

Část I

Termodynamika

Kapitola 1

Úvod

Termodynamika je oblast fyziky, jejímž předmětem jsou makroskopické objekty a vztahy mezi nimi a dále makroskopické děje, zejména ty děje které souvisí s transformací různých forem energie.

Našimi smyly můžeme bezprostředně vnímat jen makroskopické objekty (systémy), jejichž rozměry jsou mnohem větší, než rozměry jednotlivých částic tvořících tento objekt. Makroskopické objekty takto vnímáme jako kontinuum, tj. objekt se spojitě rozloženou hmotou. Jestliže na základě makroskopického pohledu pozorujeme či popisujeme vlastnosti zkoumaného makroskopického objektu, a přitom nepřihlížíme k částicové struktuře hmoty, jež tento objekt tvoří, pak mluvíme o tzv. *fenomenologickém přístupu (popisu)*. Fenomenologický přístup aplikovaný na zkoumání zákonitostí, jimiž se řídí tepelné děje nazýváme *termodynamickou metodou*. Tato metoda vychází z empirického a experimentálního pozorování tepelných dějů a na základě těchto pozorování hledá obecné vztahy mezi fyzikálními veličinami, které popisují různé stavy makroskopických objektů. Partie fyziky, která využívá zmíněnou termodynamickou metodu se nazývá *fenomenologická termodynamika* (někdy též *klasická termodynamika*).

Druhým přístupem ke zkoumání obecných zákonitostí, jimiž se řídí makroskopické objekty, je přístup, který bere v úvahu částicovou strukturu hmoty, ze kterých je daný makroskopický objekt složen. Částicovou strukturou rozumíme, že se hmota skládá z částic, kterými zpravidla rozumíme atomy, molekuly nebo ionty. Prostor, který makroskopický objekt z dané hmoty (látky) zaujímá, není těmito částicemi beze zbytku vyplněn, takže strukturu látky považujeme za nespojitou (diskrétní). Každého děje na makroskopické úrovni se účastní velké množství částic. Přitom je podstatné, že daný makroskopický děj nezávisí na tom, které konkrétní částice se daného děje účastní, nýbrž záleží jen na středním počtu těchto částic, resp. na středních hodnotách u nich sledovaných fyzikálních veličin. Tato skutečnost umožňuje použít poznatků z teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky na místo řešení neúměrně vysokého počtu pohybových rovnic jednotlivých částic, což je úkol jinak prakticky neřešitelný. Uvedená metoda se nazývá *statistická*. Statistické metody jsou součástí tzv. *statistické termodynamiky*, která představuje poměrně širokou partii fyziky, jejíž součástí je i *kinetická teorie látek*. Kinetická teorie látek je tedy součástí statistické termodynamiky a krom využití statistické metody, ji charakterizují postuláty, na kterých je vybudována. Je třeba zdůraznit, že statistická termodynamika zůstává zpravidla na úrovni klasické mechaniky, tudíž některé jevy související s částicovou strukturou hmoty nedokáže vysvětlit a tyto jevy pak vysvětluje *kvantová fyzika*.

Kapitola 2

Klasická termodynamika

2.1 Termodynamická soustava

Vzhledem k tomu, že by bylo krajně nepraktické studovat vybrané makroskopické objekty zároveň s celým vesmírem, tak v termodynamice vyčleníme tyto makroskopické objekty pomyslnou hranicí či skutečnými stěnami s určitými vlastnostmi. Z tohoto důvodu zavádíme pojem *termodynamická soustava* (*termodynamický systém*), pod kterým tedy budeme myslet skupinu makroskopických objektů, která je oddělena od okolí myšleným nebo skutečným rozhraním se specifikovanými vlastnostmi (např. krystal pevné látky, plyn uzavřený v nádobě, kapalina a její sytá pára atd.).

Z hlediska vlastností stěn oddělující termodynamickou soustavu od okolí může termodynamická soustava být:

- *izolovaná* - nedochází u ní k výměně částic (hmoty) ani energie s okolím konáním práce nebo tepelnou výměnou;
- *neizolovaná* (někdy též *otevřená*) - dochází u ní k výměně částic a energie s okolím konáním práce nebo tepelnou výměnou;
- *uzavřená* - nedochází u ní k výměně částic mezi soustavou a okolím, může si s okolím vyměňovat jen energii;
- *adiabaticky izolovaná* - nedochází u ní k tepelné výměně s okolím;
- *diatermická* - jedná se o soustavu, která je oddělena stěnami, jež dovolují, aby se soustava a její okolí dostaly do tepelné rovnováhy.

Parametry (makroskopické veličiny), které charakterizují vnější podmínky, v nichž se zkoumaná soustava nachází, se nazývají *vnější parametry*, např. objem, intenzity fyzikálních polí na soustavu působících atd. Makroskopické veličiny, které jsou při stejných vnějších parametrech charakteristické pouze pro danou soustavu, se nazývají *vnitřní parametry*, např. tlak, teplota, hustota, vnitřní energie apod. Vnější a vnitřní parametry, které jednoznačně určují stav soustavy nazýváme *stavové veličiny* (*stavové parametry*), patří sem např. tlak, teplota, objem, energie, entropie atd. Počet nezávislých stavových veličin, určujících jednoznačně stav dané soustavy, odpovídá stupni volnosti soustavy. Aby nějaký parametr mohl být prohlášen za stavový, musí splňovat následující požadavky:

1. Pro identické stavy soustavy musí být všechny stavové parametry (veličiny) též identické.
2. Hodnota stavového parametru nesmí záviset na způsobu, jakým soustava daného stavu nabyla, tj. nesmí záviset na druhu změny, při níž soustava přešla z počátečního stavu do stavu konečného.

Představme si, že stavová veličina \mathcal{P}_{n+1} závisí na n jiných stavových veličinách $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_n$, tj. $\mathcal{P}_{n+1} = \mathcal{P}_{n+1}(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_n)$. Má-li být splněna výše uvedená druhá podmínka, pak nesmí hodnota stavové veličiny \mathcal{P}_{n+1} ve stavovém prostoru $(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_n)$ záviset na integrační cestě, tj. $d\mathcal{P}_{n+1}$ musí být úplným diferenciálem.

Stavové veličiny můžeme dále rozdělit na tzv. *intenzivní* a *extenzivní* podle toho, jak se chovají při spojení dvou identických soustav, které jsou v termodynamické rovnováze.

1. Intenzivní veličiny - po spojení obou soustav nezmění svoji hodnotu, patří sem např. teplota, tlak, hustota, apod.
2. Extenzivní - po spojení obou soustav se jejich hodnota sečte, tedy v případě dvou identických soustav se jejich hodnota zdvojnásobí, patří sem např. objem, hmotnost, vnitřní energie apod.

2.2 I. a II. postulát termodynamiky a termodynamické děje

I. postulát termodynamiky nám říká: Izolujeme-li termodynamickou soustavu na dostatečně dlouhou dobu od okolí, soustava samovolně přejde do stavu termodynamické rovnováhy (rovnovážného stavu). Ve stavu termodynamické rovnováhy soustava zůstane dokud do ní nezasáhneme z vnějšku. V rovnovážném stavu mají všechny stavové veličiny konstantní hodnoty. Nastolení rovnovážného stavu má za následek nastolení všech dílčích rovnováh, tj. rovnováhy mechanické, fázové, chemické, koncentrační, tepelné apod.

II. postulát termodynamiky nám říká: Stav homogenního systému v rovnováze je jednoznačně určen souborem všech vnějších parametrů a jediným parametrem vnitřním (většinou teplotou).

Označme a_1, a_2, \dots, a_n všechny vnější parametry soustavy a nechť vnitřním parametrem je její teplota T . Potom např. pro vnitřní energii soustavy musí v souladu s II. postulátem termodynamiky platit, že

$$U = U(a_1, a_2, \dots, a_N, T) . \quad (2.1)$$

Obecně pak pro jakýkoliv vnitřní parametr soustavy \mathcal{P}_i musí platit, že

$$\mathcal{P}_i = \mathcal{P}_i(a_1, a_2, \dots, a_N, T) . \quad (2.2)$$

Z experimentů vyplývá závěr, že změna vnějších parametrů má za následek změnu parametrů vnitřních. Tato změna nenastává okamžitě. Na základě výše uvedeného víme, že po ustálení vnějších a vnitřních parametrů nastává rovnovážný stav soustavy. Doba, která uplyne od změny vnějších parametrů do vzniku nového rovnovážného stavu se nazývá *relaxační doba*. Jakoukoliv změnu, kterou soustava podstoupí z jednoho rovnovážného stavu do jiného rovnovážného stavu se nazývá *děj*, případně *proces*. Řada stavů, kterými soustava během děje prochází, nazýváme *cestou*. Cesta představuje ve stavovém prostoru trajektorii, po které se pohybuje bod, jehož souřadnice odpovídají okamžitému stavu soustavy měřenému v daném místě soustavy o polohovém vektoru \mathbf{r} . Jestliže soustava podstoupí děj takovým způsobem, že zůstává po celou dobu jeho trvání nekonečně blízko jejího rovnovážného stavu, pak mluvíme o ději *kvazistatickém*, příp. *rovnovážném*. Jinými slovy můžeme říci, že kvazistatickým dějem rozumíme děj, při kterém je změna parametrů, jež ho vyvolala, nekonečně pomalá, tj. kdy se dva po sobě následující stavy nekonečně málo od sebe liší. Při tomto ději soustava prochází spojitou řadou rovnovážných stavů, takže v každém okamžiku je nekonečně blízko rovnovážnému stavu. Jedná-li se o homogenní soustavu, potom při kvazistatickém ději nezáleží, v jakém místě soustavy měříme její stavové parametry. Není-li děj kvazistatický, pak ho nazýváme *nestatický děj*, příp. *nerovnovážný děj*.

