

Kapitola 1

Základní pojmy termodynamiky

1.1 Úvod

Moderní přírodní vědy a fyzika jsou postaveny na experimentu a pozorování. Poznávání zákonitostí neživé přírody je založeno na indukční vědecké metodě Francise Bacona. Na začátku zkoumání je akumulace experimentálních dat, pak následuje jejich analýza, ze které vyvozujeme závěry o chování světa kolem nás, které formulujeme jako teorie specifického typu. Podle typu jevů, které chceme popsat se fyzika rozdělila do oborů, které používají pro ni specifické jak experimentální, tak teoretické postupy. To je dáno tím, že hlavní úkol fyzikálních věd je rozpoznat podstatné stupně volnosti, které ovlivňují dané jevy a zanedbat ty nepodstatné. To není vždy snadné, a navíc výběr podstatných proměnných není nikdy s jistotou ukončen. Je to způsobeno tím, že jejich výběr je omezen dostupností měřících prostředků a dosažitelnosti přesnosti určení fyzikálních veličin.

Vzorovou fyzikální teorií je Newtonova dynamika formulována v jeho třech zákonech. Newton z pozorování vyvodil, že fyzikální zákony se nezmění, jestliže svět zvětšíme nebo zmenšíme, to jest, že fyzikální zákony jsou invariantní vůči prostorovému škálování. Škálování využil k tomu, aby zavedl hmotný bod jako ideální minimální limitní objekt prostorové redukce, pro který formuloval dynamické zákony. Prostorové škálování doplnil Newton i časovým a dospěl k infinitezimální změně času, kterou potřeboval pro formulaci pohybové rovnice hmotného bodu. Aby tuto teorii mohl zformalizovat zavedl tzv. infinitezimální počet, což je dnes základem matematické analýzy. Nezbytným předpokladem Newtonovy konstrukce je princip superpozice, který říká, že složitější objekty se skládají z mnoha hmotných bodů, který každý samostatně splňuje pohybové rovnice dané působícími silami.

Hypotéza škálovací invariance fyzikálních zákonů se však později ukázala jako ne zcela platná. Existuje totiž Bohrova délka, rozměr vodíkového atomu, na které jsou odchylky od škálovací invariance podstatné. Existence fundamentální atomové délky narušující časoprostorovou škálovací invarianci je pro kvantovou mechaniku zásadní, neboť koriguje Newtonovu mechaniku na atomových vzdálenostech. Spojitá klasická mechanika byla nahrazena diskrétní kvantovou mechanikou. Zjištění, že fyzikální zákony nejsou přesně invariantní vůči prostorovému škálování bylo opodstatněné teprve na začátku 20. století, kdy byla k dispozici potřebná měřící technika. Stejně tak jako New-

tonova mechanika je omezena v platnosti na rozměry mnohem větší než atomové, tak i kvantová mechanika je omezena na atomové rozměry, které jsou v současnosti experimentálně dostupné. Není totiž jasné, zda na ještě mnohem menších rozměrech, kdy se začnou projevovat efekty kvantové gravitace, nebude třeba kvantovou teorii ještě dále doplnit a rozšířit, o což se pokouší teorie strun.

Podstatný závěr je ten, že naše poznání a z něho vypozerované a odvozené zákonitosti jsou silně podmíněny současným stavem experimentální dostupnosti a ověřitelnosti základních předpokladů. Takže přirozenou snahou fyzikálních teorií je vybrat za podstatné stupně volnosti systému pouze ty, které jsou měřitelné. Informace o neměřitelných veličinách nejsou pro nás zajímavé a důležité, pokud ovšem jejich chování nemá měřitelné důsledky. Tak tomu je například v kvantové mechanice, kdy pohybovou rovnicí je možné zformulovat pouze pro neměřitelnou vlnovou funkci. Klasická fyzika však téměř výhradně pracuje pouze s měřitelnými veličinami. Vzhledem k tomu, že odchylky od klasické Newtonovy mechaniky jsou pozorovatelné na mikroskopických vzdálenostech, všeobecně lze očekávat, že zákonitosti na velkých vzdálenostech se budou řídit klasickou mechanikou.

Popis velkých systémů skládajících se z mnoha hmotných bodů, z nichž každý má poměrně málo vazeb na ostatní objekty je z prvních principů Newtonovy mechaniky velmi složitý a značně neefektivní. Neefektivita spočívá v tom, že nejsme experimentálně schopni kontrolovat pohyb jednotlivých elementárních objektů (hmotných bodů), a tudíž Newtonova úloha je nedostatečně určena. Navíc, ne všechny projevy chování jednotlivých elementárních objektů mají vliv na měřitelné veličiny. Proto v takovém případě není popis velkých mnohočásticových systémů pomocí prvních principů klasické nebo kvantové mechaniky ideální nebo dokonce možný. Třebaže není důvod měnit fundamentální dynamické rovnice elementárních objektů, popis makroskopických systémů vyžaduje nové postupy a doplňující informace umožňující jejich popis s minimálním počtem relevantních stupňů volnosti. Většinou je snaha omezit popis jen na chování měřitelných veličin.

Termodynamika a statistická fyzika jsou části fyziky, které mají za cíl popsat chování makroskopických systémů s přiměřeným, relativně malým počtem *měřitelných* charakteristik tak, aby výsledky neodporovaly mikroskopickým zákonům dynamiky elementárních objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají. Ani jedna z těchto teorií nijak dynamické zákony nemění, pouze doplňuje o pozorované zákonitosti chování makroskopických systémů, které nevyplývají přímo z pohybových rovnic. Termodynamika se snaží pouze na základě experimentálních pozorování vybudovat konsistentní popis chování makroskopických systémů bez reference na dynamické zákonitosti elementárních objektů, ze kterých jsou makroskopické systémy složeny. Je to tak zvaná *fenomenologická teorie*. Statistická fyzika se pak snaží nalézt pojítko, nebo opodstatnění pro chování makroskopických systémů v dynamických rovnicích jejich elementárních objektů. Je to na rozdíl od termodynamiky mikroskopická teorie. Ve výsledku však obě teorie používají stejné pojmy a charakteristiky, a proto mnohdy termodynamický popis a statistická fyzika vedou na tytéž závěry. Termodynamika však zavádí potřebné pojmy popisu makroskopických systémů, které pak statistická fyzika vysvětluje v pojmech elementární dynamiky. Proto výklad termodynamiky předchází výkladu statistické fyziky.

1.2 Makroskopické systémy a měření makroskopických vlastností

Termodynamika se zabývá makroskopickými systémy a studiem jejich vlastností experimentálně zjištěných. Nejdříve je tedy nutné definovat, co chápeme pod pojmem makroskopický systém a pak, jaká jsou omezení na měření relevantních charakteristik takových systémů. Přitom budeme vycházet ze současných znalostí o podstatě hmoty a existenci elementárních mikroskopických objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají a které podléhají odpovídajícím zákonům mikroskopické dynamiky, klasické nebo kvantové. Základními mikroskopickými objekty, ze kterých se makroskopické systémy skládají jsou molekuly nebo atomy, které budeme obecně nazývat částice.

Základním pojmem popisu makroskopického je **molární číslo**. Ty vystihují velikost a počet termodynamicky chápaných makroskopických mnohočasticových objektů. Význam míry **mol** plyne z **Avogadrova zákona**, který říká, že stejný objem plynu při stejném tlaku a teplotě obsahuje stejný počet částic bez ohledu na jeho chemické složení. Jeden mol je potom množství molekul, které obsahuje plyn o hmotnosti v gramech odpovídající atomovému číslu. Přesnější definice potom zní, že je to počet molekul, který obsahuje 12 gramů izotopu atomu uhlíku ^{12}C . Toto číslo, nazývané Avogadrovo $N_A = 6.02217 \times 10^{23}$, je základní charakteristikou počtu elementárních objektů termodynamických makroskopických systémů. V termodynamice bývá potom zvykem charakterizovat makroskopické systémy **molárními poměry**. Ty vyjadřují podíl jednotlivých chemicky čistých komponent (o stejné atomové váze) v celku skládajícího se z více složek.

Dalším důležitým parametrem popisujícím makroskopické systémy je objem. **Molární objem** je potom poměr objemu na celkové molární číslo. Přepočtení veličin na molární jednotky umožňuje pracovat s malými čísly pro makroskopické systémy.

Elementárním prvkem pro termodynamiku jsou tedy makroskopické objemově rozlehlé objekty s velkým počtem částic. Abychom je mohli považovat za samostatné objekty, je nutné je vymezit vůči jejich okolí. Makroskopický objekt může mít skutečné nebo jen pomyslné hranice, které jej vydělují od ostatních objektů. Pro termodynamický popis je důležité, že vybraný makroskopický objekt lze chápat jako jeden objemový celek, který má stejné vlastnosti v celém objemu a kde vliv hranice a okolí je dostatečně vystředován tak, aby se projevoval v makroskopickém systému jako celku se zanedbatelným gradientem od hranice do vnitřku. To znamená, že termodynamické systémy jsou v podstatě **fyzikálně homogenní** a **izotropní**, kde nejsme schopni rozlišit rozdíly v chování v jednotlivých částech nebo směrech makroskopického objektu. Mluvíme taky o chemicky homogenním systému, kdy je objekt složen z molekul stejného chemického složení. **Heterogenní** systémy se skládají z několika fyzikálně homogenních objektů, které jsou odděleny hranicemi, podél kterých dochází ke skokovým změnám specifických charakteristik. Jednotlivým takovým částem heterogenního systému říkáme **fáze**. Typickými příklady heterogenních soustav jsou směsi ledu a vody nebo vody a páry. Jedná se o směs jedné látky ve dvou různých skupenstvích. **Skupenství** rozeznáváme čtyři, pevná látka, kapalina, plyn a plazma. Heterogenní mohou být i roztoky (kapalné nebo pevné) různých látek, např. roztok kuchyňské soli ve vodě. Fáze jsou ale širším pojmem než skupenství, neboť látka v jednom skupenství se může nacházet ve více fázích (or-

tovodík, paravodík, feromagnet paramagnet atd.). Makroskopické systémy mohou být ještě jednodílné nebo vícedílné. **Komponenta** je taková část systému, která nezávisí od obsahu a chování ostatních částí celku. Tak např. sůl a voda jsou dvě komponenty roztoku kuchyňské soli. Obecně platí, že pokud se systém skládá z n chemicky různých prvků mezi kterými platí m chemických reakcí nebo vazeb, potom systém se skládá z $n - m$ komponent.

Již z definice základních pojmů termodynamiky o charakteru makroskopických systémů vyplývá, že musíme rozlišovat přesnost určení fundamentálních veličin. V termodynamice tedy nelze využít mikroskopické přesnosti, jako je tomu v dynamice. Tato zdánlivá nepřesnost nebo neúplnost termodynamiky je dána charakterem měření prováděných na makroskopických systémech. Tato měření definují relevantní veličiny termodynamických systémů, pomocí kterých chceme makroskopický systém popsat. Děje uvnitř makroskopických systémů, které nemají vliv na měřitelné makroskopické veličiny jsou tedy nepodstatné. Rozhodnout, kdy má určitý děj zanedbatelný vliv na výsledek záleží na míře přesnosti určení výsledku. Podstatou fyzikálních měření je, že probíhají v prostoru a čase. Přesnost makroskopických měření je mnohem hrubší než jsou atomové rozměrové škály. Proto prostorové fluktuace uvnitř makroskopického systému na atomových rozměrech ($10^{-11} - 10^{-15}m$) nehrají žádnou roli v makroskopickém měřítku ($10^{-3} - 10^{-9}m$). To znamená, že makroskopická měření odpovídají měření veličin **prostorově vystředovaných** přes krátkodosahové fluktuace mikroskopických dějů. Podobně je tomu i s měřením v čase. Makroskopická měření nejsou měření okamžitá v čase, ale měření vlastností, která trvají makroskopicky dlouhé časové intervaly. V ideálním případě až nekonečně dlouho. Makroskopická měření tedy odpovídají měření veličin **časově vystředovaných** přes krátkočasové fluktuace mikroskopických veličin. Je nutné zdůraznit, že určení, co jsou krátkodosahové a krátkočasové fluktuace nelze rigorózně definovat.

Dříve, než se začneme zabývat chováním termodynamických systémů, je třeba ještě vymezit proměnné, pomocí kterých makroskopické systémy popisujeme. Již jsme uvedli, že mezi ty hlavní patří počet částic N a objem V . To jsou typické **extenzivní vnější** parametry. Obecně extenzivní veličiny jsou ty, které rostou přímo úměrně se zvětšováním počtu částic a objemu systému. Existují **extenzivní vnitřní** proměnné, jako je například energie. **Intenzivní** proměnné jsou naopak ty, které na velikosti systému nezávisí a jsou v homogenním systému stejné pro všechny části systému. Typickými příklady jsou hustota (molární koncentrace) $c = N/V$, molární objem $v = V/N$ nebo tlak, teplota, vnější pole. Vnější parametry potom jsou ty, které systému vnucujeme zvenčí a nejsou výsledkem působení vnitřních sil. Na rozdíl od vnějších proměnných, **vnitřní** proměnné jsou vlastnosti chování a interakce mikroskopických částic. Typickými příklady jsou energie, tlak, teplota.

Termodynamické systémy můžeme ještě rozlišovat podle toho, jak interagují se svým okolím. Systém je **izolovaný**, jestliže nedochází k žádné výměně s okolím. Systém je **uzavřený** pakliže si vyměňuje s okolím energii a **otevřený**, pokud dochází k výměně jak energie tak částic (hmoty). Typ výměny systému s okolím je dán typem **stěny**, která systém od okolí odděluje. Tato stěna může být pouze pomyslná. Je však důležitou součástí charakteristiky systému.

1.3 Stavy a děje v makroskopických systémech

Podstatným konceptem termodynamiky je pojem stavu. **Stav** mnohočásticového systému je situace, kdy makroskopický objekt můžeme jednoznačně popsat souborem okamžitých hodnot nezávislých vnějších a vnitřních parametrů bez ohledu na historii, která danému stavu předcházela. V termodynamice to obecně jsou objem V , počty částic N_1, \dots, N_r jednotlivých komponent systému a obecně dalšími vnějšími X_1, \dots, X_n a vnitřními y_1, \dots, y_m parametry. Počet nezávislých parametrů, které nazýváme **stavovými proměnnými**, závisí na přesnosti určení a kontroly jednotlivých vnějších parametrů a možnostech měření vnitřních parametrů souvisejících s mikroskopickými procesy probíhajícími v makroskopickém tělese.

Termodynamika se zabývá pouze určitou třídou stavů makroskopických objektů. Vzhledem k možnostem měření makroskopických objektů, významné jsou **stacionární stavy**, u kterých proměnné určující stav jsou časově nezávislé, to jest nemění se na časově makroskopických škálách. Mimo to, jestli v systému neexistují ani žádné stacionární, časově nezávislé, proudy, potom hovoříme o **termodynamicky rovnovážném stavu**. To jsou stavy, kterými se rovnovážná termodynamika zabývá.

Rovnovážné stavy samy o sobě nestačí, abychom poznali a mohli měřit jeho vlastnosti. Systém se musí vychýlit z rovnováhy (excitovat) a teprve z reakce systému na porušení termodynamické rovnováhy jsme schopni zjistit informace o rovnovážných vlastnostech systému. Změny v systému mohou nastat různým způsobem. Jestliže změny v systému provádíme velmi pozvolna na makroskopických časových škálách, to jest nekonečně pomalu vzhledem k mikroskopickým škálám, hovoříme o **kvazistatickém procesu**. Při tomto procesu, třebaže dochází ke změnám stavových proměnných, systém celou dobu zůstává v termodynamické rovnováze. To je možné díky tomu, že tyto pozvolné změny jsou na makroskopických časových škálách nepodstatné, zanedbatelné.

Pokud jsou změny rychlé a náhlé na makroskopických škálách, jedná se o nerovnovážné změny systému, které obecně vychylují systém z termodynamické rovnováhy. Stavové proměnné nerovnovážných stavů jsou obecně časově závislé a my obecně nejsme schopni přesně sledovat časový vývoj nerovnovážných stavů, vzhledem k tomu, že časová měření jsou rozložena do delších intervalů, což odpovídá středování přes krátké časy. Ze zkušenosti ale víme, že po určité době, tak zvaný **relaxační čas**, se změny vyvolané excitací systému ustálí a systém se vrátí zpět to (jiného) rovnovážného stavu.

Jestliže se některý parametr rovnovážného systému X vnější excitací změní o hodnotu ΔX a za čas τ se dostane do nového rovnovážného stavu, potom můžeme lépe kvantifikovat, co znamená kvazistatická změna δX v čase δt . Jestliže

$$\frac{\delta X}{\delta t} \ll \frac{\Delta X}{\tau},$$

potom můžeme děj změny proměnné X považovat za rovnovážný (kvazistatický). Jestliže ale

$$\frac{\delta X}{\delta t} \gtrsim \frac{\Delta X}{\tau},$$

potom považujeme daný proces excitace systému za nerovnovážný.

Děje v makroskopických systémech a způsob a možnosti jejich měření vedou k závěrům, které jsou zdánlivě neslučitelné s mikroskopickou dynamikou. Víme, že pohybové rovnice jsou časově vratné, to znamená, že z cílového stavu se vždy můžeme dostat fyzikálním procesem do výchozího stavu. To ovšem již není možné pro makroskopické stavy vystředované v čase i prostoru, alespoň na časových škálách nám dostupných. Tam totiž pozorujeme, že nerovnovážné a náhlé změny stavů se s vývojem času utlumují, systém relaxuje a ustálí se v některém rovnovážném stavu, ze kterého se na makroskopických, nám dostupných, časových škálách nedostane bez dalšího vnějšího působení. Nový rovnovážný stav je potom určen vnitřními procesy a *makroskopicky okamžitými* vnějšími podmínkami, a ne aplikovanými vnějšími silami, které systém původně z rovnováhy vyvedly. Relaxace tedy formálně odporuje principu vratnosti dynamických rovnic, které platí pro elementární objekty, ze kterých se makroskopický systém skládá.

Je třeba zmínit, že neexistuje mikroskopické vysvětlení, proč u makroskopických systémů dochází k relaxaci a narušení časové invariance mikroskopické dynamiky, stejně tak jako neexistuje přesný popis přechodu od malého počtu elementárních dynamických objektů k nekonečnému počtu, což je limita, ve které asymptoticky termodynamika a její principy platí. Určitě podstatnou roli ve vysvětlení hraje způsob měření a nedostupnost informací o mikroskopické dynamice, když měření odpovídají středování přes časový interval. Časové střední hodnoty dynamických proměnných již samozřejmě nesplňují princip mikroskopické reversibility časového vývoje. Z mikroskopického hlediska makroskopicky rovnovážné stavy nejsou ve skutečnosti časově nezávislé. V systému probíhají mikroskopické změny a dynamické veličiny fluktuují. Tyto fluktuace nejsou ale experimentálně měřitelné nebo relevantní.

Časové středování ale samo o sobě nemůže pozorovanou relaxaci vysvětlit. Systém mnoha částic, mikroskopických objektů, se v čase vyvíjí tak, že stavy minimalizující fluktuace svých proměnných jsou preferovány a systém se snaží zůstat v takovém stavu po dlouhou dobu. Takové stavy jsou z mikroskopického hlediska kvazirvnovážné. Systém v něm nemůže zůstat nekonečně dlouho a po dlouhé době se opět vychýlí mimo rovnováhu s velkými fluktuacemi svých proměnných. V těchto nerovnovážných stavech však makroskopické systémy zůstávají mnohem kratší dobu než v těch s malými fluktuacemi, do kterých má tendenci se vracet. Toto chování mnohočásticového systému nelze přímo ověřit, ale je konsistentní s dynamickými mikroskopickými rovnicemi. Relaxace tedy vyjadřuje tendenci velkých systémů zůstat dlouhou dobu v *nejpravděpodobnějších stavech* minimalizujících fluktuace dynamických proměnných, které jsou experimentálně neurčitelné. Je to empiricky pozorovaný princip **extremalizace**, který pak má odraz v termodynamických zákonech. Z hlediska chování makroskopických systémů kvazistacionární, infinitezimálně malé pozvolné změny představují **vratné** procesy, kdežto nerovnovážné změny a relaxace jsou procesy z makroskopického hlediska **nevrtné**.

1.4 Základní předpoklady rovnovážné termodynamiky

Rovnovážné stavy a jejich odezva na vnější poruchy jsou předmětem studia termodynamiky. Stavy jsou popsány systémem stavových proměnných, nezávislých vnitřních a vnějších parametrů. Vnější parametry jsou víceméně vnuceny systému pozorovatelem, vnějším působením fyzikálních polí nebo mechanickými omezeními. Jejich počet je tedy pod kontrolou pozorovatele. Jinak je to ale s vnitřními parametry. Ty jsou výsledkem vnitřních interakcí a mikroskopických procesů probíhajících v makroskopickém objektu. Počet nezávislých vnitřních parametrů je dán počtem parametrů, které popisují stav řešení vývojových dynamických rovnic. V termodynamicky rovnovážném stavu jsou stavové proměnné časově nezávislé (v dostatečně dlouhém časovém intervalu). Uvnitř systému navíc nedochází k žádným tokům hmoty nebo energie. To jest, na makroskopické úrovni je systém homogenní a nezávisí na čase. To znamená, že celková energie je integrálem pohybu a určitě je jednou z vnitřních stavových proměnných. Historická zkušenost nás vede k tomu, že vnitřní energie systému je jedinou vnitřní stavovou proměnnou termodynamicky rovnovážných stavů. Ale dříve než budeme toto tvrzení formalizovat, musíme ještě formulovat předpoklad o tom, že termodynamické stavy jsou v reálném světě vůbec dosažitelné. Jak jsme se již zmínili, makroskopické systémy v nerovnováze mají tendenci relaxovat k některému rovnovážnému stavu. Toto vyjadřuje existenční předpoklad termodynamiky.

Postulát 1.4.1. (Dosažitelnost termodynamické rovnováhy) *Izolovaný systém se během času vždy dostane do některého termodynamicky rovnovážného stavu, ve kterém pak trvale zůstává, dokud není přinucen tento stav opustit působením vnějších sil.*

Pro jednoduchost budeme předpokládat systém bez působení vnějších fyzikálních polí, jako jsou gravitační, elektrické nebo magnetické pole. Budeme tedy předpokládat, že jedinými vnějšími parametry jsou objem V , molární čísla N_1, \dots, N_r chemických komponent. Tento empirický předpoklad vyjádříme postulátem o úplnosti termodynamicky rovnovážného stavu

Postulát 1.4.2. (Úplnost popisu rovnovážného stavu) *Makroskopické stavy v termodynamické rovnováze, které nejsou vystaveny působení vnějších silových polí, jsou úplně popsány vnitřní energií U , objemem V a molárními čísly N_1, \dots, N_r jeho r chemických komponent.*

Makroskopické systémy, které závisí pouze na jediném vnitřním parametru, energii, se nazývají **ergodické**. Postulát 1.4.2 vymezuje makroskopický fázový prostor termodynamicky rovnovážných stavů.

Největším a nejvýznamnějším důsledkem postulátu úplnosti popisu rovnovážných stavů je jednoduchost termodynamického popisu makroskopických systémů. Tento postulát tvrdí, že ze všech dynamických proměnných mikroskopických elementů, ze kterých se makroskopický objekt skládá, pouze energie je relevantní globální parametr. To znamená, že žádný jiný mikroskopický integrál pohybu nemá makroskopické důsledky. Systémy se stejnou celkovou energií jsou makroskopicky nerozlišitelné. Toto je úžasné

zjednodušení vůči řešení komplikovaných dynamických rovnic pro 10^{23} částic. Tvrzení postulátu úplnosti nelze z prvních (mikroskopických) principů ověřit, ale odchylky od tohoto zkušenostního závěru nebyly na žádné relevantní makroskopické škále pozorovány. Není proto žádný důvod jeho závěry nepřijmout jako základ "minimalistického popisu" makroskopických rovnovážných systémů. Z druhé strany lze nahlížet na postulát úplnosti jako na "pracovní definici" rovnovážné termodynamiky. Termodynamicky rovnovážné jsou pouze ty makroskopické systémy, které tomuto postulátu vyhovují. Existují stavy, jejichž proměnné se mění velice zvolna, nepozorovaně, nebo jejich pozorované vlastnosti závisí od historie, jak se do daného stavu systém dostal. Potom takové stavy nejsou v termodynamické rovnováze. Příklady jsou např. sklo nebo kalená ocel.

Termodynamický stav je makroskopický systém, který je posán souborem na mikroskopické úrovni okamžitých hodnot extenzivních veličin, které jsou omezeny intenzivními parametry rezervoáru, ve kterém se makroskopický systém nachází a se kterým je v interakci. **Rovnovážený termodynamický stav** je takový, ve kterém všechny jeho extenzivní veličiny popisující termodynamický stav jsou nezávislé na čase a v systému neexistují ani žádné stacionární toky.

Vnitřní energie je ale vnitřním parametrem systému, o kterém není a priori jasné, zda je měřitelný. Důležité pro užitečnost termodynamiky je, že termodynamické stavy jsou charakterizovány pouze měřitelnými a vnějším působením kontrolovatelnými parametry. Vnější působení je použití mechanické síly, elektrického, magnetického nebo gravitačního pole. Pro jednoduchost výkladu všechny vnější vlivy zredukujeme pouze na mechanické působení. Takže vzniká otázka, do jaké míry jsme schopni vnitřní energii působením vnějších sil kvantifikovat a kontrolovat.

Předpokládáme, že systém lze **adiabaticky** izolovat, to jest zabránit výměně energie systému s okolím, jestliže držíme neměnné všechny vnější stavové proměnné. To znamená, že systém je omezen **adiabatickými stěnami**, které jsou nepropustné pro energetické toky. Stěny, které umožňují tok energie se pak nazývají **diatermické**. Existence adiabatických stěn nám zajistí **kontrolovatelnost** energie. Vnitřní energii můžeme udržet konstantní vnějšími prostředky: adiabatickými stěnami a mechanickou prací. **Měřitelnost** vnitřní energie je další důležitá vlastnost, kterou musíme zajistit. Jak víme z mechaniky, měřitelná je pouze změna energie. Takže, jestliže připravíme rovnovážný stav s určitou energií a systém adiabaticky izolujeme, potom působením vnějších sil, **vnější práce**, můžeme měnit vnitřní energii. Velikost vykonané práce, kterou můžeme měřit mechanickými prostředky, určuje změnu vnitřní energie systému. Obráceně, musíme ještě ukázat následující:

Postulát 1.4.3 (Joule). *Jestliže máme dva izolované rovnovážné stavy $\mathcal{S}_1(U_1; V_1, N_1, \dots, N_r)$ a $\mathcal{S}_2(U_2; V_2, N_1, \dots, N_r)$ se stejnými molárními čísly a různými vnitřními energiemi a objemy, potom existuje mechanický proces, který buďto převede stav $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ nebo obráceně $\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1$.*

Toto je opět experimentálně (Joulem) pozorovaný fakt, který přijímáme jako jeden ze vstupních předpokladů termodynamiky. Je dobré si všimnout, že toto Jouleovo pozorování již v sobě obsahuje prvek nevratnosti, nebo neekvivalence přechodu mezi stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 . To ale pro měřitelnost vnitřní energie není podstatné. Jouleovým pozorováním jsme

tak dokončili výstavbu základů rovnovážné termodynamiky, kdy její objekty zkoumání, rovnovážné stavy, jsou plně kontrolovatelné a určitelné kontrolou vnějších parametrů.

1.5 Vnější práce, teplo a empirická teplota

Vnější práce je proces, který změnou vnějších parametrů systému mění vnitřní energii. Budeme uvažovat převážně kvazistatické procesy, které udržují systém v termodynamické rovnováze a změny energie jsou malé a pozvolné. Budeme rovněž uvažovat uzavřené systémy, u kterých nedochází k toku částic skrze stěny termodynamického systému. Pro takové systému je základním typem vnější práce změna objemu, kontrakce nebo expanze. Každá stavová proměnná má k sobě **sduženou proměnnou**, která je charakterizována tak, že součin proměnné a její sdužené má rozměr energie. Přitom jestliže proměnná je extenzivní, pak mluvíme o zobecněné souřadnici, k níž sdužená proměnná je zobecněná síla. Sduženou souřadnicí k objemu V je tlak P . Obecně platí, že v páru sdužených proměnných je vždy jedna proměnná intenzivní a druhá extenzivní a stejně tak jedna vnitřní a druhá vnější.

Jelikož uvažujeme pouze rovnovážné procesy, budeme změny rovnovážného stavu vždy charakterizovat malou, infinitezimální změnou. Takže vnější práce spojená se změnou objemu je

$$\delta W = -pdV . \quad (1.1)$$

Na tomto vztahu je dobré si všimnout dvou věcí. Znaménko práce obecně volíme tak, že je kladné, pokud výsledkem práce je nárůst vnitřní energie systému. Práce ale samotná není rovna změně energie termodynamických stavů, Třebaže změna objemu dV je skutečný diferenciál, výsledná práce δW úplným diferenciálem nemusí být. Záleží na tom, jakým způsobem a za jakých podmínek je vnější práce vykonávána. Jestliže tedy vykonáme na systému práci a převedeme stav \mathcal{S}_1 s energií U_1 do stavu \mathcal{S}_2 s energií U_2 potom obecně

$$\Delta U = U_2 - U_1 \neq - \int_1^2 p(V, U) dV = W_{21} . \quad (1.2)$$

To znamená, že během pracovního procesu se změnila vnitřní energie beze změny vnějších parametrů. Takže k popisu termodynamických stavů je nutné zavést ještě další pojem, kterým je **teplo**. Teplo tedy definujeme jako změnu vnitřní energie termodynamického systému, která nastala beze změny vnějších parametrů. Nerovnost (1.2) můžeme pomocí tepla přepsat na rovnost

$$\Delta U = Q_{12} + W_{21} , \quad (1.3)$$

kde Q_{12} je změna vnitřní energie, teplo dodané systému během přechodu ze stavu \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 . Vztah (1.2) později zformalizujeme do prvního termodynamického zákona. Zatím nám tento vztah slouží jako definice pojmu tepla. Ze vztahů (3.31) a (1.3) je potom jasné, že teplo, stejně jako práce, v diferenciální podobě není úplný diferenciál a jeho velikost závisí na historii probíhajícího procesu.

Teplo je hlavním novým pojmem, který termodynamika zavádí. Není to ale žádná nová fyzikální veličina, neboť je to změna vnitřní energie související se změnami vnitřních mikroskopických poměrů a energie částic, ze kterých se makroskopický systém skládá.

Kromě tepla zavádí termodynamika další fundamentální pojem a to je **teplota**. Teplota je vnitřním parametrem a je to veličina, která charakterizuje rovnovážný stav. Existence teploty vyplývá z následujícího postulátu.

Tvrzení 1.5.1 (Nultý termodynamický zákon). *Jestliže systém \mathcal{S}_1 a systém \mathcal{S}_2 jsou každý v tepelné rovnováze se systémem \mathcal{S}_3 , potom jsou v tepelné rovnováze i systémy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 .*

Tento postulát vyjadřuje **tranzitivnost** pojmu vzájemné tepelné rovnováhy. Dva systémy jsou v rovnováze, jestliže se jejich stavové proměnné nemění s časem a netečou mezi nimi žádné stacionární proudy.

Tvrzení 1.5.1 umožňuje přiřadit termodynamickým stavům teplotu, jako alternativní vnitřní proměnnou k vnitřní energii. Vybereme jeden referenční stav některé látky, např. bod tání ledu za normálního tlaku, jako výchozí hodnotu teplotní škály. Všechny stavy v rovnováze s tímto stavem budou mít stejnou teplotu, nezávisle na ostatních vnějších parametrech. Potom stavy se stejnými vnějšími parametry, ale s vyšší vnitřní energií budou mít vyšší teplotu. Za jednotku teploty vezmeme rozdíl mezi dvěma stavy se stejnými vnějšími parametry a různou vnitřní energií, např. jedna setina rozdílu mezi bodem varu vody a tání ledu (Celsiova stupnice). Toto je definice **empirické teploty**, na rozdíl od **absolutní teploty**, kterou budeme definovat z druhého termodynamického zákona. Teplotu označíme symbolem T bez rozdílu zda se jedná o empirickou nebo absolutní. Později ukážeme, že mezi nimi je jednoznačný vztah. Teplota je důležitý vnitřní termodynamický parametr, který může nahradit vnitřní energii při popisu rovnovážných stavů. Na rozdíl od vnitřní energie je to intenzivní proměnná, která nezávisí na velikosti systému. To jest, každý rovnovážný stav lze jednoznačně popsat sadou parametrů $T; V, N_1, \dots, N_r$. Význam zavedení teploty jako proměnné nahrazující vnitřní energii je taky v tom, že teplotu můžeme kontrolovat vnějšími podmínkami, to jest tepelnými kontakty s tepelnou lázní, termostatem. Hlavním cílem termodynamiky je nalézt podmínky rovnováhy mezi dvěma a více makroskopickými systémy. Teplota je významná v tom, že dva stavy v termodynamické rovnováze mají stejnou teplotu.

Jelikož vnitřní energie jednoznačně určuje termodynamický stav při daných vnějších proměnných, potom lze stejně dobře jednoznačně charakterizovat rovnovážné stavy teplotou a vnějšími parametry. Z definice je teplota přímo úměrná vnitřní energii při fixovaných vnějších parametrech. To nám umožňuje zavést kladnou veličinu, **tepelnou kapacitu**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (1.4)$$

Druhá rovnost vyplývá z definice tepla a rovnice (1.3). Teplo a teplota jsou v přímé úměrnosti, ale nejsou to stejné pojmy. *Se zavedením pojmu teploty je nutné také zavést novou základní fyzikální jednotku charakterizující míru teploty nebo tepelné kapacity.* Teplo samo o sobě nevyžaduje zavedení žádné nové jednotky, neboť tepelný tok měříme v energetických jednotkách. Ale teplota jako intenzivní veličina, kterou nelze zjistit variací vnějších parametrů, je jinou a fyzikálně novou mírou tepelných dějů. Obecně se zavádí stupeň teploty jako nová fundamentální fyzikální jednotka.

