

Jan Obdržálek

**Řešené příklady z termodynamiky,  
molekulové fyziky a statistické fyziky**

VYDAL MATFYZPRESS

PRAHA 2014



Řešené příklady z termodynamiky,  
molekulové fyziky a statistické fyziky

Jan Obdržálek

*Motto* k této sbírce:

Verba movent – exempla trahunt.  
Slova pohnou – příklady táhnou.

Zvláště ty odstrašující.

(z pedagogických luhů a hájí)

# Obsah

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Úvod</b>                                      | <b>7</b>  |
| 1.1 O této sbírce                                  | 7         |
| 1.2 Označení                                       | 9         |
| 1.3 Jednotky mimo SI                               | 9         |
| <b>2 Základní pojmy termodynamiky</b>              | <b>13</b> |
| 2.1 Definice, ilustrace                            | 13        |
| Teplota  | 13        |
| Entropie, termodynamické potenciály                | 16        |
| Ideální versus neideální plyn                      | 22        |
| Převody  | 26        |
| 2.2 Termodynamika a mechanika                      | 27        |
| <b>3 Stavové rovnice různých soustav</b>           | <b>31</b> |
| 3.1 Shrnutí  | 31        |
| 3.2 Rovnovážné stavy                               | 34        |
| 3.3 Plyn v poli vnější síly                        | 37        |
| Barometrické rovnice různých modelů atmosféry      | 38        |
| Odstředivá síla                                    | 39        |
| 3.4 Kvizistatické děje                             | 40        |
| 3.5 Kalorimetrie                                   | 43        |
| 3.6 Teplotní vlastnosti látek                      | 48        |
| 3.7 Přenos tepla v čase                            | 51        |
| <b>4 První zákon termodynamiky</b>                 | <b>53</b> |
| 4.1 Ekvivalence práce a tepla                      | 53        |
| 4.2 Práce $-pdV$ a jiné výrazy                     | 54        |
| Povrchové napětí                                   | 55        |
| Elektrické a magnetické pole                       | 58        |
| <b>5 Druhý zákon termodynamiky</b>                 | <b>63</b> |
| 5.1 Tepelné stroje                                 | 63        |
| 5.2 Entropie                                       | 65        |
| 5.3 Obecné vztahy mezi termodynamickými veličinami | 68        |
| 5.4 Chování látek pro $T \rightarrow 0$            | 69        |
| <b>6 Fázové přechody</b>                           | <b>71</b> |
| 6.1 Clausiova-Clapeyronova rovnice                 | 71        |
| 6.2 Gibbsovo pravidlo fází                         | 71        |
| 6.3 Kritický stav                                  | 72        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>7 Molekulová fyzika</b>                                     | <b>75</b>  |
| 7.1 Počty a velikosti molekul                                  | 75         |
| 7.2 Molekulárně kinetická teorie                               | 78         |
| 7.3 Dynamika: rychlosti molekul, volná dráha                   | 81         |
| 7.4 Záření černého tělesa                                      | 81         |
| <b>8 Statistická fyzika</b>                                    | <b>83</b>  |
| 8.1 Kombinatorika  | 83         |
| 8.2 Rozdělovací funkce   | 89         |
| 8.3 Fázový prostor   | 93         |
| Zobrazení pohybu ve fázovém prostoru                           | 93         |
| Liouvillov theorem   | 95         |
| 8.4 Statistická rozdělení                                      | 98         |
| <b>9 Návaznosti na ostatní obory</b>                           | <b>101</b> |
| 9.1 Akustika   | 101        |
| 9.2 Motory   | 103        |
| 9.3 Různé  | 104        |
| <b>10 Matematický aparát</b>                                   | <b>105</b> |
| 10.1 Přibližné výpočty   | 105        |
| Mocninné rozvoje   | 105        |
| Taylorova věta   | 107        |
| Numerické řešení rovnice (nalezení kořene funkce)              | 107        |
| 10.2 Totální diferenciály                                      | 109        |
| <b>A Řešení</b>  | <b>111</b> |
| <b>B Tabulky</b>   | <b>205</b> |
| B.1 Hodnoty základních konstant                                | 205        |
| B.2 Plyny: Relativní molekulová hmotnost, hustota, měrná tepla | 206        |
| B.3 Plyny: fázové přechody                                     | 207        |
| B.4 Kapaliny: hlavní termodynamické veličiny                   | 208        |
| B.5 Pevné látky: hlavní termodynamické veličiny                | 209        |
| B.6 Měrné teplo, absolutní entropie, entalpie $H_{298}$        | 210        |
| <b>Literatura</b>  | <b>211</b> |