Samozřejmě, že ve skutečnosti by kvazistatický děj probíhal nekonečně dlouhou dobu. Abychom mohli považovat reálný děj za kvazistatický s dostatečnou přesností, tak musí být dostatečně pomalý, aby se

stavové parametry v některých částech soustavy neměnily rychleji než v částech jiných. Pro ilustraci uvažujme válec vyplněný plynem, jehož jedna z podstav je tvořena pístem. Při rychlé stlačení plynu ve válci (rychlý pohyb pístu), nebudou mít molekuly plynu poblíž čela pístu dostatek času, aby se mohly rozptýlit, takže dojde k jejich hromadění poblíž pístu, což bude mít za následek, že poblíž pístu bude větší tlak, než v místech nacházejících se od pístu dále. V případě, že pohyb pístu bude natolik pomalý, že molekuly plynu budou mít dostatek času, aby se přeuspořádaly v rámci válce a tudíž nedojde k jejich hromadění poblíž pístu. Tímto bude tlak ve všech místech válce narůstat přibližně stejnoměrně.

Tedy v reálných případech budeme za kvazistatický děj považovat takový děj, který se děje výrazněji pomaleji, než je relaxační doba soustavy spojená se změnou konkrétních vnějších parametrů. Tuto podmínku můžeme formálně zapsat jako

$$\frac{\Delta a_i}{\Delta t_i} \ll \frac{\Delta a_i}{\tau_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.3)$$

kde Δa_i představuje změnu vnějšího parametru a_i , τ_i je relaxační doba soustavy na změnu vnějšího parametru a_i a Δt_i je doba trvání uvažovaného vnějšího parametru.

Vzhledem k tomu, že je možné analyzovat a popisovat soustavy výrazně jednodušeji pro případ kvazistatických dějů, budeme v dalším výkladu, nebude-li uvedeno jinak, vždy předpokládat, že se jedná o děj kvazistatický.

Termodynamický děj vratný (reverzibilní) je děj, který může probíhat v obou směrech, přičemž soustava přejde při obráceném ději postupně všemi stavy (sledem stejných změn) jako při přímém ději, avšak v obráceném pořadí (opakem je děj *nevratný* neboli *ireverzibilní*).

Vratné děje se reálně v přírodě nevyskytují, blížíme se mu např. při pozvolném zatěžování (odlehčování) pružiny nebo pomalé kompresi (expanzi) plynu ve válci s pístem apod.

Kvazistatický děj je současně vratný, a proto vratný a kvazistatický děj můžeme považovat za děje totožné neboli nutnou a postačující podmínkou, aby byl děj vratný je, aby byl kvazistatický.

Dále rozlišujeme termodynamický děj:

- *izobarický* - probíhá při konstantním tlaku soustavy
- *izochorický* - probíhá při konstantním objemu soustavy
- *izotermický* - probíhá při konstantní teplotě soustavy
- *adiabatický* - při tomto ději neprobíhá tepelná výměna mezi soustavou a okolím
- *polytropický* - děj, u kterého je tepelná kapacita soustavy konstantní

2.3 Stavová rovnice soustavy

Stavové rovnice vyjadřují závislosti mezi jednotlivými stavovými parametry termodynamických soustav. Stavové rovnice reálných soustav nelze odvodit metodami, které nabízí klasická termodynamika. Při jejich odvození je například nutno vzít v úvahu i ty informace o vnitřní struktuře látek a aktivitě částic, které ji tvoří, se kterými klasická termodynamika nepracuje. Takže při sestavování stavových rovnic lze v zásadě postupovat dvěma způsoby. Buď k jejich určení využijeme experimentů nebo je odvodíme teoreticky pomocí metod statistické fyziky.

Při popisu termodynamických dějů se často setkáváme s tzv. *kalorickou stavovou rovnicí*. Tato rovnice vyjadřuje závislost vnitřní energie soustavy na teplotě a vnějších parametrech. Kalorická rovnice má tvar (2.1).

2.4 Nultý zákon termodynamiky a teplotní stupnice

Ze zkušenosti víme, že máme-li dvě tělesa (soustavy) o různých teplotách a tato tělesa budou v kontaktu, aby mohlo mezi nimi přecházet teplo, tak nastane situace, že od tělesa s vyšší teplotou bude přecházet teplo k tělesu s teplotou nižší do té doby, než budou mít obě tělesa stejnou teplotu. Jakmile přestane probíhat tepelná výměna, pak říkáme, že se tělesa nachází v tzv. *tepelné rovnováze*. Rovnost teplot u obou těles je jedinou podmínkou pro nastolení tepelné rovnováhy.

Nultý zákon termodynamiky nám říká, že *jestliže dvě tělesa jsou v tepelné rovnováze s třetím tělesem, pak jsou v tepelné rovnováze i tato dvě tělesa*.

Nultý zákon nevychází z žádných jiných termodynamických zákonů či principů a jeho platnost umožňuje vlastní měření teploty. Označení „nultý“ je dáno skutečností, že by měl tento zákon předcházet termodynamickému zákonu prvnímu a druhému, které však byly formulovány dříve. Nahradíme-li třetí těleso v Nultém zákonu termodynamiky teploměrem, potom můžeme tento zákon vyjádřit způsobem, že *dvě tělesa jsou v tepelné rovnováze, jestliže obě mají stejnou teplotu, i když nenacházely v přímém kontaktu*.

K měření teploty, která představuje stavovou veličinu, jež charakterizuje stav termodynamické rovnováhy soustavy, je potřeba sestavit *teplotní stupnici* a stanovit *jednotku teploty*.

K měření teploty slouží zařízení, které nazýváme *teploměr*. Toto zařízení musí obsahovat element, který citlivě a monotónně reaguje na výměnu tepla s měřeným tělesem. Navíc tento citlivý element teploměru musí být natolik malý, aby tepelná výměna mezi měřeným tělesem a teploměrem neovlivňovala příliš původní teplotu.

V denní praxi nejčastěji měříme teplotu v *Celsiově stupnici*. K jejímu sestrojení volíme dva základní stavy:

1. Rovnovážný stav chemicky čisté vody a jejího ledu za normálního tlaku (101,325 kPa). Tomuto stavu přiřazujeme dohodou teplotu 0°C , což je teplota tání ledu za normálního tlaku.
2. Rovnovážný stav chemicky čisté vody a její syté páry za normálního tlaku. Tomuto stavu přiřazujeme teplotu 100°C , což je teplota varu za normálního tlaku.

Další používanou stupnicí je *Absolutní teplotní stupnice* (*Kelvinova teplotní stupnice*, *termodynamická teplotní stupnice*), která je odvozena pouze od jednoho bodu (na rozdíl od Celsiovy, která je odvozena ode dvou bodů). Jedná se o trojný bod čisté vody (rovnovážný stav soustavy led + voda + sytá vodní pára). Teplota této soustavy je definitoricky stanovena hodnotou $T_r = 273,16\text{ K}$. Jednotka kelvin **K** (základní jednotka SI) je definována jako 273,16-tá část teploty trojného bodu vody. Stupeň této stupnice je stejně velký jako 1°C , což nám umožňuje snadno přepočítávat teploty mezi oběma zmíněnými stupnicemi a to podle vztahu

$$T = (\{t\} + 273,15)\text{ K}, \quad (2.4)$$

kde $\{t\}$ je číselná hodnota Celsiovy teploty t . Ve vztahu (2.4) bylo použito konvence, že absolutní (termodynamická) teplota bude označována symbolem T , kdežto Celsiova teplota t . Ze vztahu (2.4) je patrné, že teplotě $-273,15^{\circ}\text{C}$ odpovídá 0 K . Tato teplota se nazývá *absolutní nula* a odpovídá nejnižší možné teplotě, které lze dosáhnout.

Kapitola 3

Energie termodynamické soustavy, přenos energie

Je známo, že energie existuje v různých formách, např. jako tepelná, mechanická, elektrická, chemická, jaderná apod. Víme, že uzavřená soustava si se svým okolím vyměňuje energii, a to buď ve formě *tepla* nebo konáním *práce*, či oběma způsoby současně. Z uzavřené soustavy či do uzavřené soustavy se energie přenáší ve formě tepla jen v případě existence rozdílu teplot mezi soustavou a jejím okolím. Je-li rozdíl teplot mezi soustavou a okolím nulový, potom se přenos energie, v případě uzavřené soustavy, děje jen konáním práce, přičemž se jedná o práci konanou uvažovanou soustavou či prací konanou z vnějšku. Nutno připomenout, že pro otevřené soustavy může přenos energie být spojen i s tokem hmoty (částic). Kapitolu začneme popisem celkové energie termodynamické soustavy.

