný adiabatický děj můžeme nazvat též dějem **izentropickým**.

♣ Lze tedy říci, že výraz  $\delta Q$  pro teplo má **integrační faktor**, a to  $\frac{1}{T}$ .

♣ **Ne vratný** adiabatický děj (např. „expanze do vakua“) ovšem izentropický není.

↔ Termodynamickou teplotu lze též definovat jako převrácenou hodnotu integračního faktoru tepla. Je tím opět určena jednoznačně až na multiplikační konstantu.

Veličina  $\delta Q$  *není* totálním diferenciálem a její integrál  $\int_{\Gamma} \delta Q$  by tedy byl závislý na dráze — fyzikálně řečeno na průběhu děje, který probíhal. Nyní vidíme, že výraz  $\delta Q$  může být vyjádřen *totálním diferenciálem*  $dS$  stavové proměnné entropie, jako  $\delta Q = TdS$ . Tento zápis umožňuje dosadit konkrétní tvar dráhy (= průběh děje) a integraci provést.

Zcela analogicky, s využitím Clausiovy nerovnosti pro nevratné děje, dostaneme výsledek

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{pro nevratné děje.} \quad (24)$$

Samotný fakt existence entropie je ekvivalentní druhému zákonu termodynamiky; nejjasnější je to ovšem z Carathéodoryho formulace: z daného stavu, který má entropii  $S_0$ , jsou totiž adiabaticky nedosažitelné všechny stavy mající jinou entropii  $S \neq S_0$ .

Entropie jako fyzikální veličina má však bohužel jednu velikou nevýhodu: neexistuje „entropiometr“, tedy přístroj, který bychom mohli, jako třeba teploměr, vsunout do systému, a on by nám ukázal, jakou entropii systém má. Entropii, resp. její přírůstek či úbytek, počítáme ze změřených veličin jiných, např. z vyměněného tepla a teploty. To bylo také důvodem, proč řada významných fyziků (Nernst jako jeden za mnohé) zpočátku entropii neuznávali a vyhýbali se jí. Např. původní Nernstovy formulace termín *entropie* nepoužívají vůbec.

♣ Na druhou stranu, energiometr také nemáme, a nevádí nám to v používání energie.

### 6.8.4 Entropie a pravděpodobnost

Na tomto místě musíme předběhnout a ještě uvést něco navíc ze statistické fyziky: prozradíme totiž, že entropie systému  $\mathbf{S}$  ve stavu  $\mathcal{S}$  souvisí velmi úzce s pravděpodobností. Je úměrná logaritmu počtu  $N$  různých mikrostavů, které by mohly realizovat týž makrostav  $\mathcal{S}$ .

Při nevratných dějích entropie roste, a to zcela obecně; přírůstkem entropie můžeme dokonce kvantitativně hodnotit „vzdálenost systému od rovnováhy“. Z praxe však víme, že vlastnost, která sama od sebe roste, je nepořádek — neuspořádanost v systému. To nás přivádí na myšlenku vzájemné souvislosti entropie a neuspořádanosti. Neuspořádaný systém je více pravděpodobný než uspořádaný; lze ho realizovat větším počtem mikroskopicky různých, ale makroskopicky stejných mikrostavů. Rozdělíme-li systém  $\mathbf{S}$  na dvě části  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ , pak entropie je aditivní:  $S = S_1 + S_2$ , zatímco pravděpodobnost  $w$  i počet různých mikrostavů  $N$  realizujících daný makrostav jsou multiplikativní:  $w = w_1 \cdot w_2$ , resp.  $N = N_1 \cdot N_2$ . Funkce, převádějící multiplikativní veličinu na aditivní, je logaritmus; proto je entropie úměrná logaritmu pravděpodobnosti  $\ln w$  (se zápornou konstantou úměrnosti, neboť  $w < 1$ ), resp. logaritmu počtu mikrostavů  $\ln N$  (s kladnou konstantou úměrnosti).

Entropie je tedy, jak říká okřídlené úsloví, mírou nepořádku v systému. Tím se nám stane pochopitelné, proč při vratných dějích se entropie nemění a při samovolných nevratných dějích roste. Rovněž bude jasné, že stav s nulovou teplotou, mající nejnižší energii a realizovaný tím jediným mikrostavem ( $N = 1$ ) s minimální energií, má entropii nulovou:  $\ln N = \ln 1 = 0$ . Úplný výklad však patří až do statistické fyziky.

↔ Význam entropie definované pravděpodobností či počtem různých, ale makroskopicky stejných mikrostavů daleko překračuje rámec termodynamiky i celé fyziky. Entropie je např. mírou informace v teorii informace.

### 6.8.5 „Spojené zákony termodynamické“

Získané výsledky nám dovolují spojit první a druhý termodynamický zákon pro vratné děje s pevným počtem částic do tvaru (pro obecný, resp. jednoduchý systém):

$$dU = TdS + \delta W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU = TdS - pdV. \quad (25)$$

Snadno se přesvědčíme, že pro nevratné děje, pro něž  $\delta Q < TdS$ , platí

$$dU < TdS + \delta W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU < TdS - pdV \quad (26)$$

a společně tedy platí

$$dU \leq TdS + \delta W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU \leq TdS - pdV \quad ; \\ \text{rovnost platí pro vratné děje.}$$

### 6.8.6 Souvislost kalorické a termické stavové rovnice

Jako jednoduché cvičení ukážeme, že závislost vnitřní energie na objemu  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  v kalorické stavové rovnici je již dána termickou stavovou rovnicí.

Vztah  $dU = TdS - pdV$  upravíme na  $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$  a vyjádříme  $dU$  v proměnných  $V, T$ :  $dS(V, T) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV$ . Nyní použijeme podmínky integrability, tj. rovnosti  $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ :

$$\text{L: } \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right) \quad ;$$

$$\text{P: } \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) = \frac{-1}{T^2} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right),$$

odkud porovnáním dostaneme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (27)$$

a to je univerzální vztah mezi kalorickou a termickou stavovou rovnicí (srv. kap. 5.3).

### 6.8.7 Entropie konkrétních soustav

Do rovnice  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV$  pro diferenciál entropie dosadíme právě zjištěnou závislost  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ ; tím dostaneme rovnici

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (28)$$

Do ní stačí dosazovat konkrétní stavové rovnice a integrovat vzniklou Pfaffovu formu (o níž víme, že je totálním diferenciálem entropie). Jelikož je entropie dána diferenciálem, je určena až na libovolnou aditivní konstantu. Tou se budeme zabývat až ve třetím zákonu termodynamiky na str. 32; zatím ji zvolíme zcela libovolně. Protože zatím používáme jen diferenciál entropie (např.  $TdS$ ) nebo její derivaci nebo přírůstek (rozdíl dvou hodnot entropie), tak se aditivní konstanta nijak neprojeví.

### 6.8.8 Entropie ideálního plynu

Uvažujme nejprve ideální plyn s konstantní tepelnou kapacitou  $C_V$ , charakterizovaný stavovými rovnicemi  $pV = RT$ ,  $U = C_V T + U_0$ . Dosazením do rov. (28) dostaneme vztah

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R}{V}dV. \quad (29)$$

„Triviální integrace“  $S = C_V \ln T + R \ln V$  by byla *chybná* !!! Integrační konstanta, byť neurčená jednoznačně, je zde totiž nepostradatelná, nechceme-li se dostat jednak do problémů s rozměrem výrazů  $\ln T$ ,  $\ln V$ , jednak do tzv. Gibbsova paradoxu. Správný výsledek s explicitní závislostí na množství látky  $n$  zní

$$S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + S_0, \quad (30)$$

kde  $S_0$  je entropie  $n_0$  molů plynu ve stavu s objemem  $V_0$  a teplotou  $T_0$  a ponecháme na čtenáři, zda je srozuměn.

♣ Jinými slovy:

- 1) ověřte, že rov. (30) vyhovuje rov. (28);
- 2) ověřte, že je to nejobecnější řešení (pro pevný počet molů);
- 3) zapamatujte si trik s odstraněním rozměrových problémů u logaritmu:  $\int \frac{dx}{x} = \ln \frac{x}{x_0} (+\text{konst.})$ .

Nejobecnější ideální plyn s proměnnou tepelnou kapacitou  $C_V(T)$  má entropii, jak čtenář jistě snadno dokáže sám, rovnu

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_V(\tau)}{\tau} d\tau + R \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + S_0. \quad (31)$$

## 6.9 Termodynamické potenciály (energie)

Je-li vnitřní energie definována jako funkce  $U = U(S, V)$ , získáme snadno zbývající proměnné  $T, p$  jako její parciální derivace. Pokud bychom však potřebovali pracovat s proměnnými  $S, p$  (např. pro popis reakce probíhající nikoli v uzavřené nádobě, ale v otevřené, tedy za daného = atmosférického tlaku), je výhodné zavést **entalpii**  $H$  relací

$$H(S, p) = U + pV \quad (32)$$

$$dH = dU + pdV + V dp = TdS - pdV + pdV + V dp \quad (33)$$

$$= TdS + V dp \quad (34)$$

Tak jsme vyřešili problém přechodu mezi různými proměnnými. Od proměnné  $V$  vyskytující se ve vnitřní energii  $U$  jsme přešli k  $p$  tím, že jsme provedli **Legendrovu transformaci**, a tou jsme zavedli místo vnitřní energie  $U(S, V)$  entalpii  $H(S, p) = U + pV$ . Podobně můžeme vytvořit další veličiny — **termodynamické potenciály**<sup>6</sup>, vyjádřené v jiných proměnných:

**Helmholtzovu energii**<sup>7</sup> (dříve **volnou energii**)  $F(V, T) = U - TS$

**Gibbsovu energii**  $G(p, T) = F + pV = H - TS = U - TS + pV$ .

Význam těchto potenciálů je analogický významu vnitřní energie  $U(S, V)$  pro adiabaticky izolovaný systém ( $\delta Q = 0$ , tedy  $S = \text{konst}$ ) nekonající práci ( $pdV = 0$ , tedy  $V = \text{konst}$ ). Jsou to vesměs stavové veličiny a jejich změny vystihují změny tepla či práce (tedy dějových veličin) při speciálních dějích — takových, při nichž jsou nezávislými proměnnými jejich tzv. **přirozené proměnné**.

značka	přir. prom.	název
$F$	$V, T$	Helmholtzova energie (volná energie)
$G$	$T, p$	Gibbsova energie (Gibbsův potenciál, volná entalpie)
$H$	$p, S$	entalpie (zastar. tepelný obsah)
$U$	$V, S$	vnitřní energie

Změna  $\Delta F$  Helmholtzovy energie  $F(V, T)$  udává při *vratném izotermickém ději* ( $T = T_0 = \text{konst}$ ) dodanou práci  $W$  (resp. záporně vzatou vykonanou práci  $-W' = W$ ). Tato práce se liší o teplo vyměněné s lázní teploty  $T_0$  od práce, která by se vykonala při vratném adiabatickém ději ( $S = S_0 = \text{konst}$ ) a která by byla rovna změně  $\Delta U$  vnitřní energie  $U(T, S)$ .