# 1 Úvod

## 1.1 O této sbírce

### 1.1.1 Poděkování

Rád bych zde vyslovil dík a úctu památce zesnulého PaedDr. A. Vaňka, mého inspirátora a spoluautora sbírky úloh [9]. Tento text vznikl dodatečným přepracováním a rozšířením uvedené sbírky.

### 1.1.2 Komu je sbírka určena

Tato sbírka obsahuje 306 příkladů s podrobným řešením, většinou obecným i číselným. Je určena zejména budoucím učitelům fyziky na střední škole, ale snad dobře poslouží i jiným, zvláště pokud když podle učebnice (lit. [5]), na kterou odkazujeme takto:

{Úvod 5.4.6} značí kapitolu 5.4.6;

{Úvod r. 5.48} značí rovnici 5.48.

Na ostatní literaturu (na konci knihy) odkazujeme obvykle, např. [ISO] nebo [2].

V dodatku **B Tabulky** jsou uvedeny všechny v textu vyžadované a použité hodnoty; čtenář tedy nepotřebuje jiné zdroje. Hodnoty fyzikálních veličin byly převzaty jednak z CODATA 2010, jednak z velmi rozšířených tabulek [FMt], s laskavým souhlasem jejich autorů, a dalších pramenů uvedených v literatuře.

Údaje z různých zdrojů se ovšem mohou mírně lišit; např. již materiálové konstanty bývají zadávány při 0 °C, 15 °C či 20 °C. Rozdíl však jednak nebývá významný, jednak může být snadno „vystopován“ v numerické části řešení.

### 1.1.3 O úlohách

Všechny úlohy jsou vyřešeny; řešení jsou uvedena s postupem nejprve obecným, poté s konkrétními hodnotami podle tabulek. Protože v době kalkulaček s pamětí (nemluvě o počítačích) není počet cifer technickou překážkou, byly všechny výpočty prováděny na 6 platných ciferech; výsledek je zaokrouhlen s ohledem jednak na reálnou přesnost vstupních dat, jednak i na formulaci úlohy a zjednodušení zavedená při postupu.

Některé úlohy, např. v odstavci **2.1 Definice, ilustrace** nejsou míněny ani tak pro úplné samostatné řešení, ale spíše ilustrují základní pojmy a poskytují číselné odhady termodynamických veličin v obvyklých situacích. Proto jejich řešení následují přímo za úlohou. Podobně je tomu s úlohami teoretického charakteru, např. v kap. 5.3, 6.2, 10.1 apod.

Ostatní úlohy jsou obvyklého typu; očekávám, že průměrný čtenář bude schopen řešit většinu úloh zcela samostatně. Jejich řešení jsou uvedena na konci sbírky v samostatné části **A Řešení**, a to v přeházeném pořadí, aby čtenář nebyl nucen při kontrole výsledku vidět hned i řešení následujícího příkladu. Příklady i řešení jsou pochopitelně oboustranně propojeny odkazy. Je to reminiscence na projekty z doby „předpočítačové“, jako byla „zmatená kniha“ z přeházenými stránkami a volbou postupu podle čtenářových odpovědí na kontrolní otázku, či „doplňovací text“ v příkl. 8.1.1 a dále, vybízející čtenáře k aktivní spolupráci.