1.6 Stavové rovnice a základní problém termodynamiky

Základní a všudypřítomnou úlohou termodynamiky je určení vnitřních parametrů rovnovážného systému ze znalosti jeho vnějších proměnných a případně z vnějšku kontrolovaných procesů. Toto lze formulovat jako následující:

Úlohou termodynamiky je nalezení charakteristik rovnovážného stavu, do kterého se dostane izolovaný nebo uzavřený systém po odstranění všech vnitřních omezení a zábran, pomocí určení závislosti vnitřních proměnných na makroskopicky kontrolovatelných nezávislých vnějších parametrech.

Vnějšími proměnnými jsou objem V , molární čísla N_1, \dots, N_r , dále fyzikální pole jako jsou gravitační, elektrické magnetické, mechanické napětí. Ke každé vnější proměnné existuje sdružená vnitřní proměnná. K objemu je to tlak, k elektrickému poli polarizace, k magnetickému magnetizace, k napětí deformace. Jestliže obecně a_i jsou zobecněné síly a A_i jejich sdružené zobecněné souřadnice, potom pro práci vykonanou změnou proměnných A_i v rovnovážném procesu platí

$$\delta W = - \sum_i a_i dA_i . \quad (1.5)$$

Jestliže navíc umožníme systému, aby měnil počet svých komponent, potom práce potřebná na zvětšení počtu částic v systému je

$$\delta W = \sum_i \mu_i dN_i , \quad (1.6)$$

kde jsme zavedli veličinu μ_i , kterou nazýváme **chemický potenciál** i té komponenty složeného makroskopického systému. Chemické potenciály jsou obecně vnitřní proměnné, které, stejně jako tepelná kapacita, závisí na vnitřní mikroskopické dynamice elementárních objektů, ze kterých se makroskopický systém skládá. Všimněte si, že chemický potenciál je definován v práci s kladným znaménkem.

Jiné typy vnější práce jsou např. práce povrchového napětí σ při změně plochy povrchu Σ

$$\delta W = \sigma d\Sigma , \quad (1.7)$$

práce objemového napětí σ_{ij} při deformaci tuhého tělesa

$$\delta W = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} , \quad (1.8)$$

kde ϵ_{ij} je tenzor deformace. Kromě mechanické práce významná je práce vykonaná elektrickým polem \mathbf{E} v dielektriku

$$\delta W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} , \quad (1.9)$$

kde \mathbf{P} je vektor polarizace dielektrika. Práce magnetického pole potom je

$$\delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} , \quad (1.10)$$

s vektorem magnetizace \mathbf{M} . V posledních dvou případech \mathbf{P} a \mathbf{M} , na rozdíl od předchozích, jsou extenzivní vnitřní parametry, které nekontrolujeme vnějšími prostředky.

Experimentálně dostupné a přímo měřitelné jsou pouze vnějšími prostředky kontrolovatelné parametry. Abychom mohli najít podmínky termodynamické rovnováhy, musíme nalézt nebo odvodit vztahy, pomocí kterých vyjádříme závislost vnitřních proměnných na měřitelných, vnějšími prostředky kontrolovatelných, vnějších parametrech a teplotě. Teplota, třebaže jsme ji zavedli jako náhradu za vnitřní proměnnou - vnitřní energii, je vnějšími prostředky kontrolovatelný parametr. Její hodnota je systému v termodynamické rovnováze tepelným vnučena kontaktem s tepelnou lázní. **Stavové rovnice** jsou tedy **závislosti vnitřních stavových proměnných na teplotě** a nezávislých vnějších stavových proměnných, to jest umožňují řešení základní termodynamické úlohy. Rozlišujeme dva typy stavových rovnic. **Kalorická stavová rovnice** vyjadřuje závislost vnitřní energie na teplotě a vnějších proměnných

$$U = U(T; V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.11)$$

a **teplotní (termické) stavové rovnice** vyjadřují závislost ostatních vnitřních proměnných na teplotě a vnějších parametrech.

$$f_i(T; p, V, \mu_1, N_1, \dots, \mu_r, N_r) = 0. \quad (1.12)$$

Obecně je teplotních stavových rovnic tolik, kolik je nezávislých vnitřních proměnných. Typická teplotní stavová rovnice je pro tlak

$$p = p(T; V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.13)$$

a chemické potenciály

$$\mu_i = \mu_i(T; V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.14)$$

a podobně pro ostatní vnějšími podmínkami indukované vnitřní proměnné. V dielektriku by například přibyla další stavová rovnice

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(T; V, \mathbf{E}). \quad (1.15)$$

Obecně, bez znalosti dalších informací o systému dostaneme z teplotní stavové rovnice jednoduchého systému

$$f(T, V, p) = 0 \quad (1.16)$$

závislost mezi

- koeficientem teplotní roztlačnosti

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.17)$$

- koeficientem izotermické stlačitelnosti

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.18)$$

- a koeficientem teplotní tuhosti

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (1.19)$$

Z Rovnice (1.16) snadno odvodíme následující vztahy

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V^{-1} \quad (1.20)$$

a cyklické vztahy $p \rightarrow T \rightarrow V \rightarrow p$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -1 . \quad (1.21)$$

Odtud pak snadno

$$\alpha = p\beta\gamma . \quad (1.22)$$

1.7 Ideální a van der Waalsův plyn

Stavová rovnice je závislá od zkoumaného makroskopického systému, lépe řečeno, od vnitřní mikroskopické dynamiky a jeho vlivu na makroskopické vnější parametry. Takže ty neurčíme z obecných principů termodynamiky. Musíme je buďto odvodit z mikroskopických úvah, tak jak to později učiníme ve statistické fyzice, nebo je stanovíme fenomenologicky z experimentální zkušenosti. Fenomenologie, stavící na běžných experimentech při pokojových teplotách, je tedy omezena na klasickou dynamiku, která je při vysokých teplotách pro makroskopické systémy dominantní. Uvedeme zde dva příklady fenomenologicky získaných stavových rovnic plynů.

Silně zředěný plyn při dostatečně vysokých teplotách je systém s téměř neinteragujícími částicemi. Pro takový systém zjistili Boyle a Mariotte, že součin tlaku a objemu je v uzavřeném systému při konstantní teplotě konstantní. Navíc Gay-Lussac zjistil, že tlak je lineárně přímo úměrný teplotě. Z Avogadrova zákona potom můžeme dát dohromady **stavovou rovnici ideálního plynu** (Clapeyronova rovnice)

$$pV = \nu RT , \quad (1.23)$$

kde ν je počet molů plynu a $R \approx 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta. Někdy se zapisuje stavová rovnice ideálního plynu ve tvaru

$$pV = Nk_B T , \quad (1.24)$$

kde N skutečný počet částic (ne molární) a $k_B \approx 1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova plynová konstanta.

Ideální plyn má v sobě dvě zjednodušení. Částice neinteragují, neboť plyn je velmi zředěný. Potom mikroskopické částice, ze kterých se plyn skládá jsou bodové, nemají žádný vnitřní objem. Reálný plyn se však skládá z molekul o konečném objemu, který

nedovolí kontrakci plynu do bodu a navíc, částice se díky mezimolekulárnímu (van der Waalovu) potenciálu přitahují. Van der Waals tyto vlivy zohlednil a navrhl stavovou rovnici reálného plynu

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T, \quad (1.25)$$

ve které a/v^2 je snížení tlaku plynu díky přitažlivému mezimolekulárnímu potenciálu a b je minimální normalizovaný objem na jednu částici, na který lze plyn stlačit, což je důsledek odpudivé krátkodosahové atomové síly. V této rovnici jsme oznčili $v = V/N$.

Teplotní stavová rovnice není ještě úplným určením termodynamického rovnovážného stavu. K tomu bychom museli dodat ještě kalorickou stavovou rovnici. Ta závisí na vnějších i vnitřních podmínkách (např. prostorovém rozměru). Kalorické rovnice pro ideální a van der Waalsův plyn jsou rovněž odvozeny empiricky. Z Jouleova zákona $(\partial U/\partial V)_T = 0$ dostaneme kalorickou rovnici ideálního plynu

$$U = cNk_B T + U_0, \quad (1.26)$$

kde c je konstanta závislá na mikroskopické dynamice a prostorové dimenzi systému (relativistická, nerelativistická, jedno, dvou, třidimenzionální systémy mají tuto konstantu různou). Kalorická stavová rovnice, která je v souladu s teplotní stavovou rovnicí van der Waalova plynu je

$$u + \frac{a}{v} = ck_B T, \quad (1.27)$$

kde $u = U/N$ je vnitřní energie na jednu částici.

Kapitola 2

Hlavní termodynamické zákony

2.1 První termodynamický zákon a jeho důsledky

2.1.1 Zákon zachování energie v termodynamice

V termodynamice mají tři veličiny rozměr energie, jsou to vnitřní energie, vnější práce a teplo. První veličina je stavová proměnná, která je okamžitou charakteristikou termodynamického rovnovážného stavu. Nijak nezávisí na způsobu, jakým se systém do daného stavu dostal. Další dvě veličiny nejsou stavové a jsou spojeny s procesem změny termodynamického stavu. Třebaže jak teplo tak vnější práce spojují dva rovnovážné stavy, velikost vykonané práce a předaného tepla závisí na procesu změny. V diferenciálním tvaru rovnovážných procesů to znamená, že infinitezimální tok tepla a vykonané práce nejsou úplné diferenciály. První termodynamický zákon je rozšíření zákona zachování energie na libovolné termodynamické procesy zahrnující tepelné toky. To jest, celková změna vnitřní energie ΔU je dána dodaným teplem Q a vykonanou prací na daném systému W . To jest, kromě těchto tří veličin, které mají rozměr energie, již žádná další veličina v termodynamice nevystupuje. Globální formu prvního hlavního zákona termodynamiky, někdy nazývaného první hlavní věta termodynamiky, lze zapsat

$$\Delta U = Q + W . \quad (2.1)$$

Toto je celkem formální zápis bez přesné závislosti na stavových proměnných. Vhodnější je diferenciální forma prvního zákona termodynamiky. Tuto formu lze přímo odvodit z nultého zákona termodynamiky, tvrzení 1.4.2, a existence teploty, ze kterých vyplývá, že pro jednoduchý systém platí $U(T; V, N)$. Jeho totální diferenciál pak je

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN \quad (2.2)$$

rovněž vyjádřením zákona zachování energie v termodynamických systémech. Poslední dva členy na pravé straně souvisí s vnější prací. První termodynamický zákon v diferenciální formě lze taky zapsat standardním způsobem

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (2.3)$$

Z rovnice (2.3) potom vyplývá, že skutečně infinitezimální formy tepla a vnější práce nejsou úplnými diferenciály, neboť

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT = C_V(T; V, N) dT, \quad (2.4)$$

$$\delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN. \quad (2.5)$$

Tyto diferenciály se v matematice nazývají **Pfaffovy formy** a mají obecný tvar

$$\delta X = \sum_i f_i dx_i. \quad (2.6)$$

Pfaffova forma je totálním diferenciálem, jestliže pro libovolné i, j platí

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} - \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = 0. \quad (2.7)$$

Pfaffova forma se nazývá *holonomní*, jestliže

$$\delta X(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) dg(\mathbf{x}). \quad (2.8)$$

V termodynamice kontrolujeme vnější práci pomocí změny vnějších parametrů. Takže známe diferenciál rovnovážného procesu, rovnice (1.5),

$$\delta W = - \sum_{i=1}^r a_i dA_i. \quad (2.9)$$

Potom lze zapsat **první termodynamický zákon** v obecném diferenciálním tvaru vyjadřujícím diferenciál tepla ze změny známých vnějších veličin a teploty

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_r} dT + \sum_{i=1}^r \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} + a_i \right] dA_i. \quad (2.10)$$

2.1.2 Tepelné kapacity a latentní teplo látek

Teplo jsme definovali jako změnu vnitřní energie bez změny vnějších parametrů. To samozřejmě neznamená, že teplo nemůže být generováno i při změně vnějších parametrů. To jasně vyplývá z prvního termodynamického zákona. V mnoha termodynamických úlohách je cílem určit velikost generovaného tepla při vybraných rovnovážných procesech. Takovou úlohu lze vyřešit pouze ze znalosti stavových rovnic. Některé obecné závislosti však můžeme získat i z prvního termodynamického zákona. Takovými závislostmi jsou například vztahy mezi tepelnými kapacitami. **Tepelná kapacita** je obecně definována

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (2.11)$$

přičemž různé kapacity se liší podle toho, které proměnné během infintezimálního procesu generování tepelného toku necháváme konstantní. Typickými tepelnými kapacitami jsou

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.12)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p, \quad (2.13)$$

kde první tepelná kapacita systému je tepelná kapacita při konstantním objemu, kdežto druhá při konstantním tlaku. Tepelná kapacita při konstantním objemu je definována stejným způsobem i z vnitřní energie, neboť konstantnost objemu zaručuje, že změna energie je způsobena pouze dodaným teplem bez vnější práce. K určení vztahu mezi nimi použijeme rovnici (2.10) s $A = V$ a $a = p$, potom

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \quad (2.14)$$

Pro ideální plyn ze stavových rovnic (1.24) a (1.26) dostaneme **Mayerův vztah**

$$C_p - C_V = Nk_B \quad (2.15)$$

a ze stavových rovnic (1.25) a (1.27) pro van der Waalsův plyn

$$C_p - C_V = Nk_B \frac{p + a/v^2}{p + a(2b - v)/v^3} = \frac{Nk_B}{1 - \frac{2a}{v^3} \frac{k_B T}{(p + a/v^2)^2}}. \quad (2.16)$$

Již dříve jsme ukázali, že měrné teplo při konstantním objemu je kladné. Měrné teplo při konstantním tlaku je vždy větší než při konstantním objemu.

Teplo může být generováno nejen změnou vnitřního stavu systému, ale taky změnou vnějších parametrů. Mírou změny tepla indukovaného změnou vnějšího parametru je **latentní teplo**, které je definováno jako

$$l_{A_i} = \left(\frac{\delta Q}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i}. \quad (2.17)$$

Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$l_{A_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} + a_i. \quad (2.18)$$

Pomocí tepelné kapacity a latentního tepla pro vnější proměnné lze teplo generované při rovnovážném procesu zapsat

$$\delta Q = C_{A_1, \dots, A_r} dT + \sum_{i=1}^r l_{A_i} dA_i. \quad (2.19)$$

Kromě tepelné kapacity je zvykem definovat **měrné teplo** a **molární teplo**. Měrné teplo definuje jako tepelnou kapacitu vztahenou na jednu částici nebo na jednotku hmoty,

$$c_x = \left(\frac{\delta Q}{N \partial T} \right)_x, \quad c_x^M = \left(\frac{\delta Q}{M \partial T} \right)_x, \quad (2.20)$$

kde N je počet částic a M je hmota v systému. Molární teplo je definováno podobně

$$c_x^{mol} = \left(\frac{\delta Q}{\nu \partial T} \right)_x, \quad (2.21)$$

kde ν je počet molů.

Termodynamika zavádí taky pojem termostatu. **Termostat** je termodynamický systém s nekonečnou tepelnou kapacitou. Termostaty, nebo taky někdy nazývané tepelné lázně reprezentující okolí zkoumaného termodynamického stavu, které jsou většinou nekonečně velké vůči zkoumanému systému a mohou absorbovat nebo dodat libovolné množství tepla.

2.1.3 Základní termodynamické procesy

Budeme pro jednoduchost uvažovat jednokomponentní systém bez působení vnějších fyzikálních polí. Takový systém je v rovnováze popsán stavovými proměnnými T, P, V . Rovnovážné procesy budeme obecně charakterizovat některým parametrem, který během procesu zůstává neměnný. V termodynamice jsou v každém systému tři základní procesy. **Izotermický**, kdy je konstantní teplota ($dT = 0$), **adiabatický (izentropický)** při kterém není generováno žádné teplo ($\delta Q = 0$) a **polytropní**, při kterém se nemění tepelná kapacita ($dC = 0$). Tyto procesy jsou spojeny s proměnnými vázanými na teplo. Další procesy mohou být kontrolovány vnějšími (mechanickými) proměnnými a k nim sdruženými vnitřními proměnnými. Jejich počet závisí na počtu relevantních vnějších proměnných. V nejjednodušším případě jsou ještě **izochorický** proces, při kterém se nemění objem ($dV = 0$) a **izobarický** proces, při kterém se nemění tlak ($dp = 0$). Každý takový proces dostane do závislosti jinak nezávislé stavové proměnné. Izotermický, izochorický a izobarický procesy jsou pak v nejjednodušším případě dávají do vztahu zbývající dvě proměnné v teplotní stavové rovnici, $f(T, V, p) = 0$. Rovnici pro každý takový proces dostaneme z diferenciálu stavové rovnice. Např. izotermický proces je popsán rovnicí závislosti tlaku na objemu

$$\frac{dp}{dV} = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V}}. \quad (2.22)$$

Pro ideální plyn dostaneme Boyleův-Mariottův zákon: $pV = const$. Izoterm v klasické termodynamice dostaneme přímo z termické stavové rovnice, kterou obvykle píšeme ve tvaru $f(p, v) = k_B T$. Stavové rovnice kvantových plynů mají složitější teplotní závislost, kde už nalezení izoterm není tak přímočaré.

Polytropní a adiabatický proces jsou popsány složitěji, neboť k jejich určení nestačí jen teplotní stavová rovnice. Teplo ani měrné teplo nejsou stavovými proměnnými, ale vstupují do prvního termodynamického zákona. Polytropní proces je charakterizován konstantností tepelné kapacity, a tedy tepelný tok je během procesu úplným diferenciálem $\delta Q = C dT = d(CT)$. Adiabatický děj je speciálním případem polytropního, kdy $C = 0$. Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$\frac{dV}{dT} = \frac{C - C_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P} = \frac{C - C_V}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \frac{C - C_V}{C_P - C_V}. \quad (2.23)$$

Ve fázovém diagramu $p - V$ potom rovnicí polytropy získáme z prvního termodynamického zákona, kde pomocí teplotní stavové rovnice získáme závislost teploty $T(p, V)$ na objemu a tlaku:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV. \quad (2.24)$$

Výsledkem je

$$\frac{dp}{dV} = \frac{C_p - C}{C - C_V} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}. \quad (2.25)$$

Rovnice adiabaty je rovnicí polytropy pro $C = 0$, to jest

$$\frac{dp}{dV} = -\varkappa \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}, \quad (2.26)$$

kde $\varkappa = C_p/C_V$.

Pro ideální plyn můžeme rovnice polytropy a adiabaty explicitně vyřešit. Jestliže označíme $n = (C_p - C)/(C_V - C)$ potom ze stavové rovnice ideálního plynu (1.24) dostaneme

$$pV^n = \text{const.} \quad (2.27)$$

a pro rovnici adiabaty (izentropy)

$$PV^\varkappa = \text{const.} \quad (2.28)$$

2.1.4 Moduly objemové pružnosti a tepelné kapacity při termodynamických procesech

Další aplikací prvního termodynamického zákona je ustavení vztahu mezi moduly pružnosti a měrnými tepley. Modul pružnosti je obecně definován

$$\epsilon = -V \frac{dp}{dV} \quad (2.29)$$

přítom totální derivace je počítána během odpovídajícího termodynamického procesu. Prakticky význam mají izotermický a adiabatický modul tuhosti. Ty jsou definovány z parciálních derivací

$$\epsilon_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2.30)$$

$$\epsilon_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_Q. \quad (2.31)$$

Z definice vidíme, že modul pružnosti je inverzní modul stlačitelnosti, to jest $\epsilon_T = \beta^{-1}$. Někdy je totiž výhodnější pracovat s modulem pružnosti, zvláště u pevných látek, který vyjadřuje změnu tuhosti látky po stlačení. Modul tuhosti je kladný, to jest, po stlačení tuhost, odpor materiálu vůči dalšímu stlačování, roste.

Z rovnice pro adiabatický proces, (2.26), dostaneme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_Q = -\kappa \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}. \quad (2.32)$$

Rovnici pro izotermu odvodíme z teplotní stavové rovnice $T = T(V, P)$, odkud

$$0 = dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \quad (2.33)$$

a dále

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}. \quad (2.34)$$

Z rovnic (2.30)-(2.34) plyne

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_T} = \varkappa = \frac{C_p}{C_V}. \quad (2.35)$$

2.2 Druhý termodynamický zákon a jeho důsledky

2.2.1 Vratné a nevratné procesy v termodynamice, tepelné stroje

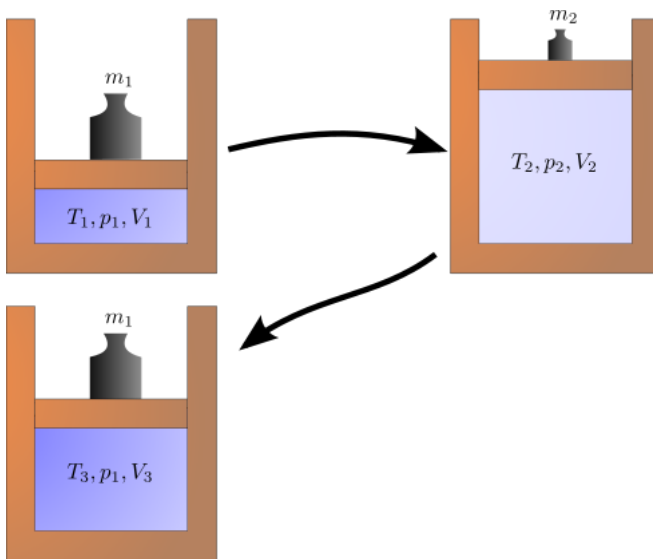
Základním pojmem termodynamiky je rovnovážný stav. Ten je, jak víme, plně popsán vnějšími parametry a vnitřní energií, případně teplotou. Podobně jako energie sama

o sobě není měřitelná, nejsou ani rovnovážné stavy, jejich vlastnosti měřitelné jinak, než že systém nějakým procesem vyvedeme z rovnováhy. Měřitelné jsou pouze změny energie nebo přechody mezi rovnovážnými stavy. Podstatné pro termodynamiku jsou interakce makroskopických systémů se svým okolím a těmito interakcemi indukované změny rovnovážných stavů. Tyto procesy změn pro další úvahy lze rozdělit do dvou tříd, které budeme v následujícím rozlišovat.

První třídou změn termodynamických stavů jsou **vratné procesy**. To jsou takové procesy, které mohou být realizovány ve zpětném chodu. Existují ale **nevratné procesy**, kde obrácený proces není realizovatelný bez zapojení dalších těles. My jsme již dříve rozlišovali rychlé a pomalé, kvazistatické procesy. **Kvazistatické procesy** probíhají pomalu vůči mikroskopickým fluktuacím a makroskopické termodynamické veličiny se mění jen pozvolně. Ale i při kvazistatických procesech může docházet k nevratným změnám, při kterých je generováno teplo. Pouze, pokud makroskopické stavy na makroskopických časových škálách zůstávají celou dobu v termodynamické rovnováze a relaxační časy změn makroskopického systému jsou velmi krátké, pak takový **kvazirovnovážný proces** je vratný. Celou dobu kvazirovnovážného procesu je systém popsán vnějšími parametry svého okolí a vnitřní energií, které nezávisí na historii stavu, proto kvazirovnovážná změna těchto parametrů může být prováděna jedním směrem stejně jako obráceným.

Už jsme se zmínili, že existují náhlé změny bez detailní kontroly změny parametrů stavu, které závisí na způsobu provedení změny a interakci s okolím. Už v samotném základu termodynamiky jsme využili relaxaci nerovnovážných systémů k novému rovnovážnému stavu. Toto je jistě na námi používaných makroskopických škálách nevratný proces. Takové procesy díky konečné relaxační době nevratné. Míra nevratnosti tedy závisí na velikosti relaxačních časů po změnách a narušeních vnucených rovnovážnému stavu vnějším působením. Nevratné procesy jsou spontánně nestacionární. Kvazistatické procesy jsou nevratné, pokud systém není v rovnováze s okolním prostředím. Typickými termodynamicky nevratnými nestatickými procesy jsou:

- Přechod tepla bez vnější práce mezi dvěma stavy s různou teplotou. Teplo totiž je možno předávat pouze tělesům s nižší teplotou (Carnot). Rozdíl teplot dvou stavů tedy dělá tyto stavy pro přenos tepla neekvivalentní.
- Přírozená izotermická expanze plynu do prázdného prostoru (Jouleův pokus). Při takové expanzi plyn nemění energii a tudíž nekoná práci. Stlačit plyn zpět do původního objemu však nelze bez vykonání práce, která se projeví zvýšením vnitřní energie a nárůstem teploty. Snížit teplotu na původní je nutné odebráním tepla.
- Proces hmotové difuze. Jestliže máme dva systémy částic (plyny) odděleny nepropustnou překážkou, kterou odstraníme. Plyny vzájemně difundují. Jejich zpětné oddělení není možné bez vykonané práce odnětí tepla, ve které se vykonaná práce přeměnila.
- Pohyb těles s třením. Tření generuje teplo, které zvyšuje vnitřní energii bez změny vnějších parametrů jak práci konajícího tělesa, tak okolí.



Obrázek 2.1: Příklad jednoduchého nevratného procesu. Plyn o teplotě T_1 , tlaku P_1 a objemu V_1 necháme expandovat výměnou závaží o hmotě m_1 za jiné s hmotou $m_2 < m_1$ do stavu popsaného hodnotami T_2, P_2, V_2 . Závaží nahradíme opět původním, ale výsledný stav bude popsán $T_3 > T_1, P_1, V_3 > V_1$, neboť při stlačení plynu došlo k jeho ohřátí. (Zdroj: Wikipedia)

Všechny nevratné procesy jsou spojeny s asymetrií konverze práce a tepla. Vnější práci lze beze zbytku přeměnit v teplo, to jest na vzrůst vnitřní energie beze změny vnějších parametrů. Teplo však nelze konvertovat v práci bez tak zvané kompenzace. **Kompenzace přeměny tepla v práci** je doprovodná změna vnitřní energie bez změny vnějších parametrů jiných objektů, tepelné lázně.

Ideu konání práce na úkor odebrání tepla danému systému využívají **tepelné stroje**. Aby přeměna tepla v práci nebyla jednorázová, pracuje tepelný stroj cyklicky, to jest využívá cyklické procesy. **Cyklický proces** je takový, který se po určité době, několika termodynamických dějích, vrátí do původního stavu. Snaha je kombinací termodynamických procesů během cyklu buďto vykonat maximální práci (*tepelný motor*), nebo maximálně daný systém ohřát (*tepelná pumpa*), či ochladit (*chladnička*). Důležitým parametrem tepelných strojů je jejich účinnost. Díky kompenzaci přeměny tepla v práci, jejich účinnost není nikdy stoprocentní. Všechny tepelné stroje pracují na podobném principu, který využívá termodynamického systému pracujícího mezi dvěma tepelnými lázněmi \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s různými teplotami $T_1 > T_2$. Každý stroj má tři hlavní fáze cyklu:

1. Systému dodáme teplo $\Delta Q_1 > 0$ z lázně \mathcal{L}_1 při teplotě T_1 .
2. Systém vykoná práci za cyklus $\Delta W < 0$.
3. Systému odebereme zbytkové teplo $\Delta Q_2 < 0$ a předáme do tepelné lázně \mathcal{L}_2 při teplotě T_2 .

Jelikož nelze veškeré teplo dodané systému využít na vykonanou práci, potom platí

$$-\Delta W < \Delta Q_1 . \quad (2.36)$$

Významnou charakteristikou tepelného stroje je jeho **účinnost**, kterou definujeme jako poměr vykonané práce a dodaného tepla:

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} < 1 . \quad (2.37)$$

Neekvivalenci mezi konverzí práce v teplo a obráceně v termodynamických procesech lze matematicky vyjádřit

$$W \rightrightarrows Q , \quad Q \rightrightarrows W . \quad (2.38)$$

2.2.2 Formulace druhého termodynamického zákona

Druhý termodynamický zákon formalizuje a vymezuje míru asymetrie přeměny tepla v práci a naopak. Základ druhému zákonu položil Sadi Carnot (1824), který ve svých pokusech ukázal, že teplo samovolně přechází pouze z teplejšího na studenější těleso. Tento závěr pak obecněji formuloval Clausius (1850) v tomto znění druhého termodynamického zákona:

Tvrzení 2.2.1 (Clausius). *Není možné cyklickým procesem přenášet teplo ze studenějšího tělesa na teplejší bez dodání vnější práce, která se přemění v teplo.*

Toto je historicky první obecná formulace druhého termodynamického zákona. Modifikovaně formuloval druhý termodynamický zákon Thomson (lord Kelvin) (1851)

Tvrzení 2.2.2 (Kelvin). *Není možné cyklickým procesem získávat práci pouze ochlazením okolních těles bez toho, že by část získaného tepla byla předána dalším tělesům, to jest neexistuje perpetuum mobile druhého druhu.*

Perpetuum mobile druhého druhu je tepelný stroj, který je schopen konat práci pouze ochlazením okolních těles bez dodání energie formou vnější práce. *Perpetuum mobile prvního druhu* je pak stroj, který by cyklicky získával práci bez dodání energie. Ve formulaci druhého termodynamického zákona je důležité, že nemožnost získávat teplo ze studenějšího a konvertovat dodané teplo úplně na práci platí pro cyklické procesy. Můžeme pracovnímu systému dodat teplo tím, že mu zvýšíme vnitřní energii, kterou pak využijeme na konání práce změnou jeho vnějších proměnných. Vykonaná práce může být stejná, jako dodané teplo, ale výsledný stav bude jiný, neboť práci jsme museli změnit jeho vnější stavové proměnné.

Snadno lze ukázat, že obě tvrzení jsou ekvivalentní. Mějme dvě tepelné lázně \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s různými teplotami $T_1 > T_2$ mezi nimiž probíhá cyklický proces tepelného stroje. Jestliže neplatí Clausiovo tvrzení, pak můžeme přenést množství tepla ΔQ_1 z rezervoáru \mathcal{L}_2 na rezervoár \mathcal{L}_1 . Tepelný stroj potom odebere z lázně \mathcal{L}_1 dodané teplo ΔQ_1 , vykoná práci ΔW a předá zbytek tepla $|\Delta Q_2| < \Delta Q_1$ lázni \mathcal{L}_2 . Za cyklický proces celkově odebrané teplo rezervoáru \mathcal{L}_2 , $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = -\Delta W > 0$ se celé přeměnilo na práci. Tudíž ani Kelvinovo tvrzení nemůže platit. Jestliže na druhé straně neplatí Kelvinovo tvrzení, potom odebrané teplo ΔQ_1 z lázně \mathcal{L}_2 můžeme transformovat plně v práci, kterou zase plně převedeme v teplo, které odevzdáme lázni \mathcal{L}_1 . Tímto procesem budeme periodicky

dodávat teplo ze studenějšího tělesa na teplejší bez dodání vnější práce. Nemůže tedy platit ani Clausiovo tvrzení. Obě formulace druhého zákona jsou ekvivalentní.

Původní formulace druhého zákona vycházejí z úvah a výsledků Sadi Carnota týkajících se cyklických termodynamických procesů. Druhý termodynamický zákon lze formulovat i jinak bez užití tepelných strojů a cyklických procesů. Nezávisle na cyklických procesech zformuloval druhý termodynamický zákon Constantin Carathéodory (1909) v matematické, axiomatické termodynamice plně budované na geometrických principech.

Tvrzení 2.2.3 (Carathéodory). *V libovolném okolí rovnovážného stavu existují stavy, do kterých se nelze dostat adiabatickým procesem. Existují adiabaticky nedosažitelné stavy.*

Carathéodoryova formulace dává matematický argument pro existenci nové vnitřní stavové proměnné - **entropie**. Předtím, než zavedeme novou vnitřní proměnnou entropii, ukážeme, že Carathéodoryho formulace je ekvivalentní Kelvinově formulaci druhého termodynamického zákona.

Budeme uvažovat dva rovnovážné stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 . Předpokládejme, že rovnovážným procesem, kterým převedeme stav \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 systému dodáme teplo $\Delta Q > 0$ a systém vykoná práci ΔW . Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W . \quad (2.39)$$

Jestliže libovolné rovnovážné stavy jsou adiabaticky dostupné rovnovážnými procesy, potom je možné jiným procesem převést rovnovážně stav \mathcal{S}_2 zpět do stavu \mathcal{S}_1 aniž by se generovalo teplo. Pro tento zpětný proces potom platí

$$0 = -\Delta U + \Delta W' , \quad (2.40)$$

neboť jsme se vrátili do původního stavu. V takovém cyklickém procesu ale

$$0 < \Delta Q = \Delta W + \Delta W' , \quad (2.41)$$

a veškeré teplo bylo převedeno na vnější práci. Tím bychom dostali perpetuum mobile druhého druhu. Takže existence perpetuum mobile druhého druhu je ekvivalentní adiabatické nedostupnosti rovnovážných stavů rovnovážnými procesy. Cyklický proces s odebraným teplem $\Delta Q < 0$ je realizovatelný a neodporuje druhému termodynamickému zákonu. Jedná se o dodání tepla tělesu na úkor vykonané práce.

2.2.3 Entropie a absolutní teplota

Jelikož existují adiabaticky nedostupné, neekvivalentní rovnovážné stavy, můžeme, stejně jako v případě teploty, zavést *vrstevnice* v prostoru stavů o spojující adiabaticky dostupné stavy. Přitom adiabaticky nedostupné stavy uspořádáme tak, aby stavy s větší vnitřní energií při stejných vnějších parametrech měly větší hodnotu souřadnice vrstevnice, **entropie**. Škála nové proměnné, kterou budeme značit S je zatím nepodstatná. Podstatné ale je, že z nultého zákona plyne, že entropie je jednoznačně určena vnitřní energií, objemem a souborem dalších vnějších parametrů $X_1, \dots, X_r, S(U; V, X_1, \dots, X_r)$.