Pokud pracujeme při konstantním tlaku a nikoli objemu (např. za atmosférického tlaku), může se měnit objem systému a konat tím práci; toto je typická situace pro chemické reakce. Pro takové případy je vhodné brát jako nezávisle proměnnou tlak  $p$  a udávat změny práce či tepla změnou Gibbsovy energie  $G(p, T)$  či entalpie  $H(p, S)$  podle toho, zda jde o děj izotermický či vratný adiabatický.

↔ Helmholtzova energie  $F$  je velmi významná ve statistické fyzice, neboť její proměnné  $V, T$  jsou výhodné parametry při mikroskopickém popisu (pravděpodobnost typu  $\exp(-\frac{E}{kT})$ ).

↔ Gibbsovu energii oceníme v systémech s proměnným počtem částic, tzv. otevřených systémech: molární Gibbsova energie je přímo rovna chemickému potenciálu.

¶ Termín „potenciál“ je analogií k potenciálu v mechanice či v poli; derivací potenciálu podle (zobecněné) souřadnice získáváme intenzitu resp. (zobecněnou) sílu. Fyzikálně správný termín je zde ovšem „energie“.

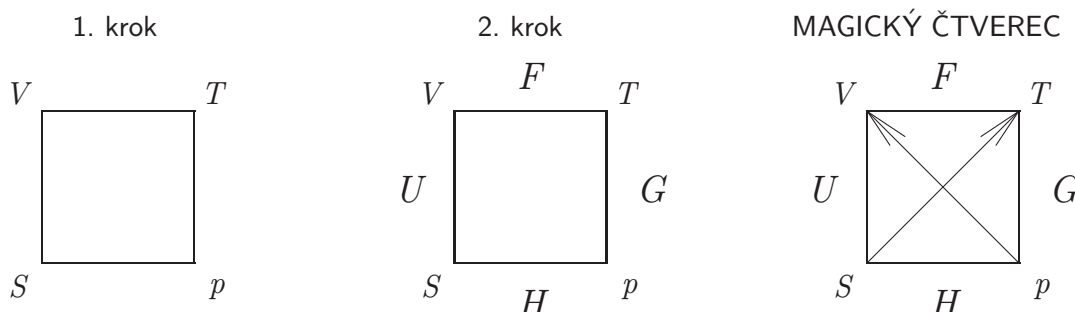
<sup>6</sup>To je rozšířené, ale terminologicky nesprávné: jde o energie, nikoli potenciály.

<sup>7</sup>Norma doporučuje jako hlavní značku  $A$ , připouští však i  $F$ , kterou zde dále užíváme.

## 6.9.1 Magický čtverec

Řadu vztahů mezi termodynamickými proměnnými a potenciály pro jednoduchý systém (kap. 5.3) si lze snadno mnemotechnicky zapamatovat z následujícího **magického čtverce**:

- 1) Do rohů čtverce zapíšeme  $V$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $S$  (jde o **V**elmi **T**ěžko **p**amatovatelné **S**chéma!)
- 2) Ke hranám přepíšeme v abecedním pořadí  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $U$
- 3) Magickou moc dodají šipky, směřující vzhůru (a určující pak znaménka výrazů).



Magický čtverec nám připomene následující fakta a vzorce:

1. Stavová funkce je potenciálem, je-li vyjádřena v „sousedních“ stavových proměnných:

$$F = F(V, T)$$

$$G = G(T, p)$$

$$H = H(p, S)$$

$$U = U(S, V)$$

2. Diferenciál potenciálu je lineární kombinací (Pfaffovou formou) diferenciálů jejích proměnných (v rozích). Pro koeficienty této formy si dojdeme naproti. Jdeme-li po šípce, znaménko bude „+“, jdeme-li proti šípce, bude „-“. Tedy:

$$dF = -pdV - SdT$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dH = Vdp + TdS$$

a „spojené zákony termodynamické“  $dU = TdS - pdV$ .

3. Ze zápisu diferenciálů plynou rovnice  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ ;  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ , a podobně

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V; \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

4. Diferenciály ad 2) jsou ovšem úplnými diferenciály; musí proto platit podmínky integrability — Riemannovy-Cauchyovy rovnosti, vyjadřující záměnnost v pořadí proměnných u druhých derivací; zde se nazývají **Maxwellovy vztahy**:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

Příklad odvození první z rovnic záměnností druhých parciálních derivací  $F$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} p(V, T) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{-\partial F(V, T)}{\partial V} = \frac{-\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{-\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{-\partial F(V, T)}{\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

V magickém čtverci jde o dva trojúhelníky s jednou společnou odvěsnou (na níž je potenciál, o jehož druhé derivate jde); opět šipky přepon určí znaménko.

5. Pro potenciály platí definiční vztahy; šipky opět určují znaménko:

$$H = U + pV$$

$$U = F + ST$$

$$F = G - Vp$$

$$G = H - TS$$

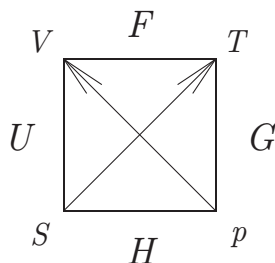
6. Další fantazii se meze nekladou.

## 7 Úpravy termodynamických vzorců

2016–12–30

„Taktika“ postupu — naše munice — je následující:

1.  $\frac{dx}{dy} = 1/\frac{dy}{dx}$  a také  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,\dots} = 1/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{z,\dots}$  (heslo: „složený zlomek“);
2.  $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c \left(\frac{\partial b}{\partial c}\right)_a \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_b = -1$  (heslo: „abc — korálky na šňůrce“);
3. nakreslíme si magický čtverec (**V**elmi **T**ěžce **p**amatovatelné **S**chéma, viz kap. 6.9.1):



4. podle magického čtverce si pamatujeme, které proměnné jsou vlastní kterému potenciálu — jsou to koncové body příslušné hrany, tj.  
 $F = F(V, T)$      $G = G(T, p)$      $H = H(p, S)$      $U = U(V, S)$  .  
 Totální diferenciál potenciálu je pak lineární kombinací diferenciálů proměnných, např.  
 $dF = ??dV + ??dT$  ;
5. z bodu 4 víme, jak najít koeficienty u diferenciálů proměnných: po uhlopříčce, znaménka dle šipky):  
 $dF = -pdV - SdT$  ;  $dG = Vdp - SdT$  ;  $dH = Vdp + TdS$  ;  
 $dU = TdS - pdV$  ; i to lze vyčíst „jesličkami“ typu  $\times \times \times \times$  ;
6. z bodu 5 plyne, že pro potenciál  $Z(a, b)$  vyjádřený v „jeho proměnných“ platí  $\left(\frac{\partial Z}{\partial a}\right)_b = \pm A$ ; pro  $A$  jdeme po diagonále, šipka určí znaménko. Např.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$  ;
7. derivaci funkce při „nevhodné“ dvojici proměnných upravíme dle věty o derivaci složené funkce. Např. pro  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  uijeme vyjádření  $H^*$  ve správných proměnných:  $H^*(p, S) = H^*(p, S(p, T)) = H(p, T)$ , odkud  
 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H^*}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H^*}{\partial S}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  ;
8. vzájemné vztahy mezi potenciály rovněž vyčteme z magického čtverce pomocí schémat typu  $\nabla \swarrow \searrow \nearrow \nwarrow$  ; opět šipka udává znaménko  
 $H = U + pV$      $U = F + ST$      $F = G - Vp$      $G = H - TS$  ;
9. některé derivace mají názorný fyzikální smysl:  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ ,  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = \frac{C_X}{T}$  ;
10. Maxwellovy vztahy (integrabilita totálního diferenciálu libovolného z potenciálů v jeho přirozených proměnných) plynou triviálně bodu 5: je-li  $Ada + Bdb$  totální diferenciál, pak musí platit  $\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b$ . Kdo dá přednost mnemotechnice, najde si příslušné trojúhelníčky v magickém čtverci;
11. diferenciál entropie lze upravit vztahem  $dQ = TdS$  na přírůstek tepla; derivace entropie podle teploty tím přejdou na příslušné tepelné kapacity.

„Strategie“ postupu je tato:

- A. vyjádříme podle bodu 9 molární tepla a jiné podobné veličiny pomocí termodynamických potenciálů. Tím získáme výraz, obsahující jen potenciály (např.  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $U$ ) a proměnné (např.  $V$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $S$ );
- B. užitím bodů 1,2 převedeme potenciály  $F$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $U$  do čitateľů derivací. Např.:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -1 \left/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \right.; \quad (35)$$

- C. z každé dvojice sdružených proměnných, např.  $(p, V)$ ;  $(T, S)$ ;  $(\vec{E}, \vec{D}) \dots$  zvolíme jednu nezávislou proměnnou, např.  $\{p; T; \vec{D} \dots\}$ . V těchto proměnných budeme nadále počítat všechny výrazy;
- D. určíme potenciál odpovídající vybraným proměnným, např.  $\{p, T\} \rightarrow G(p, T)$  a vyjádříme všechny ostatní potenciály pomocí něho užitím bodu 8. (Pro ostatní proměnné:  $\{V, T\} \rightarrow F$ ;  $\{V, S\} \rightarrow U$ ;  $\{S, p\} \rightarrow H$ .);
- E. zjednodušíme derivace pomocí bodů 6 a 7;
- F. entropii  $S$  můžeme převést bodem 11 na tepla, její derivaci  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$  na tepelnou kapacitu  $C_X$  a derivace  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ,  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  podle Maxwellových vztahů z bodu 10.