3.1 Energie termodynamické soustavy

V případě, že nebudeme brát v úvahu elektrické, magnetické jevy či jevy spojené s povrchovým napětím, pak se celková energie soustavy E sestává z energie kinetické KE , potenciální PE a vnitřní U , tj.

$$E = KE + KP + U . \quad (3.1)$$

Kinetická a potenciální energie soustavy představují makroskopické formy energie, které má soustava jako celek. Mikroskopické formy energie jsou spojené s molekulovou strukturou soustavy a stupněm aktivity molekul a jejich součet vyjadřuje energii vnitřní.

Budeme-li předpokládat, že během termodynamického děje nedochází ke změně kinetické a potenciální energie uzavřené soustavy, potom takovou soustavu označujeme jako *stacionární*. Změna celkové energie ΔE stacionární uzavřené soustavy je rovna změně vnitřní energie ΔU , tj.

$$\Delta E = \Delta U . \quad (3.2)$$

3.1.1 Vnitřní energie soustavy

Jak bylo výše uvedeno, tak vnitřní energie U představuje mikroskopické formy energie, které jsou spojené s molekulovou strukturou soustavy a stupněm aktivity molekul tvořících danou soustavu. V případě, že částice soustavy představují jednoatomové molekuly, které se mohou pohybovat prostorem, který je vymezen hraniční plochou soustavy, potom se jedná čistě o kinetickou energii posuvnou (translační). V případě, že volně pohybující se částice, reprezentují víceatomové molekuly, je kinetická energie tvořena jak kinetickou energií posuvnou, tak kinetickou energií otáčivou (rotační). S volným pohybem částic se

setkáváme zejména u plynů. Navíc atomy víceatomových molekul mohou kmitat (vibrovat) kolem jejich společného hmotného středu a tento pohyb pak spojujeme s vibrační kinetickou energií. Co se týče plynů, tak jejich kinetická energie je spojena s translačním nebo rotačním pohybem. Vibrační pohyb víceatomových molekul plynů se stává významným až při vyšších teplotách. Vibrační energie tedy hraje významnou roli u kapalin a zejména pevných látek. Do kinetické energie soustavy je možné zahrnout i kinetickou energii subatomárních částic. Kromě energie kinetické, jež je spojena s pohybem částic soustavy, je vnitřní energie spojena i s přitažlivými a odpudivými silami (gravitační síly, elektromagnetické síly, jaderné síly slabé a silné), které působí jak mezi atomy, tak uvnitř atomů, v závislosti na povaze těchto sil.

Při zkoumání dějů, které probíhají mezi uvažovanou soustavou a okolím, případně mezi tělesy tvořící soustavu, nás většinou zajímá pouze změna vnitřní energie. Omezíme-li se pouze na děje, při kterých nedochází k chemickým reakcím a jaderným přeměnám, tak můžeme vzít v úvahu pouze kinetické energie související s pohybem na úrovni atomů, tj. nezahrnujeme do kinetické energie pohyb subatomárních částic, a dále jen na vzájemné silové působení (interakce) mezi částicemi soustavy, které je elektromagnetické povahy. Uvažované síly elektromagnetické povahy se projevují jak svými přitažlivými účinky, což má za následek např. soudržnost pevných a kapalných látek, tak odpudivými silami mající za následek např. malou stlačitelnost pevných a kapalných látek. S uvažovanými silami elektromagnetické povahy je spojena celková potenciální energií soustavy E_p . Díky tomu, že nebereme v úvahu energii subatomárních částic, je možné říci, že celková kinetická soustavy E_k souvisí s tepelným pohybem částic. Celková vnitřní energie soustavy je pak dána vztahem

$$U = E_k + E_p . \quad (3.3)$$

Co se týče definice vnitřní energie soustavy, tak můžeme při její definici vyjít ze vztahu (3.1) a říci, že vyloučíme-li z celkové energie soustavy kinetickou a potenciální energii soustavy jako celku, potom energie která zůstane je energie vnitřní, která se týká výhradně částic uvažované soustavy.

Vnitřní energie soustavy U je energie, která závisí pouze na termodynamickém stavu soustavy a nezávisí na tom, jak se do tohoto stavu dostala. Vnitřní energie patří mezi stavové veličiny.

3.1.2 Změna energie soustavy a mechanismy přenosu energie

V případě, že chceme stanovit změnu energie soustavy ΔE během nějakého termodynamického děje, musíme určit energii soustavy na začátku E_1 a na konci E_2 děje. Změna celkové energie soustavy během děje je rovna součtu změn vnitřní, kinetické a potenciální energie, tj.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE . \quad (3.4)$$

V případě, že se jedná o stacionární soustavu, tj. soustava nemění s časem, a tudíž i během uvažovaného děje, svoji celkovou kinetickou a potenciální energii, potom je celková změna energie soustavy rovna celkové změně její vnitřní energie $\Delta E = \Delta U$. Energie se může přenášet (transferovat) do soustavy či ze soustavy třemi způsoby: přenosem tepla, konáním práce a tokem hmoty.

1. **Přenos tepla Q** : Přenosem tepla může soustava získat nebo ztratit energii, jinými slovy, může vzrůst či klesnout vnitřní energie uvažované soustavy. *Teplo je definováno jako forma energie, která se přenáší mezi dvěma soustavami nebo mezi soustavou a jejím okolím jako důsledek jejich teplotního rozdílu. Jelikož se jedná formu energie, tak se teplo udává v joulech (J).*
Teplo se přenáší třemi způsoby: *tepelnou kondukcí (vedením tepla), konvekcí (prouděním) a tepelnou radiací (tepelným zářením neboli sáláním).*

Kondukcí rozumíme přenos energie od energetičtějších částic hmoty (soustavy) do přilehlé hmoty (soustavy), která obsahuje méně energetické částice jako výsledek interakce mezi částicemi. V pevných látkách se kondukcce tepla realizuje pomocí vibrací atomů mřížky a energetickým transportem volných elektronů. U kovů se na tepelné kondukcce primárně podílejí volné elektrony, kdežto u nekovů se jedná primárně o vibrace atomové mřížky. S tepelnou kondukcí se samozřejmě setkáváme i u plynů a kapalin, jež je uskutečňována srážkami molekul během jejich chaotického (tepelného) pohybu.

Konvekce je přenos energie, který se děje vlastně tepelnou kondukcí mezi pevným povrchem a přilehlou tekutinou, která je v pohybu a má nižší teplotu než uvažovaný povrch pevného tělesa. Teplota tekutiny ve styku s tímto tělesem roste a tekutina (ve většině případů) roztahuje, čímž klesá její hustota, čímž se stává lehčí než okolní tekutina a tudíž vlivem vztlaku počne stoupat vzhůru. Část chladnější tekutiny se dostane na její místo a tam se zahřeje a proces se dále opakuje. Tepelnou radiací rozumíme přenos energie emisí elektromagnetického záření, které je pohlcováno (absorbováno) chladnějším tělesem, čímž se ohřívá. Tepelné (říkáme také infračervené) záření je elektromagnetické záření o vlnové délce větší než 700 nm a kratší, než 1 mm. Tepelné záření vydává každé zahřáté těleso a šíří i ve vakuu, rovněž i v některých látkách, např. ve vzduchu, ve skle.

2. **Konání práce W** : Energetickou interakci, která není způsobena rozdílnou teplotou mezi soustavou a jejím okolím, nazýváme práci. Práce konaná na soustavě (práce konaná vnějšími silami) zvyšuje vnitřní energii soustavy, kdežto práce konaná soustavou vnitřní energii snižuje. Např. automobilové motory, hydraulické lisy či parní turbíny konají práci na úkor energie soustavy, zatímco kompresory, pumpy či mixéry práci spotřebovávají neboli je na nich práce konána.
3. **Tok hmoty m** : V případě otevřené soustavy může tok hmoty sloužit jako dodatečný mechanismus přenosu energie. Např. horká voda vytéká ze soustavy a je nahrazována stejným množstvím studené vody. Tímto klesá obsah teplé vody v soustavě, čímž klesá i její energie.

Jelikož jak teplo Q , tak práce A jsou *směrové veličiny*, ve smyslu, že úplný popis tepelného přenosu či konání práce vyžaduje určení jak velikosti, tak směru. Určení směru podléhá následující konvenci: *teplo přenesené do soustavy (odevzdané soustavě) a práce konaná soustavou mají kladné znaménko; teplo přenesené ze soustavy (odevzdané soustavou) a práce konaná na soustavě mají znaménko záporné.* Teplo a práce jsou dva mechanismy přenosu energie mezi soustavou a okolím a existuje mezi nimi řada podobností:

1. Jak teplo, tak práce vstupují přes hranici plochy vymezující danou soustavu.
2. Soustavy mají energii, ale nemohou mít teplo či práci.
3. Obě veličiny jsou spojeny s dějem (procesem), ale ne se stavem soustavy na rozdíl od stavových veličin, jako je např. teplota, tlak, objem apod.
4. Obě veličiny jsou *dráhovými funkcemi*, tj. jejich velikost (hodnota) závisí na integrační cestě, která sleduje příslušný děj.