Entropie je totální diferenciál, neboť je to stavová proměnná. Entropii lze rovněž jednoznačně popsat taky empirickou teplotou jako vnitřním parametrem $S(t; V, X_1, \dots, X_r)$. V tomto případě označíme empirickou teplotu malý písmenem, abychom ji odlišili od absolutní teploty, kterou nyní pomocí entropie zavedeme.

Jelikož změna tepla při rovnovážném procesu je lineárně úměrná změně entropie, potom

$$\delta Q = \lambda(t; V, X_1, \dots, X_r) dS . \quad (2.42)$$

Infinitezimální změna tepla je tedy holonomní Pfaffova forma. Ukážeme nyní, že lze vybrat takový její tvar, který závisí pouze na empirické teplotě, $\lambda = \varphi(t)$. Tento “extremální” parametr nazveme **absolutní teplota** definující novou teplotní škálu $T = \varphi(t)$.

Předpokládejme, že máme dva systémy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 v termodynamické rovnováze. Sjednocení obou systémů je stav $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$. Systém \mathcal{S}_1 je posán parametry t, V_1, X_1, \dots, X_r , systém \mathcal{S}_2 pak t, V_2, Y_1, \dots, Y_r , celkový stav \mathcal{S} pak sjednocením parametrů podsystémů $t, V = V_1 \cup V_2, X_1, \dots, X_r, Y_1, \dots, Y_r$. Celkovému systému nyní dodáme rovnovážným procesem množství tepla δQ , z něhož δQ_1 absorbuje systém \mathcal{S}_1 a δQ_2 předáme systému \mathcal{S}_2 . Z rovnice (2.42) plyne

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= \lambda(t; V_1, X_1, \dots, X_r) dS_1 , \\ \delta Q_2 &= \lambda(t; V_2, Y_1, \dots, Y_r) dS_2 , \\ \delta Q &= \lambda(t; V, X_1, \dots, X_r, Y_1, \dots, Y_r) dS . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Jelikož entropie je stavová proměnná, můžeme ve funkci úměrnosti λ nahradit některou její proměnnou entropií. Necht' jsou to první X_1, Y_1 . Pak můžeme alternativně psát

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda(t; V_1, S_1, \dots, X_r) , \\ \lambda_2 &= \lambda(t; V_2, S_2, \dots, Y_r) , \\ \Lambda &= \lambda(t; V, S_1, S_2, X_2, \dots, X_r, Y_2, \dots, Y_r) , \\ S &= S(t; V, S_1, S_2, X_2, \dots, X_r, Y_2, \dots, Y_r) . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Z prvního termodynamického zákona (nebyla vykonána žádná práce)

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (2.45)$$

plyne

$$dS = \frac{\lambda_1}{\Lambda} dS_1 + \frac{\lambda_2}{\Lambda} dS_2 . \quad (2.46)$$

Z druhé strany

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \frac{\partial S}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial S}{\partial S_2} dS_2 + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{i=2}^r \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i + \frac{\partial S}{\partial Y_i} dY_i \right) . \quad (2.47)$$

Porovnáním rovnic (2.46) a (2.47) dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{S_1, S_2} = 0 , \quad (2.48)$$

což znamená, že celková entropie závisí na všech proměnných pouze skrze parciální entropie S_1 a S_2 , $S = S(S_1, S_2)$. Totéž platí i o zlomcích λ_1/Λ a λ_2/Λ . Můžeme tedy psát

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \varphi(t)f_1(S_1) , \\ \lambda_2 &= \varphi(t)f_2(S_2) , \\ \Lambda &= \varphi(t)f_{12}(S_1, S_2) .\end{aligned}\tag{2.49}$$

Obecně jsme tedy ukázali

$$\delta Q = \varphi(t)f(S)dS .\tag{2.50}$$

Entropii můžeme ale zvolit tak, aby $f(S) = 1$. Toho snadno docílíme redefinicí entropie, $\bar{S} = \int^S d\sigma f(\sigma)$ pro níž již platí

$$\delta Q = \varphi(t)d\bar{S} .\tag{2.51}$$

Jelikož integrační faktor Pfaffovy formy tepla závisí pouze na funkci empirické teploty. Tato funkce je pouze redefinicí teplotní škály, a proto můžeme tento integrační faktor považovat za novou teplotu. Budeme ji v dalším značit symbolem T . Je to **absolutní teplota**, neboť nezávisí na žádné materiální substanci, které jsou potřebné pro zavedení škály empirické teploty. Pomocí absolutní teploty můžeme psát pro infinitezimální změnu tepla

$$\frac{\delta Q}{T} = dS .\tag{2.52}$$

Integrální podoba této rovnice je **Clausiova identita** pro rovnovážné cyklické procesy

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 ,\tag{2.53}$$

kteřá říká, že entropie definovaná v rovnici (2.52) je stavová proměnná, to jest, její změna podél uzavřené trajektorie ve stavovém prostoru je nulová.

Jelikož integrační faktor tepla nezávisí na jiné proměnné než teplotě, je tedy stejný pro všechny systémy, z rovnice (2.45) dostaneme aditivitu entropie

$$dS = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) ,\tag{2.54}$$

a tedy $S = S_1 + S_2$. Jelikož teplo je extenzivní veličina, je i entropie *vnitřní extenzivní aditivní stavová proměnná*.

2.2.4 Vztah empirické a absolutní teploty

Ještě před postulováním druhého termodynamického zákona a zavedením entropie jsme definovali empirickou teplotu, jako vlastnost charakterizující termodynamickou rovnováhu. Tato intenzivní veličina byla zavedena jako alternativa k vnitřní energii při fixovaných vnějších extenzivních parametrech. Její škála ovšem závisí na vlastnostech materiálu, který volíme pro určení teplotní stupnice. To znamená, že empirická teplota je závislá na termometrických vlastnostech látek. Druhý termodynamický zákon umožňuje

definovat teplotní škálu nezávislou na materiálových vlastnostech látek, které používáme k měření teploty. Měřitelná experimentálně je pouze empirická teplota. Nyní ukážeme, že škála absolutní teploty je nezávislá na volbě škály empirické teploty.

Předpokládejme, že máme termometrický materiál charakterizovaný vnějším parametrem A k němuž sdružený parametr je a , který používáme k určení empirické teploty t . Vztah mezi empirickou a absolutní teplotou je $T = \varphi(t)$. Z prvního a druhého termodynamického zákona

$$\delta Q = dU + adA, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.55)$$

dostaneme po rozepsání do komponent

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T dA = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a\right] \frac{dA}{T}. \quad (2.56)$$

Porovnáním koeficientů u diferenciálů a ze záměnnosti druhých derivací stavové funkce (entropie)

$$\frac{\partial}{\partial A} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a \right] \right\} \quad (2.57)$$

zjistíme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a = T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \quad (2.58)$$

Jelikož T a A jsou nezávislé proměnné a $T = \varphi(t)$ jsou v jednoznačném přímo úměrném vztahu, potom

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a = T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = T \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A \frac{dt}{dT}, \quad (2.59)$$

Tato diferenciální rovnice určuje závislost absolutní teploty na empirické. Její řešení lze jednoduše najít a má tvar

$$T = T_0 \exp \{l(t, t_0)\}, \quad (2.60)$$

$$l(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A dt}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a}, \quad (2.61)$$

Z tohoto vztahu vidíme, že absolutní teplota nikdy nemění znaménko nezávisle na volbě škály empirické teploty. Znaménko absolutní teploty je dáno volbou referenční teploty T_0 . Znaménko teploty se volí kladné tak, aby teplo samovolně přecházelo z tělesa s vyšší teplotou na to s nižší. To odpovídá volbě empirické teploty tak, aby rostla s vnitřní energií, tepelná kapacita je kladná.

Volbu škály absolutní teploty provedeme následovně. Zvolíme jinou referenční teplotu $T_1 = T_0 \exp \{l(t_0, t_1)\}$ odpovídající empirické teplotě t_1 . Ze znalosti dvou referenčních teplot dostaneme vztah pro absolutní teplotu s referenční teplotní diferencí

$$T = (T_1 - T_0) \frac{\exp \{l(t, t_0)\}}{\exp \{l(t_1, t_0)\} - 1}. \quad (2.62)$$

Dvě referenční empirické teploty volíme v souladu s Celsiovou stupnicí, to jest $t_0 = 0^\circ C$ bod tání ledu za normálního tlaku a $t_1 = 100^\circ C$, bod varu za normálního tlaku. Základní diferenci škály absolutní teploty zvolíme stejně, to jest $T_1 - T_0 = 100K$. Počáteční absolutní teplotu volíme $T_0 = 273,15K$ je bod tání ledu v absolutní teplotní škále. Jednotkou škály absolutní teploty je Kelvin. Jeden Kelvin je identický s jedním stupněm Celsiovy škály. Pro konkrétní převod Celsiovy škály teploty na absolutní teplotu můžeme volit ideální plyn s jediným relevantním vnitřním parametrem, tlakem P . Z teplotní stavové rovnice dostaneme $P = P_0(1/\alpha + t)$, kde $\alpha = 1/273,15$ souvisí s hodnotou nuly absolutní teploty na Celsiově stupnici $0K = -273,15^\circ C$. Jelikož $(\partial U/\partial V)_T = 0$ potom

$$l(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial P/\partial t)_V dt'}{P} = \int_{t_0}^t \frac{\alpha dt'}{1 + \alpha t'} = \log \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} \quad (2.63)$$

Jestliže ještě $t - t_0 = 100^\circ C$, potom

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273,15 + t . \quad (2.64)$$

Poslední krok, který musíme učinit je ukázat, že škála absolutní teploty nezávisí na výběru empirické teploty. Jestliže vezmeme jiný termometrický materiál pro určení empirické teploty, kterou označíme τ , pak absolutní teplota bude dána jiným vztahem $T = \psi(\tau)$. Jelikož mezi jednotlivými empirickými teplotami je jednoznačný vztah, díky jejich vztahu k vnitřní energii, potom $t = \eta(\tau)$. Exponent pro absolutní teplotu v nových jednotkách bude

$$l(\tau, \tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial \tau}\right)_A d\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_\tau + a} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A \frac{d\eta(\tau)}{d\tau} d\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a} = l(t, t_0) , \quad (2.65)$$

neboť $dt = (dt/d\tau)d\tau$, když předpokládáme jednoznačnou přímou úměru mezi teplotními škálami. Škála absolutní teploty je tedy nezávislá na výběru empirické teploty.

2.2.5 Základní rovnice termodynamiky pro rovnovážné procesy a její důsledky

Úlohou termodynamiky je nalézt vlastnosti rovnovážných stavů ze znalosti vnějších kontrolovatelných parametrů. Hlavním prostředkem k řešení všech úloh rovnovážné termodynamiky je tak zvaná **základní rovnice termodynamiky**, která je sloučením diferenciálních rovnic vyjadřujících první a druhý termodynamický zákon pro kvazistatické rovnovážné procesy. Pro obecné vnější parametry A_i tato rovnice má tvar

$$TdS = dU + \sum_i a_i dA_i , \quad (2.66)$$

pro jednoduchý systém s jedinou vnější proměnnou objemem,

$$TdS = dU + pdV . \quad (2.67)$$

Samotná základní rovnice termodynamiky nestačí k plnému určení termodynamického stavu a jeho vlastností plně vyjádřených přes vnější měřitelné parametry. K tomu potřebujeme ještě stavové rovnice, jednu kalorickou a tolik termických stavových rovnic, kolik je v termodynamické úloze nezávislých vnitřních parametrů. Základní rovnice termodynamiky nám ale dává omezení na tvar kalorické rovnice, která potom není nezávislá od termických. Toto omezení bude ve tvaru diferenciálních rovnic pro derivace vnitřní energie vzhledem k vnějším parametrům. Ze základní rovnice termodynamiky a záměnnosti druhých derivací entropie dostaneme rovnici (2.58). Pro jednoduchý systém pouze s objemem jako jedinou vnější proměnnou

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (2.68)$$

Pravou stranu této rovnice známe z termické stavové rovnice. Základní rovnice termodynamiky tímto způsobem omezuje kalorickou stavovou rovnici, závislost vnitřní energie na vnějších stavových proměnných přes teplotní závislost jejich sdružených vnitřních proměnných. Rovnice (2.58) a (2.68) obecně neurčují vnitřní energii úplně, neboť chybí derivace vnitřní energie podle teploty definující tepelnou kapacitu, která obecně může záviset na teplotě.

Nicméně pro ideální a van der Waalsův plyn odvodíme odpovídající kalorické rovnice (1.26) a (1.27). Ze stavové rovnice ideálního plynu (1.24) dostaneme $(\partial p/\partial T)_V = Nk_B/V$ což ve spojení s rovnicí (1.24) vede na Jouleův zákon $(\partial U/\partial V)_T = 0$. Kalorická rovnice pro ideální plyn má potom tvar

$$U = C_V T + U_0, \quad (2.69)$$

kde tepelná kapacita C_V nezávisí na teplotě.

Pro stavovou rovnici van der Waalsova plynu

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.70)$$

s $v = V/N$ zjistíme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{k_B}{v - b}, \quad (2.71)$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_V = \frac{a}{v^2}. \quad (2.72)$$

Odtud integrací poslední rovnice dospějeme ke kalorické rovnici van der Waalsova plynu

$$u = \int c_V(T) dT - \frac{a}{v}. \quad (2.73)$$

V případě slabé teplotní závislosti měrného tepla se rovnice (2.73) redukuje na rovnici (1.27).

Základní rovnice termodynamiky umožňuje nalézt taky vztah pro entropii. Její explicitní vyjádření je však možné, pokud známe závislost tlaku na teplotě a objemu (termická stavová rovnice) a tepelné kapacity na teplotě (kalorická stavová rovnice)

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \end{aligned} \quad (2.74)$$

kde jsme ještě využili rovnici (2.68). Jestliže použijeme tuto rovnici pro vyčíslení entropie ideálního plynu, dospějeme k výrazu

$$S = N \left\{ c_V \ln \frac{T}{T_0} + k_B \ln \frac{V}{V_0} + s_0 \right\}, \quad (2.75)$$

kde T_0 a V_0 jsou počáteční teplota a objem plynu, kterému odpovídá referenční entropie Ns_0 . Toto vyjádření vede na tak zvaný **Gibbsův paradox**, který vede k nárůstu entropie při smíchání dvou částí stejného plynu, což je nefyzikální. Gibbsův argument pro neúplnost vztahu (2.75) je založen na pomyslném experimentu. Představme si ideální plyn o objemu V v termodynamické rovnováze. Jeho molekuly jsou rovnoměrně a homogenně rozděleny po celém objemu, neboť v termodynamické rovnováze neexistují žádné toky. Představme si, že v jednom okamžiku vložíme do systému adiabatickou stěnu, která rozdělí celý objem na dvě části o objemech V_1 a V_2 , přičemž $V = V_1 + V_2$. Nový rozdělený systém nezmění žádné termodynamické parametry, tudíž celková entropie musí být součtem entropií podsystemů.

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= (N_1 + N_2)k_B \left\{ \frac{c_V}{k_B} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V_1 + V_2}{V_0} + s_0 \right\} \\ &\quad - \left[N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Výraz v hranaté závorce na druhém řádku pravé strany je tak zvaná **směšovací entropie**. Ta je kladná a vede k nárůstu entropie, ke kterému skutečně dochází, pokud Gibbsův pomyslný experiment obrátíme a dva *různé* plyny smícháme. Jeden plyn difunduje do druhého nevratným způsobem (difúze plynů). V případě Gibbsova experimentu však k žádné difúzi nedochází a po vložení adiabatické stěny k nárůstu entropie nedojde. Řešení tohoto paradoxu nabízí statistická mechanika a kvantový princip nerozlišitelnosti částic.

Dalším důsledkem základní rovnice termodynamiky je určení vztahu mezi dvěma tepelnými kapacitami pouze ze znalosti teplotní stavové rovnice. Obecný vztah mezi tepelnou kapacitou při konstantním tlaku a objemu jsme odvodili v paragrafu 2.1.2, rovnice (2.14). Z rovnice (2.68) vyjádříme derivaci vnitřní energie podle objemu, což vede na obecný vztah

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.77)$$

Z rovnice (1.21) a definice koeficientu tepelné roztažnosti α , rovnice (1.17) a izotermické stlačitelnosti β , rovnice (1.18), zjistíme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} . \quad (2.78)$$

Dosazením do rovnice (2.77) a definice tepelné roztažnosti vyjde pro měrná tepla na jednotku objemu

$$c_p - c_V = T \frac{\alpha^2}{\beta} . \quad (2.79)$$

2.2.6 Nerovnovážné procesy a princip maximální práce

Základní rovnice termodynamiky (2.67) platí pouze pro kvazistacionární, rovnovážné procesy. Reálné procesy jsou ale vesměs nestacionární a pouze přibližně vyhovují omezení na rovnovážný průběh procesu. Proto je důležité pro praktické využití termodynamických vztahů v reálných procesech rozšířit základní rovnici termodynamiky na reálné, nerovnovážné procesy.

Uvažujme dva blízké rovnovážné stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 a některým nestacionárním procesem převedeme stav \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 . Během tohoto nerovnovážného procesu termostat dodá systému teplo δQ_N a systém vykoná práci δW_N . Z prvního termodynamického zákona dostaneme rovnost

$$\delta Q_N = dU + \delta W_N . \quad (2.80)$$

Libovolné dva rovnovážné stavy lze propojit rovnovážným procesem pro který platí první termodynamický zákon s jinými (rovnovážnými) hodnotami tepla a práce

$$\delta Q = dU + \delta W . \quad (2.81)$$

Odečtením těchto rovnic dostaneme

$$\delta Q_N - \delta Q = \delta W_N - \delta W . \quad (2.82)$$

Pokud by tento rozdíl byl nula, znamenalo by to, že nestacionární proces lze obrátit kvazistatickým procesem $\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1$ bez kompenzace, to jest beze změny okolních těles. Tento rozdíl nemůže být ani kladný, neboť potom by veškeré teplo z termostatu $\delta Q_N - \delta Q$ dodané systému bylo transformováno ve vykonanou práci při cyklickém procesu $\mathcal{S}_1 \xrightarrow{Noneq} \mathcal{S}_2 \xrightarrow{Equiv} \mathcal{S}_1$, což je vyloučeno druhým termodynamickým zákonem. To znamená, že musí platit

$$\delta Q > \delta Q_N , \quad \delta W > \delta W_N . \quad (2.83)$$

Jelikož pro rovnovážné procesy platí $\delta Q = TdS$ potom ekvivalentně

$$dS > \frac{\delta Q_N}{T} . \quad (2.84)$$

Nerovnost (2.83) vyjadřuje tak zvaný **princip maximální práce**, který slovně říká, že maximální výtěžnost práce při libovolném procesu je získána kvazistatickým, rovnovážným dějem. Z nerovnosti (2.84) potom pro cyklické děje složené z rovnovážných a nerovnovážných procesů platí **Clausiova nerovnost**

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.85)$$

Rovnice (2.84) má dva důležité důsledky:

1. Jestliže dva rovnovážné stavy lze propojit adiabatickým kvazistatickým dějem $dS = 0$, potom neexistuje žádný nerovnovážný adiabatický děj $\delta Q_N = 0$ propojující tyto stavy a obráceně.
2. Jestliže existuje adiabatický nerovnovážný proces ($\delta Q_N = 0$) propojující dva rovnovážné stavy $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$, potom konečný stav musí mít vyšší entropii, to jest

$$S_2 > S_1 . \quad (2.86)$$

Toto je významný výsledek, který říká, že proces relaxace směřuje k rovnovážnému stavu, který maximalizuje entropii. Analogicky k principu maximální práce jsme dospěli k principu **maxima entropie** v relaxačních procesech.

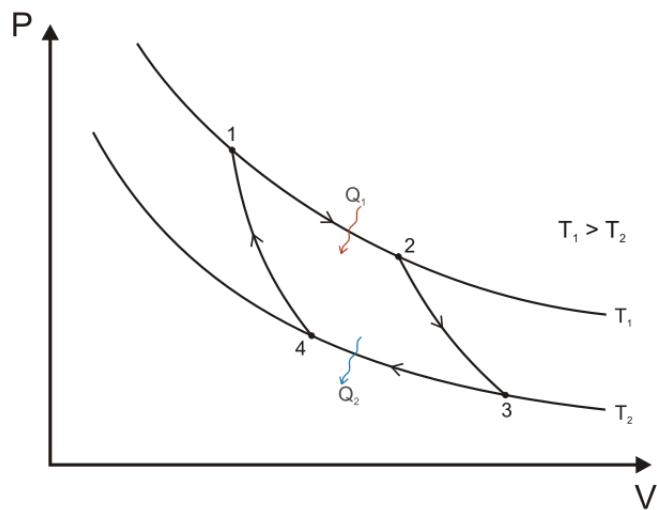
Entropie jako stavová veličina je definována pouze pro rovnovážné procesy. Stejně tak i základní rovnice termodynamiky platí pro kvazistatické procesy. Pro všechny typy procesů, kvazistatické i nestacionární, platí **základní nerovnost termodynamiky**, která pro obecné zobecněné síly má tvar

$$TdS \geq dU + \sum_i a_i dA_i . \quad (2.87)$$

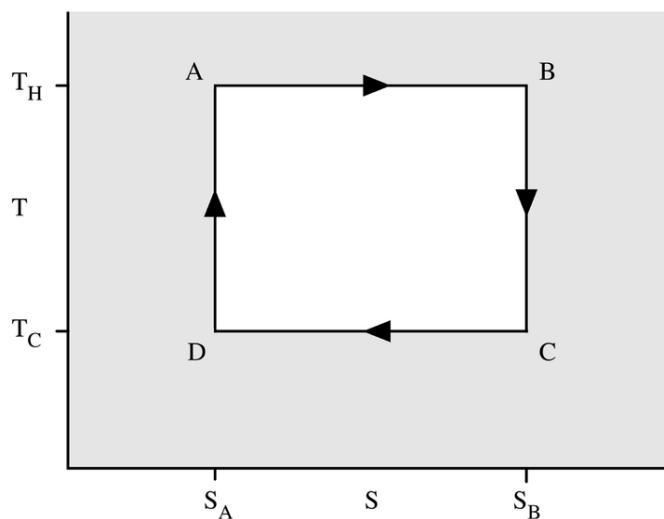
2.2.7 Carnotův cyklus

Cyklické děje v termodynamice hrají důležitou úlohu. Nejvýznamnějším příkladem termodynamického periodického procesu je Carnotův cyklus pracující mezi dvěma tepelnými rezervoáry \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s teplotami $T_1 > T_2$. Carnotův cyklus má čtyři fáze a prochází čtyřmi rovnovážnými stavy $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_1$. Tyto stavy jsou propojeny následujícími rovnovážnými termodynamickými procesy (obr. 2.2):

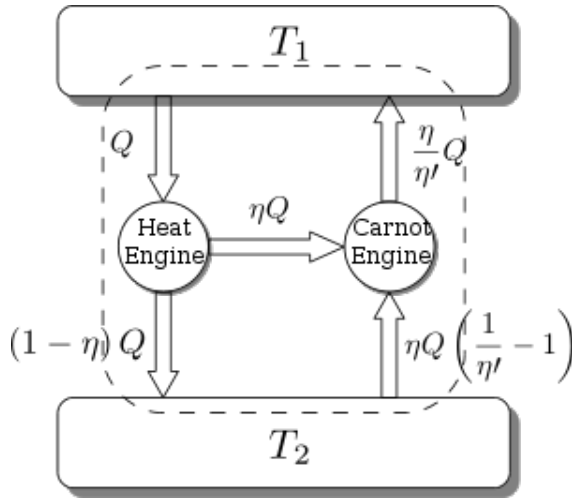
1. Systému ve stavu $\mathcal{S}_1(T_1, p_1, V_1)$ dodáme *izotermickým* procesem teplo $Q_1 > 0$, které se z větší části přemění na vnitřní energii systému a částečně na práci W_1 . Tímto procesem přejde počáteční stav do nového stavu $\mathcal{S}_2(T_1, p_2, V_2)$.
2. Stav $\mathcal{S}_2(T_1, p_2, V_2)$ necháme *adiabaticky* expandovat do stavu $\mathcal{S}_3(T_2, p_3, V_3)$. Při této expanzi koná systém práci $W_2 < 0$.
3. Při stálé teplotě T_2 stlačíme systém do stavu $\mathcal{S}_4(T_2, p_4, V_4)$. Přitom dodáme systému práci $W_3 > 0$ a systém odvede teplo $Q_2 < 0$, které se odevzdá tepelné lázni \mathcal{L}_2 .



Obrázek 2.2: $P - V$ diagram Carnotova cyklu s během procesů vyznačeným šipkami. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.3: $T - S$ diagram Carnotova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.4: Kombinace libovolného periodického procesu, tepelného stroje s účinností η a Carnotova cyklu s účinností η' pracujících mezi dvěma tepelnými rezervoáry o teplotách $T_1 > T_2$. (Zdroj: Wikipedia)

4. Systém nyní tepelně izolujeme a adiabaticky stlačíme do původního stavu $\mathcal{S}_1(T_1, p_1, V_1)$. Tím jsme mu dodali práci $W_4 > 0$, o kterou se zvýší jeho vnitřní energie a teplota na vstupní hodnoty.

Z prvního termodynamického zákona dostaneme:

$$0 = Q_1 + W_1 + W_2 + Q_2 + W_3 + W_4 . \quad (2.88)$$

Celková práce vykonaná Carnotovým strojem je

$$\Delta W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -\Delta Q = -Q_1 - Q_2 < 0 .$$

Celková dodaná energie do jednoho cyklu je rovna dodanému teplu Q_1 . Účinnost Carnotova tepelného stroje je

$$\eta_C = \frac{-\Delta W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{(S_2 - S_1)(T_1 - T_2)}{(S_2 - S_1)T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} , \quad (2.89)$$

kde S_1 je entropie stavů \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_4 , S_2 potom entropie stavů \mathcal{S}_2 a \mathcal{S}_3 Diagram na obrázku 2.3.

Carnotův cyklus je významný díky dvěma vlastnostem, vyplývajících z Carnotových experimentů:

- Ke každému cyklu pracujícímu mezi dvěma teplotními lázněmi složenému pouze z vratných (rovnovážných) procesů existuje Carnotův cyklus se stejnou účinností. To jest, všechny rovnovážné cyklické děje mají stejnou účinnost danou Carnotovým cyklem.
- Carnotův cyklus má *nejvyšší účinnost* ze všech periodicky pracujících tepelných strojů mezi danými dvěma tepelnými lázněmi. Přitom účinnost Carnotova tepelného stroje je vždy menší než jedna.

Tato dvě Carnotova tvrzení jsou alternativní formulací druhého termodynamického zákona. Uvažujme tedy libovolný (nerovnovážený) cyklický proces pracující mezi dvěma tepelnými lázněmi \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 o teplotách $T_1 > T_2$. Tento tepelný stroj odebere teplo Q z termostatu \mathcal{L}_1 a převede ηQ na práci a zbytek tepla $(1 - \eta)Q$ termostatu \mathcal{L}_2 . Do stejné konfigurace zapojíme Carnotův cyklus s účinností η' , ale v obráceném pořadí procesů, který za pomoci vnější práce převádí teplo z termostatu \mathcal{L}_2 na druhý s vyšší teplotou. Přitom veškerou práci z nerovnováženého procesu využijeme v Carnotově cyklu na přeměnu v teplo, obrázek 2.4. Tento propojený cyklus bude periodicky převádět teplo $(\eta/\eta' - 1)Q$ termostatu \mathcal{L}_1 . Jestliže $\eta/\eta' > 1$, potom tento tepelný stroj by cyklicky ohříval teplejší těleso bez vnější kompenzace a dalšími tělesy dodávané vnější práce. Jestliže nerovnovážený tepelný stroj má stejnou účinnost jako Carnotův cyklus, potom je tento propojený systém cyklicky pracující tepelný stroj, tudíž reversibilní. Kdyby tepelný stroj ve spojeném systému s Carnotovým cyklem byl vratný a měl menší účinnost, $\eta < \eta'$, potom procesy v obou strojích obrátíme a dospějeme opět k rozporu s druhým termodynamickým zákonem, neboť bychom bez kompenzace cyklicky převáděli teplo ze studenějšího na teplejší objekt. To znamená, že vratné cykly mají stejnou účinnost.

Uvažujme ještě možnost, že by Carnotův cyklus měl účinnost $\eta = 1$. To by bylo možné pouze, pokud by teplota studenějšího rezervoáru měla nulovou absolutní teplotu. Při nulové teplotě ale předané teplo rezervoáru je $Q_2 = T\Delta S = 0$, a veškeré teplo získané z rezervoáru by bylo přeměněno na práci, což je v rozporu s druhým termodynamickým zákonem. Takže omezení účinnosti Carnotova cyklu $\eta < 1$ je jiným vyjádřením Kelvinovy formulace druhého termodynamického zákona.

2.2.8 Jiné termodynamické cykly a reálné tepelné stroje

Možnost konstrukce tepelných strojů, které získávají práci přeměnou tepla je nejvýznamnější aplikací klasické termodynamiky. Carnotův cyklus je ideální reversibilní cyklus přeměňující teplo v práci s nejvyšší účinností, kterou v praxi nikdy není možné dosáhnout. Prakticky využitelné tepelné stroje mají podstatně nižší účinnost. Předně, všechny reálné procesy mají krátké periody cyklu z důvodu trvalé a rychlé přeměny tepla v práci. To znamená, že všechny termodynamické procesy jsou v reálných tepelných strojích nevratné. Jejich teoretický popis se přesto musí omezit na alespoň částečně reversibilní procesy, abychom nějakým způsobem mohli kontrolovat nevratné části cyklu. Navíc, realizace Carnotova cyklu není z praktických důvodů dobře realizovatelná a reálné tepelné stroje pracují s různými způsoby získání tepelné energie. Nejvýznamnější modelové cyklické procesy v praxi používaných tepelných strojů zde představíme.

Endoreversibilní cyklus

Hlavní překážka realizovatelnosti Carnotova cyklu je rovnovážný (izotermický) přenos tepla z termostatu na pracovní médium. Rovnováha mezi termostatem a pracovní kapalinou nebo plynem znamená, že látka i termostat mají stejnou teplotu. V rovnováze nedochází k žádným tokům, to jest ani teplo nemůže v konečných časech přecházet z termostatu na pracovní látku. Rovnováha znamená idealizovanou situaci a nekonečnou dobu přenosu tepla, nebo lépe pouze (nekonečně) malé vychýlení teploty termostatu,

kteřé však nenaruší podstatně rovnováhu, nedochází k turbulencím a nekontrolovaným dějům. Relaxační časy při takovém vychýlení z rovnováhy jsou mnohem kratší než v daném procesu makroskopicky relevantní škála. Pokud chceme realističtěji odhadnout účinnost reálně pracujícího tepelného stroje, musíme vzít do úvahy, že teploty rezervoárů a pracovního média nejsou stejné a předávání tepla je makroskopicky nevratný, nerovnovážný proces. Realistická modifikace Carnotova cyklu je oddělit dvě teploty pracovního média od teplot termostatů, předpokládat nerovnovážný přenos tepla z a do termostatu, přičemž adiabatické pracovní procesy považujeme za vratné. Takový reverzibilně pracující cyklus s oddělenými teplotami termostatu a pracovní kapaliny se nazývá **endoreversibilní**.

Endoreversibilní Carnotův cyklus navrhl ruský fyzik I. I. Novikov (1958). Pro jednoduchost uvažoval Carnotův cyklus s vnitřními teplotami $T_{iH} > T_{iC}$ a pouze nerovnovážným procesem dodání tepla pracovní kapalině o teplotě T_{iH} termostatem o teplotě $T_H > T_{iH}$. Předání zbytkového tepla termostatu o teplotě T_C lze bez újmy obecnosti považovat za rovnovážné $T_{iC} = T_C$, obrázek 2.5. V případě nerovnovážných dějů musíme pracovat s výkonem, ne energií, neboť výsledek závisí na době, po kterou nerovnovážný proces probíhal. Předpokládejme, že termostat předá pracovnímu médiu teplo Q_h za čas t . Přitom platí

$$Q_h = \sigma_h(T_H - T_{iH})t, \quad (2.90)$$

kde σ_h je tepelná vodivost, o které předpokládáme, že nezávisí na teplotě. Pracovní výkon z tohoto endoreversibilního Carnotova cyklu je

$$P = \frac{W}{t} = \eta \frac{Q_h}{t} = \sigma_h \left(1 - \frac{T_C}{T_{iH}}\right) (T_H - T_{iH}). \quad (2.91)$$

Tento pracovní výkon budeme optimalizovat volbou teploty T_{iH} , to jest budeme požadovat $dP/dT_{iH} = 0$. Odkud dostaneme $T_{iH} = \sqrt{T_H T_C}$. To znamená, že účinnost endoreversibilního Carnotova cyklu je

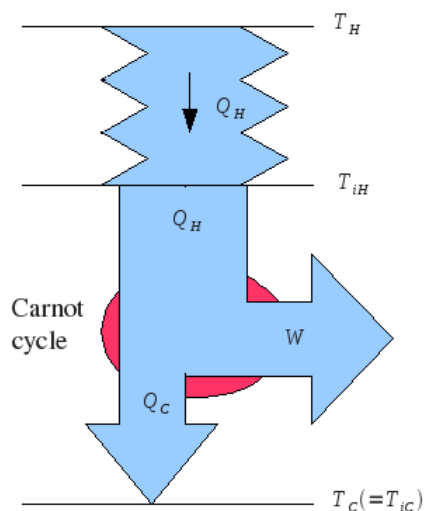
$$\eta_{enr} = 1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}}. \quad (2.92)$$

Ze získaných pozorování se zdá, že účinnost velkých elektráren je blízká účinnosti endoreversibilního cyklu.