Většina úloh ilustruje konkrétní problematiku, kterou rozebírá {Úvod} [5], některé doplňují to, co bylo řečeno jen obecně (vedení tepla), nebo uvádějí látku, kterou se {Úvod} nezabývá, ale která se v praxi vyskytuje, a proto byla vyložena zde na místě (modely atmosféry, problematika číselných výpočtů a aproximací). Další úlohy procvičují jistou potřebnou rutinu (vztahy mezi termodynamickými veličinami, totální diferenciály).

Úlohy byly původně koncipovány pro budoucí učitele SŠ, a proto se snažily předjímat, s čím vším by se mohl učitel opravdu ve své pedagogické praxi setkat, a to v celé šíři, včetně záměrné nepřesnosti zadání. Hleděl jsem se vyhnout návodným formulacím, kde jsou uvedeny číselné hodnoty a rozměry všech potřebných veličin (a žádných jiných!), takže je stačí jen bezmyšlenkovitě vynásobit či vydělit v takové kombinaci, která (jediná) dává výsledek se správným rozměrem; na úlohy tohoto typu však učitel ve své praxi opravdu nenarazí jinde než právě ve sbírkách úloh. Proto také až na výjimečné případy neuvádím materiálové konstanty v textu úlohy. Často dokonce neuvádím či neupřesňuji ani informace podstatné, ale z kontextu plynoucí (typu „za pokojové teploty a atmosférického tlaku“). Naopak v zadání podmínek jsou občas uvedeny i veličiny, na nichž konečný výsledek nezávisí. Mám za to, že nedílnou částí fyzikální erudice je také schopnost uvážít, co vše pro danou úlohu je třeba znát, odhadnout, které vlivy budou už vzhledem k formulaci úlohy zanedbatelné a které naopak rozhodující.

Některé úlohy jsou záměrně zadány volně, „ze života“, některé i s jinými jednotkami než SI. Učitel si musí umět poradit jak s nejasně formulovanými dotazy žáků, tak i s tlakem krve udaným v mm Hg nebo s tlakem vzduchu vně letadla v psi a jeho teplotou ve stupních Fahrenheita. Tomu je také věnován poslední odstavec této úvodní kapitoly.

Snažil jsem se pečlivě dodržet terminologii a zvyklosti doporučené mezinárodními normami, viz [ISO] a [IEV].

Uvítám všechny kritické připomínky na své adrese

jan.obdrzalek@mff.cuni.cz



## 1.2 Označení

V celém textu užíváme v obvyklém smyslu následující značky (není-li zcela výjimečně uvedeno jinak):

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| $C_p$ tepelná kapacita (za stálého tlaku)                                  | $\mu$ chemický potenciál          |
| $c_p = \frac{C_p}{m}$ měrná tepelná kapacita (za st. tlaku)                | $p$ tlak                          |
| $C_V$ tepelná kapacita (za stálého objemu)                                 | $Q$ teplo dodané systému          |
| $c_V = \frac{C_V}{m}$ měrná tepelná kapacita (za st. objemu)               | $Q' = -Q$ teplo odebrané systému  |
| $F$ volná energie  | $R$ plynová konstanta (molární)   |
| $G$ Gibbsův potenciál  | $S$ soustava                      |
| $H$ entalpie   | $S$ stav soustavy                 |
| $\kappa$ exponent adiabaty ideálního plynu ( $pV^\kappa = \text{konst.}$ ) | $S$ entropie; rovněž              |
| $L$ litr   | $S$ plošný obsah                  |
| $M$ relativní molekulová hmotnost, „molekulová váha“                       | $T$ teplota                       |
| $m$ hmotnost systému   | $U$ vnitřní energie               |
| $N = nN_A$ počet molekul   | $V$ objem                         |
| $N_A$ Avogadrova konstanta   | $W$ práce dodaná systému          |
| $n$ látkové množství, („počet molů“)                                       | $W' = -W$ práce vykonaná systémem |

Index  $m$  značí vždy příslušnou molární veličinu, např.  $V_m$  molární objem,  $m_m$  molární hmotnost, tedy hmotnost 1 mol látky. Podobně  $C_{V,m}$ ,  $C_{p,m}$  jsou příslušné molární tepelné kapacity.