Dráhové (dějové) funkce mají tzv. *neúplné (nepřesné) diferenciály*, které budeme značit symbolem δ . Např. diferenciálová hodnota tepla či práce se značí jako δQ , δA . Stavové veličiny jsou však *bodové funkce*, tj. funkce závislé jen na stavu soustavy a ne na způsobu, jakým se daná soustava do příslušného stavu dostala. Bodové funkce mají tzv. *úplný (přesný) diferenciál*, který budeme značit d . Např. diferenciál objemu budeme značit dV .

Předpokládejme, že probíhá v soustavě termodynamický děj, při kterém soustava přejde ze stavu 1 do stavu 2, takže pak můžeme psát, že

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \Delta V, \quad (3.5)$$

tedy změna objemu během uvažovaného děje je dána rozdílem objemů ve stavu 2 a ve stavu 1, bez ohledu na způsob (dráhu), jakým se soustava dostane ze stavu 1 do stavu 2. Jiná situace nastane např. v případě práce, kdy

$$\int_1^2 \delta W = W_{12}(C). \quad (3.6)$$

Z výsledku (3.6) je zřejmé, že vykonaná práce není dána jejím rozdílem ve stavu 2 a stavu 1, protože jednotlivým stavům nelze přiřadit práci. Hodnota vykonané práce závisí na integrační cestě C , která začíná ve stavu 1 a končí ve stavu 2.

Vzhledem k tomu, že v termodynamice se zpravidla nezabýváme mechanickým pohybem soustavy jako celku (stacionární soustava), tak v dalších částech textu, nebude-li uvedeno jinak, budeme pod pojmem energie rozumět jen vnitřní energii U .

3.1.3 Objemová práce

Jednou z nejčastějších forem mechanické práce v praxi je práce spojená s expanzí nebo kompresí plynu. Uvažujme zařízení, které se sestává z válce, jehož jedna ze základů je dána pohybujícím se pístem, viz obr. 3.1, takže dochází ke změně jeho objemu. Z tohoto důvodu tuto formu mechanické práce označujeme jako *objemová*. Při expanzi či kompresi plynu dochází vlivem silového působení k pohybu pístu. Uvažujme válec vyplněný plynem zaujímající v počátku objem V . Počáteční tlak plynu ve válci označme p a plochu pístu A . Element práce vyjádřit související s posuvem pístu o element vzdálenosti ds můžeme vyjádřit jako

$$\delta W = F ds = p \underbrace{A ds}_{=dV} = p dV, \quad (3.7)$$

kde bylo využito vztahu $F = pA$ a předpokladů, že se během elementárního posunu pístu tlak plynu nemění. Ze vztahu (3.7) je vidět, že element práce je roven součinu tlaku plynu p a diferenciální změny objemu dV dané soustavy.

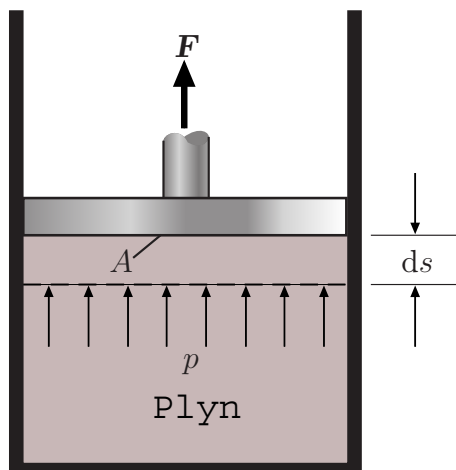
Budeme-li uvažovat objemovou práci konanou soustavou nebo na soustavě, potom bude předpokládat, že děje s ní spojené jsou děje kvazistatické, což přibližně odpovídá reálným strojům, jejichž písty se pohybují relativně pomalu.

Celková práce vykonaná během celého děje, po který se píst pohyboval, je dána součtem všech elementů práce z počátečního stavu 1 do koncového stavu 2, což můžeme vyjádřit následujícím integrálem

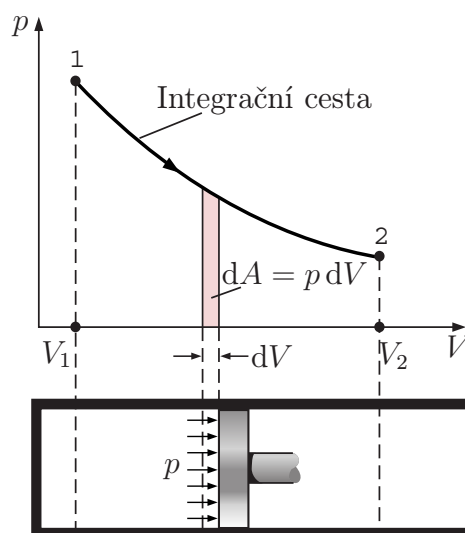
$$W_{12}(C) = \int_1^2 p dV. \quad (3.8)$$

Integrál (3.8) může být vyčíslen, jen když známe závislost tlaku p na objemu V , která vlastně vyjadřuje rovnici integrační cesty v $p - V$ diagramu, viz obr. 3.2.

Kvazistatická expanze plynu je znázorněna na $p - V$ diagramu 3.2. Na tomto digramu je zakreslen element plochy, který je roven, co do velikosti, výrazu $p dV$, který je roven elementární práci (3.7). Celková plocha A pod křivkou vymezenou stavy 1 a 2 je rovna součtu všech elementárních ploch, čemuž



Obrázek 3.1: Elementární objemová práce při expanzi plynu.



Obrázek 3.2: Situační obrázek k výpočtu práce.

ve výsledku číselně¹ odpovídá součet všech elementárních prací $p dV$ a tedy integrál (3.8). Na základě této skutečnosti můžeme konstatovat, že velikosti vykonané práce číselně odpovídá velikosti plochy pod integrační křivkou při uvážení stejných mezí.

¹Je nutné si uvědomit, že rozměrově jsou plocha a práce rozdílné fyzikální veličiny.

Kapitola 4

Stavová rovnice ideálního plynu

Ideální plyn musí splňovat následující skutečnosti:

- Molekuly mají stejnou hmotnost, kulový tvar, jsou dokonale pružné a hladké.
- Molekuly se mezi srážkami pohybují rovnoměrným přímočarým způsobem.
- Mimo okamžiky srážek molekul mezi sebou a se stěnami nádoby na sebe molekuly nepůsobí navzájem silami, tj. potenciální energii vnitřní energie můžeme považovat za nulovou. Odtud vyplývá závěr, že vnitřní energie soustavy vyplněné ideálním plynem je rovna kinetické energii částic (molekul) ideálního plynu. Vzhledem k tomu, že kinetická energie úzce souvisí s teplotou, potom můžeme psát, že $U(T)$.
- Velikost molekul je možné zanedbat vzhledem ke střední vzdálenosti mezi nimi.

Stavová rovnice pro ideální plyn má tvar

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (4.1)$$

neboli

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \quad (4.2)$$

Z rovnosti (4.2) plyne, že při stavové změně ideálního plynu stálé hmotnosti zůstává výraz pV/T konstantní.

Za ideální plyn můžeme považovat takový plyn, pro který platí stavová rovnice (4.2).

Do rovnice (4.2) dosadíme normální tlak $p_0 = 101325 \text{ Pa}$, normální teplotu $T_0 = 273,15 \text{ K}$ a odpovídající molární objem $V_{m0} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($V_0 = nV_{m0}$)

$$\frac{p_0 n V_{m0}}{T_0} = n R_m, \quad (4.3)$$

kde $R_m = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ je molární (univerzální) plynová konstanta.

Pomocí plynové konstanty R_m můžeme stavovou rovnici (4.2) vyjádřit v následujícím tvaru

$$pV = n R_m T. \quad (4.4)$$

Reálné jednoatomové plyny o vyšších teplotách je možné považovat za ideální plyny, protože molekuly se pohybují víceméně přímočarým pohybem a kinetická energie je výrazně větší (díky předpokládané vyšší teplotě) než potenciální energie $E_K \gg E_p$, takže potenciální energii můžeme vůči kinetické energii zanedbat.

Kapitola 5

První zákon termodynamiky (První věta termodynamická)

První zákon termodynamiky nám říká: *Teplo dodané soustavě se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie a na práci, kterou soustava vykoná.*

Matematicky je možné první zákon termodynamiky zapsat jako

$$Q = \Delta U + W . \quad (5.1)$$

První zákon termodynamiky je fundamentálním zákon, který byl potvrzen experimentálně i všemi důsledky z něho vyplývajících. První zákon termodynamiky je vlastně vyjádřením zákona zachování energie pro uzavřenou termodynamickou soustavu.