♣ **Útěcha:** Není to zdaleka tak hrozné, jak to ve slovním popisu vypadá. Zkuste to a uvidíte, že nejhorších je prvních deset příkladů (jen cynici tvrdí, že prvních tisíc).

## 8 Třetí zákon termodynamiky

2016–12–30

### 8.1 Základní idea

První zákon termodynamiky definoval teplo, druhý zákon zavedl teplotu a entropii. Teplota je určena absolutně, svým počátkem i způsobem měření (účinností vratného Carnotova cyklu), a jediná libovůle spočívá ve velikosti měrné jednotky. Ta byla stanovena hodnotou 273,16 K pro teplotu trojného bodu vody; tím bylo zajištěno, aby se rozdíl teplot jeden kelvin co nejméně lišil od dosavadního jednoho stupně Celsia. Entropie však je definována jen diferenciallyně tím, že pro vratné děje platí  $\delta Q = T dS$ . Je tedy dána až na aditivní konstantu  $S_0$ , která se neprojeví ani v diferenciallylu, ani při rozdílech entropií. (Naproti tomu jednotka entropie je dána jednoznačně, zvolíme-li jednotku teploty, protože jejich součin musí dávat jednotku energie.)

Třetí zákon termodynamiky v některých ze svých formulací (Planck, Falk) odstraňuje tento nedostatek tím, že stanoví absolutní hodnotu entropie: zhruba řečeno, při teplotě absolutní nuly je entropie rovna nule.

Jiné, historicky starší formulace třetího zákona termodynamiky popisují fyzikální děje při teplotách  $T \rightarrow 0$  K a poukazují na nedosažitelnost teploty  $T = 0$  K konečným počtem kroků.



## 8.2 Formulace třetího zákona termodynamiky

Jak jsme již zmínili při zavedení entropie, neměli mnozí fyzikové entropii rádi; její bezprostřední neměřitelnost jim byla těžko přijatelnou. Upřednostňovali proto formulace obsahující jen přímo měřitelné veličiny, ze současného hlediska tedy výrazy s diferenciály či derivacemi entropie. Tak z Maxwellových vztahů víme, že  $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$  a že  $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ . Experimenty však ukazují, že oba tyto výrazy se blíží nule pro teplotu klesající k absolutní nule (a snižují tím efektivitu chlazení). Pro  $T \rightarrow 0$  se tedy entropie  $S$  stává nezávislou na  $p, V$ , pro vratné změny je  $\Delta S \rightarrow 0$  pro  $T \rightarrow 0$ .

Nernstova formulace (1906) v dnešní dikci říká:

Nernst: *Pro teplotu klesající k absolutní nule probíhá vratný izotermický děj beze změny entropie; při absolutní nule, tj.  $T = 0$ , splývá vratná izoterma s adiabatou.*

Planck ve své formulaci z r. 1930 doplňuje navíc, že pro  $T = 0$  je i  $S = 0$ ; jinými slovy:

Planck: *Izoterma  $T = 0$  chemicky čisté látky splývá s vratnou adiabatou  $S = 0$ .*

Důvod k omezení se na čisté látky je jasný: entropie směsi dvou různých látek by byla větší než součet entropií těchto látek nesmíchaných, a to právě o směšovací entropii, jejíž neporozumění je podstatou Gibbsova paradoxu. Zde však vzniká vzápětí další potíž — co je vlastně ta „chemicky čistá látka“? Většina prvků kolem nás se vyskytuje ve více izotopech, a prvky i jejich sloučeniny tedy představují z tohoto hlediska ještě velmi pestrou směs!

Další nutné omezení bylo na krystalickou látku, a to na její nejstabilnější krystalickou modifikaci. Amorfní látky (např. sklo) představují metastabilní, nikoli stabilní formy a mají proto nutně vyšší (tj. nenulovou) entropii. Z praktického hlediska je však toto omezení velmi nepříjemné tím, že přechod na stabilnější krystalickou modifikaci probíhá tím pomaleji, čím je nižší teplota.

♣ Např. pod  $18^\circ\text{C}$  je stabilní modifikací cínu nikoli onen lesklý kov známý z letování (krystalující v čtverečné soustavě s hustotou  $\rho \approx 7,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), ale šedavý prášek  $\rho \approx 5,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ , krystalující v krychlové soustavě, tzv. cínový mor. Pokud ho neznáte v zimních měsících z každodenního života, je to hlavně pro pomalost přechodu na stabilnější šedou formu při nízkých teplotách.

↔ Pro poctivost je nutno dodat, že jsou i jiné, chemicky čisté látky, jejichž entropie pro  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  neklesá k nule, např. oxidy uhelnatý CO a dusnatý NO. Oba mají v základním stavu dvě možné struktury s téměř identickou energií (v kvantové terminologii téměř degenerovaný základní stav); pro nulovou entropii je však nutné, aby základní stav — stav s nejnižší energií — byl opravdu jen jediný.

Těmto praktickým i teoretickým obtížím čelí Falk (1959) následujícím přístupem:

Falk: *Energie a entropie libovolného fyzikálního systému mají každá odděleně svou nejmenší hodnotu, kterou lze normovat k nule. Je-li energie minimální, je i entropie minimální.*

Obrácená věta neplatí; na jednoduché mechanické systémy můžeme nahlížet jako na soustavy s nulovou entropií, ale přitom s různou energií.

↔ Pro ještě větší poctivost se přiznáme, že ve statistické fyzice někdy vědomě studujeme i systémy, mající základní stav degenerovaný (tj. existuje více než 1 stav o téže, nejnižší energii), např. různé modely magnetických mříží. Tam samozřejmě je entropie základního stavu (tj. systému při  $T = 0$ ) nenulová. Jistě však cítíme, že to není „popřením“ třetího zákona v právě vysloveném znění.

### 8.3 Nedosažitelnost absolutní nuly

Reálné látky mají tu vlastnost, že pro  $T \rightarrow 0$  se nule blíží nejenom jejich entropie, ale i její změny resp. derivace. Protože platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (36)$$

je zřejmé, že změny entropie lze snadno vyjádřit z přímo měřitelných veličin. Experiment však ukazuje, že tyto veličiny se rovněž blíží nule pro  $T \rightarrow 0$ ; tím nám však klesá efektivita postupů vedoucích k ochlazení těles. Rovněž ty modely, které jsme poznali jako vyhovující pro  $T \rightarrow 0$ , tj. záření černého tělesa a Debyeův model pevné látky, vykazují  $C_V$  i  $C_p$  ubývající k nule jako  $T^3$ .

„**Absolutní nule**“, tj. teplotě 0 K, se proto můžeme **blížit**, nemůžeme ji však **dosáhnout** konečným počtem kroků. Uvědomíme-li si, že stav  $T = 0$  splývá s  $S = 0$ , je zřejmé, že ho nelze dosáhnout izentropickým dějem ze stavu, ve kterém je  $T \neq 0$ , a tedy i  $S \neq 0$ .

## 9 Entropie a pravděpodobnost

2016–12–30

### 9.1 Entropie v klasické makroskopické termodynamice a v mikrosvětě

Z pohledu mikrosvětla a s užitím Boltzmannova vzorce

$$S = k \ln W. \quad (37)$$

ukážeme vztah  $\Delta Q = T\Delta S$  mezi přírůstkem entropie  $\Delta S$  a teplem  $\Delta Q$  dodaným za teploty  $T$ .

Propočteme pokus, při němž zahříváme ideální plyn a necháváme ho proti vnější síle konat práci rozpínáním tak, aby se neměnila jeho vnitřní energie  $U$ ; pak se nemění ani jeho teplota  $T$  a jeho tlak  $p$  klesá. Dodané teplo  $\Delta Q$  bude právě rovno práci<sup>8</sup>  $\Delta W$ , kterou plyn předá do okolí roztažením proti vnější síle<sup>9</sup>.

Ve válci o objemu  $V$  s pístem plochy  $A$  mějme  $n$  molů ideálního plynu. Má tlak  $p$ , teplotu  $T$ , vnitřní energii  $U$  (závislou jen na teplotě  $T$ ), tvoří ho  $N = nN_A$  molekul (kde  $N_A = R/k$  je Avogadrova konstanta, tedy počet molekul v 1 molu látky) a platí  $pV = nRT$ . Aby byl plyn v rovnováze, musíme zvnějšku na píst tlačit silou o velikosti  $F_{\text{ext}} = pA$ .

Dodáme-li plynu teplo  $\Delta Q$  a koná-li přitom plyn práci  $\Delta W_{\text{ext}}$ , zvětší se jeho vnitřní energie o  $\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{ext}}$ . Abychom energii plynu nezměnili, odebereme ji tím, že necháme plyn rozepnout o objem  $\Delta V$  proti vnější síle  $F_{\text{ext}}$ . Píst se posune o  $\Delta x = \Delta V/A$  a vykoná práci:

$$\Delta W_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \Delta x = p \Delta V \quad ; \quad (38)$$

plyn necháme rozepnout právě tak, aby  $\Delta U = 0$ , tedy aby platilo

$$\Delta Q = \Delta W_{\text{ext}} \quad (\equiv p \Delta V) \quad . \quad (39)$$

Zvolme pro názornost  $\Delta V = V/8$ . Po zahřátí a rozepnutí má plyn opět stejnou teplotu  $T$  (a tedy i energii  $U$ ), menší tlak a větší objem  $V_+ = \frac{9}{8}V$ . Jak tím vzrostla entropie  $S$  plynu?

<sup>8</sup>Práci zde značíme  $\mathcal{W}$  k odlišení od počtu  $W$  mikrostavů.

<sup>9</sup>Proč můžeme proměnit teplo z jedné lázně v práci? Protože nejde o cyklický děj.