Molární plynová konstanta se značí jen  $R$ , bez indexu  $m$ .

Relativní molekulová hmotnost  $M$  byla dříve nazývána „molekulová váha“; např.  $M_{N_2} \approx 28$ . Připomeňme, že starý název molu byl „grammolekula“, a byl tedy vztahen na gram, nikoli kilogram, a konečně že  $M$  je bezrozměrová veličina a s molární hmotností  $m_m$  je spjata vztahem

$$m_m = M \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

Otevřené a uzavřené intervaly značíme dle normy [ISO] tzv. „francouzským“ způsobem pomocí hranatých závorek, tedy

|          |     |                     |
|----------|-----|---------------------|
| $[0, 1]$ | pro | $0 \leq x \leq 1$ , |
| $[0, 1[$ | pro | $0 \leq x < 1$ ,    |
| $]0, 1]$ | pro | $0 < x \leq 1$ ,    |
| $]0, 1[$ | pro | $0 < x < 1$ apod.   |

## 1.3 Jednotky mimo SI

„Kapitolou samou pro sebe“ jsou jednotky mimo soustavu SI. V praxi jsou to hlavně míry a váhy z anglosaské oblasti, se kterými se běžně setkáme v cizích

učebnicích, návodech apod.: palec, unce, libra, °F. Zvláště půvabné jsou pak jejich kombinace, jako tlak v librách na čtvereční palec, případně roztažnosti vztahené na °F. Ale i u nás se užívají v lékařství mmHg, v technice atm; tu a tam zbyl i nějaký ten Torr, cal, bar, u aut někdy i HP. Učitel jich sice nebude zbytečně používat, ale poradit si s nimi musí umět. Snad pomůže několik rad a tabulek.

- Provádějme vždy výpočty nejprve obecně, bez dosazování konkrétních hodnot. Dost často se některé veličiny vykrátí či vyruší a ušetříme si zbytečné převody a zaokrouhlovací chyby.
- Rozdíl dvou teplot zadaných jednou v K a podruhé ve °C je týž. Není tedy nutno převádět °C na K tam, kde se vyskytuje pouze rozdíl teplot.
- Podobně při podílu dvou veličin ve stejných jednotkách (libry, palce, ...); můžeme pracovat bez převodu jednotek; podíl (bezrozměrový) bude týž.
- Toto pravidlo o podílu však *neplatí* pro teplotu – proč<sup>1</sup>? Pozor zejména na °F, ty budeme převádět na °C nebo K asi vždy. Jedině podíl dvou údajů v °R (stupních Rankina, nikoli °Re stupních Réaumurů!) by byl týž jako podíl v K, ale těžko se s ním v praxi setkáme.

Platí následující vztahy: jsou-li  $T_F$ ,  $T_C$ ,  $T_K$  číselné hodnoty téže teploty  $\{T\}$ , to jest, jestliže  $T = T_F$  °F =  $T_C$  °C =  $T_K$  K, pak

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32) \quad ; \quad T_F = \frac{9}{5}T_C + 32 \quad ; \quad T_K = T_C + 273,15$$

Při častější práci s Fahrenheitovou stupnicí se vyplatí zapamatovat si následující hodnoty teplot:

$$-40 \text{ °C} = -40 \text{ °F} \quad ; \quad 0 \text{ °C} = 32 \text{ °F} \quad ; \quad 100 \text{ °C} = 212 \text{ °F}$$

## Jména a hodnoty nejčastějších jednotek mimo SI

### britské:

| čes.           | angl. | značka | definice (hodnota)                         | obrácený převod          |
|----------------|-------|--------|--|--------------------------|
| libra          | pound | lb     | 1 lb = 0,453 6 kg                          | 1 kg $\approx$ 2,2046 lb |
| unce           | ounce | oz     | 1 oz = $\frac{1}{16}$ lb $\approx$ 28,35 g | 1 kg $\approx$ 35,273 oz |
| palec,<br>coul | inch  | in,"   | 1 in = 25,4 mm                             | 1 m $\approx$ 39,37"     |

### technické:

|          |    |   |
|----------|----|---|
| kilopond | kp | 1 kp = 9,806 65 N (tedy tíha 1 kg závaží) |
|----------|----|---|

<sup>1</sup>Různé teplotní stupnice nemají společnou nulu, takže údaje v nich jsou sice lineárně závislé, nikoli však přímou úměrou.