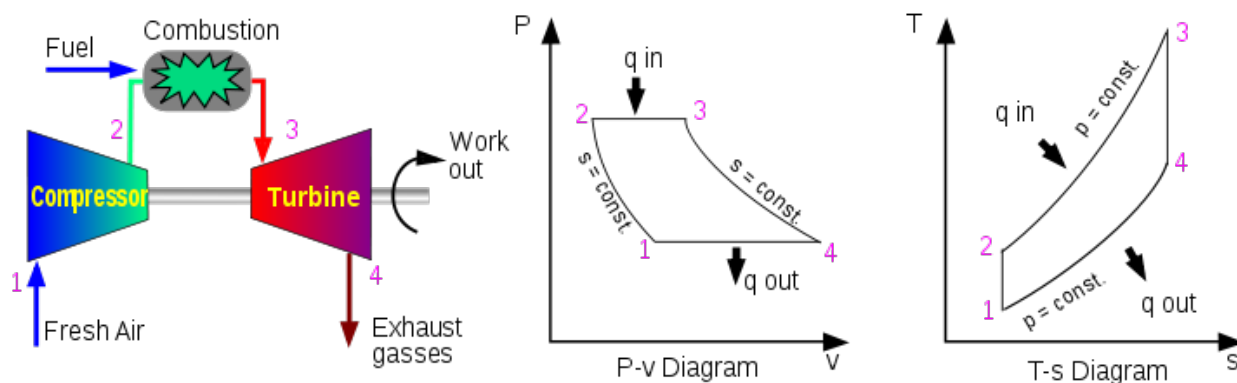
Braytonův-Jouleův cyklus

V roce 1872 G. Brayton patentoval motor založený na Jouleově cyklickém procesu, dnes nazývaném Braytonův-Jouleův cyklus. Tento ideální cyklus pracující se směsí vzduchu a paliva se skládá z těchto rovnovážných procesů:

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, p_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, p_2)$.
2. *Izobarická expanze.* Při konstantním tlaku je směs zapálena a zahřáta do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_3, p_2)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_4, p_1)$. Přitom palivová směs koná práci.



Obrázek 2.5: Schéma Novikovova endorevedsibilního tepelného stroje s Carnotovým cyklem s pracovními teplotami T_{iH} a T_{iC} s nerovnovážným dodáním tepla pracovnímu médium z termostatu o teplotě $T_H > T_{iH}$. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.6: Schéma Braytonova stroje s fázovými diagramy v $P - V$ a $T - S$ rovinách. (Zdroj: Wikipedia)

4. *Izobarická komprese.* V posledním procesu při konstantním tlaku se současně vyhořelá směs vypustí do atmosféry a kompresní komora se naplní novou zápalnou směsí.

V praktickém provedení, obr. 2.6, se Braytonův motor skládá ze dvou komor, kompresoru a turbíny, a poslední proces cyklu pak probíhá vně vlastního stroje. Podstatné pro Braytonův motor je, že pracuje mezi dvěma hodnotami tlaku, které potom určují účinnost tohoto tepelného stroje.

Pro odhad účinnosti Braytonova cyklu budeme předpokládat, že všechny procesy jsou vratné a pracovní médium je ideální plyn. Teplo je dodáváno do cyklu v druhém procesu, izobarické expanzi. Pro ideální plyn platí

$$Q_{in} = C_p(T_3 - T_2) > 0 . \quad (2.93)$$

Během izobarického vypouštění vyhořelé směsi se odevzdá teplo

$$Q_{out} = C_p(T_1 - T_4) < 0 . \quad (2.94)$$

Z prvního termodynamického zákona dostaneme, že práce vykonaná plynem je

$$\Delta W = Q_{in} + Q_{out} > 0 . \quad (2.95)$$

Účinnost obecného tepelného stroje potom je

$$\eta = \frac{Q_{in} + Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} . \quad (2.96)$$

V případě Braytonova cyklu potom dostaneme

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{P_1(V_4 - V_1)}{P_2(V_3 - V_2)} , \quad (2.97)$$

kde jsme ve druhé rovnosti využili termickou stavovou rovnici. Z rovnic adiabaty pro procesy $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ a $\mathcal{S}_3 \rightarrow \mathcal{S}_4$ dostaneme

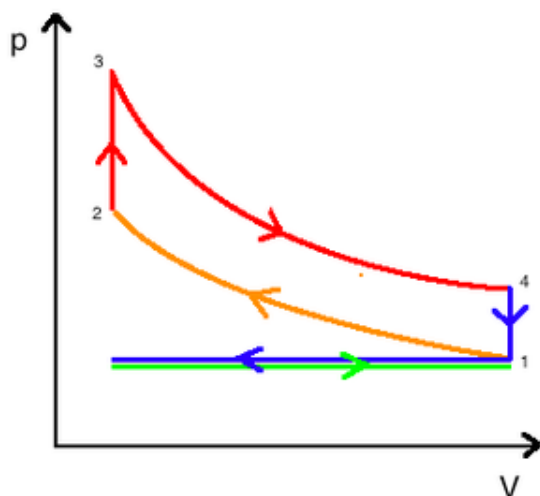
$$p_1 V_1^\varkappa = p_2 V_2^\varkappa , \quad p_2 V_3^\varkappa = p_1 V_4^\varkappa . \quad (2.98)$$

Z těchto rovnic pak přepíšeme podíl rozdílu objemů pomocí mocniny poměru tlaků, což vede na výslednou účinnost Braytonova cyklu

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\varkappa-1)/\varkappa} , \quad (2.99)$$

kde jsme použili $\varkappa = C_p/C_v$.

V dnešní době se používá princip Braytonova tepelného stroje v plynových turbínách. Díky tomu, že reálné tepelné stroje tohoto typu nejsou uzavřené systémy, palivo není ideální plyn a procesy jsou daleko od termodynamické rovnováhy, reálná účinnost tohoto Braytonova-Jouleova cyklu není vysoká, kolem 20%.

Obrázek 2.7: $p - V$ diagram Ottova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)

Ottův cyklus

Ottův cyklus je idealizovaný termodynamický cyklus čtyřtaktních zážehových motorů používaných v automobilech na benzínové palivo. Skládá se ze dvou izentropických a dvou izochorických procesů. Nasávání palivové směsi a výfuk spalin je opět děj mimo uzavřený Ottův cyklus. Termodynamický Ottův cyklus má následující čtyři fáze:

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, p_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, p_2)$.
2. *Izochorický ohřev.* Při konstantním objemu je směs elektrickým výbojem a zapálena a přejde do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_2, p_3)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_1, p_4)$. Přitom plyn koná práci.
4. *Izochorické ochlazení.* V posledním procesu při konstantním objemu se současně vyhořelá horká směs vypustí do atmosféry a válec se naplní novou studenou zápalnou směsí.

Jako všechny idealizované tepelné stroje, pracující v rovnovážném, vratném uzavřeném režimu, práce konající procesy jsou izentropické. Účinnost tohoto cyklu opět určíme z poměru dodaného a odevzaného tepla. Dodané teplo je

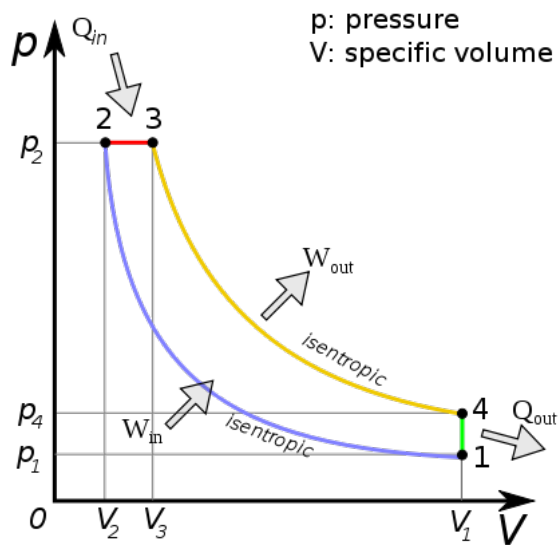
$$Q_{in} = C_V(T_3 - T_2) > 0, \quad (2.100)$$

odevzané teplo potom

$$Q_{out} = C_V(T_1 - T_4) < 0. \quad (2.101)$$

Účinnost Ottova cyklu je

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (2.102)$$

Obrázek 2.8: $p - V$ diagram Dieselova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)

Stejným způsobem jako v případě Braytonova cyklu použitím stavové rovnice a rovnic adiabaty ideálního plynu získáme mezní účinnost Ottova tepelného stroje

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}. \quad (2.103)$$

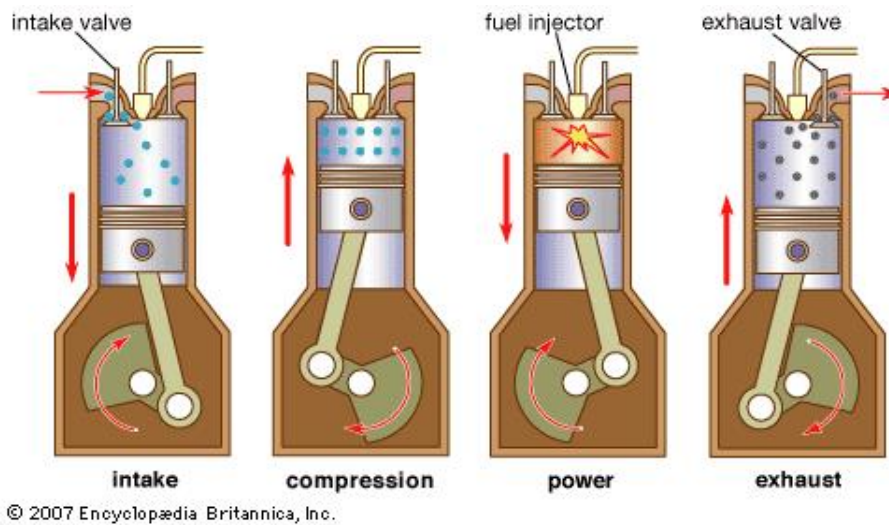
Dieselův cyklus

Kromě benzínových zážehových motorů jsou v automobilovém průmyslu a na železnici, zvláště u vysoko výkonových strojů, používány tak zvané vznětové motory, které nevyužívají elektrický výboj k zažehnutí palivové směsi, ale kompresí vygenerované teplo k samovznícení pracovního plynu. Tomuto typu tepelného stroje odpovídá termodynamický Dieselův cyklus.

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí a zahřeje ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, p_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, p_2)$.
2. *Izobarický ohřev.* Při konstantním tlaku dojde ke vznícení vstříknuté palivové směsi a plyn přejde do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_3, p_3)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_4, p_4)$. Přitom plyn koná práci.
4. *Izochorické ochlazení.* V posledním procesu při konstantním objemu se současně vyhořelá horká směs vypustí do atmosféry a válec se naplní novou studenou zápalnou směsí.

Ze stejných úvah jako v předchozích termodynamických cyklech dostaneme pro účinnost Dieselova cyklu

$$\eta = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{V_1(p_4 - p_1)}{p_2(V_3 - V_2)}, \quad (2.104)$$



Obrázek 2.9: Schéma čtyř cyklů Diesela motoru. (Zdroj: Encyclopaedia Britannica)

kde jsme pět použili stavovou rovnici ideálního plynu. Označíme kompresní poměr $r = V_1/V_2 > 1$ a ořezávací faktor $\alpha = V_3/V_2 > 1$. Účinnost Diesela cyklu potom můžeme zapsat ve tvaru

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{\alpha^{\gamma} - 1}{\gamma(\alpha - 1)}. \quad (2.105)$$

2.3 Třetí termodynamický zákon a jeho důsledky

2.3.1 Formulace třetího zákona

Druhý termodynamický zákon nás zbavil nutnosti pracovat s neúplným diferenciálem tepla. Zavedení entropie jako stavové veličiny a k ní sdružené absolutní teploty jsou nejvýznamnějšími výtoky druhého termodynamického zákona. Ukázali jsme, že absolutní teplota nemůže měnit znaménko. Volba znaménka ovšem přímo z termodynamických zákonů nevyplývá. Přirozeně volíme kladnou absolutní teplotu, aby teplota a vnitřní energie byly v přímé úměře. To jest, vyšší teplotě odpovídá větší vnitřní energie při fixovaných vnějších parametrech. To znamená, že tepelné kapacity jsou při této volbě kladné. Systémy v termodynamické rovnováze nemohou vykazovat zápornou tepelnou kapacitu.

Jelikož není možno termodynamickými procesy změnit znaménko absolutní teploty, je možné dosáhnout nuly absolutní teplotní škály? Z druhého termodynamického zákona víme, že například v Carnotově cyklu není možné pracovat periodicky s nulovou teplotou studeného termostatu, neboť bychom tím dosáhli stoprocentní účinnosti cyklu. Toto však není důkaz, že bychom nemohli jiným způsobem nulu absolutní teplotní škály dosáhnout. Obecně, dosažitelnost nulové teploty a chování makroskopických systémů v nízkých teplotách nijakým způsobem nelze z fenomenologické termodynamiky odvodit.

První termodynamický zákon je vyjádřením zákona zachování energie pro tepelné děje. Tento víceméně vyplývá z mechaniky a není tedy ničím principiálně novým. To již není pravda pro druhý termodynamický zákon. Tento zákon o nevratnosti konverze mechanické práce v tepla, to jest, jedné formy energie v druhou, je zcela novým poznatkem termodynamiky, který nelze odvodit z fyziky mechanických systémů, kde všechny druhy energie jsou ekvivalentní.

Základním předpokladem termodynamiky je jen malá závislost makroskopických dějů na mikroskopické dynamice elementárních objektů, molekul a atomů. To platí dobře pro vysoké teploty, pro které byla teorie tepla (termodynamika) v devatenáctém století zavedena. S pozdějším rozvojem experimentálních technik bylo možné provádět experimenty při stále nižších teplotách. Otázka chování makroskopických systémů při velmi nízkých teplotách nabyla na významu. Jelikož považujeme termodynamiku za konsistentní teorii neodporující fyzikálním zákonům, bylo nutné doplnit fenomenologickou termodynamickou teorii o nové poznatky z nízkých teplot. V nízkých teplotách ale korelační délky mikroskopických interakcí se stávají velkými, srovnatelné s rozměry makroskopických objektů. Proto je vliv mikroskopické dynamiky na makroskopické jevy v nízkých teplotách významný. Tento vliv je potřeba do fenomenologické termodynamiky zahrnout některým dalším postulátem. Tímto postulátem je třetí termodynamický zákon, který zohledňuje experimentálně pozorovanou závislost změn entropie na fyzikálních procesech v blízkosti absolutní nuly teploty.

Historicky první tento zákon formuloval W. Nernst (1906).

Tvrzení 2.3.1 (Nernst). *Změna entropie chemicky čistých látek při všech izotermických procesech se snižováním teploty zmenšuje svoji závislost na stavových proměnných. V limitě absolutní nuly se pak entropie stává univerzální konstantou nezávislou na chemickém složení látek, kterou lze položit rovnou nule.*

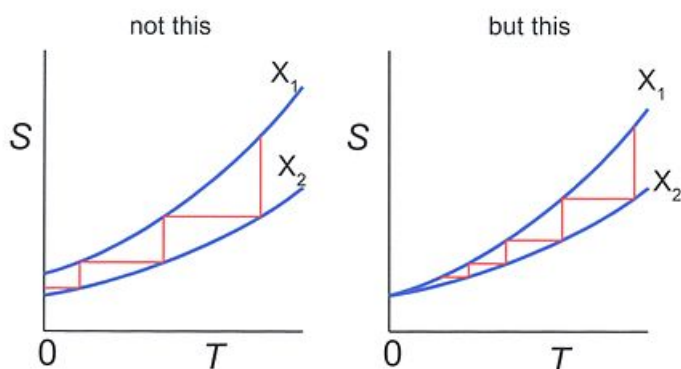
Toto tvrzení Nernsta alternativně formuloval M. Planck.

Tvrzení 2.3.2 (Planck). *Izoterma každé chemicky čisté látky při nulové teplotě splývá s vratnou adiabatou (nulovou izentropou).*

Je jasné, že obě formulace jsou v limitě nulové absolutní teploty ekvivalentní. Z Planckovy formulace ovšem neplyne, že snižováním teploty se v izotermických procesech monotónně snižuje závislost změny entropie na stavových proměnných. Planckova formulace se týká jen výsledného stavu. Třetí termodynamický zákon lze ještě ekvivalentně formulovat jako nedosažitelnost nuly absolutní teplotní škály.

Tvrzení 2.3.3 (Nedostupnost absolutní nuly). *Žádným konečným počtem konečných termodynamických procesů není možné dosáhnout nuly absolutní teplotní škály.*

V první řadě je potřeba si uvědomit, že každé dva termodynamicky rovnovážné stavy lze propojit rovnovážným procesem. Každý rovnovážný proces lze potom složit z adiabatického a izotermického procesu. Rovnovážné předávání tepla probíhá pouze při vyrovnané teplotě mezi termostatem a termodynamickým systémem, tedy izotermicky, a práci konáme v adiabatickém procesu. Tudíž makroskopickou změnu teploty lze dosáhnout rovnovážným způsobem pouze adiabaticky.



Obrázek 2.10: Diagram nedosažitelnosti nulové teploty. Levý diagram porušuje třetí termodynamický zákon. (Zdroj:Wikipedia)

Konečné termodynamické procesy lze tedy složit pouze z adiabatických a izotermických dějů mezi dvěma stavy charakterizovanými různými hodnotami X_1 a X_2 některé stavové proměnné X . Jestliže lze dosáhnout nulové teploty konečným počtem takových procesů, potom musí platit $S(T = 0, X_1) \neq S(T = 0, X_2)$, levý panel obrázku 2.10. Jestliže na druhé straně entropie při nulové teplotě nezávisí na ostatních stavových proměnných, potom se realizuje scénář z pravého panelu obrázku 2.10, a k dosažení nulové teploty budeme potřebovat nekonečně mnoho konečných termodynamických procesů mezi stavy charakterizovanými parametry X_1 a X_2 .

Třetí termodynamický zákon lze matematicky zapsat jako

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, X_1) - S(T, X_2)] = 0, \quad (2.106)$$

nebo jinak

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S(T, X)}{\partial X} \right)_T = 0. \quad (2.107)$$

To znamená, že všechny derivace entropie při konstantní teplotě spojitě klesají k nule v limitě nulové teploty. Toto je matematický zápis nezávislosti entropie na materiálových a jiných termodynamických vlastnostech.

2.3.2 Důsledky třetího termodynamického zákona

Třetí termodynamický zákon a nezávislost entropie na parametrech systému omezují chování některých fyzikálních veličin v nízkých teplotách. Předně jsou to koeficienty teplotní roztažnosti $\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ a teplotní tuhosti $\gamma = p^{-1}(\partial p/\partial T)_V$. Vyjdeme z fundamentální rovnice termodynamiky pro jednoduchý systém

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.108)$$

kteřou přepíšeme na jiný totální diferenciál

$$d(U - TS) = -SdT - pdV. \quad (2.109)$$

Ze záměnnosti druhých derivací funkce na levé straně dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \quad (2.110)$$

Díky nezávislosti entropie na jakýchkoliv termodynamických parametrech (kromě teploty) v nulové teplotě, rovnice (2.107), dostaneme

$$\lim_{T \rightarrow 0} \gamma(T) = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 . \quad (2.111)$$

Pro koeficient roztažnosti použijeme totální diferenciál získaný z fundamentální rovnice termodynamiky ve tvaru

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp . \quad (2.112)$$

Odkud

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p , \quad (2.113)$$

a tedy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 . \quad (2.114)$$

Obecně můžeme pro libovolnou dvojici sdružených parametrů A, a psát

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = 0 . \quad (2.115)$$

Z třetího termodynamického zákona vyplývá, že entropie fyzikálních systémů je nezáporná a s teplotou v chemicky čistých systémech klesá k nule. To dává omezení na chování tepelných kapacit. Z definice obecného měrného tepla

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (2.116)$$

dostaneme pro entropii při konečné teplotě

$$S(T, x) = \int_0^T \frac{C_x(T')}{T'} dT' . \quad (2.117)$$

Jelikož entropie je konečná, musí integrál v rovnici (2.116) být konečný. To vede na omezení závislosti tepelných kapacit na teplotě v limitě nízkých teplot. Integrabilita integrálu s měrným teplem je zaručena, pokud

$$C_x(T) = CT^{1-\alpha} , \quad \alpha < 1 . \quad (2.118)$$

To znamená, že všechny tepelné kapacity, nezávisle na termodynamickém procesu, kterým je tepelná kapacita definována, v nulové teplotě vymizí. Ideální plyn tedy selhává v nízkých teplotách. Správný popis nízkoteplotního chování plynů dává až kvantová statistická mechanika, která zavádí kvantové ideální plyny vybudované na mikroskopické kvantové dynamice.

Kapitola 3

Metody termodynamiky

3.1 Termodynamická homogenita

3.1.1 Eulerovo lemma a Gibbsův-Duhamův vztah

V předchozích kapitolách jsme argumentovali, že rovnovážný termodynamický stav je úplně popsán vnitřní energií U a souborem vnějších parametrů A_1, \dots, A_r . K těmto veličinám jsme ještě zavedli (absolutní) teplotu T jako parametr vyjadřující termodynamickou rovnováhu. Potom každý rovnovážný stav je jednoznačně popsán vnitřní energií, která je funkcí teploty a vnějších parametrů, to jest $U(T; A_1, \dots, A_r)$. Všechny proměnné vnitřní energie kromě teploty jsou extenzivní veličiny stejně jako vnitřní energie samotná. Závislost vnitřní energie na extenzivních stavových proměnných omezuje Eulerovo lemma.

Lemma 3.1.1 (Euler). *Vnitřní energie rovnovážného stavu je homogenní funkcí prvního řádu všech svých extenzivních proměnných.*

Toto lemma má matematický zápis

$$U(T; \lambda A_1, \dots, \lambda A_r) = \lambda U(T; A_1, \dots, A_r) \quad (3.1)$$

pro libovolný škálovací faktor λ . Nyní zderivujeme obě strany rovnice (3.1) podle parametru λ a položíme jej roven jedné. Dostaneme tak integrální Eulerův vztah

$$U(T; A_1, \dots, A_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} A_i. \quad (3.2)$$

Tento obecný Eulerův vztah nemá přímé důsledky pro termodynamické proměnné, neboť v sumě vystupující derivace vnitřní energie podle extenzivních proměnných při konstantní teplotě nemají přímou termodynamickou interpretaci. To jsou až derivace při adiabatických změnách, to jest při konstantní entropii. Z fundamentální termodynamické rovnice

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^r a_i dA_i \quad (3.3)$$

můžeme považovat vnitřní energii za funkci entropie S a vnějších proměnných $U(S; A_1, \dots, A_r)$, to jest pouze extenzivních proměnných. Pro takto definovanou vnitřní energii dostaneme z Eulerova lemmatu

$$U(S; A_1, \dots, A_r) = TS - \sum_{i=1}^r a_i A_i . \quad (3.4)$$

Jestliže uvažujeme jednoduchý systém a proměnným počtem částic, potom $U(S, V, N)$ splňuje **Gibbsův-Duhemův vztah**

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N . \quad (3.5)$$

Toto je integrální Gibbsův-Duhemův vztah. Existuje ještě jiný diferenciální Gibbsův-Duhemův vztah, který omezuje nezávislost intenzivních parametrů a_i . Tento vztah získáme, jestliže vytvoříme totální diferenciál obou stran rovnice (3.4) a použijeme rozklad diferenciálu vnitřní energie $U(S, A_1, \dots, A_r)$ do jeho proměnných. Výsledkem je

$$SdT - \sum_{i=1}^r A_i da_i = 0 , \quad (3.6)$$

která matematicky vyjadřuje **Gibbsovo-Duhemovo tvrzení**, že termodynamická funkce závislá pouze na intenzivních proměnných je konstanta. Pro jednoduchý systém má Gibbsovo-Duhemovo tvrzení tvar

$$SdT = Vdp - Nd\mu . , \quad (3.7)$$

3.1.2 Fundamentální a stavové rovnice

Význam fundamentální rovnice termodynamiky je v tom, že nese veškerou informaci o rovnovážném stavu. Tato rovnice nám totiž umožňuje pracovat s entropií jako stavovou proměnnou vnitřní energie. Pro jednoduchý systém charakterizovaný pouze teplotou, objemem a počtem částic má fundamentální rovnice tvar:

$$dU(S, V, N) = T(S, V, N)dS - P(S, V, N)dV + \mu(S, V, N)dN . \quad (3.8)$$

Řešením této diferenciální rovnice dostaneme všechny termodynamické veličiny jako funkce tří nezávislých extenzivních proměnných, entropie, objemu a počtu částic. Ke každé z těchto extenzivních proměnných existuje sdružená intenzivní proměnná. K entropii je to teplota, k objemu tlak a k počtu částic chemický potenciál. Řešením rovnice (3.8) dostaneme závislost $U(S, V, N)$. Vnitřní intenzivní veličiny jsou potom funkcemi extenzivních proměnných z definičních vztahů:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} , \quad (3.9)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} , \quad (3.10)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} . \quad (3.11)$$

Před tím, než jsme zavedli entropii a fundamentální rovnici termodynamiky jsme hledali řešení termodynamických problémů z prvního termodynamického zákona, kde jsme potřebovali vyjádřit tepelný tok, jeho neúplný diferenciál, pomocí totálních diferenciálů vnitřní energie a ostatních vnějších extenzivních proměnných. K tomu jsme ale potřebovali vyjádřit vnitřní energii jako funkci teploty T a vnějších parametrů A_1, \dots, A_r (kalorická stavová rovnice) a současně bylo nutné najít závislost všech vnitřních, intenzivních proměnných a_1, \dots, a_r sdružených k nezávislým vnějším stavovým proměnným (termické stavové rovnice). V této, tak zvané *teplotní reprezentaci*, je úplné řešení základní termodynamické úlohy skryto v nalezení řešení $(r + 1)$ stavových rovnic. Nalezení vnitřní energie z kalorické stavové rovnice jako funkci $U(T, A_1, \dots, A_r)$ nestačí k úplnému řešení termodynamické úlohy, neboť z ní nedostaneme závislost vnitřních intenzivních proměnných a_1, \dots, a_r na teplotě a vnějších proměnných.

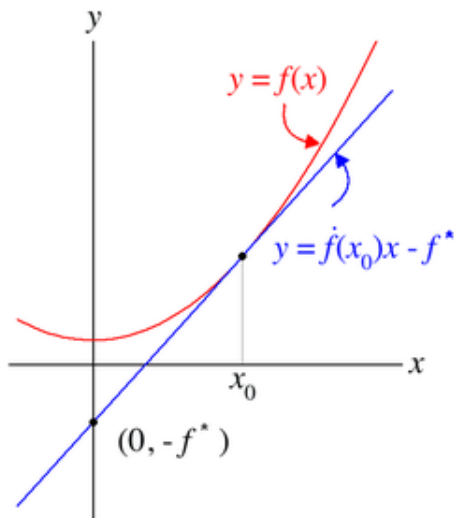
Zcela rozdílná je situace v tak zvané *entropické reprezentaci*, kdy řešení fundamentální rovnice termodynamiky, vnitřní energie $U(S, A_1, \dots, A_r)$ již obsahuje úplnou informaci o termodynamickém systému. Všechny intenzivní proměnné, teplota T a vnitřní parametry a_1, \dots, a_r jsou určeny z parciálních derivací podle sdružených extenzivních proměnných. Jestliže tedy máme r vnitřních proměnných a teplotu, potom těchto rovnic je $r + 1$. Ty nahrazují stavové rovnice z teplotní reprezentace. Nalézt ale vnitřní energii jako funkci entropie a vnějších parametrů je ekvivalentní řešení stavových rovnic. Celá informace o vnitřních stupních volnosti je zakódována v entropii, kterou většinou neznáme. Termodynamická úloha v entropické reprezentaci je formulována tak, že vstupní data do fundamentální diferenciální rovnice pro vnitřní energii získáme z kalorické a termických stavových rovnic pro jednotlivé parciální derivace podle všech extenzivních proměnných.

3.2 Metoda termodynamických potenciálů

3.2.1 Legendreovy transformace

V první kapitole, kde jsme formulovali základy rovnovážné termodynamiky, jsme postulovali, že jedinou funkcí, která nese informaci o vnitřní, mikroskopické dynamice rovnovážných stavů je vnitřní energie. Mimo vnitřní energii jsme taky zavedli teplotu, jejíž skutečný termodynamický význam se stal zřejmý až zavedením entropie. V minulém oddílu jsme taky argumentovali, že vnitřní energie, kterou známe pouze jako funkci teploty a vnějších parametrů, $U(T; A_1, \dots, A_r)$, neobsahuje úplnou termodynamickou informaci. Ta je obsažena v termických stavových rovnicích. Z fundamentální rovnice termodynamiky ale můžeme nalézt závislost vnitřní energie na entropii, to jest $U(S; A_1, \dots, A_r)$. Vnitřní energie v této fundamentální entropické reprezentaci pak již obsahuje úplnou termodynamickou informaci. Tato reprezentace vnitřní energie je významná v tom, že umožňuje kontrolovat termodynamické procesy. Proměnná entropie kontroluje tepelné toky, kdežto vnější proměnné potom adiabatické změny energie.

V konkrétních termodynamických procesech ovšem není vždy generování tepla odděleno od mechanické práce. Abychom mohli kontrolovat průběh termodynamických procesů, snažíme se zavést takový popis, ve kterém budeme používat nezávislé proměnné,



Obrázek 3.1: Idea konstrukce Legendreovy transformace. (Zdroj:Wikipedia)

které v daném termodynamickém procesu kontrolujeme vnějšími prostředky. Takže entropická reprezentace pro izotermické procesy není optimální. V takovém případě je lepší mít k dispozici veličinu, která má teplotu jako nezávislou proměnnou. Na první pohled by se zdálo, že stačí se vrátit k původní vnitřní energii závislé na teplotě. To však ale není konsistentní, neboť tato vnitřní energie neobsahuje úplnou termodynamickou informaci. Vnitřní energii musíme nahradit jinou veličinou s teplotou jako nezávislou proměnnou, která ale neztratí informaci o termodynamickém stavu. Problém, jakou termodynamickou veličinu zvolit pro popis izotermického děje, řeší tak zvaná **Legendreova transformace**. Obecné Legendreovy transformace zprostředkovávají změnu funkčních proměnných, kdy místo původní proměnné volíme derivaci funkce podle vybrané proměnné.

Uvažujme fundamentální funkci jedné proměnné x :

$$y = f(x) . \quad (3.12)$$

V našem procesu ale nekontrolujeme proměnnou x , ale derivaci

$$P = \frac{df}{dx} . \quad (3.13)$$

Na první pohled by se zdálo, že řešení bude $f(x(P))$. V tomto řešení ovšem ztratíme informaci o křivce $f(x)$ v rovině souřadnic x, y . Z hodnoty derivace $P = df(x)/dx$ určíme původní funkci až na aditivní konstantu. Pomocí vlastní proměnné x známe v každém bodě křivky její derivaci P . Nyní musíme najít jinou proměnnou k této derivaci, která nám umožní původní křivku plně zrekonstruovat. To jest, k dané hodnotě derivace funkce f v bodě x_0 , $P(x_0)$, najdeme odpovídající číslo, které nám umožní přiřadit hodnotu $y = f(x_0$, kde derivace křivky $f(x)$ má hodnotu $P = P(x_0$, obr. 3.1. Jestliže k hodnotě derivace P vybereme hodnotu $-f^*$, bod kde tangenta ke křivce $f(x)$ v bodě x_0 protíná

osu y , potom tento bod určíme z rovnice

$$P = \frac{f(x_0) + f^*}{x_0} . \quad (3.14)$$

Odtud pak dostaneme výsledný tvar Legendreovy transformace pro libovolné x

$$\phi(P) = -f^* = f(x) - Px . \quad (3.15)$$

Je jednoduché se přesvědčit, že funkce f^* nezávisí na proměnné x . Proměnné x a P jsou legendreovscky sdružené proměnné.

Z této obecné úvahy dostaneme odpověď na otázku, jakou termodynamickou funkci zvolit pro popis izotermického děje bez ztráty informace o termodynamickém stavu, kterou v sobě nese entropie. Jelikož

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} , \quad (3.16)$$

potom z obecné rovnice Legendreovy transformace, rovnice (3.15)

$$F(T) = U(S) - TS . \quad (3.17)$$

Tato nová funkce je závislá na teplotě, ale na rozdíl od vnitřní energie závislé na teplotě, obsahuje stejnou informaci o termodynamickém stavu jako entropie. Tato funkce se nazývá volná energie.

3.2.2 Termodynamická rovnováha a termodynamické potenciály

Popis izotermického děje je celkem přímočarý, neboť víme od začátku, kterou proměnnou daný proces kontrolujeme, to jest, která se během procesu zachovává. Jelikož entropie je termodynamická veličina, která závisí pouze na extenzivních proměnných, Legendreovy transformace mají smysl, pokud vnějšími prostředky systému vnutíme hodnotu některé vnitřní proměnné. V izotermickém procesu to byla teplota. Izotermický proces znamená, že během tohoto děje systém i okolí jsou v termodynamické rovnováze. Již před formulací termodynamických zákonů jsme zavedli empirickou teplotu, která vyjadřovala termodynamickou rovnováhu těles v tepelném kontaktu. Je tomu tak i s absolutní teplotou, nebo lépe, odkud plyne, že při termodynamické rovnováze dvou makroskopických systémů se jejich teploty vyrovnají? Rovnost teplot v rovnováze vyplývá z principu maxima entropie. Tento princip můžeme znovu formulovat v následující podobě

Tvrzení 3.2.1 (Princip maxima entropie). *Každá neomezená stavová proměnná nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá maximu entropie pro fixní hodnotu vnitřní energie.*

Otázka je, jak se projeví tento princip na chování vnitřní energie při pevné hodnotě entropie, neboť i takový popis je termodynamicky ekvivalentní. Tento princip je ekvivalentní principu minima energie, který lze formulovat následově.