Představme si ono nesmírné množství  $W_+$  různých mikrostavů; každý mikrostav popisuje jednu z možností pro okamžitou polohu i rychlost každé molekuly po rozeptnutí plynu. Některé z těchto mikrostavů — je jich celkem  $W$  — popisují i plyn před rozeptnutím; jsou to právě ty mikrostavy, kde žádná z částic není v té nové, deváté osmině objemu. Po omezení polohy první částice zůstane z počtu  $W_+$  jen  $(\frac{8}{9}) W_+$  stavů. Omezení polohy druhé částice opět zmenší počet možných stavů  $(\frac{8}{9})$ -krát, takže poté, co ohlídneme polohu všech  $N$  částic, zůstane jen  $(\frac{8}{9})^N W_+$  stavů — a to je hledaný počet  $W$  stavů původního souboru (před zahřátím a rozeptnutím, ale s toutéž energií). Nárůst entropie při rozeptnutí plynu je rozdíl mezi entropií koncového a počátečního stavu, tedy

$$\Delta S = k \ln W_+ - k \ln W = k \ln(W_+/W) = k \ln \left( 1 / \left( \frac{8}{9} \right)^N \right) = k \ln \left( \frac{9}{8} \right)^N = kN \ln \frac{9}{8} . \quad (40)$$

Vrátíme-li se k původnímu obecnému případu rozeptnutí o  $\Delta V$ , dostaneme zřejmě

$$\Delta S = kN \ln \frac{V_+}{V} = kN \ln \frac{V + \Delta V}{V} = kN \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V} \right) , \quad (41)$$

a to upravíme podle přibližného vzorce  $\ln(1+x) \approx x$ , vhodného pro velmi malá  $x$ :

$$\Delta S = kN \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V} \right) \approx kN \frac{\Delta V}{V} . \quad (42)$$

Dosazením vztahu  $kN = nR$  a stavové rovnice ideálního plynu  $pV = nRT$  určíme

$$\Delta S = nR \frac{\Delta V}{V} = \frac{pV}{T} \frac{\Delta V}{V} = p \frac{\Delta V}{T} . \quad (43)$$

Protože podle podmínek pokusu (rov. (38),(39)) bylo  $p\Delta V = \Delta Q$ , dostaneme

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} , \quad (44)$$

a tedy konečně

$$\Delta Q = T\Delta S , \quad (45)$$

jak známe pro entropii a teplo z termodynamiky.

## 9.2 $\leftrightarrow$ Záporné teploty (zatím jen rozpracované)

Záporné teploty nejsou nižší než 0 K, ale naopak teplejší než nekonečná teplota. Užívají se při popisu systémů majících energii omezenou nejen zdola, ale i shora.

Obvyklá soustava má jediný „základní stav“ (mikrostav s nejnižší energií tvořící tím také makrostav s minimální energií  $U_{\min}$ ). Protože je tvořen jediným mikrostavem, má  $W = 1$ . Odpovídá mu nulová entropie  $S = k \ln W = 0 \text{ J/K}$  i teplota.

Obvyklá soustava může mít v principu neomezeně velkou energii (díky kinetické energii částic, které ji tvoří). Čím vyšší je energie  $U$  makrostavu, tím mnohem vyšší je počet  $W$  jeho mikrostavů. Proto v takové soustavě může spolu s energií růst v principu libovolně vysoko i entropie a teplota.

Lze však studovat i soustavy mající energii shora i zdola omezenou. Příkladem je Isingův model. Popisuje např. soustavu  $N$  spinů  $s$  v pevných polohách, každý s dvěma možnostmi orientace  $s^-$ , resp.  $s^+$  s energií ve vnějším magnetickém poli  $\vec{B}$  rovnou  $-Bs$ , resp.  $+Bs$ . Celá soustava má výsledný magnetický moment  $M = \sum_j s_j$ ; zřejmě  $-Ns \geq M \geq Ns$ . Má energii danou jednak orientací spinů  $B \sum_j s_j$ , jednak interakcí sousedů s vahou  $J_{ij}$  pro  $i$ -tý spin vůči  $j$ -tému. Celková energie je tedy součtem

$$E = B \sum_j s_j + \sum_j \sum_k J_{jk} s_j s_k \quad (46)$$

Jde-li např. o lineární řetízek a  $J_{ij} = J > 0$  pro nejbližší sousedy  $j = i \pm 1$  a  $J_{ij} = 0$  pro všechny ostatní, má soustava má jediný stav s nejnižší energií (všechny spiny záporné) odpovídající  $T = 0, S = 0$ , ale také jediný stav s nejvyšší energií (všechny spiny kladné) odpovídající  $T = 0, S = 0$ .

....

## 10 Dodatek: Funkce více proměnných

### 10.1 Parciální derivace: symbol $\partial/\partial t$

- V celé kapitole (a vlastně i v celém textu) se zabýváme jedině funkcí reálných proměnných, nikoli teorií funkce komplexní proměnné.
- V této kapitole diskutujeme význam značek „d“ a „ $\partial$ “ v infinitezimálních výrazech typu  $dx$ ,  $\partial x$ . Příbuzný znak  $\Delta$  znamená vždy konečný rozdíl  $\Delta x = x_f - x_i$ , nikoli infinitezimální (i když bývá často malý).

V matematice jste se setkali nejprve s obyčejnou derivací: značí se tak limita

$$f' = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + dx) - f(x_0)}{dx} = \frac{df}{dx}, \quad (47)$$

což mj. vysvětluje symboliku. Tento původně nedělitelný symbol však lze rozdělit a zavést **diferenciály**  $df$  resp.  $dx$  spojené vztahem  $df = f'dx \equiv \frac{df}{dx}dx$ .

Je-li  $f$  funkcí více proměnných, např.  $f(x, y)$ , pak lze provádět derivace podle jednotlivých proměnných, a to přesně stejným postupem, jak bylo uvedeno výše. Je ovšem potřeba vyznačit, podle které proměnné derivujeme — čárka už nestačí — a jak uvidíme hned v následujícím paragrafu, také vyznačit, ve kterých proměnných je vlastně derivovaná funkce vyjádřena neboli které jsou ostatní proměnné.

Při více proměnných se obvykle hovoří o **parciálních** derivacích a značí se symbolem  $\partial$  namísto  $d$ , tedy

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x + dx, y) - f(x, y)}{dx}, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{dy \rightarrow 0} \frac{f(x, y + dy) - f(x, y)}{dy}. \quad (48)$$

Jak je zřejmé, pozměněný symbol  $\partial$  jen připomíná, že jde o více proměnných, jinak je definice zcela analogická.

¶ Svým způsobem je toto rozlišování stejně zbytečné jako rozlišování jednotného a množného čísla v jazycích čímkoli jiným (koncovkami, gramatickou shodou ...) než číslovkou. Např. japonština se obejde bez množného čísla.

#### 10.1.1 Problematika v klasické mechanice

V klasické mechanice nastává speciální situace s časem  $t$  coby proměnnou. Stává se totiž, že je zkoumaná veličina závislá na čase jak přímo (explicitně), tak i nepřímo prostřednictvím ostatních veličin (implicitně), obě závislosti je potřeba rozlišit. Konkrétní příklad snad ukáže vše jasněji:

Teplota  $T$  v místnosti se mění od místa k místu a mění se i v čase tak, jak kamna vyhasínají. Je tedy  $T = T(x, y, z, t)$ . Uvažujeme-li, jak závisí teplota na čase — sledujeme-li teploměr — můžeme dostat různé výsledky:

1) Fixujeme polohu teploměru v pevném bodě  $(x, y, z)$ . Údaj teploměru bude tedy  $T(x, y, z, t)$  a jeho časová změna bude  $\left(\frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t}\right)_{x, y, z} \equiv \lim_{dt \rightarrow 0} \frac{T(x, y, z, t+dt) - T(x, y, z, t)}{dt}$ ; pokud bezpečně víme, o které proměnné jde, nevypisujeme je a píšeme pak jen  $\frac{\partial T}{\partial t}$ . Skutečnost, že během měření se měnilo  $t$ , ale neměnilo se  $x, y, z$ , vystihujeme zápisem  $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x, y, z}$  a obvyklým čtením „(parciální) derivace  $T$  podle  $t$  při konstantních  $x, y, z$ “ nebo výstižněji „... při ostatních proměnných  $x, y, z$ “.

♣ Slovo „konstantní“ v prvním čtení může poněkud zavádět. Rozumí se, že  $x, y, z$  je konstantní *v procesu limity*, že tedy vytváříme parciální derivaci jen podle jediné proměnné  $t$ . *Neznamená to*, že by se snad výsledek neměnil v závislosti na těchto proměnných.

2) Pohybujeme s teploměrem; souřadnice teploměru  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  se s časem mění a jsou tedy funkcemi času  $\tau$ , a to  $\xi(\tau)$ ,  $\eta(\tau)$ ,  $\zeta(\tau)$ . Teplota jakožto funkce pouhého času je tedy funkcí  $T^*(\tau)$  jediné proměnné  $\tau$  na „hlubší úrovni“ podle trochu těžkopádně napsaného vzorce

$$T^*(\tau) = T(x=\xi(\tau), y=\eta(\tau), z=\zeta(\tau), t=\tau) \equiv T(\xi(\tau), \eta(\tau), \zeta(\tau), t(\tau)). \quad (49)$$

Matematik užije rozličných symbolů:  $T^*(\tau)$  pro funkci jedné proměnné,  $T(x, y, z, t)$  pro funkci čtyř proměnných. Fyzik zpravidla užije téhož písmene  $T$  resp.  $t$ , neboť jde o tutéž veličinu, teplotu resp. čas — ovšem vyjádřenou různými způsoby či v jiném kontextu. První zápis s rovnítky v argumentu vypadá nemotorně, ale lze z něj ještě vidět, že  $T$  je míněna jako funkce proměnných  $x, y, z, t$ . Běžně se užívá zápis druhý, z něhož toto však vidět není.

Derivace  $\frac{dT^*(\tau)}{d\tau}$ , psaná obvykle prostě  $\frac{dT}{dt}$ , je ovšem obyčejnou derivací, protože jde o funkci jedné proměnné. Vypočteme ji podle pravidla o derivaci složené funkce:

$$\frac{dT^*(\tau)}{d\tau} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{y,z,t} \frac{d\xi}{d\tau} + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{x,z,t} \frac{d\eta}{d\tau} + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{x,y,t} \frac{d\zeta}{d\tau} + \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{x,y,z}. \quad (50)$$

kde ještě dosadíme  $x = \xi(\tau)$ ,  $y = \eta(\tau)$ ,  $z = \zeta(\tau)$ ,  $t = \tau$  do parciálních derivací. Výsledný vzorec (50) ukazuje jasně vztah mezi *úplnou derivací*  $\frac{dT^*}{d\tau}$  (psanou ovšem zpravidla  $\frac{dT}{dt}$ ) na jedné straně a *parciální derivací*  $\frac{\partial T}{\partial t}$  na straně druhé.