Poznamenejme, že nehlédě na historii jsou nyní i v anglofonním světě britské jednotky definovány nikoli přímo, ale odvozeny z jednotek SI převodem s dohodnutým činitelem převodu.

**Tlak** V anglosaském systému se tlak udává v psi (pound per squared inch). Převodní vztah je  $1 \text{ psi} \approx 6894,757 \text{ Pa}$ . Je zcela běžný např. mezi piloty v aeronavigaci.

Řada historických jednotek je vázána na atmosférický tlak. Tzv. normální atmosférický tlak odpovídá hydrostatickému tlaku rtuťového<sup>2</sup> sloupce výšky 760 mm v Torricelliho trubici. Dříve se nazýval též „fyzikální atmosféra“ atm. Pro stručnost ho užíváme často i v zadání běžných úloh. Užívalo se i následujících označení a jednotek:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1,013\,25 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} \approx 1,033\,23 \text{ at}$$

Názvy (a značky) uvedených jednotek:

- fyzikální atmosféra (atm);
- pascal (Pa)
- bar (bar) – zpravidla milibar (mbar),
- milimetr rtuťového sloupce (mmHg)
- torr (Torr), podle Torricelliho
- technická atmosféra (at);

Tzv. technická atmosféra, at, byla rovna tlaku tíhy 1 kg závaží na  $1 \text{ cm}^2$  při normálním zrychlení  $g = 9,80665 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ . Pro ni platí

$$1 \text{ at} = 98\,066,5 \text{ Pa} \approx 0,96784 \text{ atm} \approx 735,559 \text{ mmHg.}$$

Rozdíl tří procent byl v praxi často zanedbatelný a hovořilo se pak prostě o atmosféře.

Zkratka atü označuje přetlak (Überdruck) oproti standardnímu atmosférickému tlaku, např. v pneumatikách.

<sup>2</sup>Podle toho také byla (z hustoty rtuti a dohodnutého tíhového zrychlení  $g = 9,80665 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) stanovena hodnota normálního tlaku (101 325 Pa).

**Energie** Pro měření tepla se dlouho užívaly jednotky (a značky)

- kalorie (cal), odvozená z tepelných vlastností vody, a
- velká kalorie (Cal), kde  $1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 1 \text{ kcal}$ .

Kvůli teplotní závislosti  $C_p(T)$  u vody vzniklo časem více jednotek:

- Patnáctistupňová kalorie:  $\text{cal}_{15}$  byla množstvím tepla, potřebným k zahřátí 1 g vody z  $14,5 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $15,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; převádíme ji vztahem  $1 \text{ cal}_{15} = 4,1855 \text{ J}$ .
- Mezinárodní kalorie:  $1 \text{ cal}_{\text{IT}} = 4,1868 \text{ J} = 3,9683 \cdot 10^{-3} \text{ BTU}$
- Termochemická kalorie:  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ .

Pro běžnou práci s tepelnou kapacitou vody se dobře pamatují vztahy

$$1 \text{ cal} \approx 4,2 \text{ J}; \quad 1 \text{ J} \approx 0,24 \text{ cal}$$

V anglosaském systému se užívá BTU (British Thermal Unit) o velikosti

$$1 \text{ BTU} \approx 1055,056 \text{ J}$$

(Zhruba tedy  $1 \text{ BTU} \approx 1 \text{ kJ}$ .)