Tvrzení 3.2.2 (Princip minima energie). *Každá neomezená stavová proměnná nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu energie pro fixní hodnotu entropie.*

Ekvivalenci obou tvrzení dokážeme pro jednoduchý systém s jedinou vnější proměnnou, objemem. V takovém případě základní rovnice termodynamiky je

$$TdS = dU + pdV . \quad (3.18)$$

Maximum (extrém) entropie při neměnné vnitřní energii znamená

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U < 0 , \quad (3.19)$$

neboť při neměnné vnitřní energii se nemění ani teplota.

Pro derivace vnitřní energie při fixní entropii dostaneme z fundamentální rovnice termodynamiky

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0 , \quad (3.20)$$

za předpokladu, že absolutní teplota je pozitivní. To znamená, že maximum entropie odpovídá minimum energie.

Nyní použijeme princip minima energie na dokázání, že i absolutní teplota se vyrovná při diatermickém kontaktu dvou termodynamických systémů. Mějme tedy dva stavy popsané vnitřními energiemi $U^{(1)}(S^{(1)}; V^{(1)})$ a $U^{(2)}(S^{(2)}; V^{(2)})$ v kontaktu umožňujícím tok tepla mezi systémy. Celková energie je

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}; V^{(1)}) + U^{(2)}(S^{(2)}; V^{(2)}) \quad (3.21)$$

a zachovává se při procesu dosahování termodynamické rovnováhy. Obecně ale z fundamentální rovnice termodynamiky platí v termodynamické rovnováze

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} = 0 , \quad (3.22)$$

pro teploty prvního a druhého systému, $T^{(1)}$ a $T^{(2)}$. Jelikož spojený termodynamický systém je izolovaný, celková entropie se během procesu nemění a entropie je aditivní, $dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$. Odkud

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0 . \quad (3.23)$$

To znamená, že v rovnováze se teploty obou systémů vyrovnají.

Každá z funkcí $U(S, V, N)$ a $S(U, V, N)$ obsahuje v sobě úplnou informaci o termodynamickém stavu s vnějšími extenzivními proměnnými objemem a počtem částic (molárním číslem) V, N . Tyto funkce se liší pouze tím, která z těchto je vybrána jako proměnná a která jako termodynamická funkce. V termodynamice mají speciální význam funkce s fyzikálním rozměrem energie a které obsahují celou termodynamickou informaci, tak zvané **termodynamické potenciály**. Termodynamické potenciály jsou obecně extenzivní funkce nesoucí úplnou informaci o termodynamickém systému. To jest, představují řešení fundamentální rovnice, nebo stavových rovnic. Termodynamické potenciály

mohou být různé a kromě vnitřní energie a entropie jsou ještě jiné, které používají jiné veličiny jako nezávislé proměnné. Tyto potenciály jsou mezi sebou propojeny Legendrovými transformacemi. Pro základní systém je základním potenciálem vnitřní energie $U(S, V, N)$, která má všechny proměnné extenzivní. Pro takový systém rozeznáváme následující základní termodynamické potenciály, které nahrazují některé vnější extenzivní proměnné jejich sdruženými vnitřními intenzivními proměnnými.

1. **(Helmholtzova) volná energie:**

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS .$$

2. **Entalpie:**

$$H(S, p, N) = U(S, V, N) + pV .$$

3. **Gibbsův potenciál:**

$$G(T, p, N) = U(S, V, N) - TS + pV .$$

4. **Velký kanonický potenciál:**

$$\Omega(T, V, \mu) = U(S, V, N) - TS - \mu N .$$

Jak víme z Gibbsova-Duhemova vztahu (3.6), neexistuje termodynamický potenciál, který by měl nezávislé pouze intenzivní proměnné.

Uvedli jsme, že kromě vnitřní energie taky entropie $S(U, V, N)$ nese plnou informaci o termodynamické systému. Taky k této funkci můžeme konstruovat nové termodynamické funkce, které stejně jako entropie nesou plnou informaci o termodynamickém rovnovážném stavu. Tyto funkce nemají ale rozměr energie, takže nejsou v termodinamice tolik rozšířeny, Legendreovy transformace entropie jsou tak zvané **Massieuovy funkce**.

3.3 Princip minima termodynamických potenciálů

Rovnovážný stav termodynamických systémů v kontaktu nastane, jestliže celková vnitřní energie jako funkce entropie dosáhne minima. Tento princip minima lze zobecnit na obecný princip minima termodynamických potenciálů.

Tvrzení 3.3.1 (Princip minima termodynamických potenciálů). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu se systémem tepelných rezervoárů charakterizovaných nezávislými intenzivními parametry a_1, \dots, a_l , nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu termodynamického potenciálu při fixovaných těchto parametrech $\Phi(X, \dots, a_1, \dots, a_l)$.*

Tento obecný princip minima termodynamických potenciálů je zobecněním principu minima vnitřní energie. Systémy v kontaktu s tepelnými rezervoáry, které jsou charakterizovány hodnotami intenzivních parametrů, již nejsou kontrolovatelné pomocí jejich

vnějších, extenzivních parametrů, které jsou nezávislými proměnnými vnitřní energie. Tepelné rezervoáry vnucují termodynamickým systémům v rovnováze hodnoty svých charakteristických intenzivních proměnných. Proto je výhodné přejít k popisu termodynamického systému v kontaktu s vnějšími rezervoáry k termodynamickému potenciálu, který má nezávislé proměnné charakteristické intenzivní veličiny rezervoáru.

3.3.1 Helmholtzova volná energie a izotermická práce

Úkolem termodynamického popisu je najít vhodný termodynamický potenciál, který umožní řešit základní termodynamickou úlohu pouze pomocí proměnných zkoumaného systému bez nutnosti uvažovat změny proměnných tepelných rezervoárů. Ty vstupují do termodynamického popisu pouze skrze intenzivní parametry, které termodynamickým systémům v rovnováze vnucuje.

Uvažujme obecně dva termodynamické systémy ve vzájemné interakci vnořené do tepelného rezervoáru, od kterého jsou odděleny vhodnými stěnami. Všechny části jsou pak v termodynamické rovnováze. Interagující systém a rezervoár tvoří dohromady uzavřený systém, a proto jejich celková energie je v rovnovážném stavu minimální. To jest

$$d(U + U^{(r)}) = 0 \quad (3.24)$$

a

$$d^2(U + U^{(r)}) > 0. \quad (3.25)$$

Budeme li ještě předpokládat, že podsystémy jsou odděleny neproniknutelnou pevnou diatermickou stěnou, potom navíc

$$dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0. \quad (3.26)$$

Z izolovanosti termodynamického systému a rezervoáru navíc ještě

$$d(S + S^{(r)}) = 0. \quad (3.27)$$

Z prvního termodynamického zákona potom pro změny energie v těchto podmínkách platí $dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$ a $dU^{(r)} = T^{(r)}dS^{(r)}$. Z podmínky minima celkové energie systém + rezervoár, rovnice (3.24) dostaneme

$$T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^{(r)}dS^{(r)} = (T^{(1)} - T^{(r)})dS^{(1)} + (T^{(2)} - T^{(r)})dS^{(2)} = 0. \quad (3.28)$$

Odtud tedy vyplývá, že termostat vnucuje svoji teplotu termodynamickým systémům, které jsou s ním v rovnováze. To znamená, že absolutní teplota plní stejnou roli jako empirická, vyjadřuje termodynamickou rovnováhu makroskopických stavů.

Z rovnic (3.24) a (3.27) dostaneme

$$d(U + U^{(r)}) = dU + T^{(r)}dS^{(r)} = d(U - T^{(r)}S) = 0. \quad (3.29)$$

Jelikož $T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(r)}$ jsou konstantní, potom podmínku minima celkové energie, rovnice (3.25) můžeme přepsat do tvaru

$$d^2(U + U^{(r)}) = d^2(U - T^{(r)}S) > 0. \quad (3.30)$$

Tento matematický vztah můžeme formulovat jako

Tvrzení 3.3.2 (Princip minima Helmholtzovy volné energie). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v diatermickém kontaktu s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu Helmholtzovy volné energie $F(T, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu jako termostat, $T = T^{(r)}$.*

Je jasné, že minimum volné energie je ekvivalentní minimu celkové energie systému a termostatu pouze, pokud teplota v nerovnosti (3.30) je konstantní.

Předpokládejme nyní, že systém v diatermickém kontaktu s termostatem bude konat vratným procesem práci na systému mimo termostat. Potom tato práce je konána na úkor změny vnitřní energie systému a termostatu, tudíž

$$\delta W = -d(U + U^{(r)}) = -d(U + T^{(r)}S^{(r)}) = -d(U - TS) = -dF . \quad (3.31)$$

Práce vykonaná reversibilním procesem systémem v rovnováze s termostatem je rovna snížení Helmholtzovy volné energie tohoto systému. Volná energie tak vyjadřuje získatelnou práci při izotermických dějích.

3.3.2 Entalpie a Jouleův-Thompsonův proces

Entalpie je termodynamický potenciál, který významný pro děje v termodynamických systémech v kontaktu s tlakovým rezervoárem, to jest, systém je od rezervoáru oddělen adiabatickou ale pohyblivou stěnou. Potom

$$dV + dV^{(r)} = 0 , \quad (3.32)$$

a tudíž z rovnice (3.24)

$$d(U + U^{(r)}) = -(p - p^{(r)}) dV = 0 . \quad (3.33)$$

To znamená, že systém má stejný tlak jako tlakový rezervoár. Princip minima termodynamického potenciálu pro kontakt s tlakovým rezervoárem je

Tvrzení 3.3.3 (Princip minima entalpie). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu s tlakovým rezervoárem a tlakem $P^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu entalpie $H(P, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejný tlak jako rezervoár, $P = P^{(r)}$.*

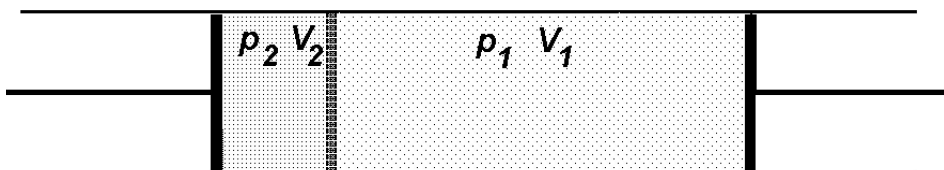
Při vyrovnaném tlaku potom podmínka (3.25) je

$$d^2(U + U^{(r)}) = d^2(U - p^{(r)}V^{(r)}) = d^2(U + pV) > 0 , \quad (3.34)$$

což je matematické vyjádření principu minima entalpie.

Entalpie je důležitý termodynamický potenciál, který, na rozdíl od vnitřní energie není mírou reversibilní práce, ale dodaného tepla systému při konstantním tlaku a neměnných ostatních nezávislých proměnných. To lze vidět z přepisu fundamentální rovnice termodynamiky do tvaru

$$\delta Q = TdS = d(U + Vp) - Vdp - \mu dN = dH , \quad (3.35)$$



Obrázek 3.2: Konfigurace Jouleova-Thomsonova procesu.

neboť $dp = dN = 0$.

V praxi se často využívá tak zvaný **Jouleův-Thomsonův proces** k ochlazení a zkapalňování plynů. V tomto procesu je entalpie veličina, která umožňuje přímý popis tohoto procesu. V tomto procesu, který je obecně nevratný se umožní průchod plynu skrze pórovitý pohyblivý ventil oddělující dvě plynové komory o objemech V_1 a V_2 . Přitom tlak v levé komoře p_2 je vyšší než tlak v pravé komoře p_1 . Koncové písty vlevo i vpravo udržují tlak v obou komorách konstantní, viz. obr. 3.2. Vnitřní energie plynu v komorách jsou U_1 a U_2 . Píst působící vlevo na komoru s vyšším tlakem p_2 vykoná práci p_2V_2 po protlačení celého objemu plynu do komory s nižším tlakem. Po protlačení plynu do druhé komory vykoná tento plyn práci na uzavíracím ventilu p_1V_1 , aby udržel hodnotu tlaku neměnnou. Jelikož se během procesu do systému nedodává žádné vnější teplo (systém je adiabaticky izolován), potom z prvního termodynamického zákona dostaneme energetickou bilanci

$$0 = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = H_2 - H_1 . \quad (3.36)$$

To jest entalpie počátečního stavu H_2 se rovná entalpii koncového stavu H_1 . Tato rovnost vyjadřuje fakt, že veškeré teplo vygenerované anihilací stavu plynu s vnitřní energií U_2 v komoře o objemu V_2 při konstantním tlaku p_2 se předá druhé komoře o objemu V_1 s plynem o vnitřní energii U_1 při konstantním tlaku p_1 .

Reálný Jouleův-Thomsonův proces je nevratný, kde pouze iniciální a koncová entalpie jsou stejné. Nyní si můžeme tento proces zidealizovat a reprezentovat kvazistatickým kontrolovatelným dějem, při kterém entalpie je konstantní. Bude nás zajímat změna teploty plynu při tomto procesu. To jest budeme chtít najít izentalpu definovanou **Jouleovým-Thomsonovým koeficientem**

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H . \quad (3.37)$$

Jestliže budeme považovat entalpii za funkci teploty a tlaku, $H = H(T, p)$, což odpovídá termické reprezentaci, potom z cyklického vztahu (1.21) aplikovaného na veličiny H, T, p dostaneme

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T , \quad (3.38)$$

kde jsme ještě využili definice $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Termodynamický potenciál, který je

funkcí teploty a tlaku je Gibbsův potenciál $G(T, p) = H(S, p) - TS$. Odtud dostaneme

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad (3.39)$$

kde jsme využili $V = (\partial G/\partial p)_T$. Ze záměnnosti druhých derivací Gibbsova potenciálu dále

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V, \quad (3.40)$$

kde α je koeficient teplotní roztažnosti. Spojením těchto vztahů dospějeme k vyjádření Jouleova-Thomsonova koeficientu

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1). \quad (3.41)$$

Alternativně lze taky odvodit Jouleův-Thomsonův koeficient ve fundamentální (entropické) reprezentaci, kdy budeme předpokládat $H = H(S, p)$. Potom

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H. \quad (3.42)$$

Ze základní rovnice termodynamiky pro proces s konstantní entalpií dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T}. \quad (3.43)$$

Dále, na první člen na pravé straně rovnice (3.42) použijeme cyklický vztah eq:cykl

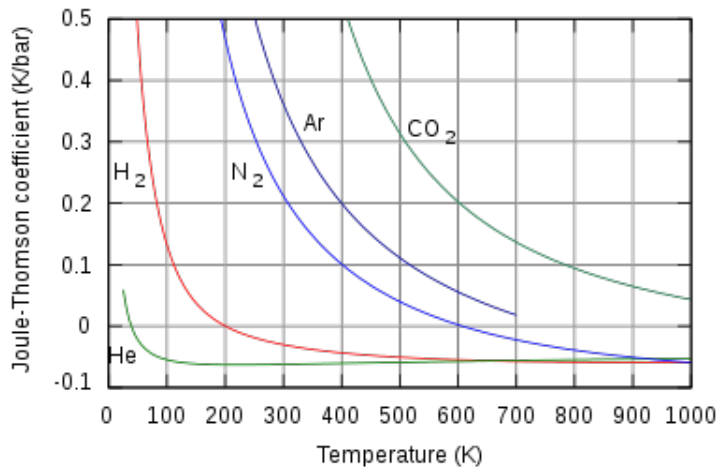
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (3.44)$$

S využitím vztahu (3.40) dostaneme výsledný výraz (3.41).

Z tohoto vztahu vidíme, že záleží na koeficientu teplotní roztažnosti plynu a teplotě, zda během Jouleova-Thomsonova procesu dochází k ochlazení (při snižování tlaku). To nastane jestliže, $\alpha T > 1$. Mezní teplota $T_{inv} = 1/\alpha$ se nazývá inverzní teplotou. Závislost Jouleova-Thomsonova koeficientu na teplotě pro různé plyny lze vidět na obrázku 3.3. Z tohoto diagramu vyplývá, že účinnost Jouleova-Thomsonova procesu chlazení roste s klesající teplotou.

3.3.3 Gibbsův potenciál a chemické reakce

Systém, který je současně v rovnováze s termostatem a tlakovým rezervoárem minimalizuje Gibbsův potenciál.



Obrázek 3.3: Křivky Jouleova-Thomsonova koeficientu pro vybrané plyny za atmosférického tlaku. (Zdroj: Wikipedia)

Tvrzení 3.3.4 (Princip minima Gibbsova potenciálu). Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu současně s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ a tlakovým rezervoárem s tlakem $p^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu volné entalpie (Gibbsovu potenciálu) $G(T, P, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu $T = T^{(r)}$ jako termostat a stejný tlak jako tlakový rezervoár, $p = p^{(r)}$.

Gibbsův potenciál je úzce spojen s chemickým potenciálem systému s proměnným počtem částic. Z definice Gibbsova potenciálu a Eulerova vztahu dostaneme přímo

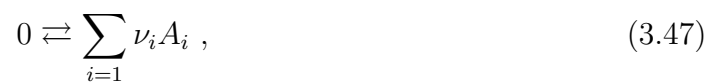
$$G = N\mu . \quad (3.45)$$

To znamená, že chemický potenciál je Gibbsův potenciál na jednu částici. Vyjadřuje tak energii potřebnou na zvýšení počtu částic systému o jednu při dané teplotě a tlaku. Pro multikomponentní systém potom platí

$$G = N \sum_{i=1} \mu_i \nu_i , \quad (3.46)$$

kde $\nu_i = N_i/N$ jsou molární poměry jednotlivých komponent.

Gibbsův potenciál je obzvláště významný pro chemické reakce, proto taky název chemický potenciál. Chemické reakce obvykle probíhají ve volné atmosféře za atmosférické teploty a atmosférického tlaku. Uvažujme chemickou reakci



kde ν_i jsou nyní stechiometrické koeficienty jednotlivých reaktantů A_i , které odpovídají molárním poměrům. Proto můžeme psát pro molární změny jednotlivých reaktantů

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N} , \quad (3.48)$$

kde $d\tilde{N}$ je rozsah nebo extenze chemické reakce. Za normální atmosferických podmínek je celková hodnota Gibbsova potenciálu konstantní, a tedy

$$dG = d\tilde{N} \sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad (3.49)$$

Gibbsův potenciál vyjadřuje rovnováhu chemických reakcí. Při chemických reakcích dochází ke generování tepla (exotermické reakce) nebo absorbování tepla (endotermické reakce). Tepelné poměry chemických reakcí popisuje tepelný potenciál - entalpie. Tento potenciál vyjádříme z Gibbsova

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_1, \dots} . \quad (3.50)$$

Během chemické reakce nás zajímá diferenciální změna entalpie.

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \left[\frac{dG}{d\tilde{N}} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{p, N_1, \dots} \right] d\tilde{N} . \quad (3.51)$$

Jelikož Gibbsův potenciál je konstantní během chemické reakce, spotřebované teplo během chemické reakce je

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)_{p, N_1, \dots} . \quad (3.52)$$

3.3.4 Velký kanonický potenciál - systémy s proměnným počtem částic

V určitých situacích, hlavně v nízkých teplotách, kdy se projevují efekty kvantové dynamiky, může zkoumaný termodynamický být napojen na termostat a na zásobník částic. Jedná se o otevřený systém, který si může vyměňovat s okolím částice. Takový systém je vhodné popsat velkým kanonickým potenciálem, pro který platí následující princip minima.

Tvrzení 3.3.5 (Princip minima velkého kanonického potenciálu). *Každá neo-omezená stavová proměnná X systému v kontaktu současně s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ a rezervoárem částic s chemickým potenciálem $\mu^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu velkého kanonického potenciálu $\Omega(T, \mu, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu $T = T^{(r)}$ jako termostat a stejný chemický potenciál jako rezervoár částic, $\mu = \mu^{(r)}$.*

Velký kanonický potenciál je fundamentální v kvantové statistické fyzice, kde jednotlivé částice jsou nerozlišitelné a reálné mnohočásticové systémy jsou popisovány jako otevřené systémy s proměnným počtem částic. Chemický potenciál slouží jako pomocná veličina, kterou určíme z podmínky rovnováhy při daném počtu částic, pokud je chemický potenciál nenulový. Příklad systémů s nulovým chemickým potenciálem jsou obzvláště významné, neboť v takovém případě počet částic je nezachováající se veličina. K

dodání/odebrání jedné částice do/ze systému není potřebná žádná energie. Rovnovážný počet částic potom závisí na teplotě. Typické objekty s nulovým chemickým potenciálem jsou harmonické excitace fyzikálních polí.

Velký kanonický potenciál lze využít k určení termické stavové rovnice pro tlak. Z definice tohoto potenciálu a Gibbsova-Duhemova vztahu dostaneme

$$\Omega(T, V, \mu) = -pV . \quad (3.53)$$

Pro stavovou rovnici potřebujeme ještě vyloučit závislost tlaku na chemickém potenciálu. K tomu použijeme podmínku termodynamické rovnováhy

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} . \quad (3.54)$$

Tato formulace stavové rovnice propojuje termodynamický popis se statistickou fyzikou.

3.4 Termodynamická stabilita

3.4.1 Princip maxima entropie a stabilita termodynamických systémů

Základem termodynamiky je princip maxima entropie, který v diferenciální podobě má vyjádření

$$d^2 S(U, V, N) < 0 . \quad (3.55)$$

To znamená, že hessián entropie, matice druhých derivací entropie vzhledem k jejich nezávislým proměnným je negativně definitní,

$$\hat{H}(S) = \begin{pmatrix} \partial_{UU}^2 S & \partial_{UV}^2 S & \partial_{UN}^2 S \\ \partial_{VU}^2 S & \partial_{VV}^2 S & \partial_{VN}^2 S \\ \partial_{NU}^2 S & \partial_{NV}^2 S & \partial_{NN}^2 S \end{pmatrix} , \quad (3.56)$$

její vlastní čísla jsou záporná. Použili jsme zkrácené označení pro parciální derivace $\partial_{xy}^2 f = \partial^2 f / \partial x \partial y$. Diferenciální formu maxima entropie lze zobecnit do formy konečných změn entropie ve fyzikálních procesech

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N - \Delta N) \leq 2S(U, V, N) . \quad (3.57)$$

Princip maxima entropie je současně podmínkou na stabilitu termodynamických systémů. Podmínky stability mají důsledky na znaménko fyzikálních veličin, druhých derivací entropie. V klasické (vysokoteplotní) termodynamice fluktuace v počtu částic (otevřené systémy) nemají významné využití, proto je možné zredukovat podmínky maxima entropie na následující. Z podmínky negativity diagonálních členů hessiánu dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \quad (3.58)$$

positivitu měrného tepla. Z druhé derivace podle objemu dostaneme v termické reprezentaci $U = U(S(T, V), V)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{U,N} - \frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \right. \\ &+ \left. \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{p}{T} \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} \right\} = -\frac{1}{T} \left\{ \frac{\varepsilon_T}{V} + \frac{p}{T} (1 - \gamma T) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} \right\} \\ &= -\frac{1}{T} \left\{ \frac{\varepsilon_T}{V} + \frac{p}{C_V T} (\gamma T - 1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \right\}, \quad (3.59) \end{aligned}$$

kde jsme využili cyklický vztah mezi T, V a U . Z fundamentální rovnice termodynamiky a záměnnosti druhých derivací Helmholtzovy volné energie $F(T, V)$ dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)_N - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \\ &= p(\gamma T - 1). \quad (3.60) \end{aligned}$$

Spojením vztahů (3.59) a (3.60) dostaneme výsledný výraz

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} = -\frac{1}{T^2 C_V} [c_V \varepsilon_T T + p^2 (\gamma T - 1)^2] < 0. \quad (3.61)$$

Druhou derivaci entropie podle objemu lze alternativně určit taky v entropické reprezentaci, kdy vnitřní energii považujeme za funkci entropie a objemu. Potom,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T}\right)_{U,N} = -\frac{p}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{U,N} \\ &= -\frac{1}{T} \left[\frac{p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} \right] - \frac{1}{T} \left[\frac{p}{C_V} - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \right] \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}. \quad (3.62) \end{aligned}$$

Ze základní rovnice termodynamiky pro proces bez změny vnitřní energie dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}. \quad (3.63)$$

Opět užitím cyklického vztahu a derivace složené funkce dostaneme

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{V,N}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}} = -\frac{\gamma p C_p}{\alpha V C_V}, \quad (3.64)$$

a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{\gamma p T}{C_V}. \quad (3.65)$$

Dosazením těchto vztahů do rovnice (3.62) získáme alternativní vyjádření druhé derivace entropie podle objemu při konstantní vnitřní energii

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} = -\frac{p^2}{T^2 C_V} (1 - 2\gamma T) - \frac{\gamma p}{\alpha V T} \frac{C_p}{C_V}. \quad (3.66)$$

Srovnáním vztahů (3.61) a (3.66) dospějeme k relaci

$$C_p = C_v + \alpha^2 V T \epsilon_T, \quad (3.67)$$

kde jsme ještě využili vztah (1.22).

Pozitivitu izotermického modulu pružnosti ϵ_T získáme z podmínky maxima entropie při variaci vnitřní energie a objemu a podmínky na pozitivitu determinantu hessiánu druhých derivací

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_N^2 > 0, \quad (3.68)$$

přičemž

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_N = -\frac{p}{T^2 C_V} (1 - \gamma T). \quad (3.69)$$

3.4.2 Podmínky stability pro termodynamické potenciály

Z principu maxima entropie, jak již víme, plynou princip minima termodynamických potenciálů. Rovnice stability pro konečné změny vnitřní energie lze zapsat

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N + \Delta N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N - \Delta N) \geq 2U(S, V, N). \quad (3.70)$$

Obecné diferenciální podmínky stability vedou na pozitivní definitnost hessiánu vnitřní energie $\hat{H}(U)$. Pro variace pouze entropie a objemu dostaneme pro diagonální derivace

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} > 0 \quad (3.71)$$

a pro smíšené derivace

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N^2 > 0. \quad (3.72)$$

Podmínky stability rozšíříme na další termodynamické potenciály pomocí obecných vztahů pro Legendreovy transformace. Jestliže obecná Legendreova transformace $\phi(P) = f(x) - Px$, potom platí

$$\frac{dx}{dP} = \frac{1}{\frac{dP}{dx}} = -\frac{d^2 \phi}{dP^2} = \frac{1}{\frac{d^2 f}{dx^2}}. \quad (3.73)$$

Takže pro jednotlivé termodynamické potenciály dostaneme pro diagonální druhé derivace

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} > 0, \quad (3.74)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} < 0 \quad (3.75)$$

a konečně

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} < 0. \quad (3.76)$$

Z těchto vztahů plyne, že termodynamické potenciály jsou konvexními funkcemi svých extenzivních proměnných a konkávní funkce svých intenzivních proměnných. To, že druhé derivace vzhledem k intenzivním proměnným v termodynamických potenciálech jsou záporné, není v rozporu s principem minima termodynamických potenciálů, neboť ty nabývají minima pouze vzhledem k variacím extenzivních proměnných, při konstantních intenzivních proměnných.

Z podmínek na druhé diagonální derivace entalpie dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} = \frac{T}{C_P} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = -\frac{V}{\epsilon_S} < 0. \quad (3.77)$$

3.4.3 Le Chatelierův-Braunův princip

Le Chatelier a později Braun formulovali podmínku stability termodynamiky z principu minima energie. Tento princip lze slovně vyjádřit jako

Tvrzení 3.4.1 (Le Chatelierův - Braunův princip). *Každá nehomogenita rovnovážného termodynamického stavu vyvolá takovou reakci systému, která se snaží tuto poruchu kompenzovat a systém vrátit do homogenního stavu.*

Toto slovní vyjádření můžeme taky zformulovat matematicky z následující fyzikální úvahy. Nechť na termodynamický stav zapůsobíme (zobecněnou) silou a , která vyvolá změnu (zobecněné) souřadnice A . Systém tak bude vyveden z termodynamické rovnováhy a v reakci na tuto poruchu dojde ke změně jiné zobecněné souřadnice B . Tato reakce bude probíhat tak dlouho, až se ustaví nová rovnováha při hodnotě zobecněné síly b , sdružené proměnné k souřadnici reakce systému B , která je určena vnějším okolím. To znamená, že bez reakce systému na poruchu bude změna termodynamického stavu charakterizována derivací $(\partial A/\partial a)_B$, kdežto v nové rovnováze po reakci systému na poruchu bude změna souřadnice A charakterizována derivací $(\partial A/\partial a)_b$. Le Chatelierův-Braunův princip pak říká, že

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B > \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b. \quad (3.78)$$

Tato podmínka je důsledkem principu minima změny vnitřní energie vyvolané poruchou, zdrojem a . Z prvního termodynamického zákona

$$dU(A, B) = -adA - bdB. \quad (3.79)$$

Legendreovou transformací přejdeme k funkci s proměnnými a a b ,

$$d\tilde{U}(a, b) = Ada + Bdb. \quad (3.80)$$

Z definice Legendreovy transformace a záměnnosti druhých derivací dotaneme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b. \quad (3.81)$$

Jakobián transformace $U \rightarrow \tilde{U}$ je

$$\frac{\partial(A, B)}{\partial(a, b)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b & \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \\ \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b & \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b. \quad (3.82)$$

Dále použijeme transformace jakobiánů

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B &= \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, B)} = \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(a, B)} \\ &= \left[\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b \right] \left(\frac{\partial b}{\partial B}\right)_a. \end{aligned} \quad (3.83)$$

S využitím vztahů (3.73) a (3.81) získáme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2 / \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a. \quad (3.84)$$

Z podmínky minima potenciálu $U(A, B)$, který díky vztahu (3.73) přejde na maximum Legendreovy transformace $\tilde{U}(a, b)$, plyne

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial b^2}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a < 0 \quad (3.85)$$

plyne platnost vztahu (3.78).

Z Le Chatelierova-Braunova principu potom dostaneme vztahy mezi termodynamickými parametry počítanými v různých termodynamických procesech. Vztah (3.79) konkretizujeme pro jednoduchý systém

$$dU(S, V) = TdS - PdV. \quad (3.86)$$

Volbou $a = T$, $A = -S$ a $b = P$, $B = V$ dostaneme nerovnost mezi měrnými tepley

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} > -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}. \quad (3.87)$$

Jestliže význam proměnných a, A a b, B zaměníme, potom

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V}{\varepsilon_S} > \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{\varepsilon_T}. \quad (3.88)$$

Tyto nerovnosti mezi měrnými tepley a moduly pružnosti jsme odvodili již dříve.

3.5 Maxwellovy vztahy a redukce derivací termodynamických veličin

Existence různých termodynamických potenciálů, které dávají stejnou informaci o termodynamickém systému, má důsledek, že specifické veličiny lze vyjádřit několika ekvivalentními způsoby. Na druhé straně, existence termodynamických potenciálů generujících všechny termodynamické vztahy vede na vztahy mezi derivacemi stavových proměnných. Pro jednoduchý termodynamický systém jsou to tři dvojice sdružených stavových proměnných: S, T, V, P a N, μ . Jednotlivé termodynamické potenciály mají vždy trojici stavových proměnných, z nichž alespoň jedna musí být extenzivní. Pro tento jednoduchý systém je to sedm možných kombinací stavových proměnných. **Maxwellovy vztahy** mezi derivacemi stavových proměnných plynou ze záměnnosti druhých smíšených derivací jednotlivých termodynamických potenciálů. Pro každý potenciál, volbu nezávislých stavových proměnných, dostaneme tři Maxwellovy vztahy. Pro obecnější systémy s vnějšími poli a $t + 1$ stavových proměnných dostaneme $t(t + 1)/2$ Maxwellových vztahů. Nebudeme explicitně uvádět všechny možné vztahy, ale omezíme se pouze na příklad základních vztahů, kdy nebudeme uvažovat derivace podle počtu částic. To jest omezíme se na dvě dvojice proměnných S, T a V, P . Pro čtyři základní potenciály U, F, H, G dostaneme čtyři Maxwellovy vztahy pro čtyři stavové proměnné S, T, V, P

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S, \quad (3.89)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S, \quad (3.91)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (3.92)$$

Při všech těchto derivacích byl rovněž počet částic, molární obsah, konstantní. Rozšíření o dvojici proměnných N, μ je přímočaré.

Maxwellovy vztahy mají význam pro redukci a transformaci derivací termodynamických veličin. Jestliže ještě použijeme obecné vztahy mezi derivacemi funkcí více proměnných,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = 1 / \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \quad (3.93)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W} \right)_Z \quad (3.94)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X / \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \quad (3.95)$$

můžeme redukovat a zjednodušit výpočet parciálních derivací tím, že je převedeme na derivace pouze stavových proměnných. Postupujeme podle následujících pravidel:

1. Pokud derivace obsahuje chemický potenciál, potom použijeme Gibbsův-Duhamův vztah

$$d\mu = -sdT + vdP .$$

2. Pokud je termodynamický potenciál konstantní při derivování, použijeme cyklický vztah (3.95), abychom převedli výraz na derivace termodynamického potenciálu. Pokud derivujeme podle některé proměnné konstantního potenciálu, potom využitím fundamentální rovnice převedeme derivaci na jinou s konstantní druhou proměnnou.
3. Pokud derivace obsahuje entropii, potom buďto pomocí Maxwellových stavů tuto proměnnou z derivace odstraníme nebo po převedení entropie na derivovanou veličinu pak vztahem (3.94), kde $W = T$, transformujeme derivaci na měrné teplo C_V nebo C_P .
4. Jestliže v derivaci vystupuje objem, převedeme výraz tak, aby objem byla proměnná, podle které derivujeme.
5. Výsledná derivace je nyní vyjádřitelná jako kombinace tepelných kapacit C_P, C_V , modulu teplotní roztažnosti α , teplotní tuhosti γ a modulu pružnosti ε_T . Navíc jednu z tepelných kapacit vyloučíme ještě ze vztahu (3.67)

$$C_V = C_P - VT\alpha^2\varepsilon_T .$$

Jako příklad redukce derivací zjednodušíme následující derivaci:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_H = -\frac{S}{N}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H + \frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H , \quad (3.96)$$

kde jsme rovnou vyloučili chemický potenciál. Z cyklického vztahu (3.95) získáme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P / \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = -\frac{T}{V} . \quad (3.97)$$

Dále

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{C_P} - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S . \quad (3.98)$$

Opět použijeme cyklický vztah (3.95) pro

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad (3.99)$$

kde jsme využili Maxwellův vztah (3.92). Výsledkem je vyjádření

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{VNC_P} (SV [1 - \alpha T] - NC_P) . \quad (3.100)$$

Kapitola 4

Užití termodynamických metod

4.1 Fáze, fázová rovnováha a fázové přechody

Zatím jsme uvažovali homogenní jednokomponentní systémy, které byly v kontrolovatelné termodynamické rovnováze s okolím. Podle typu stěn oddělujících termodynamický systém od okolí jsme volili příhodný termodynamický potenciál. Víme, že termodynamický potenciál v sobě zahrnuje úplnou informaci o interakci systému s okolím, o které se dále nemusíme starat. Můžeme se proto zaměřit na termodynamické vlastnosti složitých systémů, které jdou za rámec jednokomponentního homogenního systému.