### 10.1.2 Problematika v termodynamice

V termodynamice je situace podstatně složitější. Na hlubší úrovni nemáme totiž jedinou proměnnou  $\tau$ , ale zpravidla je jich více (např. dvojice  $(V, T)$  nebo  $(p, V)$  apod.)

Kdybychom měli v mechanice dva časy  $\tau_1$  a  $\tau_2$ , ztratilo by rozlišování symboliky  $\frac{\partial}{\partial t}$  pro „povrchnější“ derivaci  $(x, y, z, t)$  a  $\frac{d}{dt}$  pro „hlubší“  $(\tau)$  své oprávnění, neboť na hlubší úrovni by nebyla jen jediná proměnná, ale dvě! Podobně v termodynamice: Uvažujme energii  $U(V, T)$  jako funkci objemu  $V$  a teploty  $T$ . Rozlišujme bedlivě — velikostí písma  $U, V, T$  oproti  $u, v, t$  — mezi různými proměnnými a různými úrovněmi závislosti. Pokládejme nyní objem  $V(p, t)$  za funkci tlaku  $p$  a teploty  $t$ , a podobně  $T(p, t) = t$ . Pak můžeme nahlížet na energii také jako na (složenou) funkci  $u(p, t)$  tlaku  $p$  a teploty  $t$ . Zde jsme graficky odlišili proměnné „různých úrovní“ různými velikostmi. Různou „hloubku závislosti“ si teď ukážeme tím, že každá závislost bude o jednu úroveň níže:

$$U_{(V, T)} \quad \text{resp.} \quad u_{(p, t)} = U_{(V(p, t), T(p, t))} \quad (51)$$

Derivujme nyní funkci  $u$ . Pravidlo o derivaci složené funkce nám dává

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_t = 0 \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_p = 1 \quad (53)$$

Z poslední rovnice ovšem plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p \quad (54)$$

Obvykle ovšem nebudeme rozlišovat závislosti pomocí typů písma; budeme tedy výše uvedené rovnice psát takto:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P = 1 \end{aligned}$$

a jako důsledek poslední rovnice

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Zápis  $\frac{\partial U}{\partial T}$  je nejasný. Je nutno uvést další proměnnou, protože  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ .

Sám symbol  $\partial$  nám tedy u více proměnných v termodynamice nepomůže. Jádrem problému je způsob, jak říci, ve kterých proměnných má být funkce vyjádřena. Jsou to především proměnné, podle kterých se derivuje; další proměnné připisujeme jako index k závorce obepínající derivaci, jak bude rozebráno dále. Index nepíšeme jedině tam, kde je opravdu jednoznačně jasné, o které proměnné se jedná (tedy:  $\frac{d\xi}{dt}$ , jde-li o funkci jediné proměnné, nebo  $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ , jde-li o funkci  $U$  více proměnných  $V, T$ , ale my ji derivujeme podle *všech* jejích proměnných).  $\leftarrow$  Z matematického hlediska je podstatné jen zadat proměnné, v nichž má být funkce vyjádřena; to, že v průběhu limity vedoucí k parciální derivaci podle jisté proměnné zůstávají ostatní proměnné konstantní, je samozřejmost daná definicí derivace. Nevadilo by proto ani, kdybychom napsali „pro jistotu“ jako index k závorce i tu proměnnou, podle které derivujeme. Nedělá se to hlavně kvůli fyzikálnímu čtení „při konstantním ...“, které by v takovém případě smyslem zavádělo.

## 10.2 Značení parciálních derivací

V termodynamice velmi často vyjadřujeme jisté funkce v závislosti na několika proměnných, načež přecházíme od jednoho výběru proměnných k jinému. Matematický problém je v tom, že fyzikálně táž funkce — např. energie  $U$  — je pak zadána matematicky zcela jinou funkcí, má tedy také jiné derivace apod. Ukažme vše na konkrétním příkladě.

Uvažujme potenciální energii  $U$  homogenního gravitačního pole v obvyklém tvaru s osou  $z$  orientovanou vzhůru:  $U(x, z) = mgz$ . Zřejmě platí

$$\frac{\partial U(x, z)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial U(x, z)}{\partial z} = mg \quad (55)$$

Zavedeme-li v rovině  $xz$  polární souřadnice  $r, \varphi$ , můžeme vyjádřit potenciální energii jako  $U(r, \varphi) = mgr \cos \varphi$ . Použijeme-li však „smíšené“ souřadnice  $(x, r)$ , bude zřejmě  $U(x, r) = mg\sqrt{r^2 - x^2}$  a nyní

$$\frac{\partial U(x, r)}{\partial x} = \frac{-mgx}{\sqrt{r^2 - x^2}}; \quad \frac{\partial U(x, r)}{\partial r} = \frac{mgr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (56)$$

Takto zapsáno jistě nikoho nepřekvapí, že

$$\frac{\partial U(x, z)}{\partial x} \neq \frac{\partial U(x, r)}{\partial x} \quad (57)$$

když bychom však neuváděli argumenty funkce  $U$ , dostali bychom nepřijatelný zápis, totiž  $\frac{\partial U}{\partial x} \neq \frac{\partial U}{\partial x}$ . Rozpor je ovšem v tom, že písmena  $U$  (pro fyzikálně tutéž energii) užíváme ve dvou matematicky různých významech.

Nedorozumění tohoto typu lze ovšem vždy řešit jako výše u (57), tj. výčtem proměnných u funkce; zpravidla se však užívá graficky jiné podoby. Parciální derivaci dáme do kulatých závorek, k nimž jako index připsáme všechny proměnné, přes které uvnitř *nederivujeme*; na těch, přes které derivujeme, samozřejmě funkce záviset musí a proto je uvádět nemusíme. Hořejší nerovnost by tedy zněla

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_z \neq \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_r \quad (58)$$

### 10.2.1 Resumé značení parciálních derivací

V tomto textu dodržujeme obvyklé značení  $\partial$  a nezavádíme žádné novoty. Přesto je dobré, uváží-li čtenář následující:

- V termodynamice můžeme, ale nemusíme rozlišovat parciální derivace symbolem  $\partial$  od obyčejných derivací  $d$ . Žádoucí odlišení se totiž týká něčeho jiného — úrovně závislosti na proměnné, podle níž derivuji (přímo ( $t$ ) anebo zprostředkovaně ( $\tau$ )). Rozlišování  $\partial$  od  $d$  k tomu stačí jen v mechanice, a to jen při závislosti na čase:  $\frac{\partial}{\partial t}$  od  $\frac{d}{dt} \equiv \frac{d}{d\tau}$ . Nestačí však v termodynamice, kde máme i na hlubší úrovni (odpovídající  $\tau$ ) více proměnných.
- Důvody pro  $\partial$ :
  - setrvačnost: užívá se v mechanice i v matematice
- Důvody proti  $\partial$  a pro  $d$ :
  - v termodynamice nepomáhá nic řešit
  - pro začátečníka jde o další nový symbol, zdůrazňující zde jen nepodstatnou samozřejmost, že je více proměnných
  - symbolika není důsledná: logičtější by byl zápis typu

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial x} \frac{dx}{dt} \dots \quad (59)$$

Jak u  $t$ , tak u  $x$  (ve „jmenovateli“) se totiž jedná o skutečné totální diferenciály, protože ani  $t$  ani  $x$  nezávisí na více proměnných.

- u smíšených druhých parciálních derivací je čtení „s konstantním ...“ nelogické. Např. derivace  $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{T,E}$  výrazu  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,E}$  se píše jen  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_E$ .

- V každém případě je nutno uvést, v jakých proměnných je derivovaná funkce vyjádřena. Např. u funkce  $f(x, y, z)$  to lze provést takto:

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \quad \text{nebo} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \quad (60)$$

- Nezávisle na této diskusi stojí za to rozlišovat totální diferenciál  $dF$  od tzv. neúplného diferenciálu čili Pfaffovy formy  $\vec{d}Q$ , viz kap. 11.

### 10.3 Derivace inverzní funkce

Jak víme z matematické analýzy, platí následující věta: Jestliže funkce  $y(x)$  má v okolí  $\mathcal{U}_{x_0}$  bodu  $x_0$  nenulovou derivaci  $y'(x) \neq 0$ , pak existuje v okolí bodu  $y_0 = y(x_0)$  inverzní funkce  $x = x(y)$  a má derivaci  $x' = \frac{dx}{dy} = 1/\frac{dy}{dx}$ . Totéž platí, je-li  $y(x, z)$  funkcí i jiných proměnných, zde např. ( $z$ ); pro pevné  $z$  bude existovat inverzní funkce  $x(y, z)$ . V naší symbolice tedy píšeme

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}} \quad \text{resp.} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (61)$$

Derivaci inverzní funkce můžeme tedy získat, jako bychom upravili složený zlomek tvořený diferenciály.



## 10.4 Derivace implicitní funkce

Nechť  $f = f(x, y) \equiv f(X)$  má v jistém okolí  $\mathcal{U}$  bodu  $X_0 \equiv [x_0, y_0]$  spojitě parciální derivace; necht'  $\frac{\partial f}{\partial y} \neq 0$  v bodě  $X_0$  a necht'  $f(X_0) = f_0$ . Pak existují okolí  $\mathcal{U}_x, \mathcal{U}_y$  bodů  $x_0, y_0$  tak, že existuje funkce  $y = y(x)$  definovaná v  $\mathcal{U}_x$  a mající funkční hodnoty v  $\mathcal{U}_y$  taková, že pro všechna  $x \in \mathcal{U}_x$  platí  $f(x, y(x)) = f_0$ . Funkce  $y(x)$  se někdy nazývá **implicitní funkcí**, resp. funkcí, zadanou rovnicí  $f(x, y) = f_0$  implicitně.