Pro velmi malé přírůstky vnitřní energie uzavřené soustavy je možné vyjádřit první zákon termodynamiky v diferenciálním tvaru jako

$$\delta Q = dU + \delta W . \quad (5.2)$$

Z matematické formulace prvního zákona termodynamiky (5.1) vyplývají následující závěry:

- Je-li soustava izolovaná, potom $Q = 0$, $W = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$. V izolované soustavě zůstává vnitřní energie konstantní bez ohledu na to, zda v ní probíhají jakékoliv děje.
- Je-li soustava adiabaticky izolovaná, pak $Q = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $\Delta U = -W$, tedy adiabaticky izolovaná soustava koná práci na účet své vnitřní energie.
- Nekona-li soustava práci a ani není na soustavě konaná práce, tj. $W = 0$, potom soustava buď soustava odevzdává teplo okolí, čímž se snižuje její vnitřní energie $\Delta U < 0$, nebo přijímá teplo od okolí, čímž její vnitřní energie roste $\Delta U > 0$.
- Kona-li soustava *kruhový děj*, tj. soustava se vrací do stavu, z něhož vyšla, potom $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$, takže z rovnice (5.1) plyne, že $Q = W$. Při kruhovém ději zůstává vnitřní energie konstantní a teplo přijaté soustavou je rovno práci, kterou soustava vykonává.

První termodynamický zákon lze též formulovat, že není možné sestavit periodicky pracující stroj, který by konal práci bez změny své energie a bez tepelné výměny s okolím, tj. tzv. *perpetuum mobile prvního druhu*.

Kapitola 6

Tepelná kapacita a měrná tepelná kapacita

Zahříváme-li tělesa stejného chemického složení a stejné vnitřní struktury, která však mají různé hmotnosti, o stejné teplotní přírůstky, tak na základě experimentů zjišťujeme, že musíme dodat více tepla tělesu o větší hmotnosti. Máme-li dvě tělesa o stejné hmotnosti, ale svých chemickým složením a vnitřní strukturou se liší, musíme obecně dodat těmto tělesům různé teplo, abychom dosáhli stejného teplotního přírůstku. Na základě těchto experimentálně zjištěných závěrů je účelné zavést veličinu zvanou *tepelná kapacita*, která vyjadřuje pro dané těleso (soustavu), jaké teplo je třeba tělesu (soustavě) dodat, abychom zvýšili jeho teplotu o 1 K. Tepelnou kapacitu potom definujeme vztahem

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (6.1)$$

kde δQ je elementární teplo dodané tělesu (soustavě) a dT je odpovídající přírůstek termodynamické teploty tělesa (soustavy). Jednotkou tepelné kapacity je $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Z výše uvedeného je zřejmé, že tepelná kapacita tělesa závisí na jeho hmotnosti, chemickém složení, vnitřní stavbě (tedy i na skupenství) a na podmínkách, za jakých těleso teplo přijímá.

Na základě provedených experimentů je možné učinit závěr, že tepelné kapacity totožných těles (soustav) jsou v poměru jejich hmotností. Odtud vyplývá, že tepelná kapacita C je úměrná hmotnosti těles (soustavy) m , čili

$$C = c m, \quad (6.2)$$

kde veličina c se nazývá *měrná tepelná kapacita* a její jednotkou je $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Na základě rovnosti (6.2) a vztahu (6.1) můžeme psát, že

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (6.3)$$

Se stejným experimentálním zdůvodněním jako v případě zavedení měrné tepelné kapacity, je možné zavést tzv. *molární tepelnou kapacitu* jako

$$C_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}. \quad (6.4)$$

Jednotkou molární tepelné kapacity je $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Měrná tepelná kapacita není pro látku daného skupenství konstantou, ale závisí na teplotě, a proto se zpravidla v praxi používá střední měrná tepelná kapacita

$$\bar{c} = \frac{1}{m} \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (6.5)$$

Pro malé teplotní rozdíly se střední hodnoty od skutečných prakticky neliší, proto budeme používat symbolu c .

Ze vztahu (6.5) plyne, že

$$Q = cm(T_2 - T_1) = cm\Delta T \quad (6.6)$$

Uvažujme dvě tělesa o hmotnostech m_1, m_2 a teplotách T_1, T_2 ($T_2 < T_1$), která tvoří izolovanou soustavu. Po jisté době nastane rovnovážný stav, tj. vyrovnání teplot na teplotu T , pro kterou platí $T_1 > T > T_2$. Z principu zachování energie vyplývá, že teplo předané teplejším tělesem se musí rovnat teplu, které těleso chladnější od něj přijalo, takže musí platit

$$c_1 m_1 (T_1 - T) = c_2 m_2 (T - T_2) . \quad (6.7)$$

Rovnice (6.7) se nazývá *kalorimetrická (směšovací) rovnice*.

Měrné skupenské teplo je množství tepla, které si soustava vymění se svým okolím, aby jednotka hmotnosti soustavy přešla z jednoho skupenství do druhého, tj.

$$l = \frac{dQ}{m} , \quad (6.8)$$

kde m je celková hmotnost soustavy.

Uvažujme soustavu, jejíž stav je plně určen objemem V a termodynamickou teplotou T , což znamená, že platí pro tlak p a vnitřní energii U následující relace

$$p = p(V, T) \quad \text{a} \quad U = U(V, T) , \quad (6.9)$$

Omezíme-li se na objemovou práci, tj. $\delta W = p dV$, pak na základě relací (6.9) můžeme rovnost (5.2) napsat v následujícím tvaru

$$\delta Q = dU + p dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + p dV . \quad (6.10)$$

Na základě definice tepelné kapacity C (6.1) můžeme pro izochorický děj ($dV = 0$) ze vztahu (6.10) psát

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V , \quad (6.11)$$

kde C_V je tepelná kapacita při stálém objemu (děj izochorický). Pomocí vztahu (6.11) je možné upravit rovnici (6.10) do následujícího tvaru

$$\delta Q = dU + p dV = \left[C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + p dV . \quad (6.12)$$

Druhým významným dějem je izobarické dodávání tepla tělesu (soustavě) ($p = konst.$). Potom opět na základě (6.1) dospějeme po podělení rovnice (6.12) k vyjádření tepelné kapacity při stálém tlaku C_p

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (6.13)$$

Z porovnání vztahů (6.11) a (6.13) plyne, že $C_p > C_V$.

U pevných a kapalných látek v porovnání s plyny nebývá změna objemu s teplotou velká, proto se C_p liší od C_V jen nepatrně. U plynů je situace odlišná, tj. rozdíl je výraznější.

Předpokládejme ideální plyn, potom ze stavové rovnice (4.3) vyplývá, že

$$V = \frac{n R_m T}{p} ,$$

takže

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR_m}{p} . \quad (6.14)$$

Na základě vztahu (6.12) můžeme pro izochorický děj ($dV = 0$) psát, že

$$dU = C_V dT . \quad (6.15)$$

Integrací rovnice (6.15) dostaneme

$$U = C_V T + U_0 , \quad (6.16)$$

kde U_0 je integrační konstanta, kterou položíme nule, jelikož z kvantové fyziky plyne, že pro termodynamickou teplotu $T = 0$ je vnitřní energie nulová. Takže s ohledem na stanovenou integrační konstantu můžeme vztah (6.16) vyjádřit jako

$$U = C_V T . \quad (6.17)$$

Vztah (6.17) nám říká, že jeho vnitřní energie ideálního plynu závisí jen na termodynamické teplotě T , tj. $U = U(T)$. Díky tomuto závěru dostáváme, že

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 . \quad (6.18)$$

Na základě rovností (6.14) a (6.18) přejde rovnice (6.13) do následujícího tvaru

$$C_p - C_V = nR_m . \quad (6.19)$$

Jestliže rovnici (6.19) podělíme látkovým množstvím ideálního plynu n , pak s ohledem na vztah (6.4) můžeme napsat rovnici

$$C_{mp} - C_{mV} = R_m , \quad (6.20)$$

která představuje tzv. *Mayerův vztah*.

Podělením rovnice (6.19) hmotností ideálního plynu m dostaneme s ohledem na vztah (6.3), že

$$c_p - c_V = \frac{R_m}{M_m} , \quad (6.21)$$

kde jsme využili vztahu pro molární hmotnost $M_m = m/n$. Dá se ukázat, že

$$\varkappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_P}{C_V} , \quad (6.22)$$

kde veličina \varkappa se nazývá *Poissonova konstanta* a díky relaci $C_P > C_V$ pro ni platí, že $\varkappa > 1$.

Použijeme-li vztahu (6.17), který platí pro ideální plyn, v matematickém vyjádření prvního termodynamického zákona, tak dostaneme, že

$$\delta Q = C_V dT + p dV . \quad (6.23)$$

Kapitola 7

Aplikace prvního termodynamického zákona na ideální plyn

V této kapitole provedeme z energetického hlediska rozbor stavových změn ideálního plynu postupně pro děj izochorický, izobarický a adiabatický, přičemž budeme vycházet z předpokladu, že uvažovaná soustava je uzavřená, tj. hmotnost ideálního plynu v ní je konstantní, a dále z matematického vyjádření prvního termodynamického zákona ve tvaru

$$\delta Q = dU + p dV \quad (7.1)$$

a stavové rovnice ideálního plynu (4.4), případně dalších vztahů předchozí kapitoly.