4.1.1 Fázová rovnováha

Budeme nejdříve uvažovat jednokomponentní (chemicky homogenní) systém, který ale obsahuje dvě fáze, které se liší hodnotami některých svých (fyzikálních) charakteristických vlastností. Bude nás zajímat, jaké podmínky je třeba splnit, aby dvě fáze byly v termodynamické rovnováze. Jelikož již nemusíme uvažovat okolí, můžeme předpokládat že systém složený ze dvou fází je izolovaný. Jestliže S^1 a S^2 jsou entropie odpovídající fázi 1 a 2, potom v rovnováze platí

$$d(S^{(1)} + S^{(2)}) = 0 . \quad (4.1)$$

Jelikož jednotlivé fáze jsou nezávislé platí pro každou z nich samostatně fundamentální rovnice termodynamiky, to jest

$$T^{(1)}dS^{(1)} = dU^{(1)} + p^{(1)}dV^{(1)} - \mu^{(1)}dN^{(1)} \quad (4.2)$$

$$T^{(2)}dS^{(2)} = dU^{(2)} + p^{(2)}dV^{(2)} - \mu^{(2)}dN^{(2)} . \quad (4.3)$$

Z izolovanosti složeného systému potom přirozeně pro extenzivní veličiny

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} , \quad dV^{(1)} = -dV^{(2)} , \quad dN^{(1)} = -dN^{(2)} . \quad (4.4)$$

Entropie vyloučíme z fundamentální rovnic a dosadíme do podmínky rovnováhy (4.1), přičemž použijeme podmínky izolovanosti celé soustavy, rovnice (4.4). Dospějeme k

podmínce termodynamické rovnováhy

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} - \left(\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dN^{(1)} = 0 . \quad (4.5)$$

Řešením této podmínky je rovnost intenzivních parametrů jednotlivých fází

$$T^{(1)} = T^{(2)} , \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} . \quad (4.6)$$

Rovnost teplot vyjadřuje vyjadřuje termodynamickou rovnováhu, druhá pak mechanickou rovnováhu a třetí chemickou rovnováhu.

Tyto tři podmínky můžeme zapsat ve formě jediné rovnice

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) . \quad (4.7)$$

Tato rovnice vyjadřuje, že v rovnováze dvou fází stejné látky přestávají teplota a tlak být nezávislé proměnné. Tento závěr platí pouze pro homogenní systémy bez působení vnějších sil. V případě vnějších sil je třeba další nezávislé proměnné charakterizující interakci systému s vnějším zdrojem.

Podmínku rovnováhy dvou fází můžeme přímočaře rozšířit na složitější systémy skládající se z více komponent, která každá může být v různých fázích. Je jasné, že rovnováha jednokomponentního vícefázového systému bude charakterizována rovností chemických potenciálů všech fází.

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) = \dots = \mu^{(n)}(T, p) . \quad (4.8)$$

Jestliže budeme zkoumat systém skládající se z k komponent a n fází, pak Gibbsův potenciál takové soustavy v rovnováze je

$$G(T, p, N_1^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, N_1^{(2)}, \dots, N_k^{(n)}) = \sum_{i=1}^n G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) . \quad (4.9)$$

Celový Gibbsův potenciál je sumou Gibbsových potenciálů $G^{(i)}$ jednotlivých fází $i = 1, \dots, n$. Aditivita Gibbsova potenciálu plyne z aditivity entropie a objemu pro systémy, které jsou v kontaktu a ve vzájemné rovnováze.

Totální diferenciál Gibbsova potenciálu pro jednotlivé fáze má díky termodynamické homogenitě a směšovací entropii tvar

$$G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) = \sum_j^k N_j^{(i)} \mu_j^{(i)} \left(p, T, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)} \right) , \quad (4.10)$$

pro $i = 1, \dots, n$, přičemž jsme označili koncentrace jednotlivých komponent $c_j^{(i)} = N_j^{(i)}/N^{(i)}$, když $N^{(i)} = \sum_{j=1}^k N_j^{(i)}$. To znamená, že chemické potenciály uvnitř každé fáze jsou funkcí pouze koncentrací jednotlivých komponent. To plyne z toho, že jednotlivé fáze existují nezávisle na sobě. V jednodušší formě, vztah (3.49), jsme Gibbsův potenciál vyjádřili podobně při hledání rovnováhy chemických reakcí. Vztah (4.10) je

obecnější, neboť díky fyzikálnímu působení mohou hustoty Gibbsova potenciálu záviset obecněji než lineárně na koncentracích jednotlivých komponent. Podstatné ale je, že nezávisí na celkovém počtu částic ve dané fázi.

Při hledání minima celkového Gibbsova potenciálu musíme ještě zohlednit zachování počtu částic (molárních obsahů) jednotlivých komponent, to jest, musíme splnit k vedlejších podmínek

$$d \sum_{i=1}^n N_j^{(i)} = 0 . \quad (4.11)$$

pro $j = 1, \dots, k$. Tyto podmínky zahrneme do termodynamického potenciálu pomocí Lagrangeových multiplikátorů

$$\begin{aligned} G_\lambda(T, p, N_1^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, N_1^{(2)}, \dots, N_k^{(n)}; \lambda_1, \dots, \lambda_k) \\ = \sum_{i=1}^n G^{(i)}(T, p, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) + \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^n N_j^{(i)} - N_j \right) \\ = \sum_{j=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^n N_j^{(i)} \left[\mu_j^{(i)}(p, T, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)}) + \lambda_j \right] - \lambda_j N_j \right\} . \end{aligned} \quad (4.12)$$

Podmínky termodynamické rovnováhy dostaneme z minima rozšířeného Gibbsova potenciálu G_λ jako funkcí extenzivních parametrů $N_j^{(i)}$ a Legendreových parametrů λ_j . Takže podmínky rovnováhy vůči variaci extenzivní proměnné $\delta N_j^{(i)}$ při fixovaných intenzivních proměnných, to jest koncentrací $c_j^{(i)}$, tlaku a teplotě jsou

$$\frac{\partial G_\lambda}{\partial N_j^{(i)}} = \mu_j^{(i)} + \lambda_j = 0, \quad \frac{\partial G_\lambda}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^n N_j^{(i)} - N_j = 0 . \quad (4.13)$$

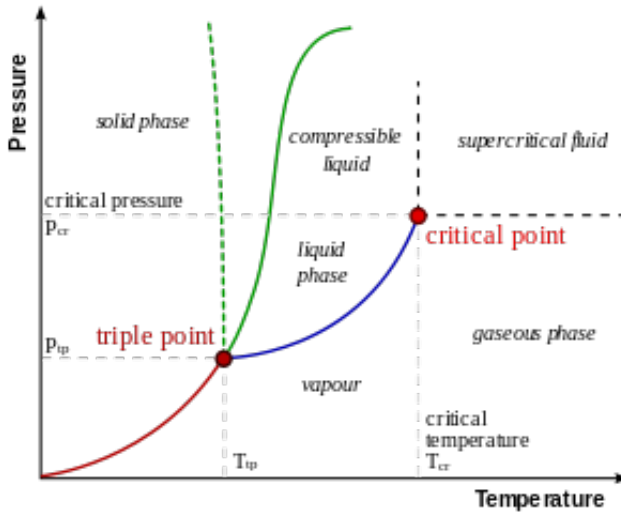
To znamená, že chemický potenciál pro každou chemickou komponentu je nezávislý na fázi, ve které se nachází. Dostáváme tak $k(n-1)$ rovnic pro chemické potenciály

$$\mu_j^{(i)}(T, p, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)}) = \mu_j^{(l)}(T, p, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)}) , \quad (4.14)$$

pro libovolné $i \neq l = 1, \dots, n$ a $j = 1, \dots, k$.

4.1.2 Gibbsovo fázové pravidlo

V termodynamické rovnováze mají všechny fáze všech komponent stejnou teplotu a stejný tlak. To, co určíme z podmínek rovnováhy jsou hodnoty množství, počtu částic (molárních objemů), každé komponenty v jednotlivých fázích. Rovnovážná soustava má $p, T, N_1^{(1)}, \dots, N_k^{(n)}$ proměnných, které definují konkrétní realizaci termodynamického systému. Celkový molární obsah uvnitř jedné fáze nehraje roli pro určení rovnováhy, neboť chemické potenciály závisí pouze na koncentracích jednotlivých komponent, to jest výsledná rovnováha je charakterizována $n(k-1)$ koncentracemi. Podmínky stability představují $k(n-1)$ rovnic pro $2 + n(k-1)$ proměnných, které by měly nabýt hodnot minimalizujících totální termodynamický (Gibbsův) potenciál.



Obrázek 4.1: Typický fázový diagram pro jednodokomponentní systém. (Zdroj: Wikipedia)

Aby řešení pro tuto úlohu mohlo existovat a termodynamická rovnováha byla dosažitelná, počet volných parametrů musí být větší než počet rovnic. Podmínka na existenci řešení tedy je

$$2 + n(k - 1) \geq k(n - 1) , \quad (4.15)$$

to znamená

$$n \leq k + 2 . \quad (4.16)$$

Toto omezení vyjadřuje tak zvané **Gibbsovo fázové pravidlo**, které říká, že v k -komponentním systému nemůže existovat v rovnováze více než $k + 2$ různých fází. Rozdíl mezi pravou a levou stranou nerovnosti (4.16) je *počet termodynamických stupňů volnosti* daného systému

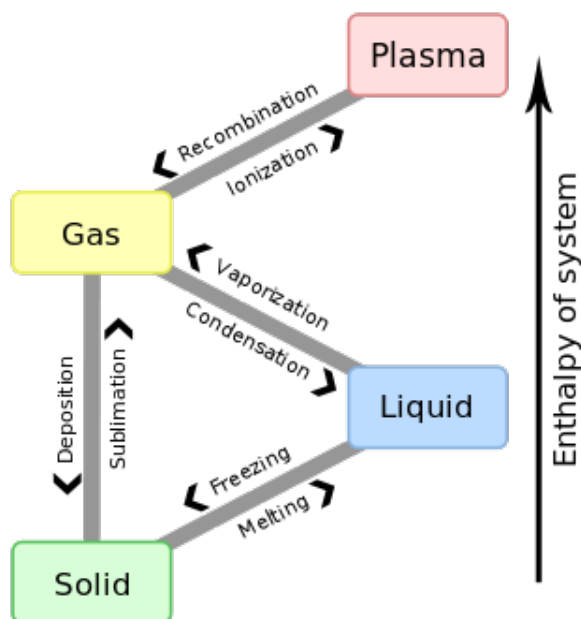
$$f = k + 2 - n . \quad (4.17)$$

Počet stupňů volnosti roste s počtem vnějších sil působících na systém. Vztah (4.17) platí pro izolované systémy, na které nepůsobí žádné vnější síly. Jedinou silovou (vnitřní) proměnnou je tlak. Jestliže na systém působí q sil, vnitřních nebo vnějších, potom počet termodynamických stupňů volnosti je

$$f = k + q + 1 - n . \quad (4.18)$$

Gibbsovo pravidlo určuje maximální počet fází, které mohou v termodynamické rovnováze koexistovat. Pro jednodokomponentní systém $f = 3 - n$, to jest, maximálně mohou existovat tři fáze, pokud na systém nepůsobí dodatečné vnější síly. To je samozřejmě známý fakt z praxe. Co můžeme říci o rovnovážné situaci koexistence více fází? Pro jednodokomponentní systém a dvou fázích je počet termodynamických stupňů volnosti $f = 1$. Máme jedinou podmínku rovnováhy (4.8), ze které můžeme vyloučit jednu stavovou proměnnou a vyjádřit ji v závislosti na druhé, která je nezávislá, jeden stupeň volnosti,

$$p = p(T) . \quad (4.19)$$



Obrázek 4.2: Schematický fázový diagram pro fáze jedné látky včetně oboustranných přechodů a plazmového stavu v závislosti na dodaném teple. (Zdroj:Wikipedia)

Tato křivka ve fázovém pT -diagramu se nazývá *křivka fázové rovnováhy*. Termodynamické stavy s hodnotami tlaku a teploty odpovídající řešení rovnice (4.19) mohou dvě fáze jedné látky koexistovat. Stavy, pro které $p < p(T)$ nebo $p > p(T)$ jsou rovnovážné v jedné nebo druhé fázi. Křivka fázové rovnováhy definuje hraniční hodnoty pro tlak a teplotu pro jednotlivé fáze.

Pro jednodokomponentní systém mohou koexistovat tři fáze, $n = 3$. V tom případě $f = 0$ a takový stav nemá žádný termodynamický stupeň volnosti. Ve fázovém PT -diagramu je to jediný bod, který je řešením dvou rovnic pro dvě proměnné

$$\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(3)}(T, p) . \quad (4.20)$$

Řešení těchto rovnic je **trojný bod** chemicky čisté látky. Trojný bod je průsečíkem tří křivek fázové rovnováhy různých fázových rozhraní, obr. 4.1. Pro vodu je trikritický bod definován $T_0 = 0.075^\circ C$ a $p_0 = 0.006 KPa$.

Na začátku přednášky jsme zmiňovali, že kromě tří základních fází existuje ještě čtvrtá fáze hmoty, tak zvané plazma. Plazma je vysoce ionizovaný stav ve vysokých teplotách, kde se atomy rozpadnou na ionty a volné elektrony. Z obrázku 4.2 je vidět, že všechny čtyři fáze nemohou nikdy koexistovat, neboť čtvrtá fáze je speciální vysokoteplotní a vysokoenergetický stav, který je označován jako nová fáze, neboť se chová jinak než ostatní tři regulární fáze.

Termodynamicky zajímavá je rovnováha dvou fází v binárním systému složeném ze dvou komponent. V tomto případě z Gibbsova pravidla máme dva termodynamické stupně volnosti. Víme z předchozího, že různé komponenty v obou fázích mají v rovnováze stejnou teplotu T jsou vystaveny stejnému tlaku p . Další dvě volné proměnné

jsou koncentrace $c_1^{(1)}$ a $c_2^{(1)}$ komponent v první fázi. Tyto čtyři proměnné jsou svázány dvěma rovnicemi

$$\mu_1^{(1)}(T, p, c_1^{(1)}, 1 - c_1^{(1)}) = \mu_1^{(2)}(T, p, c_1^{(2)}, 1 - c_1^{(2)}) , \quad (4.21)$$

$$\mu_2^{(1)}(T, p, c_1^{(1)}, 1 - c_1^{(1)}) = \mu_2^{(2)}(T, p, c_1^{(2)}, 1 - c_1^{(2)}) . \quad (4.22)$$

Rovnice pro fázovou rovnováhu binárního systému se často zapisuje v jiné formě, kde se využívá Gibbsova-Duhemova vztahu. Pro každou fázi platí

$$s^{(1)}dT - v^{(1)}dp + c_1^{(1)}d\mu_1 + c_2^{(1)}d\mu_2 = 0 , \quad (4.23)$$

$$s^{(2)}dT - v^{(2)}dp + c_1^{(2)}d\mu_1 + c_2^{(2)}d\mu_2 = 0 . \quad (4.24)$$

Těmito rovnicemi definujeme vztah mezi rovnovážnými chemickými potenciály a koncentracemi. Takže místo koncentrací můžeme považovat za volné proměnné chemické potenciály. Z těchto rovnic potom vyloučíme chemický potenciál μ_2 patřičným vynásobením rovnic tak, aby po jejich odečtení tato proměnná vypadla. Dostaneme tak fundamentální rovnici fázové rovnováhy pro binární systém

$$\left(s^{(1)}c_2^{(2)} - s^{(2)}c_2^{(1)} \right) dT - \left(v^{(1)}c_2^{(2)} - v^{(2)}c_2^{(1)} \right) dp + \left(c_1^{(1)}c_2^{(2)} - c_1^{(2)}c_2^{(1)} \right) d\mu_1 = 0 . \quad (4.25)$$

K této rovnici ještě platí normalizační podmínky

$$c_1^{(1)} + c_2^{(1)} = 1 , \quad c_1^{(2)} + c_2^{(2)} = 1 , \quad (4.26)$$

které jsou důsledkem závislosti chemických potenciálů pouze na koncentracích. To jest, termodynamická rovnováha nezávisí na celkovém molárním obsahu v jednotlivých fázích. Rovnice (4.25) vyloučí jednu ze tří volných parametrů T, p, μ_1 pro nadplochu rovnovážných stavů binárního systému.

4.1.3 Klasifikace fázových přechodů

Křivka fázové rovnováhy rozděluje dvě fáze jednoho materiálu. Fáze se obecně liší změnami termodynamických parametrů a některými fyzikálními vlastnostmi. Přechod z jedné fáze do druhé se nazývá *fázový přechod*. Existují různé typy fázových přechodů a způsob, jakým jedna termodynamicky rovnovážná fáze může přejít v jinou, taky termodynamicky rovnovážnou fází, je jedním z center studia termodynamiky a statistické fyziky. Z předchozích úvah víme, že teplota, tlak a chemický potenciál se v bodu přechodu vyrovnají, a tedy při přechodu z jedné fáze do druhé se mění spojitě. Jestliže ale se během přechodu mění některé parametry skokem, jako například měrný objem nebo entropie, potom mluvíme o *fázovém přechodu prvního druhu*. Ehrenfest navrhl klasifikaci fázových přechodů podle způsobu, jakým se mění derivace Gibbsova (chemického) potenciálu. Chemický potenciál musí být spojitou funkcí během přechodu a případné nespojitosti během přechodu se mohou objevit pouze v derivacích tohoto potenciálu. Objem a entropie jsou definovány z prvních derivací Gibbsova potenciálu:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p , \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T . \quad (4.27)$$

Během fázového přechodu prvního druhu dochází ke skokové změně prvních derivací Gibbsova potenciálu. Tento typ fázových přechodů nastává při změně skupenství látek a obecně během strukturních změn krystalických mřížek a je charakterizován latentním teplem spojeným se skokovou změnou entropie $\lambda = T(S^{(1)} - S^{(2)})$.

Tuto charakteristiku Ehrenfest rozšířil tak, že fázový přechod n -tého druhu má nespojitosti v n -tých derivacích Gibbsova potenciálu. Takže podle této klasifikace *fázové přechody druhého druhu* mají spojité první derivace, ale skoky ve druhých derivacích Gibbsova potenciálu. To jest v některé derivaci

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_T, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right). \quad (4.28)$$

Fázové přechody druhého druhu by byly přechody se skokovou změnou měrného tepla nebo koeficientu teplotní roztažnosti nebo modulu pružnosti. Tento typ fázového přechodu je spojen se změnami uspořádání (typicky magnetickým) látky beze změny struktury nebo skupenství. Obecně podle Ehrenfestova schématu by mohly existovat i fázové přechody vyššího druhu, ty ale experimentálně nebyly zjištěny.

Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů není úplná, neboť přehlíží možnost, že některé derivace termodynamického potenciálu mohou být nekonečné v bodě přechodu. To znamená, že některé derivace v bodě přechodu nejsou vůbec definovány. Jestliže toto nastane, pak mluvíme o *kritickém fázovém přechodu*. A jevy v blízkosti takového kritického přechodu se nazývají *kritické jevy*. Například magnetické fázové přechody mohou vykazovat jak skokovou změnu měrného tepla tak divergenci v susceptibilitě, druhé derivaci volné energie podle magnetického pole. Divergence v termodynamických veličinách ale nastávají pouze v limitě nekonečného objemu, tak zvané *termodynamické limitě*. Kritické fázové přechody jsou obecně spojeny se změnou symetrie rovnovážného stavu. Kontrolním parametrem většinou bývá teplota a snižováním teploty dochází při fázovém přechodu ke snížení symetrie volné energie. Toto snížení symetrie je pak popsáno tak zvaným *parametrem uspořádání*, který je nulový ve vysokoteplotní fázi a nenulový v nízkoteplotním rovnovážném stavu. V kritických fázových přechodech se tento parametr mění spojitě, a proto kritické fázové přechody označujeme jako *spojité přechody*. Moderní chápání fázových přechodů modifikuje Ehrenfestovu klasifikaci a rozlišuje pouze dva typy přechodů: nespojitý (prvního druhu) a spojitý (kritický, druhého druhu). V prvním případě jsou přechody charakterizovány, shodně s Ehrenfestovým schématem, nespojitostmi v prvních derivacích termodynamického potenciálu. V druhém pak buďto nespojitostmi nebo divergencemi v druhé a vyšších derivacích.

4.2 Nespojité a spojité fázové přechody

4.2.1 Fázové přechody prvního druhu - Clapeyronova-Clausiova rovnice

Rovnice rovnováhy dvou fází jednodokomponentního systému přepíšeme do diferenciálního tvaru. Dostaneme tak rovnici kritické izotermy v pT fázovém diagramu. Diferencování

rovnice (4.7) dostaneme

$$d\mu^{(1)}(T, p) = d\mu^{(2)}(T, p) . \quad (4.29)$$

Rozepsáním totálního diferenciálu do komponent, diferenciálů nezávislých proměnných

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T dp \quad (4.30)$$

a sloučením stejných diferenciálů dospějeme k rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\partial\mu^{(1)}/\partial T)_p - (\partial\mu^{(2)}/\partial T)_p}{(\partial\mu^{(2)}/\partial p)_T - (\partial\mu^{(1)}/\partial p)_T} . \quad (4.31)$$

Chemický potenciál je Gibbsův potenciál na mol látky, to jest $\mu = G/N$. Z definic derivací Gibbsova potenciálu a zavedení *latentního tepla* $\lambda = T(s^{(2)} - s^{(1)})$, kde $s = S/N$ je měrná entropie na mol (částici), dospějeme ke *Clapeyronově-Clausiově rovnici*

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v^{(2)} - v^{(1)})}{\lambda} , \quad (4.32)$$

pro $v = V/N$.

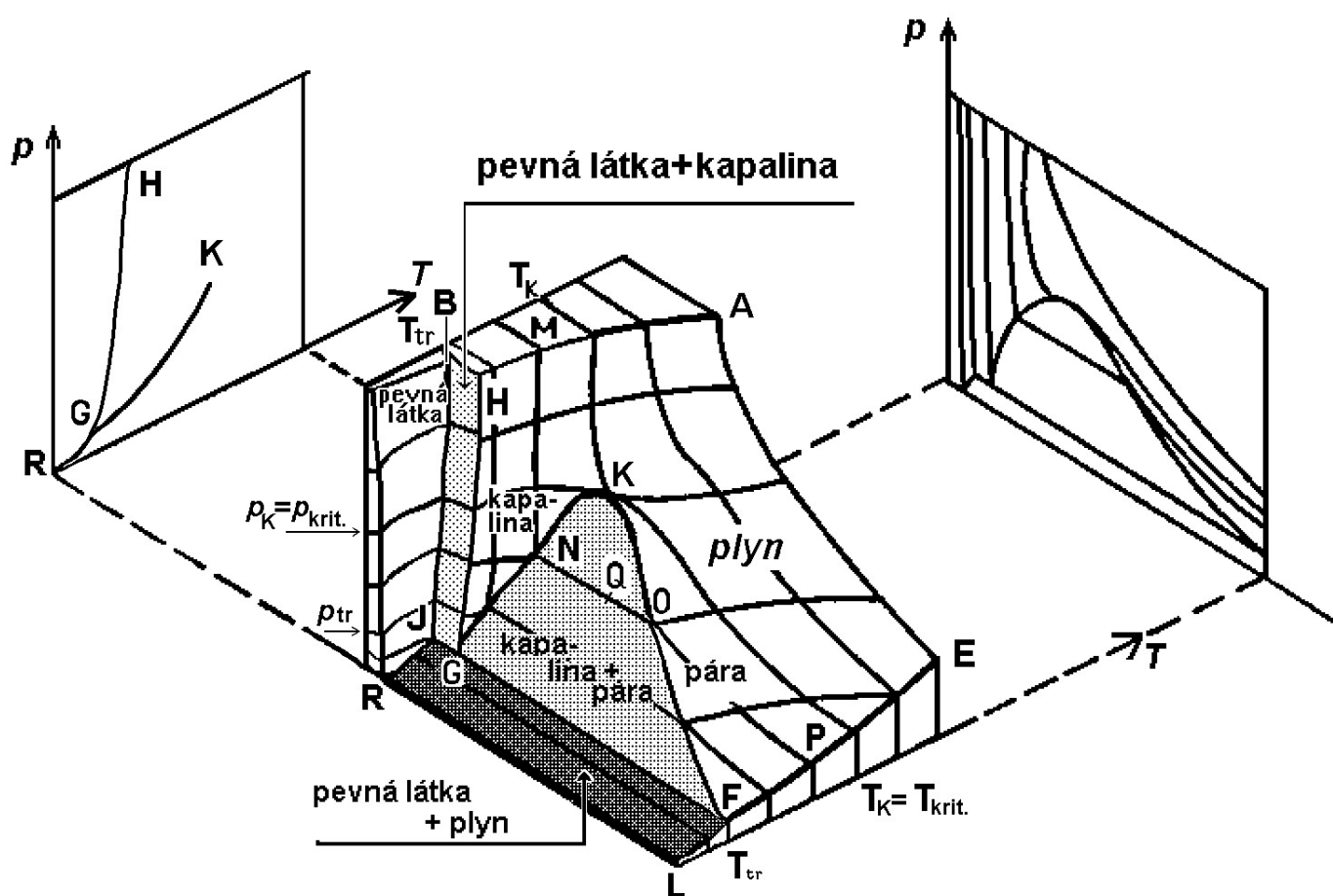
Clapeyronova-Clausiova rovnice je fundamentální vztah určující křivku rovnováhy dvou fází, kritickou izotermu, při fázovém přechodu prvního druhu, kdy dochází ke skokové změně entropie a měrného objemu (hustoty). Toto jsou typické přechody mezi různými skupenstvími látky. Clapeyronova-Clausiova rovnice určuje závislost teploty skupenského přechodu na tlaku. Ve standardní situaci, například přechod kapalina-pára, je latentní teplo kladné, stejně tak molární objem vzroste při tomto přechodu. Potom teplota varu kapaliny s tlakem roste. V případě tuhnutí však závislost teploty tání pevné látky (ledu) nemusí s tlakem růst. To je způsobeno tím, že u některých látek molární objem při přechodu pevná látka - kapalina klesne. To je situace právě u tání ledu, kdy ze zkušenosti víme, že měrný objem vody je menší než ledu. Teplota tání ledu tedy s tlakem klesá. V případě přechodu led - voda jsou hodnoty měrného objemu při $T = 0^\circ\text{C}$ ledu $v^{(1)} = 1,091 \text{ cm}^3/\text{g}$ a vody $v^{(2)} = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Latentní teplo přechodu při této teplotě je $\lambda = 80 \text{ cal/g}$. S těmito parametry dostaneme tlak potřebný na změnu teploty tání o jeden stupeň

$$\frac{dpp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} = -\frac{80 \times 41,3}{273 \times 0,091} \text{ atm/grad} = -134 \text{ atm/grad} = -135 \times 10^5 \text{ PaK}^{-1} . \quad (4.33)$$

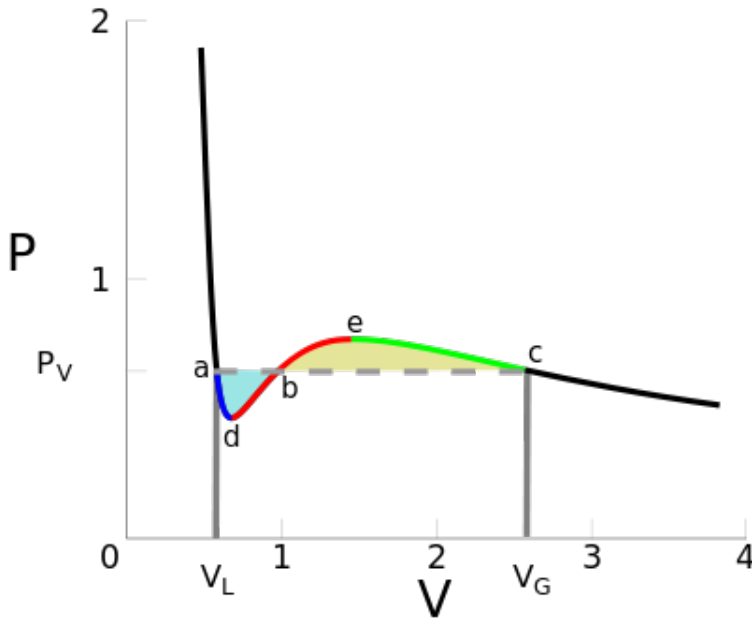
Odtud je vidět, že snížení teploty tání ledu o jeden stupeň vyžaduje taký tlak, který led nevydrží v krystalické podobě a bude rozdrčen dříve než roztaje.

4.2.2 Fázové přechody prvního druhu - Maxwellova konstrukce

Fázové přechody prvního druhu se typicky realizují ve skupenských přechodech pevná látka - kapalina - plyn. Třírozměrný fázový pVT diagram je vykreslen na obr. 4.3. Speciální pozornost vyžaduje přechod kapalina - plyn, kde izotermy fázové rovnováhy v



Obrázek 4.3: Typický skupenský fázový diagram s kritickým bodem K , trojným bodem G a oblastí koexistence kapaliny a plynu (páry), pevné látky a kapaliny a pevné látky a plynu. (Zdroj: J. Obdržálek)



Obrázek 4.4: Grafické znázornění Maxwellovy konstrukce stabilní izotermy v redukovaných proměnných při fázových přechodech prvního duhu. (Zdroj: Wikipedia)

projekci diagramu do pV roviny nemají stejný průběh. Ve vysokých teplotách jsou tyto izotermy monotónní, kdežto při nízkých teplotách procházejí minimem a maximem. Takové chování vykazují izotermy van der Waalovy stavové rovnice

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (4.34)$$

Nejdříve nalezneme možné extrémy van der Waalových izoterm. Ty jsou určeny řešením kubické rovnice

$$\frac{2a}{k_B T_c} = \frac{v^3}{(v - b)^2}. \quad (4.35)$$

Snadno najdeme podmínku na řešitelnost rovnice (4.35). Funkce na pravé straně má minimum pro $v = 3b$. Takže pro

$$k_B T > \frac{8a}{27b} \quad (4.36)$$

izotermy van der Waalovy rovnice jsou monotónní a nevykazují žádný extrém. Pro nižší teploty potom van der Waalovy izotermy v pV diagramu vykazují minimum, sedlový bod a maximum, která odpovídají třem kořenům rovnice (4.35), viz obr. 4.4. Hodnota

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad (4.37)$$

definuje kritickou teplotu, ke které ze stavové rovnice dostaneme kritický objem a kritický tlak

$$v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.38)$$

Van der Waalova stavová rovnice se často zapisuje v takzvaných redukovaných bezrozměrných proměnných $T_R = T/T_c$, $p_R = p/p_c$, $v_R = v/v_c$

$$\left(p_R + \frac{3}{v_R^2}\right)(3v_R - 1) = 8T_R . \quad (4.39)$$

Toto je univerzální rovnice pro popis fázových přechodů prvního druhu.

Izotermy $p(v)$, které nejsou monotónně klesající funkcí neodpovídají v celém rozsahu stabilním stavům. Z podmínky stability rovnovážného stavu, minima volné energie, dostaneme omezení na závislost tlaku na objemu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T < 0 . \quad (4.40)$$

To znamená, že část izotermy fázové rovnováhy na obr. 4.4 mezi body $e - d$ je termodynamicky nestabilní. Přitom pod křivkou očekáváme, že stabilní je kapalná fáze a nad křivkou potom plynná. Na úseku $e - d$ ovšem izoterma neodpovídá stabilním rovnovážným stavům. Stabilní rovnováha mezi kapalinou a plynem je charakterizována pouze částmi nalevo od bodu d a napravo od bodu e . Z obrázku ale vidíme, že danému tlaku mezi hodnotami p_d a p_e existují dva rovnovážné objemy. Jeden pro objem $v < v_d$ a druhý $v > v_e$. Takže závislost $p(v)$ není invertovatelná na funkci $v(P)$ mezi hodnotami tlaku p_d a p_e . Na tomto intervalu ke každé hodnotě tlaku existují tři hodnoty objemu, z nichž obě krajní hodnoty jsou fyzikálně přijatelné. Toto je typická situace pro fázové přechody prvního druhu. Rovnovážený stav musí ale být pouze jeden. Bude to ten, který bude minimalizovat Gibbsův potenciál pro dané hodnoty tlaku a teploty. Metodu, jak nalézt správný termodynamicky rovnovážný stav pro fázové přechody prvního druhu navrhl J. C. Maxwell, a proto se nazývá *Maxwellova konstrukce stabilní izotermy*.