Další jednotky pro energii a výkon byly

- $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} = 0,101325 \text{ J}$ ;
- litr-atmosféra,  $1 \text{ L} \cdot \text{at} = 98,0665 \text{ J}$ ;
- koňská síla (horse power),  $1 \text{ HP} = 745,700 \text{ W}$ .

## 2 Základní pojmy termodynamiky

### 2.1 Definice, ilustrace

Úlohy celého prvního odstavce jsou míněny spíše jako ilustrace smyslu různých termodynamických veličin a pojmů. Na rozdíl od všech ostatních úloh neočekáváme, že by je čtenář, zejména při prvním čtení, řešil samostatně; spíše se asi poučí z uvedeného řešení. Jsou dilem opakováním, příp. rozbořením definic příslušných veličin, dilem ukázkou, jakých hodnot tyto veličiny obvykle nabývají.

Není-li výslovně uvedeno jinak, uvažujte „normální podmínky“, což je většinou<sup>1</sup>  $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$ ,  $T_0 = 0\text{ °C}$  (i když by vám asi na práci byla dost zima); v praxi pro odhady bývá jednoduché brát teplotu  $27\text{ °C} = 300\text{ K}$  a tlak  $10^5\text{ Pa}$ .

## Teplota

### 2.1.1 Příklad Odhady teploty (řešení č.1 následuje)

Odhadněte teplotu v různých prostředích:

- doma
- venku ve stínu
- venku na slunci
- v kamnech na uhlí
- v mikrovlnné troubě.

**Ř – 1, řešení příkladu 2.1.1**

**a)** Obvyklá pokojová teplota bývá řekněme  $18\text{ °C}$  až  $24\text{ °C}$ , tedy  $291\text{ K}$  až  $297\text{ K}$ . (Pracovní teploty v místnostech předepisují normy.)

**b)** „Teplota ve stínu“ je teplotou vzduchu obklopujícího teploměr; ten je podle předpisu zastíněn a umístěn tak daleko od okolních předmětů, aby bylo možno za-

<sup>1</sup>Někdy se užívá tlak  $p_0 = 100\text{ kPa}$ .

nedbat jejich přímý vliv. Předepsaný způsob měření zajišťuje, že se měří rozumně časově i prostorově vystředovaná hodnota teploty vzduchových mas. Vzduch je vyhříván či chlazen (vedením tepla neboli kondukcí) přímým stykem s pevnými i kapalnými objekty na povrchu Země, vyhřívány hlavně Sluncem či vnitřními zdroji tepla (domy) a chlazenými především vyzařováním tepla a vypařováním vody (ze Země i z mraků). Přitom i nepatrný vítr stačí vyrovnávat promícháváním (prouděním neboli konvekcí) okamžité různosti teploty vzduchu dané různě teplým okolím v pozvolna se prohřívající či chlazenou krajině. Přímé zahřívání vzduchu pohlcováním slunečního záření je prakticky zanedbatelné, stejně jako naopak tepelné ztráty vzduchu zářením.

Podle údajů WMO byly extrémní naměřené teploty ve volné přírodě tyto:

- nejnižší teplota  $-89,2\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 184\text{ K}$  (21.7.1983, Vostok, Antarktida);
- nejnižší průměrná měsíční teplota  $-51,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (leden, Verchojansk, Sibiř)
- nejvyšší průměrná měsíční teplota  $38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  (červenec, Greenland Ranch, Údolí smrti, Kalifornie)
- nejvyšší teplota  $57,7\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 330,8\text{ K}$  (13.9.1922, Al'aziziyah, Libye).

c) Oproti „teplotě ve stínu“ (= teplota vzduchu, probraná výše) není pojem „teplota na slunci“ dobře definován, protože nejde o rovnovážný stav. Vedle teploty vzduchu je nutno uvažovat tok energie, daný slunečním zářením. Kolik této energie však přejde do zkoumaného systému, např. teploměru, záleží na absorpčních vlastnostech systému a jeho povrchu. Teploměr s lesklou rtuťovou kuličkou se ustálí na nižší hodnotě než teploměr začazený, pohlcující více záření. Vyzkoušejte sami, nejraději s teploměry různých provedení (rtuťový, lihový, se začerněnou baničkou, bimetalový).

d) Teplota v kamnech je samozřejmě značně nehomogenní, ale má dost dobrý smysl mluvit o časově i prostorově proměnném teplotním poli (rozložení teploty).