♣ Lidsky řečeno: Zvolíme-li na mapě bod  $X_0 \equiv [x_0, y_0]$ , v němž je nadmořská výška  $f_0$ , pak podmínka  $f(x, y) = f_0$  určuje na mapě v okolí bodu  $X_0$  implicitně kus vrstevnice, tj. čáry  $y = y(x)$ , podél níž je nadmořská výška konstantní:  $f(x, y(x)) = f_0$ . Nedostaneme tak sice celou uzavřenou křivku  $\Gamma$  (pro kterou by  $y = y(x)$  nebylo jednoznačné), protože na ní nutně leží body, pro něž je  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ . (Kde?) Můžeme však  $\Gamma$  rozbít mezi těmito body na jednotlivé větve, na nichž je funkce  $y(x)$  zadána jednoznačně. Nakreslete a promyslete!

Tato funkce  $y(x)$  má v  $\mathcal{U}_x$  derivaci a platí

$$\frac{dy(x)}{dx} = -\frac{\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}}{\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}} \quad (62)$$

což v naší symbolice zní

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}. \quad (63)$$

Po roznásobení a přejmenování  $y \rightarrow a, x \rightarrow b, f \rightarrow c$  dojdeme k zápisu

$$\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c \left(\frac{\partial b}{\partial c}\right)_a \left(\frac{\partial c}{\partial a}\right)_b = -1 \quad (64)$$

Symboly  $a, b, c$  si v každé z parciálních derivací vyměňují cyklicky místo jako korálky na šňůrce.

## 11 Dodatek: Totální diferenciál

Předpokládejme, že funkce, s nimiž budeme zde zacházet, mají derivace libovolného řádu, který budeme potřebovat.

### 11.1 Totální diferenciál

Totální diferenciál (též **úplný diferenciál**) značíme symbolem „d“, např.  $df, dx, dt$ .

#### 11.1.1 Totální diferenciál nezávislé proměnné

Vyskytuje se zpravidla samostatně nebo jako „jmenovatel“ v symbolu pro derivaci funkce této proměnné:  $\frac{df(x)}{dx}, \frac{d\xi}{dt}$ .

Diferenciál ve fyzice interpretujeme zpravidla jako přírůstek nezávislé proměnné, a to malý; jeho malostí nahrazujeme limitní proces, který by měl podle definice derivace následovat.

#### 11.1.2 Totální diferenciál funkce jedné proměnné

(též: diferenciál závislé proměnné.) Totální diferenciál funkce  $f(x)$  je definován vztahem

$$df(x) \equiv \frac{df(x)}{dx} dx \quad \text{neboli} \quad df \equiv f' dx \quad (65)$$

Vyskytuje se buď samostatně nebo jako „čítatel“ v symbolu pro derivaci.

Ve fyzice ho interpretujeme jako lineární část přírůstku funkce odpovídajícího přírůstku nezávislé proměnné. V té míře, v jaké můžeme místo limity  $dx \rightarrow 0$  brát jen malé, ale konečné  $dx$ , představuje  $df$  přímo přírůstek funkce  $f$ . Např.  $d(\sin x) = \cos x dx$ ;  $d(x^2) = 2x dx$ .

Integrací  $\int_{x_1}^{x_2} df$  dostáváme

$$\int_{x_1}^{x_2} df = \int_{x_1}^{x_2} f'(x) dx = f(x_2) - f(x_1) \quad (66)$$

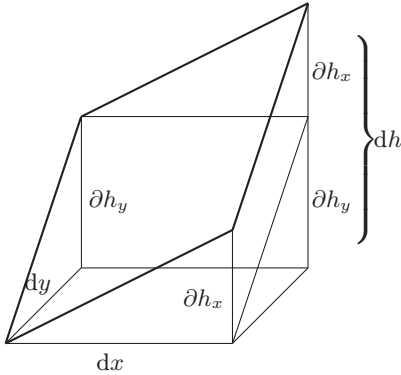
### 11.1.3 Totální diferenciál funkce více proměnných

Totální diferenciál funkce  $f(x_1, \dots, x_N)$  více proměnných je definován vztahem

$$df \equiv df(x_1, \dots, x_N) = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_N} dx_N \equiv \sum_{i=1}^N f_{,i} dx_i \quad (67)$$

značíme-li indexem za čárkou derivaci podle příslušné proměnné (na rozdíl od indexu před čárkou, který ponecháme pro případnou složku vektoru). Totální diferenciál funkce se vyskytuje buď samostatně nebo jako „čítatel“ v symbolu pro derivaci.

Opět, ve fyzice ho interpretujeme jako lineární část přírůstku funkce odpovídajícího současným přírůstkům  $dx_1, \dots, dx_N$  všech nezávislých proměnných, resp. přímo jako přírůstek funkce, stačí-li nám přiblížení tečnou nadrovinou.



Je dobře si toto představit názorně. Uvažte funkci  $h$  dvou proměnných  $x, y$ , a to nadmořskou výšku  $h(x, y)$ . Diferenciál představuje tečnou rovinu; uvažte, že přírůstek hodnoty  $dh$  této tečné roviny je součtem dílčího přírůstku  $\partial h_x = \frac{\partial h}{\partial x} dx$  podél osy  $x$  a přírůstkem  $\partial h_y = \frac{\partial h}{\partial y} dy$  podél osy  $y$ , tj. platí  $dh = \partial h_x + \partial h_y$ .

Má-li  $f$  vyšší derivace (což zde všude předpokládáme), jsou druhé derivace záměnné, tj. např.

$$\frac{\partial^2 f(x_i)}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{\partial^2 f(x_i)}{\partial x_k \partial x_j} \quad \text{čili} \quad \frac{\partial f_{,k}}{\partial x_j} = \frac{\partial f_{,j}}{\partial x_k} \quad \text{čili} \quad f_{,jk} = f_{,kj} \quad (68)$$

Toto je nutná, ale současně i postačující podmínka pro to, aby pro libovolně zadané funkce  $f_i(x_1, \dots, x_N)$  byl výraz rov. (67) totálním diferenciálem, tedy aby existovala funkce  $f$  taková, že  $f_i = f_{,i} = \frac{df}{dx_i}$ .

Integrací  $df$  od bodu  $A \equiv (x_{A_1}, \dots, x_{A_N})$  do bodu  $B \equiv (x_{B_1}, \dots, x_{B_N})$  dostáváme  $\int_A^B df = f(B) - f(A) \equiv f(x_{B_1}, \dots, x_{B_N}) - f(x_{A_1}, \dots, x_{A_N})$  nezávisle na integrační dráze. Podrobněji: uvažujme parametricky zadanou křivku  $\Gamma$ , tj.  $N$  funkcí  $x_1(t), \dots, x_N(t)$ , definovaných pro  $t_A \leq t \leq t_B$ . Označme  $x_{A_i} \equiv x_i(t_A)$ ,  $x_{B_i} \equiv x_i(t_B)$ . Potom

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} df &= \int_{\Gamma} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_N} dx_N \right) = \int_{t_A}^{t_B} \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dt} dt + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_N} \frac{dx_N}{dt} dt \right) = \\ &= f(x_1(t_B), \dots, x_N(t_B)) - f(x_1(t_A), \dots, x_N(t_A)) = f(B) - f(A) \end{aligned} \quad (69)$$

## 11.2 Pfaffova forma

Obecný výraz tvaru

$$dW = \sum_{i=1}^N a_i(x_1, \dots, x_N) dx_i, \quad (70)$$

tj. lineární formu v diferenciálech, nazýváme **Pfaffova forma** a značíme přeškrtnutým  $\text{d}$ . Dáváme tím najevo, že jde o veličinu „nekonečně malou“, tj. řádu diferenciálů, ale že nezaručujeme, že jde o totální diferenciál nějaké funkce  $W$ . (Místo symbolu  $\text{d}$  se též užívá symbol  $\delta$ .)

Nabízí se otázka, zda je každá Pfaffova forma totálním diferenciálem. Ukazuje se, že jsou tři možnosti:

1. Pfaffova forma  $\text{d}W_A$  je totálním diferenciálem, tj. existuje funkce  $U(x_1, \dots, x_N)$  taková, že  $\text{d}W_A = \text{d}U$ . Pak nutně  $a_i = U_{,i}$  a platí  $a_{i,k} = a_{k,i}$ .
2.  $\text{d}W_B$  sice není totálním diferenciálem, ale stane se jím po vynásobení vhodnou funkcí, tzv. **integračním faktorem**  $\mu$ . Potom bude  $\mu \text{d}W_B = \text{d}U$ . Říkáme, že Pfaffova forma  $\text{d}W_B$  je **integrabilní**,
3.  $\text{d}W_C$  není integrabilní. Prototypem neintegrabilní Pfaffovy formy např. v prostorových souřadnicích  $(x, y, z)$  je  $\text{d}W = dx + ydz$ .

Dále se v matematice dokazuje, že integrabilita Pfaffovy formy souvisí s počtem proměnných (stále předpokládáme dostatečně hladké funkce):

1. Pfaffova forma v jediné proměnné  $\text{d}W \equiv a(x)dx$  je vždy totálním diferenciálem
2. Pfaffova forma ve dvou proměnných  $\text{d}W \equiv a_1(x_1, x_2)dx_1 + a_2(x_1, x_2)dx_2$  je buď totálním diferenciálem nebo je integrabilní
3. Pfaffova forma ve třech a více proměnných má všechny možnosti: výraz  $\text{d}W \equiv a_1(x_1, x_2, x_3 \dots)dx_1 + a_2(x_1, x_2, x_3 \dots)dx_2 + a_3(x_1, x_2, x_3 \dots)dx_3 \dots$  je buď totálním diferenciálem nebo je integrabilní nebo není integrabilní.