Termodynamicky rovnovážný stav mezi tlaky p_d a p_e najdeme hodnoty Gibbsova potenciálu, nebo chemického potenciálu $\mu(T, p) = G(T, p)/N$. Pro libovolnou hodnotu tlaku $P \in [P_d, P_e]$ spočteme přírůstek chemického potenciálu podél spočtené izotermy od jednoho stabilního řešení do druhého. Jestliže zvolíme $p = p_L$ a začneme s řešením s objemem v_L , potom přírůstek chemického potenciálu podél křivky $adbec$ bude vyjádřen křivkovým integrálem

$$\Delta_{ac}\mu(T, p_v) = \oint_{adbec} v(p) dp = \int_{p_d}^{p_v} (-v_{ad}(p) + v_{db}(p)) dp + \int_{p_v}^{p_e} (v_{be}(p) - v_{ec}(p)) dp . \quad (4.41)$$

Minus znaménko díky orientaci integrační cesty, od vyšší hodnoty k nižší. Geometricky integrál vyjadřuje rozdíl plochy vymezené body izotermy adb a úsečkou ab a plochy vymezené izotermou bec a úsečkou ce . Jestliže

$$\Delta_{ac}\mu > 0 , \quad (4.42)$$

chemický potenciál podél izotermy vzroste, a tedy počáteční stav (p_L, v_L) je rovnovážný. V opačném případě je to koncový stav s hodnotou objemu v_G .

Významná je hodnota tlaku, při kterém $\Delta_{ac}\mu = 0$ a rozdíl ploch je nulový. V takovém případě mají oba krajní body izotermy stejnou hodnotu chemického potenciálu, a

jsou tedy v rovnováze. Přechod z jednoho stavu do druhého nestojí žádnou energii, chemický potenciál je konstantní. *Izobara ac* se v takovém případě stává *stabilní izotermou*. Úsek izotermy *adbec* odpovídající řešení van der Waalovy rovnice je nestabilní větví zvolené izotermy a stavy odpovídající těmto bodům jsou nestabilní nebo metastabilní. Metastabilní jsou v úsecích *ad* a *bc*.

Z průběhu izotermy taky vidíme, že skok v objemu a entropii během fázového přechodu je

$$\Delta_{ac}v = v_G - v_L, \quad \Delta_{ac}s = - \left(\frac{\partial \Delta_{ac}\mu}{\partial T} \right)_P. \quad (4.43)$$

V bodech zlomu stabilní izotermy dochází ke skokové změně kompresibility. V intervalu, kde izoterma splývá s izobarou je kompresibilita nekonečná. To znamená, že stavy na úsečce *ac* mohou být libovolně stlačeny mezi krajními hodnotami objemu v_L a v_G . Krajní body jsou potom dvě různé čisté fáze, kapalina (L) a plyn (G). Stavy mezi nimi jsou směsi těchto dvou fází. Libovolný stav na této větvi izotermy je termodynamicky rovnovážný a stabilní.

Kritické hodnoty teploty, objemu a tlaku z rovnic (4.37) a (4.38) jsou koncovým bodem křivky fázové rovnováhy přechodů prvního druhu. V tomto bodě se při přechodu z jedné fáze do druhé nemění ani objem ani entropie, úsečka *ac* se redukuje na bod. Fázový přechod je v tomto bodě druhého druhu. Z této analýzy plyne taky obecný závěr, že křivka fázových přechodů prvního druhu musí končit v kritických bodech odpovídající fázovému přechodu druhého nebo vyššího druhu. Podobnou analýzu můžeme provést i na přechod pevná látka - plyn, pevná látka - kapalina. V trojném bodě splývají koncové body všech tří křivek fázové rovnováhy.

4.2.3 Fázové přechody druhého druhu - Ehrenfestovy rovnice

Nespojitě fázové přechody a křivka fázové rovnováhy jsou charakterizovány Clapeyronovou-Clausiovou rovnicí. Fázové přechody druhého druhu nevykazují skok ani v měrném objemu ani v entropii. Můžeme z nich ale odvodit jiné, *Ehrenfestovy rovnice*, které charakterizují nespojitě změny v druhých derivacích chemického potenciálu. K odvození těchto rovnic aplikujeme L'Hopitalovo pravidlo na Clapeyronovou-Clausiovou rovnici. Můžeme použít libovolnou derivaci podle stavové proměnné chemického potenciálu. Z derivací podle teploty dostaneme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\partial s^{(2)}/\partial T)_p - (\partial s^{(1)}/\partial T)_p}{(\partial v^{(2)}/\partial T)_p - (\partial v^{(1)}/\partial T)_p} = \frac{\Delta c_p}{Tv\Delta\alpha}. \quad (4.44)$$

Z derivace podle tlaku a použitím Maxwellova vztahu (3.92) získáme jiné vyjádření

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(\partial s^{(2)}/\partial p)_T - (\partial s^{(1)}/\partial p)_T}{(\partial v^{(2)}/\partial p)_T - (\partial v^{(1)}/\partial p)_T} = - \frac{\Delta(\partial v/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial p)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}. \quad (4.45)$$

Kombinací těchto vztahů dostaneme *Ehrenfestovy rovnice*

$$\Delta c_p = Tv \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta\beta, \quad \Delta\alpha = \left(\frac{dp}{dT} \right) \Delta\beta, \quad (4.46)$$

kde jsme ještě použili definici koeficientu teplotní roztažnosti $\alpha = v^{-1} (\partial v / \partial T)_p$ a izotermické stlačitelnosti $\beta = -v^{-1} (\partial v / \partial p)_T$. Z těchto rovnic vidíme, že skok v tepelné kapacitě a skok v koeficientu teplotní roztažnosti jsou přímo úměrné skoku v koeficientu izotermické stlačitelnosti.

Předpokladem Ehrenfestových rovnic je existence skoku v druhých derivacích chemického potenciálu. V obecných spojitých fázových přechodech ale druhé derivace mohou divergovat v kritickém bodě. V takovém případě Ehrenfestovy rovnice nelze použít k popisu spojitého fázového přechodu s kritickým chováním. Konsistentní popis kritických jevů v termodynamických systémech je jedním z nejtěžších úkolů moderní statistické fyziky. Neboť pro studium kritických jevů je důležité pracovat s elementárními modely, podobně jako je van der Waalsova rovnice pro fázové přechody prvního druhu.

4.3 Chemická rovnováha nasycených par a roztoků

Budeme nyní hledat rovnováhu v systémech s více komponentami, jako jsou směsi a roztoky v plynné, kapalně a eventuálně pevné fázi. Budeme předpokládat že obě plynná i kapalná fáze jsou v rovnováze, to jest budeme uvažovat pouze *nasycené páry*, abychom zákonitosti odvozené pro plyny mohli aplikovat současně na kapalně, případně pevně roztoky. Abychom získali kvantitativní výsledky, budeme předpokládat, že jednotlivé komponenty jsou ideální plyny a jejich kondenzáty. To nám umožní použít explicitní vyjádření chemického potenciálu $\mu(T, p)$. S využitím stavových rovnic ideálního plynu, $pv = k_B T$, $(\partial c_p / \partial T)_p = 0$, Mayerova vztahu $c_p - c_v = k_B$ a ze záměnnosti druhých derivací Gibbsova potenciálu dostaneme

$$\mu(T, p) = k_B T \ln \frac{p}{p_0} + \mu_0(T) , \quad (4.47)$$

kde jsme vydělili chemický potenciál při normálním tlaku P_0 , který už závisí pouze na teplotě

$$\mu_0(T) = c_p T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - T s_0 + u_0 . \quad (4.48)$$

Referenční hodnoty vnitřní energie u_0 a entropie s_0 odpovídají počáteční teplotě T_0 .

4.3.1 Zákon působících hmot

Uvažujme směs n plynů v rovnováze. Nechť $c_i = N_i / \sum_j N_j$ je koncentrace i -té komponenty. Potom parciální tlaky pro jednotlivé komponenty jsou

$$p_i = c_i p , \quad (4.49)$$

kde p je celkový tlak směsi plynů. Chemický potenciál i -té komponenty směsi ideálních plynů je

$$\mu_i = k_B T \ln \frac{c_i p}{p_0} + \mu_{0i}(T) . \quad (4.50)$$

Podmínka chemické rovnováhy, rovnice (3.49), má v tomto případě explicitní vyjádření

$$\sum_i \nu_i \left[k_B T \ln \frac{p_i}{p_0} + \mu_{0i}(T) \right] = 0 , \quad (4.51)$$

kde ν_i jsou stechiometrické koeficienty. Tuto rovnici přepíšeme ještě do jiné podoby, která obsahuje chemický potenciál čisté látky s korekcí díky směšovací entropii pomocí koncentrací jednotlivých složek

$$k_B T \sum_i \nu_i \ln c_i + k_B T \sum_i \nu_i \ln \frac{p}{p_0} + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = 0 . \quad (4.52)$$

Zavedeme-li ještě *konstantu rovnováhy* chemické reakce

$$K(T) = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right\} . \quad (4.53)$$

dostaneme **Guldbergův-Waagův zákon** působících hmot

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\sum_i \nu_i} K(T) . \quad (4.54)$$

Tento výraz lze taky zapsat pomocí parciálních tlaků

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = p_0^{\sum_i \nu_i} K(T) . \quad (4.55)$$

V případě $\sum_i \nu_i = 0$, to jest počet vstupujících a vystupujících složek je stejný, dostaneme

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = \frac{\prod_j c_j^{\nu_j^+}}{\prod_l c_l^{\nu_l^-}} = K(T) , \quad (4.56)$$

kde ν_j^+ jsou stechiometrické koeficienty vstupujících komponent do chemické reakce a ν_j^- koeficienty látek z reakce vystupujících.

Zákon působících hmot využijeme při určení termodynamické rovnováhy zředěných elektrolytů. Elektrolyt je roztok aktivní látky v rozpouštědle. Můžeme uvažovat nejjednodušší případ roztoku kuchyňské soli NaCl ve vodě. V roztoku se přitom část molekul soli rozpadne na ionty Na^+ , Cl^- a nastává tak zvaná *disociace*. Proces disociace není ale jednosměrný a stejně jako probíhá v elektrolytu disociace, dochází současně i k *asociaci*, to jest, navázání iontů do neutrálních molekul. V ustáleném termodynamickém stavu jsou oba procesy v rovnováze. Budeme předpokládat, že počet molů rozpouštědla je N_0 . Počet molů aktivní látky je $N \ll N_0$ a počet molů kladných (záporných) iontů je n . *Stupeň disociace* se nazývá poměr $\alpha = n/N$.

Koncentrace aktivní látky je $c = N/N_0$, koncentrace kladných a záporných iontů je $c_{\pm} = n/N_0$ a koncentrace neutrálních molekul je $c_0 = (N - n)/N_0$. Chemická reakce v elektrolytu je



odkud dostaneme stechiometrické koeficienty vstupujících a vystupujících složek do zákona působících hmot. Ten v tomto specifickém případě má tvar

$$\frac{c_+c_-}{c_0} = K, \quad (4.58)$$

kde K se nazývá disociační konstanta. Jestliže tento výraz přepíšeme pomocí stupně disociace α dostaneme **Ostwaldův zákon** disociační aktivity

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K. \quad (4.59)$$

Z tohoto zákona vyplývá, že stupeň disociace roste $\alpha \rightarrow 1$ se zředováním elektrolytu $c \rightarrow 0$ při konstantní teplotě.

Zákon působících hmot je možné zobecnit i na neideální plyny, např. van der Waalsův. V obecném (neideálním) případě je třeba modifikovat vztah (4.47) na

$$\mu(T, p) = k_B T \ln f(T, p) + \mu_0(T), \quad (4.60)$$

kde $f(T, p)$ je *těkavost* neideálního plynu, která pro van der Waalsův plyn má explicitní vyjádření

$$f(T, p) = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) e^{-\frac{2a}{v} - \frac{k_B T}{v-b}}. \quad (4.61)$$

Jiná forma zápisu chemického potenciálu neideálních směsí a roztoků je pomocí *aktivity*. Tato se značí a_i a je mírou odchylky chemického potenciálu komponenty ve směsi vůči chemickému potenciálu čisté látky, to jest

$$\mu_i(T, p) = k_B T \ln a_i(T, p) + \mu_i^0(T, p), \quad (4.62)$$

kde první člen je na pravé straně je pokles chemického potenciálu díky směšovací entropii ($a_i < 1$) a druhý je entropie čisté látky za stejných termodynamických podmínek. Jelikož aktivita závisí ještě na koncentraci látky ve směsi, zavádí se normalizovaný *koeficient aktivity*

$$\gamma_i(T, p) = \frac{a_i(T, p)}{c_i}, \quad (4.63)$$

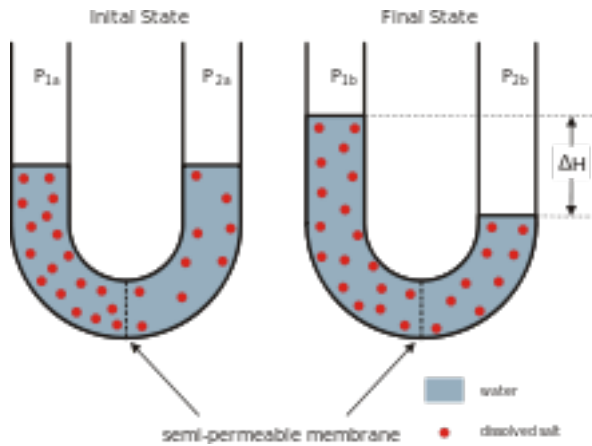
kde c_i je koncentrace i -té komponenty. Zákon působících hmot ve stechiometrické rovnováze pro neideální plyn má potom tvar

$$\prod_i (c_i \gamma_i)^{\nu_i} = K_c(T, p). \quad (4.64)$$

Pro ideální plyn $\gamma_i = 1$.

4.3.2 Osmotický tlak

V živých organismech, buňkách v lidském těle nastává situace, kdy roztok v tkáni, buňce je ohraničen polopropustnou stěnou od okolní tkáně tak, že pouze rozpouštědlo (voda)



Obrázek 4.5: Laboratorní mechanická realizace osmotického tlaku s polopropustnou membránou mezi dvěma různě koncentrovanými roztoky. Vlevo počáteční stav, vpravo koncový rovnovážný stav. (Zdroj: Wikipedia)

může procházet stěnou. Stěna je nepropustná pro rozpuštěnou látku. Uvažujme situace, kdy roztok v polopropustné slupce je obklopen pouze rozpouštědlem. V termodynamické rovnováze se vyrovnají tlaky rozpouštědla, ale na straně roztoku bude navíc působit tak zvaný *osmotický tlak* rozpuštěné látky, která stěnou nemůže procházet, obr. 4.5. Osmotický tlak označíme Π .

Podmínka termodynamické rovnováhy mezi roztokem a rozpouštědlem je

$$\mu_s(T, p + \Pi, c_s) = \mu_s(T, p) , \quad (4.65)$$

kde $\mu_s(T, p) = \mu_s(T, p, 1)$ je chemický potenciál čistého rozpouštědla. Chemický potenciál roztoku obsahuje dodatečný člen díky směšovací entropii, který pro obecný (ne-ideální) plyn je

$$\mu_s(T, p, c_s) = k_B T \ln [\gamma_s(T, p, c_s) c_s] + \mu_s(T, p) , \quad (4.66)$$

Konečný rovnovážný stav s polopropustnou stěnou docílíme taky tak, že v nejdříve obě komory na obr. 4.5 naplníme rozpouštědlem a pak do jedné z nich (levé) dodáme rozpouštěnou látku, přísadu. Tlak v komoře s rozpouštěnou látkou vzroste o osmotický tlak. Z řešení rovnováhy při osmóze musíme ještě najít, jak se změní chemický potenciál rozpouštědla při změně tlaku. Při izotermickém procesu, který nás zajímá, je to

$$\mu_s(T, p + \Pi) = \mu_s(T, p) + \int_p^{p+\Pi} v(p') dp' . \quad (4.67)$$

Dosazení rovnic (4.66) a (4.67) do rovnice rovnováhy (4.65) dostaneme obecné vyjádření pro osmotický tlak

$$k_B T \ln [\gamma_s(T, p, c_s) c_s] = - \int_p^{p+\Pi} v(p') dp' . \quad (4.68)$$

Jestliže rozpouštědlo je ideální, nestlačitelná kapalina a $\gamma_i = 1$, potom explicitně

$$\Pi v = -k_B T \ln c_s . \quad (4.69)$$

Osmotický tlak je nula, jestliže roztok přejde v čisté rozpouštědlo, $c_s = 1$. Pro slabě zředěný roztok kdy $c_i = 1 - c_s \ll 1$ dostaneme

$$\Pi = k_B T c_i / v . \quad (4.70)$$

4.4 Termodynamika rozhraní a objemových látek

4.4.1 Povrchové jevy

Při popisu rovnováhy dvou fází jsme uvažovali pouze objemové příspěvky do volné energie. Reálně ale rozhraní mezi dvěma fázemi přispívají do energetické bilance a ovlivňují ustavení termodynamické rovnováhy více fází. Typicky budeme uvažovat přechod kapalina-plyn, kdy formování kapek kapaliny v plynu je ovlivněno povrchovým napětím mezi kapalinou a plynem. Existence povrchového napětí je patrná z toho, že nová fáze nevzniká homogenně v celém objemu, ale v zárodkách, kondenzačních centrech. Povrch kondenzačních jader je zakřivený tak, aby se minimalizovala povrchová energie.

Změna volné energie systému s konečným objemem V a zakřiveným povrchem Σ je

$$dF = -SdT - pdV + \sigma d\Sigma , \quad (4.71)$$

kde σ je *povrchové napětí*. Kladná hodnota znamená, že systém se snaží minimalizovat hraniční povrch. Předpokládejme, že zárodky kapalně fáze mohou vznikat v plynné fázi. Přitom necht' $\mu^{(2)}$, $T^{(2)}$ a $p^{(2)}$ jsou hodnoty chemického potenciálu, teploty a tlaku kapaliny, $\mu^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $p^{(1)}$ stejné veličiny pro plyn. V termodynamické rovnováze se vyrovnají teploty i chemické potenciály. Tlaky, díky příspěvku povrchového napětí, nebudou stejné v obou fázích. Rovnováhu mezi tlaky v obou fázích najdeme z minima volné objemové a povrchové energie. Při stejných chemických potenciálech a teplotách v obou fázích platí

$$dF = -p^{(1)}dV^{(1)} - p^{(2)}dV^{(2)} + \sigma d\Sigma . \quad (4.72)$$

Systém kapalina - plyn je uzavřený, proto $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$. Mechanická rovnováha se tedy ustaví pro

$$p^{(2)} = p^{(1)} + \sigma \frac{d\Sigma}{dV^{(2)}} . \quad (4.73)$$

Jestliže zárodky nové fáze jsou ve formě koulí o poloměru r , objem s nejmenším povrchem, potom tlak uvnitř kapek kapaliny v plynu v termodynamické rovnováze je

$$p^{(2)} = p^{(1)} + \frac{2\sigma}{r} . \quad (4.74)$$

Rozdíl tlaků mezi zárodky nové fáze a staré dominantní fáze se nazývá *povrchový Laplaceův tlak*.

U fázových přechodů prvního druhu jsme uvedli, že jedna fáze může existovat v metastabilním stavu i v případě, že chemický potenciál nově vznikající fáze je menší než existující. Povrchová energie nám pomůže odhadnout, kdy existující fáze je stále stabilní, třebaže má větší chemický potenciál než vznikající. Budeme předpokládat, že

zárodky nové fáze mají formu koulí. Jestliže označíme N počet molekul plynu (staré fáze), které přejdou do nové (kapalně) fáze, potom dojde ke změně volné energie

$$\Delta F = (\mu^{(2)}(T, p) - \mu^{(1)}(T, p)) N + \sigma \Sigma, \quad (4.75)$$

když jsme předpokládali, že povrchové napětí nezáleží na velikosti povrchu. Opět budeme předpokládat, že nová fáze má tvar koule, potom

$$\Sigma = 4\pi R^2, \quad Nv^{(2)} = \frac{4\pi}{3} R^3, \quad (4.76)$$

kde $v^{(2)}$ je měrný objem na jednu částici ve vznikající kapalně fázi. Změna volné energie se vznikem nové fáze potom je

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu^{(2)} - \mu^{(1)}) \frac{R^3}{v^{(2)}} + 4\pi R^2 \sigma. \quad (4.77)$$

Z tohoto vztahu můžeme najít velikost poloměru R nové fáze $\mu^{(2)} < \mu^{(1)}$, pro který dojde k lavinovému přechodu do nové fáze. Z minimalizace změny volné energie (4.77) dostaneme

$$R_c = \frac{2\sigma v^{(2)}}{\mu^{(1)} - \mu^{(2)}}. \quad (4.78)$$

Hodnotu kritického poloměru nové fáze můžeme najít ještě jinak. V okamžiku, kdy se stará fáze stane nestabilní, se vyrovnají chemické potenciály obou fází

$$\mu^{(2)}(T, p^{(2)}) = \mu^{(1)}(T, p^{(1)}). \quad (4.79)$$

Pro malý rozdíl tlaků použijeme Taylorův rozvoj $\mu^{(2)}(T, p^{(2)}) = \mu^{(2)}(T, p^{(1)}) + v^{(2)}(p^{(2)} - p^{(1)})$ a dostaneme kritický poloměr ve tvaru

$$R_c = \frac{2\sigma}{p^{(2)} - p^{(1)}}. \quad (4.80)$$

Tento vztah je v souladu s rovnicí (4.74) pro rozdíl tlaků v kapalině a plynu v termodynamické rovnováze.

Povrchové napětí má taky za následek proces **adsorpce**, to jest kumulace atomů na povrchu, rozhraní mezi fázemi. Díky povrchovému napětí je hustota částic na povrchu vyšší než v objemu. Jestliže n_i^s je povrchová hustota i -té složky (fáze), potom změna volné energie při konstantní teplotě a objemu se změnou plochy povrchu Σ

$$dF(\Sigma, n_i^s) = \sigma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s \Sigma. \quad (4.81)$$

Povrchové napětí σ a plocha povrchu Σ jsou Legendreovy sdružené proměnné, které vstupují do termodynamických funkcí. S těmito proměnnými Eulerův vztah termodynamické homogenity v povrchové vrstvě má tvar

$$\sum_i \mu_i n_i^s \Sigma = U - TS - \Sigma \sigma. \quad (4.82)$$

Toto je stejný vztah jako u objemových materiálů, kde pouze objem se nahradí plochou povrchu a tlak záporným povrchovým napětím. Záporným z toho důvodu, že kladné povrchové napětí vede ke kontrakci plochy povrchu. Analogicky k Eulerovu vztahu na povrchu dostaneme Gibbsův-Duhemův vztah pro povrchové termodynamické proměnné

$$\sum_i n_i^s d\mu_i = -\frac{S}{\Sigma} dT - d\sigma . \quad (4.83)$$

V tepelné rovnováze navíc $dT = 0$. Z Gibbsovy-Duhemovy relace potom přímo vyplývá **Gibbsův vztah** pro povrchovou hustotu

$$n_i^s = -\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i} . \quad (4.84)$$

Pro směsi ideálních plynů a kapalin můžeme ještě použít vyjádření (4.49) pro chemický potenciál a Gibbsův vztah přepíšeme na závislost povrchového napětí na koncentraci c_i složek

$$n_i^s = -\frac{c_i}{k_B T} \frac{\partial\sigma}{\partial c_i} . \quad (4.85)$$

4.4.2 Termodynamika dielektrik a magnetik

Dosud jsme uvažovali pouze jednoduché systémy, na které nepůsobila žádná vnější síla. Působením vnějších sil se ale mění termodynamické poměry makroskopické látky. První důsledek je zvýšení počtu fází, které mohou v termodynamické rovnováze existovat. Nové fáze díky působení vnějších sil mohou vzniknout interakcí komponent systému s vnějším polem vedoucí na uspořádání celku nebo částí systému, tak aby se minimalizovala vnitřní nebo volná energie termodynamického systému. Jako příklad vnějšího působení budeme uvažovat elektrické pole v dielektriku a magnetické pole v magnetiku. Je jasné, že aby vnější pole vedlo na změnu termodynamických poměrů, je nutné, aby systém byl aktivní ve smyslu, že některé jeho extenzivní proměnné jsou legendreovsky sdružené k působícímu poli. K elektrickému poli \mathbf{E} je sdružená proměnná elektrická indukce \mathbf{D} a k magnetickému poli \mathbf{H} je sdružená proměnná magnetická indukce \mathbf{B} . Práce vykonaná elektrickým/magnetickým polem v látce je

$$\delta W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} , \quad \delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} . \quad (4.86)$$

Volná energie termodynamického systému v elektrickém/magnetickém pole potom je

$$dF(T, V, \mathbf{D}) = -SdT - pdV + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} , \quad (4.87)$$

$$dF(T, V, \mathbf{B}) = -SdT - pdV + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} , \quad (4.88)$$

Abychom termodynamickou úlohu mohli vyřešit i s účinky elektrického/magnetického pole, musíme ještě znát stavovou rovnici svazující vnitřní proměnnou (pole) a vnější (indukce). Tuto rovnici získáme z teorie elektro-magnetismu zavedením tenzorů permitivity ϵ a permeability μ .

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j , \quad B_i = \sum_j \mu_{ij} H_j . \quad (4.89)$$

Obě veličiny, permitivita a permeabilita jsou materiálové parametry, které závisí na odezvě systému na působení vnějšího elektrického/magnetického pole. Pro jednoduchost budeme uvažovat izotropní situaci, kdy tenzor odezvy je diagonální, $\epsilon_{ij} = V\epsilon\delta_{ij}$, $\mu_{ij} = V\mu\delta_{ij}$. Elektrická a magnetická indukce jsou závislé na vnějším poli a na reakci elektrických (dipólových) a magnetických momentů systému. Ty mají tendenci uspořádat se. Uspořádací tendence materiálu se vyjadřují pomocí vektoru elektrické polarizace \mathbf{P} a magnetického momentu (magnetizace) \mathbf{M}

$$\delta\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \delta\mathbf{P} , \quad \delta\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \delta\mathbf{M}) , \quad (4.90)$$

kde $\delta\mathbf{D}$ a $\delta\mathbf{B}$ jsou změna nábojové hustoty a magnetizace v látce vyvolané změnou objemové hustoty elektrické a magnetické indukce, to jest, $d\mathbf{D} = \delta\mathbf{D}dV$, $d\mathbf{B} = \delta\mathbf{B}dV$. Z materiálového hlediska nás zajímá změna termodynamického potenciálu indukovaná reakcí systému na působení vnějšího elektrického pole, to jest nezajímá nás změna energie samotným elektrickým polem. Proto se zavádí vlastní hustota vnitřní energie dielektrika (magnetika)

$$dU_c = TdS - pdV + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} , \quad dU_c = TdS - pdV + \mu_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} , \quad (4.91)$$

kde $U_c = U - \epsilon_0VE^2/2$ je vnitřní energie dielektrika bez energie elektrického pole ve vakuu.

Vnitřní energii aktivního materiálu zapíšeme ještě ve formě Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice

$$U_c(T, V, \mathbf{P}) = F_c(T, V, \mathbf{P}) - T \left(\frac{\partial F_c}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{P}} , \quad (4.92)$$

kde jsme zavedli vlastní volnou energii dielektrika $F_c(T, V, \mathbf{P}) = F(T, V) + \mathbf{P}^2/2V\chi_e$. Přitom jsme předpokládali, že dielektrická konstanta ϵ nezávisí na působícím elektrickém poli E a χ_e jsme označili *elektrickou susceptibilitu* ze vztahu $\mathbf{P} = V\chi_e\mathbf{E}$. Analogicky pro magnetika platí

$$U_c(T, V, \mathbf{M}) = F_c(T, V, \mathbf{M}) - T \left(\frac{\partial F_c}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{M}} , \quad (4.93)$$

přičemž $F_c(T, V, \mathbf{M}) = F(T, V) + \mu_0\mathbf{M}^2/2V\chi_m$. Místo permeability μ jsme zavedli *magnetickou susceptibilitu* ze vztahu $\mathbf{M} = V\chi_m\mathbf{H}$ platného pro slabá magnetická pole.

Od volné energie můžeme ještě přejít ke Gibbsovu potenciálu s nezávislými proměnnými T, p a \mathbf{E}/\mathbf{H}

$$dG(T, P, \mathbf{E}) = -SdT + Vdp - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} , \quad (4.94)$$

$$dG(T, P, \mathbf{H}) = -SdT + Vdp - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} . \quad (4.95)$$

Termodynamika dielektrik a magnetik je důležitá pro zkoumání elektro/magneto-mechanických vlastností, případně elektrických/magnetických kalorických jevů. Typickým elektro/magneto-mechanickým jevem je **elektro/magnetostrikce**. Při tomto procesu dochází k deformaci objemového dielektrika/magnetika působením vnějšího elektrického/magnetického pole. Za předpokladu, že vnější pole je slabé a dielektrikum/magnetikum je izotropní, můžeme považovat polarizaci/magnetizaci za lineárně závislou na vnějším

poli, to jest, susceptibilita nezávisí na poli. Změna volné energie, Gibbsova potenciálu díky slabé izotermické změně elektrického/magnetického pole je

$$\Delta G(p, \mathbf{E}) = -\frac{\varepsilon_0}{2} V \chi_e E^2, \quad \Delta G(p, \mathbf{H}) = -\frac{\mu_0}{2} V \chi_m H^2. \quad (4.96)$$

Objemová změna indukovaná vnějším elektrickým polem potom je

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{E}} = -\frac{1}{2} E^2 \frac{\partial}{\partial p} (V \chi_e)_T = \frac{1}{2} E^2 V \left[\beta \chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial p} \right)_T \right], \quad (4.97)$$

kde β je koeficient izotermické stlačitelnosti. Analogicky pro objemovou deformaci slabým magnetickým polem

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{H}} = -\frac{1}{2} H^2 \frac{\partial}{\partial p} (V \chi_m)_T = \frac{1}{2} H^2 V \left[\beta \chi_m - \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial p} \right)_T \right]. \quad (4.98)$$

Tato, vnějším polem indukovaná, objemová změna dielektrika/magnetika je elektro/magneto-strikční jev. Znaménko změny závisí nam elektro/magneto-strikčním parametru

$$\Delta_e = \beta \chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial p} \right)_T, \quad \Delta_m = \beta \chi_m - \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial p} \right)_T. \quad (4.99)$$

Susceptibility jsou materiálové parametry, které určíme buďto ze stavové rovnice nebo z Gibbsova potenciálu, Gibbsovy volné energie

$$\chi_e = -\frac{1}{\varepsilon_0 V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_T, \quad \chi_m = -\frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T. \quad (4.100)$$

Z fundamentální rovnice (4.94)/(4.95) pro Gibbsov potenciál dostaneme tak zvaný **piezoelektrický/piezomagnetický jev**. Ze záměnnosti druhých derivací dostaneme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial P_i}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial H_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial p} \right)_T. \quad (4.101)$$

Piezoelektrický jev, elastické deformace krystalu způsobené tlakem indukovanou změnou elektrické polarizace, nachází široké využití radiotechnice a elektroakustice.

Prakticky významným magnetokalorickým jevem je **Debyeova metoda magnetického chlazení**. Tato metoda využívá možnost snižování teploty magnetických látek jejich demagnetizací, to jest redukcí magnetizace v slabém magnetickém poli. Magnetizací látky působením vnějšího magnetického pole se vygeneruje teplo, které můžeme zapsat ve tvaru

$$\Delta Q = \int T dS = T \Delta S. \quad (4.102)$$

Entropii určíme ze změny Gibbsova potenciálu během magnetizování materiálu,

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{\mu_0}{2} H^2 \frac{\partial}{\partial T} (\chi_m V)_P. \quad (4.103)$$

Teplu vygenerované při izotermicko-izobarické magnetizaci je

$$\Delta Q = \frac{\mu_0}{2} T H^2 V \vartheta , \quad (4.104)$$

kde jsme označili

$$\vartheta = \chi_m \alpha + \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_P , \quad (4.105)$$

kde $\alpha = V^{-1} (\partial V / \partial T)_P$ je koeficient objemové roztažnosti. V nízkých teplotách můžeme zanedbat koeficient objemové roztažnosti a pro paramagnetické materiály můžeme využít *Curieův zákon* pro teplotní závislost magnetické susceptibility

$$\chi_m = \frac{C}{T} , \quad (4.106)$$

kde C Curieova konstanta úměrná kvadrátu velikosti lokálního magnetického momentu. Magnetizační teplo při izotermicko-izochorické změně magnetického pole dH potom v nízkých teplotách je

$$dQ = -\frac{HVC}{T} \sum_i dH_i . \quad (4.107)$$

To znamená, že při magnetizaci paramagnetického vzorku ($dH_i > 0$) dochází k vylučování tepla ($dQ < 0$) a pro demagnetizaci paramagnetika ($dH_i < 0$) je teplo naopak potřeba dodat.

K ochlazování pomocí demagnetizace se využije adiabatický děj. Systém adiabaticky izolujeme, tudíž nebude systému při demagnetizaci dodáváno vnější teplo a teplota se bude nutně snižovat. Pro odhad snížení teploty při adiabatické demagnetizaci dostaneme z fundamentální rovnice pro entalpii

$$dH = TdS + VdP - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} . \quad (4.108)$$

Odkud ze záměnnosti druhých derivací

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H_i} \right)_{S,P} = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial S} \right)_{P,\mathbf{H}} = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{P,\mathbf{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P,\mathbf{H}} = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{P,\mathbf{H}} , \quad (4.109)$$

kde C_H je tepelná kapacita při konstantním magnetickém poli. S použitím Curieova zákona pak

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H_i} \right)_{S,P} = \frac{CH}{TC_H} > 0 . \quad (4.110)$$

Při adiabatické demagnetizaci ($dH_i < 0$) dochází k ochlazování paramagnetika. Tato metoda ochlazování funguje pouze pro paramagnetické látky, pro které platí, že magnetizace s rostoucí teplotou klesá. Dolní mezí aplikovatelnosti potom je kritická teplota přechodu látky do feromagnetického stavu, kdy se magnetické momenty uspořádají ve směru pole a zůstanou spořádány i po vypnutí magnetického pole. U látek jejichž magnetický moment je dán magnetickými momenty atomů lze dosáhnout teplot kolem $10^{-3}K$. Nížších teplot je potom možné dosáhnout pro látky, jejichž magnetické chování je důsledkem existence a interakce jaderných spinových (magnetických) momentů, pro něž jsou kritické teploty mnohonásobně nižší než u atomových magnetických momentů.