Kouřové plyny mívají teplotu několika set  $^{\circ}\text{C}$ ; při silném tahu mohou rozpálit plechové kouřové trubky tak, že viditelně svítí (viz tabulka 2.2 v {Úvod 2.3.4}).

Do ruda rozpálený uhlík má teplotu cca  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; lze ji jednak odhadnout podle barvy žhavého uhlíku (záření černého tělesa, uvedená tabulka), jednak např. tak, že na něj položíme malý kousek tenkého měděného drátku; drátek se po chvíli roztaví na kuličku a z tabulek zjistíme bod tání mědi cca  $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na teplotu má ovšem podstatný vliv přístup a proudění vzduchu.

e) Pojem teploty v mikrovlnné troubě nemá smysl. Jde o nerovnovážný stav celkem chladného vzduchu, ohříváné potraviny a mohutného toku elektromagnetického vlnění o frekvenci  $2,45\text{ GHz}$  a výkonu řádově půl kilowattu. Předmět (tedy také teploměr) se zahřívá natolik, nakolik pohlcuje elmg. vlnění této frekvence, vybrané v oblasti vysoké pohltivosti vody. Zcela vyschlé pečivo se během několika sekund téměř nezahřeje, zatímco čerstvé se rozpaří. Mikrotenový sáček prakticky vlnění nepohlcuje, nezahřívá se tedy přímo, ale jen nepřímě – od zahříváných potravin (obsahujících vodu).

### 2.1.2 Příklad Teplota versus kinetická energie (řešení č.2 následuje)

Uvažujme systémy tvořené molekulami. Ukažte, že celková kinetická energie  $E_k$  jejich molekul *nemá* vlastnosti empirické teploty.

#### Ř – 2, řešení příkladu 2.1.2

Kinetická energie je extenzivní veličina (tedy pro části  $S_1, S_2$  systému  $S_{12}$  platí vztah  $E_{12} = E_1 + E_2$ ). Teplota  $T$  však musí být veličinou intenzivní:  $T_{12} = T_1 = T_2$ .

### 2.1.3 Příklad Teplota versus střední kinetická energie (řešení č.3 následuje)

Uvažujme opět systémy tvořené molekulami. Označme  $E_m = E_k/n$  molární kinetickou energii (tj. střední kinetickou energii vztahenou na jeden mol). Ukažte, že ani ta *nemá* vlastnosti empirické teploty (i když se to často mylně uvádí).

Podobně *nemá* vlastnosti teploty ani střední kinetická energie na jednu částici, jak se někdy zjednodušeně vyvozuje z ekvipartičního teorému, ani hustota kinetické či celkové energie ap. Rozmyslete si znovu ekvipartiční teorém a parčí {Úvod 10.3.1}.

#### Ř – 3, řešení příkladu 2.1.3

Na rozdíl od předchozího případu veličina  $E_m$  již intenzivní je. Přesto se nechová jako empirická teplota, jak ukážeme:

Uvažujme klasický ideální plyn s tepelnou kapacitou  $C_V = nC_{V,m}$  nezávislou na teplotě; kinetická energie jeho molekul je tedy jedinou formou jejich energie.

*Makroskopicky:*  $E_k = U = C_V T = nC_{V,m} T$ , tedy  $E_m = E_k/n = C_{V,m} T$ . Pro tento plyn je proto  $E_m$  lineární funkcí termodynamické teploty. Zdá se, že by mohla proto sloužit jako empirická teplota, resp. po přeškálování přímo jako termodynamická teplota. Ale již pro jiný ideální plyn s jiným  $C_V$  je konstanta úměrnosti jiná, takže pro jinou látku je škálování jiné. Aby byla  $E_m$  unizerzální teplotou pro různé ideální plyny, musela by být vždy nejprve vydělena materiálovou konstantou typickou pro daný plyn (totiž právě  $C_V$ ).