Izochorický děj

Pro izochorický děj platí, že $V = konst.$, resp. $dV = 0$. Odtud můžeme z rovnosti (6.12) psát následující vztahy

$$\delta Q_V = C_V dT, \quad (7.2)$$

$$dU = C_V dT \quad (7.3)$$

a

$$\delta Q_V = dU. \quad (7.4)$$

Budeme-li předpokládat, že se C_V v teplotním intervalu T_1 až T_2 ($T_2 > T_1$) nemění, potom integrací vztahů (7.2), (7.3) a (7.4) dostaneme

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1), \quad (7.5)$$

kde T_1 je počáteční teplota a T_2 je teplota konečná.

Rovnost (7.5) nám říká, že *teplo přijaté ideálním plynem při izochorickém ději se rovná přírůstku jeho vnitřní energie.*

Charlesův zákon platný pro izochorický děj nám říká: *Při izochorickém ději s ideálním plynem při stálém látkovém množství je tlak plynu p přímo úměrný jeho termodynamické teplotě T .* Tento zákon plyne přímo ze stavové rovnice ideálního plynu (4.1), odkud pro $V = konst.$ dostáváme, že

$$p = \frac{p_0}{T_0} T, \quad (7.6)$$

kde p_0 je tlak tohoto plynu při termodynamické teplotě T_0 .

Na základě Charlesova zákona může konstatovat, že přírůstek vnitřní energie při izochorickém ději (7.5) se projeví zvýšením teploty plynu, kterému odpovídá zvýšení tlaku.

Izobarický děj

Pro izobarický děj platí, že $p = konst.$. Teplo Q_p , které musí dodat soustavě, aby se při stálém tlaku zvýšila její teplota plynu z hodnoty T_1 na hodnotu T_2 za současného zvětšení jejího objemu z hodnoty V_1 na hodnotu V_2 , získáme integrací rovnice (6.23) v příslušných mezích

$$Q_p = C_V(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1) , \quad (7.7)$$

kde první člen na pravé straně rovnice (7.7) představuje zvýšení vnitřní energie soustavy a druhý člen vyjadřuje práci vykonanou plynem proti vnějším silám. Tedy můžeme zformulovat větu, že *při izobarickém ději se teplo přijaté ideálním plynem rovná součtu přírůstku jeho vnitřní energie a práce, kterou plyn vykonal.*

Porovnáním vztahů (7.5) a (7.7) získáme relaci, že $Q_p > Q_V$, což je dáno skutečností, že rozdíl $Q_p - Q_V$ je roven práci $p(V_2 - V_1)$. Rozdílnost tepel Q_p a Q_V se promítá i rozdílu tepelných kapacit C_P a C_V .

Izotermický děj

Pro izotermický děj platí, že $T = konst.$. Protože vnitřní energie ideálního plynu závisí jen na termodynamické teplotě, je pro izotermický děj $dU = 0$. Potom přímo z rovnice (5.2) plyne, že

$$\delta Q_T = \delta W . \quad (7.8)$$

Integrací rovnice (7.8) dostaneme

$$Q_T = W_{12} . \quad (7.9)$$

Rovnici (7.9) nám říká, že *teplo přijaté ideálním plynem při izotermickém ději je rovno práci, kterou plyn vykonal, aniž přitom změnil svou vnitřní energii.*

Práci W_{12} můžeme spočítat jako

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV , \quad (7.10)$$

kde V_1 je počáteční objem a V_2 je konečný objem plynu při izotermickém ději. Použijeme-li stavové rovnice (4.4) je možné vyjádřit integrál (7.10) následujícím způsobem

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} nR_m T \frac{dV}{V} = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (7.11)$$

Je zřejmé z výsledku (7.11), že v případě izotermické expanzi ideálního plynu $V_2 > V_1$ je práce W_{12} kladná, tedy při tomto ději ideální plyn koná práci, která se rovná přijaté práci. Avšak při izotermické kompresi $V_2 < V_1$ je konaná práce záporná, což nám říká, že se jedná o práci konané na soustavě vnějšími silami. Na základě rovnosti (7.9), pak bude platit, že teplo $Q_T < 0$, což znamená, že se jedná o teplo předané soustavou okolí při izotermické kompresi.

Adiabatický děj

Pro adiabatický děj platí, že $\delta Q = 0$, takže pro tento děj bude mít rovnice (6.23) Následující tvar

$$C_V dT + p dV = 0 . \quad (7.12)$$

Z rovnice (4.4) dostáváme, že

$$nR_m dT = p dV + V dp , \quad (7.13)$$

odtud dosadíme za dT do rovnice (7.12), čímž dostaneme rovnici

$$C_V(p dV + V dp) + nR_m p dV = 0 , \quad (7.14)$$

kterou upravíme do tvaru

$$(C_V + nR_m)p dV + C_V V dp = 0 . \quad (7.15)$$

Použijeme-li vztahu $C_V + nR_m = C_p$, který plyne z rovnosti (6.19) a podělíme-li následně rovnici výrazem pV , tak obdržíme rovnici

$$C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = 0 . \quad (7.16)$$

Podělením této rovnice tepelnou kapacitou C_V , tak na základě vztahu (6.22) můžeme psát, že

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 . \quad (7.17)$$

Integrací rovnice (7.17) dostaneme

$$\kappa \ln V + \ln p + K = 0 , \quad (7.18)$$

kde K je integrační konstanta. Úpravou rovnice (7.18) dostaneme vztah

$$pV^\kappa = konst. , \quad (7.19)$$

který je vyjádřením tzv. *Poissonova zákona*, jenž udává závislost tlaku ideálního plynu na jeho objemu při adiabatickém ději. Rovnice (8.2) se nazývá *rovnicí adiabaty*, grafem je *adiabata*.

Kapitola 8

Druhý termodynamický zákon

Ze zkušenosti víme, že děje probíhají v jistém směru, avšak nikoliv ve směru opačném. První zákon termodynamiky neklade žádná omezení, co se týče směru termodynamického děje (procesu), čímž nezajišťuje, že se daný děj může uskutečnit. Jako příklad nám může sloužit šálek horkého čaje, který je umístěn v chladnější místnosti. Ze zkušenosti víme, že se po nějaké době čaj ochladí. Dle prvního zákona termodynamiky množství odevzdané energie ze šálku do okolí je shodné s množstvím energie přijaté vzduchem v místnosti (okolím). Popsaný děj má svůj směr, který je dán skutečností, že přenos energie se děje od šálku do okolí. Nyní uvažujeme opačný děj, jehož výsledkem by byl šálek obsahující čaj ještě teplejší, než byl na jeho počátku a vzduch v místnosti by byl chladnější než na počátku a to díky faktu, že okolí (vzduch) odevzdalo část svého tepla šálku s čajem. Dle naší zkušenosti můžeme opačný děj prohlásit za neuskutečnitelný. Nedostatek prvního termodynamického zákona ohledně uskutečnitelnosti daného děje je nutné odstranit zavedením dalšího obecného principu, který je formulován *ve druhém termodynamickém zákoně*. Použití druhého zákona termodynamiky se však neomezuje jen na určení směru uvažovaného děje. Tento zákon také říká, že energie má nejen svoji kvantitu, ale i kvalitu. První zákon termodynamiky se týká jen kvantity energie a transformací energie z jedné formy a druhou bez ohledu na její kvalitu. Avšak zachování kvality energie má praktický význam a druhý zákon termodynamiky má nezbytné prostředky ke stanovení kvality energie a rovněž tak i stupně degradace energie během termodynamického děje. Druhý zákon termodynamiky se také používá k určení teoretických mezí pro účinnost nejrůznějších zařízení jako jsou tepelné motory, tepelná čerpadla či chladničky.

Dříve než přikročíme k formulaci druhého zákona termodynamiky, tak je vhodné si zavést hypotetické těleso (soustavu) s relativně velkou tepelnou kapacitou tepelné energie, které tímto může dodávat nebo naopak přijímat potřebné množství tepla, aniž by změnilo svoji teplotu. Těleso (soustava), která dodává teplo se nazývá *ohříváč* (*ohřívák*), kdežto těleso, které teplo absorbuje se nazývá *chladič* (*chladník*). Příkladem tělesa s velkou tepelnou kapacitou, které má výše popsané vlastnosti, může být velké množství vody (jezero, řeka, oceán) či velká masa vzduchu.

8.1 Formulace druhého zákona termodynamiky a cyklicky pracující tepelné stroje

Tepelným strojem rozumíme zařízení, které si se svým okolím vyměňuje teplo a práci.

V této kapitole se budeme zabývat *cyklicky pracujícími tepelnými stroji*, což jsou zařízení, která se po vykonání celého cyklu vrátí do původního stavu a tedy konají cyklický (kruhový) děj. Cyklický děj je nutnou podmínkou pro konání trvalé práce. S ohledem na tyto stroje vznikly různé formulace druhého termodynamického zákona.

Thomsonova (Kelvinova) formulace: Je nemožné cyklickým dějem odnímat jednomu tělesu teplo a to beze zbytku měnit v kladnou práci.