Kapitola 5

Statistický popis termodynamiky

5.1 Základní teoretické pojmy a formalismus statistické mechaniky

Cílem termodynamiky je popis a pochopení chování makroskopických systémů, které jsou v rovnováze s tepelným rezervoárem. Termodynamika sama o sobě nemůže zdůvodnit, odkud se berou základní zákonitosti a zda jsou v souladu s mikroskopickou dynamikou elementárních objektů, ze kterých se makroskopické objekty, jako základní elementy termodynamického popisu, skládají. První termodynamický zákon je samozřejmě přímým důsledkem zákona zachování energie v makroskopických podmínkách. K jeho přijetí nepotřebujeme bližší znalost mikroskopické dynamiky. Přijetí druhého termodynamického zákona a nevrtnosti v termodynamice je méně přímočaré.

Podstatné pro termodynamický popis je to, že relevantní časová škála, na které pozorujeme makroskopické děje, je mnohem větší než časové škály mikroskopických procesů elementárních objektů, ze kterých se makroskopická tělesa skládají. Takže makroskopicky rovnovážný stav neznamena vymizení mikroskopické dynamiky, ale pouze nezávislost makroskopických parametrů na dynamických fluktuacích mikroskopických veličin. Termodynamická rovnováha z mikroskopického hlediska je tedy kvazistacionární stav, kde jsou mikroskopické dynamické fluktuace efektivně vystředovány. To znamená, že časový vývoj v termodynamice již není časovým vývojem mikroskopických objektů, ale vývojem veličin vystředovaných přes mikroskopické fluktuace. Takže v termodynamice nelze ani očekávat, že odvodíme z prvních mikroskopických principů dynamiku termodynamických stavů. Nicméně i tak je důležité zjistit, do jaké míry jsou důsledky nevrtnosti z druhého termodynamického zákona v souladu s mikroskopickou dynamikou.

Třetí termodynamický zákon je v termodynamice čistě empirická záležitost a k jeho hlubšímu pochopení potřebujeme znát detaily mikroskopické dynamiky, hlavně pak makroskopickými důsledky rozdílu mezi klasickou a kvantovou mikroskopickou dynamikou.

V neposlední řadě k úplnému termodynamickému popisu potřebujeme znát stavové rovnice. Bez mikroskopického základu tyto rovnice lze pouze postulovat z experimentálních pozorování. Obecný termodynamický popis vychází z empirických a fenomenologických vstupních parametrů, které musí být dodány z jiného než termody-

namického přístupu. K odvození stavových rovnic a závislosti vnitřních parametrů na teplotě a vnějších parametrech, musíme definovat modely makroskopických systémů. My jsme dosud bez hlubšího odvození pracovali se dvěma elementární modely termodynamických systémů, a to ideální a van der Waalsův plyn. Nyní využijeme mikroskopickou dynamiku mnohočásticových systémů, abychom odvodili obecnou třídu modelů termodynamicky rovnovážných stavů. V této kapitole nebudeme zatím budovat celý aparát mikroskopické statistické mechaniky, ale omezíme se pouze na nejjednodušší odvození mikroskopického modelu klasických (vysokoteplotních) termodynamických systémů. Detailnější a matematicky preciznější odvození zákonitostí statistické mechaniky a její platnosti pro termodynamiku představíme v následujících kapitolách.

Jelikož reprezentační prostory pro klasickou a kvantovou dynamiku jsou různé, budeme odděleně budovat statistický popis klasických a kvantových mnohočásticových systémů. V této kapitole budeme vycházet z klasické hamiltonovské mechaniky a z ní vyplývajícího statistického popisu. Tím vytvoříme rámec pro **klasickou statistickou mechaniku**

5.1.1 Fázový prostor, mikroskopické a makroskopické stavy

Statistická mechanika (fyzika) se zabývá popisem souboru N hmotných částic, jejichž dynamika se řídí zákony buďto klasické nebo kvantové mechaniky. I když kvantová mechanika je obecnější než mechanika klasická, přesto z pedagogických důvodů nejdříve rozebereme statistický popis klasických částic.

N klasických částic je popsáno $3N$ souřadnicemi (x_1, y_1, z_1, \dots) a $3N$ hybnostmi $(p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots)$. Tzn. že stavu N částic odpovídá bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru. Obecně tento bod označíme $X = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \in \mathbb{R}^{6N}$. Pohybové rovnice pro tento bod jsou Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (5.1)$$

Jelikož Hamiltonovy rovnice jsou diferenciálními rovnicemi 1. řádu, potom pohyb hmotného bodu X v čase t je plně určen počáteční hodnotou X^0 v čase $t = 0$. Fázový prostor je tedy geometrickým prostorem transformujícím vývoj N -částicového systému do geometrické trajektorie. Ve statistické fyzice se budeme zabývat pouze hamiltoniány, které vedou na jednoznačné trajektorie (vyloučeny tedy jsou tzv. bifurkace dynamických trajektorií).

Nejjednodušším příkladem fázového prostoru je fázová rovina (qp) . Typickými trajektoriemi zde jsou harmonický oscilátor popsaný elipsami případně pohyb částice v potenciálové jámě (pravoúhelník).

Bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru budeme nazývat *mikroskopickým stavem*. Tento stav je jednoznačně určen $6N$ souřadnicemi ve fázovém prostoru. V praxi je však nemožné určit všech $6N$ parametrů jednoznačně definujících evoluci N -částicového systému. Jelikož jsme schopni experimentálně určit pouze některé charakteristiky systému (globální integrály pohybu jako je např. energie), potom nemáme dostatečný počet proměnných, pomocí kterých bychom rozlišili jednotlivé mikroskopické stavy. Proto ne jednotlivé mikroskopické stavy jsou pro nás důležité, ale spíše soubory mikroskopických

stavů, které vyhovují určitým makroskopickým podmínkám (např. mají stejnou energii, atd.) a které nazýváme *makroskopické stavy*. Úkolem fyzikální teorie je ze zadaných experimentálních faktů zkonstruovat dynamické rovnice pro fundamentální objekty daného problému. Fundamentálními objekty jsou takové veličiny, které se dají dostupnými (experimentálními) prostředky rozlišit.

Jelikož v systémech s mnoha částicemi jsme schopni rozlišovat pouze makroskopické veličiny, jsou fundamentální objekty statistické mechaniky makroskopické stavy.

5.1.2 Statistický popis, fázová kapalina, Liouvilleův teorém

Mechanika, kde elementárními objekty jsou makroskopické stavy, se stává statistickou teorií, statistickou mechanikou. Makroskopickými stavy totiž do mechaniky vstupuje teorie pravděpodobnosti, neboť všechny mikroskopické stavy, které odpovídají jedinému makroskopickému stavu, jsou z hlediska statistické mechaniky ekvivalentní, a tedy nerozlišitelné. To znamená, že statistický popis má v mechanice za cíl popsat vývoj neúplně určeného mechanického systému.

Předpokládejme nyní, že makroskopický stav je popsán souborem makroskopických veličin, funkcí na $6N$ -rozměrném prostoru $F_1(x), \dots, F_n(x)$, přičemž $n \ll N$. Potom makroskopickým stavem $\Phi = (f_1, \dots, f_n)$ je část *fázového objemu* Γ_Φ daná vzorem bodu $\Phi \in R^n$, tj.

$$\Gamma_\Phi = \{F_1^{-1}(f_1) \cap F_2^{-1}(f_2) \dots F_n^{-1}(f_n)\} \quad (5.2)$$

Makroskopický stav tedy neurčuje mikroskopické souřadnice ve fázovém prostoru jednoznačně. Souřadnice ve fázovém prostoru X jsou náhodné veličiny a musíme přejít na statistický popis.

Od každé fyzikální teorie očekáváme, že je schopna determinovat vývoj elementárních objektů. Tak i statistická mechanika, jakožto fyzikální teorie, musí nalézt dynamickou rovnici pro makroskopické stavy nebo funkci na makroskopických stavech. Touto rovnicí je *Liouvilleova rovnice*, která je dynamickou rovnicí pro *fázovou kapalinu*. Makroskopickému stavu odpovídá část (souvislá nebo nesouvislá) fázového objemu. Proto zavedeme fázovou hustotu pravděpodobnosti rozložení mikroskopických stavů odpovídajících danému makrostavu Φ . Označíme tuto hustotu $w(x, t)$. Liouvilleova rovnice je dynamickou rovnicí popisující časový vývoj funkce $w(x, t)$. Funkce $w(x, t)$ popisuje geometricky časový vývoj fázové kapaliny s hustotou $w(x, t)$. Ukážeme, že v důsledku Hamiltonových rovnic je fázová kapalina *nestlačitelná*. Vzhledem k makroskopickým stavům vyjadřuje $w(x, t)$ pravděpodobnost, že mikroskopický stav X v čase t realizuje makroskopický stav Φ .

Liouvilleova rovnice je přímým důsledkem Hamiltonových rovnic 5.1. Platí

$$\frac{dw(x, t)}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \{w, H\} + \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (5.3)$$

kde $\{ \}$ označuje Poissonovy závorky. V dalším kroku využijeme nestlačitelnosti fázové kapaliny. To jest,

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma_0} \frac{\partial X^t}{\partial X_0} dX^0 = 0, \quad (5.4)$$

kde $\frac{\partial X^t}{\partial X^0} = \det\left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}\right) = D(t)$ je jakobián kanonické transformace z času $t_0 \rightarrow t$. Předpokládáme, že jednotlivé fázové trajektorie se neprotínají, tj. kanonická transformace je jednoznačná. Označíme

$$a_{ij} = \frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}; \quad \frac{\partial D}{\partial a_{ij}} = D_{ij}.$$

Z vlastností determinantu víme, že $\sum_k D_{ik} a_{jk} = \delta_{ij} D$. Platí tedy

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= \sum_{i,k}^{6N} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_k^0} \right) = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^0} = \sum_{i,k,l}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} \frac{\partial X_l^t}{\partial X_k^0} \\ &= \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} a_{jk} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} = D \sum_l^{6N} \frac{\partial \dot{X}_l^t}{\partial X_l^t}. \end{aligned}$$

Z pohybových rovnic získáme

$$\sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_j}{\partial X_j} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0.$$

S použitím těchto vztahů dostaneme

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} D(t) dX^0 = 0.$$

Vztah (5.4) se někdy nazývá *Liouvilleův teorém* o nestlačitelnosti fázové kapaliny. Hustota na fázovém prostoru $w(x, t)$ musí být normována na jednotku.

$$1 = \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = 0$$

Poslední rovnici můžeme ještě upravit

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} (w(X^t, t) D(t)) dX^0 = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} w(X^t, t) D(t) dX^0.$$

Jelikož fázový objem Γ_0 může být libovolně malý, potom $\frac{d}{dt} w(X^t, t) = 0$. Dostáváme tak **Liouvilleovu rovnici** charakterizující dynamiku fázové kapaliny

$$\frac{\partial}{\partial t} w(X^t, t) = \{H, w\}. \quad (5.5)$$

5.2 Termodynamika na fázovém prostoru – izolovaný systém

Termodynamicky rovnovážný stav odpovídá řešení Liouvillevy rovnice, která na makroskopických časových škálách nemění makroskopické parametry systému. Celková energie

se zachovává a jelikož vnitřní energie je jediný vnitřní parametr termodynamicky rovnovážného stavu, můžeme předpokládat, že celková energie je jediným makroskopickým parametrem rovnovážného stavu. Systém je z mikroskopického hlediska určen, jeho mikroskopická realizace je tedy náhodná veličina. Musíme se tedy uchýlit ke statistickému popisu rovnovážných stavů. Statistický popis ovšem nikterak neřeší problém, jakým způsobem a zda vůbec trajektorie Liouvilleovy rovnice může dosáhnout rovnovážného stavu. To musíme, stejně jako v termodynamice, předpokládat.

V tomto oddílu ukážeme, jak je možné dospět k termodynamickým veličinám na fázovém prostoru částic, které splňují zákony klasické mechaniky. Samozřejmě takto vybudovaná teorie nemůže být úplná a bezesporně platná, neboť ne klasická, ale kvantová dynamika musí být základem úplné statistické mechaniky. Jednak z historických ale i pedagogických důvodů volíme cestu přes klasickou statistickou mechaniku k úplné kvantové statistické mechanice. Matematické a obecnější základy statistického popisu termodynamických dějů, které jsou cílem statistické mechaniky vyložíme až v následující kapitole.

5.2.1 Postulát stejných pravděpodobností

Jak jsme již uvedli, statistická mechanika nemá za cíl určit jednoznačně a úplně stav $N \approx 10^{23}$ částic statistického souboru. Vzhledem k možnostem experimentálního rozlišení se naše znalost statistického souboru redukuje na několik makroskopických veličin jako jsou počet částic, energie, objem atd. To znamená, že jednomu makrostavu odpovídá celý soubor mikrostavů a fyzikální, měřitelné veličiny realizované jednotlivými mikroskopickými stavy se stávají náhodnými proměnnými. Statistická mechanika má k dispozici neúplnou informaci o mikroskopické realizaci makroskopického stavu. Tento nedostatek je třeba nahradit novým postulátem o rozložení pravděpodobnosti realizace daného makroskopického stavu. Tento postulát nemůže být chápán jako nový fundamentální fyzikální zákon. Je to spíše odraz naší zkušenosti se statistickými soubory. Jediným motivem zavedení tohoto postulátu je umožnit kvantitativně popsat s dostupným počtem měřitelných veličin statistické soubory, jejichž mikroskopické realizace se řídí výhradně buďto klasickou nebo kvantovou mechanikou. Jediným kritériem pro přijetí nebo odmítnutí postulátu statistické mechaniky je souhlas nebo rozpor s pozorovanými přírodními jevy.

Statistická mechanika je teorie, která se zabývá idealizovanými izolovanými systémy v rovnováze. Statistická mechanika nezkoumá, jakým způsobem se systémy do rovnováhy dostanou a zda se vůbec do rovnováhy mohou dostat. Statistická mechanika pouze určuje, jaké vlastnosti má rovnovážný stav daného systému.

Ve statistické formulaci na fázovém prostoru potom rovnovážný stav odpovídá rozdělení pravděpodobností, které nezávisí explicitně na čase. To jest, z Liouvilleovy rovnice platí pro rovnovážný stav

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \{H, w\} = 0. \quad (5.6)$$

To znamená, že rozdělovací funkce $w(X)$ na fázovém prostoru je integrálem pohybu, respektive funkcí pouze integrálů pohybu.

Postulát stejných pravděpodobností *Jestliže je makroskopický, izolovaný systém v*

termodynamické rovnováže, potom všechny jeho mikroskopické realizace, které vyhovují podmínkám charakterizujícím daný makroskopický stav, jsou stejně pravděpodobné.

Standardně ve statistické mechanice volíme jako makroskopické parametry N – počet částic tvořících makroskopický soubor, V – objem, který tyto částice zaujímají a E – celková energie systému.

Z postulátu stejných pravděpodobností plyne, že izolovaný systém v termodynamické rovnováže je tzv. *mikrokanonickým souborem*. Takový soubor je definován pravděpodobností $w(X)$ určenou vztahem

$$w(X) = \begin{cases} \text{konst} & \text{jestliže } E < H(X) < E + \Delta \\ 0 & \text{v jiných případech} \end{cases}, \quad (5.7)$$

kde $X := (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, $\Delta \ll E$ je jednotka energetické škály (nezávislé na N). Vztah (5.7) vypovídá, že v mikrokanonickém souboru jsou všechny stavy v energetické slupce $E' \in (E, E + \Delta)$ stejně pravděpodobné a stavy s energií mimo tento interval nepřispívají do mikrokanonického souboru vůbec.

Jelikož rozdělovací funkce mikrokanonického souboru $w(x)$ nezávisí na definici energetické škály, lze tuto funkci zobecnit na distribuci

$$w(X) = \frac{1}{\Sigma(E)} \delta(E - H(X)), \quad (5.8)$$

přičemž $\Sigma(E) = d\Omega(E)/E$, $\Omega(E) = \int_{H(x) < E} dX$; tj $\Sigma(E)$ je plocha energetické nadplochy ve fázovém prostoru, $\Omega(E)$ je fázový objem. Budeme ještě používat značení $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E). \quad (5.9)$$

Jelikož statistická mechanika je mikroskopickou teorií fenomenologické termodynamiky, musíme najít veličinu, která nám zprostředkuje spojení mezi termodynamickými veličinami a fázovým prostorem. Touto veličinou je *entropie*. Entropii na fázovém prostoru definujeme následujícím způsobem

$$S(E, V) \equiv k_B \ln(\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (5.10)$$

kde $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem a k je Boltzmannova konstanta (univerzální) $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$.

Entropie je tedy mírou nebo počtem realizací daného makroskopického stavu s danou energií (určenou s přesností Δ) a daným objemem. Obecně můžeme entropii definovat v libovolně velkém fázovém prostoru, ovšem vlastnosti termodynamické entropie má entropie pouze v limitě velkého počtu částic. Obecně to dokážeme později. V tomto okamžiku z uvedené definice entropie můžeme odvodit termodynamiku klasického ideálního plynu.

5.2.2 Ideální plyn – řešení Gibbsova paradoxu

Ideální plyn se skládá z N neinteragujících částic, jejichž dynamika je popsána sumou jednočásticových hamiltoniánů

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (5.11)$$

Nyní vypočteme fázový objem plynu, který je uzavřen v objemu V . Abychom však mohli definovat entropii, musíme zavést fyzikální konstantu h , která má rozměr [hybnost] \times [vzdálenost]. Její význam vyplyne později z kvantové statistické mechaniky. Tedy

$$\Omega(E) = \int \frac{d^3q_1 \dots d^3q_N d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} \quad (5.12)$$

Jelikož $E = \frac{p^2}{2m}$, potom se výpočet fázového objemu redukuje na výpočet objemu $3N$ -rozměrné koule K_{3N} , s poloměrem $R = \sqrt{2mE}$. Napíšeme

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N K_{3N}(R), \quad (5.13)$$

kde

$$K_{3N}(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Je jasné, že $K_{3N}(R) = C_{3N} R^{3N}$. K určení konstanty C_{3N} využijeme následujících vztahů

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} = \pi^{3N/2},$$

$$S_{3N}(R) = \frac{\partial}{\partial R} K_{3N}(R)$$

a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} &= \int_0^{\infty} dR S_{3N}(R) e^{-R^2} = 3N C_{3N} \int_0^{\infty} dR R^{3N} e^{-R^2} = \\ &= \frac{3N}{2} C_{3N} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{3N}{2}-1} e^{-t} = \frac{3N}{2} C_{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right). \end{aligned}$$

Eulerovu gama $\Gamma(N)$ funkci lze v limitě $N \rightarrow \infty$ přibližně určit ze vztahu

$$\ln \Gamma(N+1) = \ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_1^N dm \ln m = N \ln N - N + 1$$

což vede na závislost $\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \approx \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2-1}$. V tomto přiblížení dostaneme

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \sim \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2}}.$$

Fázový objem tedy je

$$\Omega(E) = \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E e}{3N} \right)^{3/2} \right]^N \quad (5.14)$$

Z rovnice (5.10) dostaneme vyjádření pro entropii ideálního plynu

$$S(E, V) = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (5.15)$$

Uvědomme si, že E/N je konečná veličina v termodynamické limitě. Vnitřní energie je

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left\{ \frac{2S}{3k_B N} - 1 \right\}. \quad (5.16)$$

Absolutní teplotu teplotu získáme ze vztahu

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2U}{3Nk_B}. \quad (5.17)$$

Závislost tepelné kapacity na teplotě

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B, \quad (5.18)$$

dává kalorickou stavovou rovnici. Termická stavová rovnice potom je

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2U}{3V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (5.19)$$

Mikrokanonický soubor nemá velký praktický význam pro statistickou mechaniku, neboť ideální plyn je prakticky jediný systém, pro který lze odvodit všechny termodynamické veličiny. Význam mikrokanonického souboru spočívá v jeho roli při koncepčním odvození teoretických konceptů statistické mechaniky.

Entropii ideálního plynu v mikrokanonickém souboru lze tedy zapsat ve tvaru

$$S = Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (5.20)$$

kde $u = E/N$ a $s_0 = \frac{3k_B}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$ jsou energie a entropie vztahované na jednu částici. Nyní si představme, že máme dva plyny s N_1 a N_2 částicemi uzavřenými odděleně v objemech V_1 a V_2 při stejné teplotě a hustotě. Nyní uvedeme oba plyny do kontaktu a objemy obou plynů sjednotíme, tj $V = V_1 + V_2$. Jelikož se mícháním teplota nezmění, potom hustota energie se nezmění a entropie směsi bude

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = N_1 k_B \ln(V_1 u^{3/2}) + N_2 k_B \ln(V_2 u^{3/2}) + Ns_0 = \\ &= Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0 + N_1 k_B \ln \frac{V_1}{V} + N_2 k_B \ln \frac{V_2}{V}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Vztahy (5.20) a (5.21) pro entropii ideálního plynu a směsi ideálních plynů se od sebe liší. To by samo o sobě nebylo nic zvláštního, pokud by se jednalo o směsi různorodých

(rozlišitelných) plynů. Formule (5.21) však platí i pro stejné (nerozlišitelné) plyny. Jelikož však libovolný plyn uzavřený v objemu V si lze představit jako směs plynu s objemy V_1 a $V - V_1$, potom dospějeme ke *Gibbsovu paradoxu*. Totiž definice entropie (5.20) nemůže být fyzikálně správná, neboť odporuje myšlenkovému experimentu s dělením na směs plynů s menšími objemy. Rovněž nevyhovuje Eulerovu lemmatu o lineární homogenitě termodynamických funkcí. Situace není zase až tak zlá. Entropie je, jak víme, definována až na aditivní konstantu. Toho využil J. W. Gibbs a našel empiricky východisko z tohoto paradoxu. Gibbs navrhnul, aby se fázový objem příslušející N -částicovým stavům s energií menší než E , $\Omega_N(E)$ normoval s konstantou $N!$, tj. $\Omega_N(E) \rightarrow (N!)^{-1}\Omega_N(E)$. Logiku tohoto kroku lze pochopit z toho, že v plynu složeném ze stejných částic všechny permutace jednotlivých částic beze změny fyzikálních parametrů jsou ekvivalentní, neboť se stav systému se nemění ani na mikroskopické úrovni. Tzn. plyn složený z velkého počtu částic musí být považován za plyn nerozlišitelných částic, což snižuje počet realizací mikroskopických stavů o počet všech permutací. Jestliže použijeme Stirlingův vzorec, potom pro opravenou entropii dostaneme

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk_B \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (5.22)$$

Tento vzorec se ukázal experimentálně správný, když za konstantu h se dosadí Planckova konstanta $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js. Formule (5.22) se nazývá Sackurova-Tetrodova rovnice. Vážená sumace s $(N!)^{-1}$ se nazývá správné Boltzmannovo započítávání mikroskopických stavů. Jak již víme, základem dynamiky částic není klasická, nýbrž kvantová mechanika. Jak uvidíme později, správné Boltzmannovo započítávání vychází jako správná klasická limita kvantové statistické mechaniky.

5.3 Tepelný rezervoár – kanonický statistický soubor

Izolovaný systém je ve skutečnosti "mechanickým", který zachovává energii. Skutečná termodynamika se dostává ke slovu až u systémů, které interagují s okolím, tepelnou lázní, se kterou si vyměňují energii. To jsou však prakticky všechny reálné systémy. Energie vlastního systému je vzhledem k okamžitým měřením náhodná veličina. Pravděpodobnostní, nebo termodynamický efekt vstupuje do hry tím, že nás stav a změny tepelné lázně nezajímají. Zajímáme se výhradně o stav námi zkoumaného systému v termodynamické rovnováze s okolím, tepelným rezervoárem o dané teplotě T .

Při popisu situace, kdy si zkoumaný systém vyměňuje energii s okolím, musíme nejdříve vyjít z většího systému složeného ze zkoumaného systému popsaného hamiltoniánem $H_1(X_1)$ a tepelnou lázní s hamiltoniánem $H_2(X_2)$. Budeme předpokládat nesouměřitelnost obou systémů, tj. $N_2 \gg N_1$, $E_2 \gg E_1$. Tento složený systém můžeme chápat jako izolovaný, tudíž můžeme ho popsat mikrokanonickým rozdělením v celkovém fázovém prostoru. Pro celkovou energii můžeme tedy psát

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta.$$

Systémy 1 a 2, když jsou v kontaktu, si budou vyměňovat energii, nepředpokládáme zatím, že by si vyměňovaly také částice. V termodynamice, jak víme, hrají roli pouze střední energie \bar{E}_1 a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$, které jsou určeny z principu maxima entropie v rovnováze mezi systémy 1 a 2. Pro náš speciální případ platí $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Fázový objem obou subsystémů bude $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$. Jelikož pouze energie \bar{E}_1 je důležitá a $\bar{E}_1 \ll E$ můžeme zavést malý parametr \bar{E}_1/E . Bude nás zajímat, s jakou pravděpodobností se bude systém 1 nacházet v některém ze stavů s energií E_1 . Tato pravděpodobnost (nenormalizovaná) je úměrná $\Gamma_2(E - E_1)$. Nyní

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \dots$$

Jelikož systémy 1 a 2 jsou v termodynamické rovnováze, $T_1 = T_2$, potom

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \quad (5.23)$$

odkud

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx e^{\frac{1}{k_B} S_2(E)} e^{-\beta E_1}, \quad (5.24)$$

kde jsme označili $\beta = (k_B T)^{-1}$. Z rovnice (5.24) dostaneme rozdělení energií pro systém 1, jestliže použijeme $E_1 = H_1(X)$. Potom

$$w_1(X) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_1(X)}, \quad (5.25)$$

kde Z je normalizační hustota. Tato normalizační hustota se nazývá *partiční suma* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(X)}, \quad (5.26)$$

kde $dX = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$ a $N!$ je faktor správného započtení ekvivalence částic a h je normalizační konstanta. Zavedeme ještě termodynamický potenciál Helmholtzovy volné energie $F(V, T)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)}. \quad (5.27)$$

Pomocí tohoto potenciálu zapíšeme ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(X)$

$$w(X) = e^{\beta(F(T, V) - H(X))}. \quad (5.28)$$

Podobným způsobem můžeme odvodit i velké kanonické rozdělení pro otevřený systém, který si s okolím vyměňuje nejen energii, ale i částice. Tento krok však provedeme v detailu až v následující kapitole, kde budeme studovat obecné termodynamické vlastnosti statistických souborů. Na závěr pouze ještě ukážeme, jak lze popis klasického ideálního plynu redukovat na statistický popis jedné částice.

5.3.1 Klasický homogenní ideální plyn - kinetická teorie

Problém kinetické teorie je popsat chování ideálního (zředěném) plynu v homogenním prostředí omezeném v objemu V a teplotě T . *Kinetická teorie plynů* je historicky předchůdce moderní statistické mechaniky. Cílem kinetické teorie je statistický popis plynu molekul, aniž bychom detailně zkoumali pohyb jednotlivých molekul. V kinetické teorii plynů nás zajímá rozdělovací funkce ideálního plynu N neinteragujících molekul v homogenním prostředí. Označíme pravděpodobnostní rozdělení na $6N$ rozměrném fázovém prostoru se souřadnicemi $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ v daném makroskopickém časovém okamžiku t

$$f_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$$

která definuje hustotu částic, které v čase t jsou v objemovém elementu $d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N$. Tuto funkci omezíme normalizační podmínkou

$$\int f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d^{3N}r d^{3N}p = 1.$$

V případě homogenního plynu potom hustota částic ve fázovém prostoru nezávisí na souřadnici, a tudíž integrál přes souřadnice dává jednotku, to jest

$$V^N \int f(\mathbf{p}^N, t) d^{3N}p = 1.$$

V rovnovážném stavu pak ještě statistické rozdělení nezávisí na čase t . Z předchozího oddílu víme, že při zadané teplotě plynu, bude mít rovnovážné rozdělení kanonický tvar

$$f_N(\mathbf{p}^N) = \frac{\exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}}{\int d^{3N}r d^{3N}p \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}}, \quad (5.29)$$

což lze zapsat jako součin jednočásticových funkcí

$$f_N(\mathbf{p}^N) = \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \right]^N.$$

Jelikož měřitelné jsou rychlosti a ne hybnosti, potom přejdeme k pravděpodobnostnímu rozdělení v jednočásticovém prostoru rychlostí. Pravděpodobnost, že najdeme některou částici plynu v elementárním objemu d^3r a s rychlostmi z d^3v je potom

$$f_\rho(\mathbf{v}) = \frac{1}{V} \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m \mathbf{v}^2 / 2}. \quad (5.30)$$

Pro N částic homogenního plynu pak dostaneme

$$f_\rho(\mathbf{v}) = \rho \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m \mathbf{v}^2 / 2} = \rho f(\mathbf{v}), \quad (5.31)$$

kde jsme označili objemovou hustotu plynu $\rho = N/V$. Funkce $f(\mathbf{v})$ ve vztahu (5.31) je *Maxwellovo rozdělení rychlostí* v homogenním ideálním plynu.

Maxwellovo rozdělení použijeme k určení tlaku plynu a stavové rovnice. Vybereme malou plošku dS na hranici objemu uzavírajícího plyn. Za časový interval dt částice s rychlostí v_n , normálová komponenta rychlosti k ploše dS , zaujme objem válce $v_n dt dS$. Potom počet částic, které za tento časový úsek narazí na vybraný element plochy dS je

$$dn(\mathbf{v}) = \rho f(\mathbf{v}) v_n d^3v dt dS ,$$

Tlak těchto částic na stěnu během této doby je roven změně hybnosti za jednotku času při pružném nárazu na stěnu. Tuto změnu spočteme ve sférických souřadnicích s objemovým úhlem kolem vektoru rychlosti částice.

$$dp(\mathbf{v}) = (2mv_n^2)\rho f(\mathbf{v})v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi , ,$$

přičemž $v_n = v \cos\theta$ a úhel $\theta \in (0, \pi/2)$, neboť uvažujeme pouze odražené částice zpět od stěny jedním směrem. Po integraci přes úhlové proměnné dostaneme pro celkový tlak

$$p = \frac{4\pi}{3} m\rho \int_0^\infty dv v^4 f(\mathbf{v}) = \frac{1}{3} m\rho \langle v^2 \rangle_v ,$$

kde jsme označili střední hodnotu přes Maxwellovo rozdělení rychlostí

$$\langle g(\mathbf{v}) \rangle_v = \int g(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}) d^3v .$$

Střední hodnota kvadrátu rychlosti je

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} . \quad (5.32)$$

Kombinací těchto dvou rovnic dostaneme termickou rovnici ideálního plynu

$$PV = Nk_B T . \quad (5.33)$$

Ze střední hodnoty kvadrátu rychlostí dostaneme vyjádření pro vnitřní energii ideálního plynu, kalorickou stavovou rovnici,

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T . \quad (5.34)$$

Kinetická teorie plynu je teorií ideálního homogenního plynu.

5.3.2 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

Ideální plyn je systém identických neinteragujících částic. To jest, hamiltonián systému N částic je sumou stejných jednočásticových hamiltoniánů. Není tedy nutné pracovat v celém N -částicovém prostoru, ale místo trajektorie N -částicového mikrostavu, je možné redukovat popis ideálního plynu na pravděpodobnostní popis jedné částice v

jednočásticovém fázovém prostoru. Zde již ale nemůžeme pracovat s trajektoriemi, ale pouze pravděpodobností nalezení částice v daném místě a stavu. Takové pravděpodobnostní rozdělení, které se nazývá Maxwelllovo-Boltzmannovo, nyní zkonstruujeme.

Budeme obecně uvažovat ideální plyn v potenciálovém poli (např. gravitačním), potom

$$H(x) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\mathbf{q}_k), \quad (5.35)$$

potom rozdělovací funkce uzavřeného plynu v termodynamické rovnováze má tvar

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \exp \left\{ \beta \left[F - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + U(\mathbf{q}_k) \right) \right] \right\}. \quad (5.36)$$

Jelikož se jedná o plyn vzájemně neinteragujících částic, lze distribuci na celém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru napsat jako součin "jednočásticových" distribucí:

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \prod_{i=1}^N W(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i), \quad (5.37)$$

kde

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left\{ \beta \left[f - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

O funkci $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ se někdy mluví jako o rozdělovací funkci v tzv. μ -prostoru (6-rozměrném), který vystihuje rozložení pravděpodobností jednočásticových stavů. Na rozdíl od rozdělovací funkce w na $6N$ -rozměrném Γ -prostoru, není rozdělovací funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ na μ -prostoru vázána na celkovou energii, a proto normalizační konstanta tohoto rozdělení je

$$e^{-\beta f} = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

Ze znalosti funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ potom určíme střední hustotu částic se souřadnicí \mathbf{q} a hybností \mathbf{p} v ideálním plynu

$$\bar{v}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = NW(\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

neboli

$$\bar{v}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{N}{VJ} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}, \quad (5.38)$$

$$J = \frac{1}{V} \int d^3q e^{-\beta U(\mathbf{q})}.$$

Rozdělení $\bar{v}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ z (5.38) je hledané **Maxwelllovo-Boltzmannovo** rozdělení. Určuje hustotu částic v jednočásticovém fázovém prostoru. V situacích, kdy fyzika nezávisí na prostorových souřadnicích \mathbf{q} můžeme přes ně integrovat a dostaneme *Maxwelllovo rozdělení rychlostí*, pokud ještě použijeme vztahu $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$\varphi(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right\}. \quad (5.39)$$

Toto je zcela univerzální rozdělení rychlostí v klasické statistické mechanice a platí i pro neideální plyny, pokud interakce nezávisí na rychlostech.

V nehomogenním ideálním plynu potom dostaneme *Boltzmannovo rozdělení hustoty částic* v přímém prostoru

$$\bar{v}(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \frac{\exp\{-\beta U(\mathbf{q})\}}{J}. \quad (5.40)$$