### 11.3 Geometrická představa integrability Pfaffovy formy

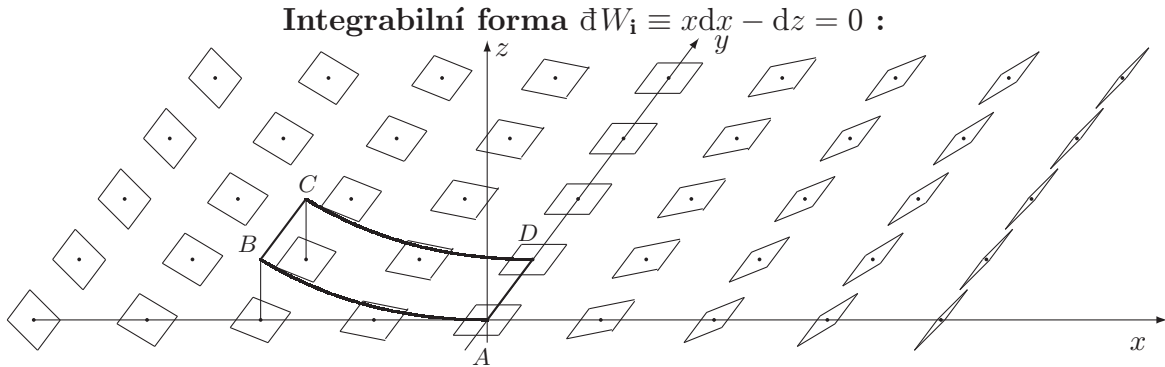
Soustředme se na trojrozměrný prostor se souřadnicemi  $x, y, z$  a zapišme rovnici

$$\text{d}W \equiv a_x dx + a_y dy + a_z dz = 0. \quad (71)$$

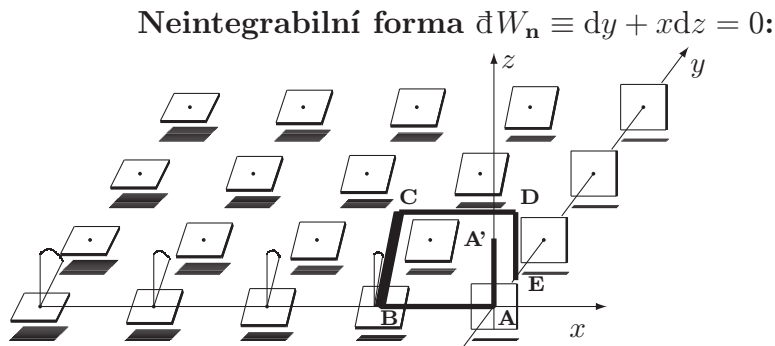
Pokládáme-li diferenciály  $dx, dy, dz$  za „malé úseky“, pak uvedená rovnice v pevném bodě prostoru  $(x_0, y_0, z_0)$  určuje malou plošku, jakousi šupinku; pohybujeme-li se po ní, je pro změny našich souřadnic o  $dx, dy, dz$  splněna rovnice (71). Toto znáte z mechaniky jako obecně neholonomní *vazbu* pro hmotný bod; studujeme, jak se projeví z mechaniky známá vazba holonomní, popsaná totálním diferenciálem nebo integrabilní Pfaffovou formou, na rozdíl od vazby neholonomní, popsané neintegrabilní Pfaffovou formou. Můžeme si představit, že se v souladu s vazbou malinko posuneme z bodu  $(x_0, y_0, z_0)$  do jeho sousedství — do bodu  $(x_1, y_1, z_1)$ , kde  $x_1 = x_0 + dx$  atp. V tomto bodě je opět nějaká povolená „šupinka“ pro pohyb; uvažujme, jak dalece jsme svázáni těmito vazbami při svém pohybu prostorem. Tvrdíme toto:

1. Je-li  $\text{d}W$  totální diferenciál nebo integrabilní, existují funkce  $\lambda(x, y, z), U(x, y, z)$  takové, že platí  $\text{d}W = \lambda \text{d}U$ . Pak rovnici vazby (71) neboli  $\text{d}W = \lambda \text{d}U = 0$  lze vydělit  $\lambda$  a integrovat. Vazba je zřejmě ekvivalentní rovnici  $U(x, y, z) = \text{konst}$ .  
Povolené plošky navazují na sebe asi jako šupiny na těle ryby; pohybujeme-li se po nich, pohybujeme se po některé z ploch  $U = \text{konst}$  a nemůžeme odejít z povrchu ryby ani dovnitř, ani ven. Situaci ilustruje obrázek integrabilní vazby  $x dx - dz = 0$  níže.
2. Je-li (71) neintegrabilní, nemají polohy šupin tento charakter a lze se oklikou dostat i „kolmo“ vůči původní šupině. Viz obr. vazby  $dx + y dz$  níže.

Porovnejme integrabilní formu  $\text{d}W_1 \equiv x dx - dz = d(\frac{1}{2}x^2 - z)$  s neintegrabilní formou  $\text{d}W_n \equiv dx + y dz = 0$ ; ukažme, jak jsou šupiny orientovány v rovině  $z = 0$ . Protože se v žádné z těchto  $\text{d}W$  nevyskytuje  $z$ , budou šupiny orientovány nad sebou (ve směru  $z$ ) přesně stejně.



Podél každé přímky rovnoběžné s osou  $x$  jsou šupiny navzájem pootočený. Jsou však přitom tečné k parabolickým válcovým plochám  $\frac{1}{2}x^2 - z = \text{konst}$ . Protože se v  $\mathring{d}W_i$  nevyskytuje  $z$  a navíc ani  $y$ , budou šupiny orientovány přesně stejně jak nad sebou (ve směru  $z$ ), tak i do hloubky (ve směru  $y$ ). Z výchozí polohy  $A$  se po parabole dostaneme nahoru doleva v rovině  $xz$  do bodu  $B$ ; můžeme se posunout dozadu vodorovně do bodu  $C$  a vrátit se po parabole dolů do bodu  $D$  za výchozí bod  $A$  a zpět se do něj vrátit. Z parabolického válce (v zakresleném případě  $\frac{1}{2}x^2 - z = 0$ ) se však nedostaneme.



Šupiny podél každé přímky rovnoběžné s osou  $x$  na sebe navazují tak, že vytvářejí o  $180^\circ$  překroucený pás: v obou směrech do nekonečna je vodorovný, uprostřed svislý. Ale dva takové souběžné pásy nelze napojit na sebe! Z výchozí polohy  $A$  se dostaneme nahoru do  $A'$ ; jdeme-li však vodorovně doleva do  $B$ , pak šikmo dozadu nahoru do  $C$ , dále vodorovně doprava do  $D$  a spustíme-li se kolmo dolů do polohy  $E$ , jsme v bodě, který je vůči  $A$  posunut dozadu — tam, kam bychom se přímo cestou  $AE$  dostat nemohli.

Srovnej s poznámkou o niti osudu na str. 20.

#### 11.4 Integrace totálního diferenciálu

Předpokládejme, že výraz

$$\mathring{d}W = a(x, y, z)dx + b(x, y, z)dy + c(x, y, z)dz \quad (72)$$

je totálním diferenciálem, tedy  $\mathring{d}W = dU$ ; známe funkce  $a$ ,  $b$ ,  $c$  a máme nalézt funkci  $U$ .

Pak lze integrál  $\int_{\Gamma} \mathring{d}W$  vyjádřit jako  $\int_{\Gamma} \mathring{d}W = \int_A^B dU = U(B) - U(A)$ ; nezávisí tedy na tvaru

integrační dráhy  $\Gamma$ , ale jen na jejím počátečním bodě  $A$  a koncovém bodě  $B$ . Není-li  $\mathring{d}W$  totálním diferenciálem, pak integrál  $\int_{\Gamma} \mathring{d}W$  závisí na integrační dráze  $\Gamma$ . Nezávisí již na tom, zda má  $\mathring{d}W$  integrační faktor či zda není integrabilní. Obvyklý postup výpočtu je takový, že dráhu  $\Gamma$  vyjádříme parametricky, tj.  $x = x(t)$ ,  $y = y(t)$ ,  $z = z(t)$ ,  $dx = \frac{dx}{dt}dt$  atd. a dosadíme, čímž převedeme vše na jednoduchý integrál přes jedinou proměnnou  $t$  od  $t_A$  do  $t_B$ .

Pozor!

Integrovat  $\int adx + \int bdy + \int cdz$ , tedy každou část samostatně a pak je sečíst, lze jen tehdy, jestliže jsou proměnné separovány tak, že  $a(x)$ ,  $b(y)$ ,  $c(z)$  opravdu nezávisí na jiných proměnných. Není-li tato podmínka splněna, je tento postup *chybný*.

### Správný postup

Univerzální postup, vedoucí k cíli při libovolných  $a$ ,  $b$ ,  $c$  a navíc automaticky signalizující případ, kdy by  $dW$  přece jen *nebyl* totálním diferenciálem, následuje. Popisujeme ho velice podrobně, s výslovným uváděním všech proměnných, na kterých uvedené funkce mohou záviset. Čárky u  $U$ ,  $F$  neznají derivace, ale odlišují postupné fáze přibližování se k výsledku.

1. Zintegrujme nejprve  $a(x, y, z)$  podle  $x$ ; tím dostaneme  $\int a(x, y, z)dx = U'(x, y, z)$ .
2. K výsledku přičtíme zatím neznámou funkci  $F'$ , závisící na všech zbývajících proměnných  $(y, z)$ , zderivujeme vše podle další proměnné  $y$  a porovnejme s  $b(x, y, z)$ .
3. Tím získáme výraz pro  $\frac{\partial F'(y, z)}{\partial y}$ ; zintegrujeme ho podle této proměnné  $y$ , čímž získáme  $F'(y, z)$ , a doplníme k dosavadnímu výsledku:  $U'' = U' + F'$ .
4. Opět k výsledku přičtíme zatím neznámou funkci  $F''$  všech zbývajících proměnných  $(z)$ , zderivujeme vše podle další proměnné  $z$  a porovnejme s  $c(x, y, z)$ .
5. Tím získáme výraz pro  $\frac{dF''(z)}{dz}$ ; zintegrujeme ho podle této proměnné  $z$ , čímž získáme  $F''(z)$ , a doplníme k dosavadnímu výsledku:  $U''' = U'' + F''$ .
6. Takto pokračujeme postupně pro všechny proměnné. Na závěr, když byly již všechny proměnné vyčerpány, je tím určena funkce  $U$  až na konstantu  $F$ .

V praxi zpravidla nepíšeme čárky u  $U$ ,  $F$  a jen doplňujeme další členy; stojí však za to vypisovat postupně zbývajících proměnné u funkcí  $F$ .

Nelze-li ve kterékoli fázi  $F$  určit jako funkci pouze povolených proměnných, nebyl  $dW$  totálním diferenciálem.

Celý postup ilustrujeme na příkladech.