Clausiova formulace: Je nemožné cyklickým dějem přenášet teplo z chladnějšího tělesa na těleso teplejší, aniž se při tom změní jisté množství práce na teplo.

Ostwaldova formulace: Nelze sestavit perpetuum mobile druhého druhu¹

8.1.1 Tepelné motory

Práce může být poměrně snadno přeměněna na jiné formy energie, avšak přeměna jiných forem energie na práci již není tak snadná. V zásadě můžeme konstatovat, že práce může být přímo a plně převedena na teplo (např. třením), avšak převedení tepla na užitečnou práci vyžaduje použití speciálních zařízení. Těmito zařízeními jsou *tepelné motory*. Jednotlivé tepelné motory se samozřejmě navzájem liší, avšak všechny mohou být charakterizovány následujícím způsobem:

1. Přijímají teplo od vysokoteplotního zdroje (sluneční energie, jaderný reaktor, plynové či benzinové hořáky, apod.)
2. Část tohoto tepla přeměňují na práci (obvykle jako rotující hřídel).
3. Odevzdají zbytkové teplo chladiči.
4. Pracují cyklicky.

Z výše uvedené charakteristiky tepelných motorů je zřejmé, že se jedná o zařízení, která odebírá ze svého okolí (ohřívače) teplo, část tohoto tepla přemění na práci a zbytkové teplo odevzdají chladiči. Tepelné motory obsahují *pracovní látku* (nejčastěji tekutinu), které odnímají či dodávají teplo během cyklického (kruhového) děje. Tato pracovní látka tedy prochází různými stavy a po proběhnutí jednoho cyklu se vrátí do počátečního (původního) stavu. Klasickým příkladem tepelného motoru je parní stroj, kde onou pracovní látkou je voda jak v kapalném, tak plynném stavu.

Schematicky je možné znázornit tepelný motor způsobem uvedeným na obrázku 8.1, kde vlastní tepelný motor je zachycen šedě vyplněným kroužkem. Na základě I. termodynamického zákona musí pro uskutečněný kruhový děj platit, že

$$|Q_2| - |Q_1| = W, \quad (8.1)$$

jelikož pro kruhový děj platí, že $\Delta U = 0$. Veličina W představuje práci, kterou vykoná tepelný motor během jednoho cyklu, Q_2 je teplo odevzdané ohřívačem tepelnému motoru (pracovní látce) během jednoho cyklu a Q_1 je odevzdané teplo (odebrané pracovní látce) během jednoho cyklu tepelným motorem chladiči, jedná se o *tepelný odpad* neboli *tepelnou degradaci*.

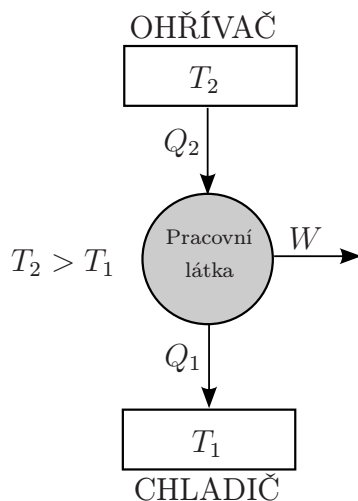
Samozřejmě snahou je co nejvíce přijatého tepla přeměnit na užitečnou práci. K posouzení účinnosti tepelného stroje slouží veličina, kterou nazýváme *tepelná účinnost* a je dána následujícím vztahem

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (8.2)$$

8.1.2 Chladnička a tepelné čerpadlo

Chladnička je stroj, který dodanou prací odčerpává teplo z chladnějšího prostředí. Schematicky je chladnička zachycena na obr. 8.2. K vyjádření „účinnosti“ chladničky používáme tzv. *chladičí faktor*,

¹Perpetuum mobile 2. druhu je stroj, který by získával práci tím, že by pouze ochlazoval okolní tělesa, aniž by jiná, ještě chladnější, tělesa zahříval.



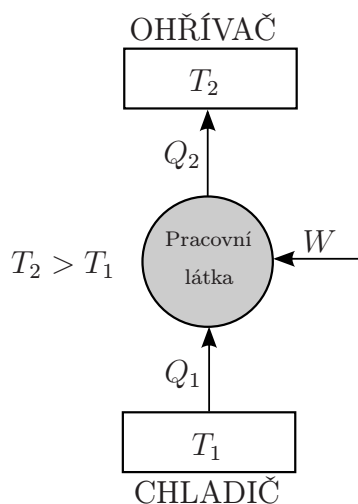
Obrázek 8.1: Principiální schema tepelného motoru.

který může být libovolný, tedy menší i větší než 1 a je dán následujícím vztahem

$$\alpha = \frac{|Q_1|}{W} = \frac{|Q_1|}{|Q_2| - |Q_1|} . \quad (8.3)$$

Je-li $\alpha > 1$, potom množství tepla odebrané ochlazované soustavě (ochlazovanému prostoru) je větší než velikost vstupní práce.

Tepelné čerpadlo je zařízení, které zahřívá i tak teplé prostředí ještě více, a to převáděním tepla z



Obrázek 8.2: Principiální schema chladničky a tepelného čerpadla.

chladnějšího tělesa. Princip je přesně stejný jako u chladničky, jen důraz kladen na předání co největšího množství tepla ohřívači, kterým může být např. vytápěná místnost. „Účinnost“ tepelného čerpadla posuzujeme tzv. *topným faktorem*, který je vždy větší než 1 a je dán následujícím vztahem

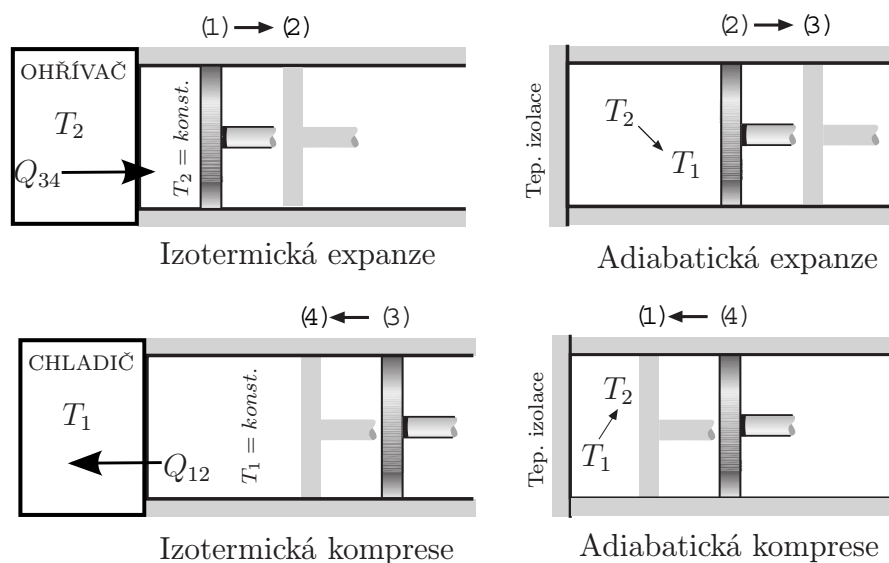
$$\beta = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_2|}{|Q_2| - |Q_1|} = 1 + \alpha . \quad (8.4)$$

Kapitola 9

Carnotův cyklus

Ideální tepelný motor je takový motor, ve kterém jsou všechny děje vratné. Takže můžeme konstatovat, že kruhový děj (cyklus) ideálního tepelného motoru se sestává z vratných dějů.

V rámci této kapitoly si popíšeme motor, který pracuje na základě tzv. *Carnotova cyklu*, který se skládá ze čtyř vratných dějů. Pro popis Carnotova cyklu budeme uvažovat soustavu, která se skládá z válce vyplněného ideálním plynem (pracovní látka), jehož jedna podstava je tvořena pohybujícím se pístem, přičemž plášť a píst nevedou teplo, takže k tepelné výměně dochází pouze skrze nepohyblivou podstavu, která se v případě adiabatického děje tepelně izoluje. Jednotlivé děje, které tvoří Carnotův cyklus, si popíšeme odděleně:



Obrázek 9.1: Zobrazení dějů během Carnotova cyklu.