*Mikroskopicky:* Podle ekvipartičního teorému  $E_m = \mathcal{N} \cdot \frac{1}{2} kT \cdot N_A$ , kde je  $\mathcal{N}$  počet stupňů volnosti, resp. počet platných stupňů volnosti. I v rámci systémů, pro něž ekvipartiční teorém platí, by tedy systémy s různými počty (platných) stupňů volnosti měly navzájem různé stupnice teploty.

*Společně:* Uvažme nadto, že i sám model látky s konstantním měrným teplem, jak ho vyžaduje ekvipartiční teorém, nemůže být realistický. Mj. by při nižších teplotách byl ve sporu s třetím zákonem termodynamiky, vyžadujícím, aby v blízkosti absolutní nuly klesalo k nule i měrné teplo.

Ekvipartiční teorém přitom vůbec nelze použít na látky, kde je potenciál mezimolekulárních sil závislý na jiné mocnině souřadnic či rychlosti než druhé (neideální plyn, neideální krystal, kapalina).

## Entropie, termodynamické potenciály

V termodynamice nás v naprosté většině případů zajímají změny entropie  $\Delta S$  a změny termodynamických potenciálů  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  atd.; málokdy potřebujeme opravdu úplné hodnoty entropie  $S$  a prakticky nikdy<sup>2</sup> úplné hodnoty  $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,  $F$ . Tabulky udávají proto také zpravidla jen hodnoty  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  vztažené k jisté „rozumné“ teplotě, např. 298 K. Tabulka B.6 udává úplnou hodnotu  $S_{298}$ , hodnotu  $(\Delta H)_{298}$  vztaženou vůči 298 K, a dále  $C_{pm}$  ve tvaru rozvoje pro  $T > 298$  K.

Studenty může ovšem zajímat i úplná energie a entropie, případně z jakých údajů a jakým postupem se vlastně dají určit, a také jaké se při tom mohou vyskytnout problémy.

### 2.1.4 Příklad (řešení č. 4 na str. 17)

Určete entropii a termodynamické potenciály pro 1 m<sup>3</sup> vakua.

(Vakuum zde ovšem znamená rovnovážné záření v dutině tělesa, které má teplotu  $T_b$ ; stručně řečeno rovnovážné záření o teplotě  $T_b$ . Je dobře si uvědomit, že v termodynamice (a podobně např. v kvantové teorii pole) termín vakuum neznamená prostě „nic“, ale má svůj jasný fyzikální obsah, totiž tepelné záření, zpravidla zvané „záření černého tělesa“.)

### 2.1.5 Příklad (řešení č. 5 na str. 18)

Určete entropii a termodynamické potenciály pro 1 m<sup>3</sup> ideálního plynu  $(T_0, p_0)$  z klasických dvojjatomových molekul.

### 2.1.6 Příklad (řešení č. 6 na str. 18)

Určete entropii a termodynamické potenciály pro 1 kg železa  $(T_0, p_0)$  z Debyeova modelu.

### 2.1.7 Příklad (řešení č. 7 na str. 19)

Určete molární entropii síry pro  $T = 0$  °C přímým výpočtem z experimentálních hodnot tepelných kapacit  $C_{pm}$  použitím tabulky B.6.

<sup>2</sup>Uvažte např., že podle teorie relativity bychom měli ve Falkově formulaci třetího zákona termodynamiky {Úvod 6.2} normovat energii pro  $T \rightarrow 0$  spíše na hodnotu  $U \rightarrow m_0 c^2$ , a nikoli na hodnotu  $U \rightarrow 0$ . Výraz  $m_0 c^2$  je přitom tak obrovský, že vedle něj jsou všechny pro nás podstatné změny energie zanedbatelné, je však konstantní, čili na výpočty nemá vliv – jenom snižuje jejich relativní přesnost a zvětšuje zaokrouhlovací chybu.