**Příklad:** Integrujte Pfaffovu formu

$$dW = (y^2 + 5x^4z^6 + 2yz^2)dx + (2xy + 3y^2z^4 + 2xz^2)dy + (4y^3z^3 + 6x^5z^5 + 4xyz)dz !$$

**Řešení:** Provedeme postupně příslušné kroky.

- $U'(x, y, z) = \int (y^2 + 5x^4z^6 + 2yz^2)dx = xy^2 + x^5z^6 + 2xyz^2$

$$\frac{\partial}{\partial y} (U'(x, y, z) + F'(y, z)) \equiv 2xy + 2xz^2 + \frac{\partial F'(y, z)}{\partial y} = b \equiv 2xy + 3y^2z^4 + 2xz^2$$

$$\frac{\partial F'(y, z)}{\partial y} = 3y^2z^4 \quad , \text{ tak\text{z}e} \quad F'(y, z) = y^3z^4$$

- $U'' = U' + F' = xy^2 + x^5z^6 + 2xyz^2 + y^3z^4$

$$\frac{\partial}{\partial z} (U'' + F''(z)) \equiv 6x^5z^5 + 4xyz + 4y^3z^3 + \frac{dF''}{dz} = c \equiv 4y^3z^3 + 6x^5z^5 + 4xyz;$$

$$\frac{dF''}{dz} = 0, \text{ tak\text{z}e} \quad F''(z) = \text{konst}$$

- $U''' = xy^2 + x^5z^6 + 2xyz^2 + y^3z^4 + \text{konst}$

Samozřejmě můžeme pořadí proměnných  $x$ ,  $y$ ,  $z$  v uvedeném postupu volit libovolně, nejen abecedně; zvolíme ho tak, aby první integrál byl co nejjednodušší.

*Chybné* by bylo „integrovat každý člen zvlášť a sečíst“: dostali bychom

$$\begin{aligned} & \int a(x, y, z)dx + \int b(x, y, z)dy + \int c(x, y, z)dz \\ &= (xy^2 + x^5z^6 + 2xyz^2) + (xy^2 + y^3z^4 + 2xyz^2) + (y^3z^4 + x^5z^6 + 2xyz^2) + \text{konst} \\ &= 2xy^2 + 2x^5z^6 + 6xyz^2 + 2y^3z^4 + \text{konst}, \end{aligned}$$

což není správný výsledek.

**Ilustrace:**

Spočítejme integrál  $I_\Gamma = \int_\Gamma \check{d}W$  z bodu  $(0, 0, 0)$  do bodu  $(1, 1, 1)$ , po různých drahách  $\Gamma$ , a to

- po osách v pořadí  $x, y, z$ ;
- po osách v pořadí  $z, y, x$ ;
- po diagonále.

**Řešení:**

a) Parametrizujme nejprve  $x = t$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0$ , poté  $x = 1$ ;  $y = t$ ;  $z = 0$  a konečně  $x = 1$ ;  $y = 1$ ;  $z = t$  a sečtěme výsledky.

$$I_1 = \int_{(0,0,0)}^{(1,0,0)} \check{d}W = \int_0^1 (0^2 + 5t^4 \cdot 0^6 + 2 \cdot 0 \cdot 0^2) dt = 0$$

$$I_2 = \int_{(1,0,0)}^{(1,1,0)} \check{d}W = \int_0^1 (2 \cdot 1 \cdot t + 3t^2 \cdot 0^4 + 2 \cdot 1 \cdot 0^2) dt = [t^2]_0^1 = 1$$

$$I_3 = \int_{(1,1,0)}^{(1,1,1)} \check{d}W = \int_0^1 (4 \cdot 1^3 t^3 + 6 \cdot 1^5 t^5 + 4 \cdot 1 \cdot 1 \cdot t) dt = [t^4 + t^6 + 2t^2]_0^1 = 4$$

celkem  $I_{xyz} = 0 + 1 + 4 = 5$ .

b) Parametrizujme nejprve  $x = 0$ ;  $y = 0$ ;  $z = t$ , poté  $x = 0$ ;  $y = t$ ;  $z = 1$  a konečně  $x = t$ ;  $y = 1$ ;  $z = 1$  a sečtěme výsledky; vyjde  $I_{zyx} = 0 + 1 + 4 = 5$ .

$$I_1 = \int_{(0,0,0)}^{(0,0,1)} \check{d}W = \int_0^1 (4 \cdot 0^3 t^3 + 6 \cdot 0^5 t^5 + 4 \cdot 0 \cdot 0 \cdot t) dt = 0$$

$$I_2 = \int_{(0,0,1)}^{(0,1,1)} \check{d}W = \int_0^1 (2 \cdot 0 \cdot t + 3t^2 \cdot 1^4 + 2 \cdot 0 \cdot 1^2) dt = [t^3]_0^1 = 1$$

$$I_3 = \int_{(0,1,1)}^{(1,1,1)} \check{d}W = \int_0^1 (1^2 + 5t^4 1^6 + 2 \cdot 1 \cdot 1^2) dt = [t + t^5 + 2t]_0^1 = 4$$

celkem  $I = 0 + 1 + 4 = 5$ .

c) Parametrizujme  $x = t$ ;  $y = t$ ;  $z = t$ . Výsledek je

$$\begin{aligned} I &= \int_{(0,0,0)}^{(1,1,1)} \check{d}W = \int_0^1 (t^2 + 5t^4 t^6 + 2t \cdot t^2) dt + \int_0^1 (2t \cdot t + 3t^2 t^4 + 2t \cdot t^2) dt + \int_0^1 (4t^3 t^3 + 6t^5 t^5 + 4t \cdot t \cdot t) dt \\ &= \int_0^1 (3t^2 + 11t^{10} + 8t^3 + 7t^6) dt = [t^3 + t^{11} + 2t^4 + t^7]_0^1 = 5 \end{aligned}$$

Integrály po všech drahách tedy vyšly stejně. Pro kontrolu:  $U(1, 1, 1) - U(0, 0, 0) = 5$ .

**Příklad:** Zkusme integrovat Pfaffovu formu  $\check{d}W \equiv ydx - xdy$ ! **Řešení:**

$$\bullet U' = \int ydx = xy$$

$$\frac{\partial}{\partial y} (U' + F'(y)) = x + \frac{\partial F'(y)}{\partial y} = -x$$

ale to nelze splnit; nemůže být  $\frac{\partial F'(y)}{\partial y} = -2x$ , závisí-li  $F'(y)$  jen na  $y$ . Proto Pfaffova forma  $\check{d}W \equiv ydx - xdy$  není totálním diferenciálem. Má však integrační faktor  $y^{-2}$ , neboť  $y^{-2} \check{d}W = \frac{dx}{y} - \frac{x dy}{y^2} = d\left(\frac{x}{y}\right)$ .

**Ilustrace:** Spočítejme integrál  $I_\Gamma = \int_\Gamma \check{d}W = \int_\Gamma (ydx - xdy)$  z bodu  $(0, 0)$  do bodu  $(1, 1)$ , po různých drahách  $\Gamma$ , a to

- po osách v pořadí  $x, y$ ;
- po osách v pořadí  $y, x$ ;
- po parabole  $y = x^2$ !

**Řešení:** a) Parametrizujme nejprve  $x = t$ ;  $y = 0$ , poté  $x = 1$ ;  $y = t$ :

$$x = t, \quad y = 0 : \quad \int_{(0,0)}^{(1,0)} \bar{d}W = \int_0^1 0 dt = 0$$

$$x = 1, \quad y = t : \quad \int_{(1,0)}^{(1,1)} \bar{d}W = \int_0^1 -1 dt = -1$$

$$I_{xy} = -1$$

b) Parametrizujme nejprve  $x = 0$ ;  $y = t$ , poté  $x = t$ ;  $y = 1$ :

$$x = 0, \quad y = t : \quad \int_{(0,0)}^{(0,1)} \bar{d}W = \int_0^1 -0 dt = 0$$

$$x = t, \quad y = 1 : \quad \int_{(0,1)}^{(1,1)} \bar{d}W = \int_0^1 1 dy = 1$$

$$I_{yx} = 1$$

c) Parametrizujme  $x = t$ ;  $y = t^2$ .

$$I_{\text{par}} = \int_0^1 (t^2 - t \cdot 2t) dt = \left[-\frac{1}{3}t^3\right]_0^1 = -\frac{1}{3}.$$

Integrály po různých drahách nejsou stejné.

**Příklad:** Zkusme integrovat Pfaffovu formu  $\bar{d}W \equiv dx + ydz$ !

**Řešení:**

- $U' = \int 1 dx = x + \text{konst}$  ; tedy  $\frac{\partial}{\partial y}(U' + F'(y, z)) \equiv \frac{\partial F'}{\partial y} = 0$

- $U'' = U' + F' = x + \text{konst}$

- $U''' = U'' + F''(z) = x + F''$  ;  $\frac{\partial U'''}{\partial z} \equiv \frac{dF''(z)}{dz} = y$

ale to nelze splnit, protože  $F''(z)$  už nemůže být funkcí  $y$ . Proto  $\bar{d}W \equiv dx + ydz$  není totálním diferenciálem. Není ani integrabilní.

**Ilustrace:**

Spočítejme integrál  $I_{\Gamma} = \int_{\Gamma} \bar{d}W = \int_{\Gamma} (dx + ydz)$  z bodu  $(0, 0, 0)$  do bodu  $(1, 1, 1)$ , po různých drahách  $\Gamma$ , a to

a) po osách v pořadí  $x, y, z$ ;

b) po osách v pořadí  $z, y, x$ ;

c) po diagonále.

**Řešení:**

a) Parametrizujme nejprve  $x = t$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0$ , poté  $x = 1$ ;  $y = t$ ;  $z = 0$  a konečně  $x = 1$ ;  $y = 1$ ;  $z = t$  a sečtěme výsledky; vyjde  $I_{xyz} = 1 + 0 + 1 = 2$ .

b) Parametrizujme nejprve  $x = 0$ ;  $y = 0$ ;  $z = t$ , poté  $x = 0$ ;  $y = t$ ;  $z = 1$  a konečně  $x = t$ ;  $y = 1$ ;  $z = 1$  a sečtěme výsledky; vyjde  $I_{zyx} = 0 + 0 + 1 = 1$ .

c) Parametrizujme  $x = t$ ;  $y = t$ ;  $z = t$ ; vyjde  $\int_0^1 (1 + 0 + t) dt = \left[t + \frac{1}{2}t^2\right]_0^1 = 1,5$ .

Integrály po různých drahách nejsou stejné.