1. **Izotermická expanze** - během tohoto děje přejde pracovní látka ze stavu (p_1, V_1, T_2) do stavu (p_2, V_2, T_2) , viz příslušný obrázek 9.1. Izotermická expanze probíhá za konstantní teploty T_2 , k čemuž je nutné ohřívačem pracovní látce dodat teplo Q_{12} . Platí relace, že $p_1 > p_2$ a $V_1 < V_2$. Protože se během tohoto děje teplota nemění, nedojde ke změně vnitřní energie pracovní látky a tudíž na základě I. termodynamického zákona se veškeré dodané teplo přemění na práci, což můžeme vyjádřit následovně:

$$Q_{12} = W_{12} = nR_m T_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR_m T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (9.1)$$

2. **Adiabatická expanze** - během tohoto děje přejde pracovní látka ze stavu (p_2, V_2, T_2) do stavu (p_3, V_3, T_1) , aniž si se svým okolím vymění teplo, tj. $Q_{23} = 0$, viz příslušný obrázek 9.1. Platí relace, že $p_2 > p_3$ a $V_2 < V_3$. Během tohoto děje dojde k poklesu teploty z hodnoty T_2 na hodnotu T_1 ($T_2 > T_1$). Během tohoto děje byla vykonána práce, která se dělá na úkor vnitřní energie pracovní látky, takže

$$W_{23} = C_V(T_2 - T_1) . \quad (9.2)$$

Jelikož se jedná o děj adiabatický, tak musí platit, že

$$p_2 V_2^{\kappa} = p_3 V_3^{\kappa} . \quad (9.3)$$

3. **Izotermická komprese** - během tohoto děje přejde pracovní látka ze stavu (p_3, V_3, T_1) do stavu (p_4, V_4, T_1) , viz příslušný obrázek 9.1. Izotermická expanze probíhá za konstantní teploty T_1 , k čemuž je nutné chladičem pracovní látky odebrat teplo Q_{34} . Platí relace, že $p_4 > p_3$ a $V_3 < V_4$. Protože se během tohoto děje teplota nemění, nedojde ke změně vnitřní energie pracovní látky a tudíž na základě I. termodynamického zákona se veškeré odebrané teplo rovná práci konané na soustavě, což můžeme vyjádřit následovně

$$Q_{34} = W_{34} = nR_m T_1 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nR_m T_1 \ln \frac{V_4}{V_3} . \quad (9.4)$$

4. **Adiabatická komprese** - během tohoto děje přejde pracovní látka ze stavu (p_4, V_4, T_1) do stavu (p_1, V_1, T_2) , aniž si se svým okolím vymění teplo, tj. $Q_{41} = 0$, viz příslušný obrázek 9.1. Platí relace, že $p_1 > p_4$ a $V_1 < V_4$. Tímto posledním dějem se dokončil cyklus. Během tohoto děje dojde k nárůstu teploty z hodnoty T_1 na hodnotu T_2 ($T_2 > T_1$). Během tohoto děje byla vykonána na soustavě práce, která měla za následek zvětšení vnitřní energie pracovní látky, takže

$$W_{41} = C_V(T_1 - T_2) . \quad (9.5)$$

Jelikož se jedná o děj adiabatický, tak musí platit, že

$$p_4 V_4^{\kappa} = p_1 V_1^{\kappa} . \quad (9.6)$$

Na obrázku 9.2 je zachycen na $p - V$ průběh Carnotova cyklu. Plocha, která je vymezena odpovídajícími izotermami a adiabatami se číselně rovná práci, kterou by vykonal tepelný motor pracující s výše popsaným Carnotovým cyklem. Práci tepelného motoru vykonanou během Carnotova cyklu můžeme určit sečtením prací souvisejících s jednotlivými ději, tj. sečtením vztahů (9.1), (9.2), (9.4) a (9.5), čímž dostaneme

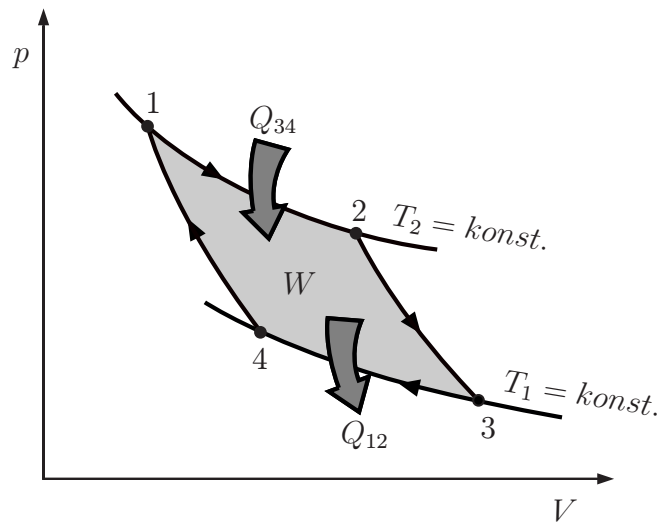
$$\begin{aligned} W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} &= nR_m T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_2 - T_1) + nR_m T_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V(T_1 - T_2) = \\ &= nR_m T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nR_m T_1 \ln \frac{V_3}{V_4} = |Q_{12}| - |Q_{34}| . \end{aligned} \quad (9.7)$$

Ze vztahu (9.7) je zřejmé, že celková práce vykonaná během Carnotova cyklu je rovna rozdílu velikosti tepla soustavě dodaného a tepla odevzdaného soustavou.

Nyní upravíme vztahy (9.3) a (9.6) do následujícího tvaru

$$p_2 V_2 V_2^{\kappa-1} = p_3 V_3 V_3^{\kappa-1} , \quad (9.8)$$

$$p_4 V_4 V_4^{\kappa-1} = p_1 V_1 V_1^{\kappa-1} . \quad (9.9)$$



Obrázek 9.2: p-V diagram Carnotova cyklu.

Použijeme-li stavovou rovnici ideálního plynu (4.4), potom můžeme upravit (9.8) a (9.9) následujícím způsobem

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_3^{\kappa-1} , \quad (9.10)$$

$$T_2 V_1^{\kappa-1} = T_1 V_4^{\kappa-1} . \quad (9.11)$$

Podělením rovnic (9.10) a (9.11) dostaneme, že

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} . \quad (9.12)$$

Na základě rovnosti (9.12) je možné upravit vztah pro celkovou práci (9.7) následujícím způsobem

$$W = nR_m T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - nR_m T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = nR_m \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1) = |Q_2| - |Q_1| , \quad (9.13)$$

kde jsme zavedli následující označení: $Q_{12} = Q_1$, $Q_{34} = Q_2$.

Na základě vztahu pro tepelnou účinnost (8.2) můžeme pomocí výsledku (9.13) psát

$$\eta = \frac{W}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = \frac{nR_m \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1)}{nR_m T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 1 . \quad (9.14)$$

Ze vztahu pro tepelnou účinnost tepelného motoru pracujícího s vratným Carnotovým cyklem (9.14) je vidět, že je tato účinnost určena teplotou použitých tepelných reservoárů (lázní), tedy chladiče a ohřívače, a dále, že tepelná účinnost je menší než 1.

Ze vztahu (9.14) můžeme psát, že

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (9.15)$$

a odtud

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} . \quad (9.16)$$

Veličinu Q/T nazýváme *redukované teplo*.

9.1 Carnotovy věty

Carnotovy věty se týkají tepelných motorů a mají následující znění:

1. Tepelná účinnost všech vratných tepelných motorů je stejná, pracují-li mezi lázněmi o stejných teplotách¹.
2. Účinnost ideálního (vratného) tepelného stroje je vždy vyšší než účinnost nevratných tepelných strojů, pracují-li mezi lázněmi o stejných teplotách.

1. Carnotova věta představuje poměrně silné tvrzení, které říká, že vlastně nezáleží na konstrukci tepelného stroje, ani na pracovní látce, ale jen na teplotě lázní. Ve znění 1. Carnotovy věty není explicitně uvedeno, že se jedná o Carnotovy stroje, tj. o stroje využívající Carnotův cyklus. Formulace 1. Carnotovy věty svým způsobem vyplývá z nalezeného vztahu pro tepelnou účinnost ideálního (vratného) tepelného motoru pracujícího na bázi Carnotova cyklu (9.14).

Pro podpoření argumentace 2. Carnotovy věty můžeme provést následující myšlenkový experiment. Uvažujme dva tepelné motory pracující mezi stejnými lázněmi. Jeden z nich bude tepelný motor vratný a druhý nevratný. V rozporu s 2. Carnotovou větou budeme předpokládat, že účinnost nevratného tepelného motoru je vyšší, než je tepelná účinnost tepelného motoru vratného, tj. $\eta_N > \eta_V$. Dále budeme předpokládat, že dodávané teplo ohříváčem je pro oba tepelné motory stejné, tj. Q_2 . Aby byla účinnost vratného tepelného motoru nižší než tepelného motoru nevratného motoru, tak ze vztahu pro tepelnou účinnost (8.2) vyplývá, že odevzdaná tepla chladiči budou muset být v relaci $Q_{1N} > Q_{1V}$. Popsaná situace je zachycena na obr. 9.3. U vratného tepelného motoru, díky jeho vratnosti, můžeme obrátit směry toků tepel a dodávat soustavě práci, viz obr. 9.3, kde je tato situace znázorněna pomocí přerušovaných šipek. Tímto vznikne z vratného tepelného motoru ideální chladnička. Sloučením nevratného tepelného motoru s ideální chladničkou vznikne tepelný motor, který je zachycen v pravé části obrázku. Jedná se o tepelný motor, který odebírá teplo a koná práci, aniž by část tepla odevzdal, což je v rozporu s II. zákonem termodynamiky, tak jak jej formuloval Thomson. Tímto jsme sporem dokázali, že není možné sestavit nevratný tepelný stroj, který bude mít větší účinnost než vratný tepelný stroj, pakliže budou pracovat mezi stejnými lázněmi. Podobným myšlenkovým experimentem by bylo možné podpořit i znění 1. Carnotovy věty s tím, že by oba tepelné motory byly vratné.

9.2 Matematická formulace II. termodynamického zákona

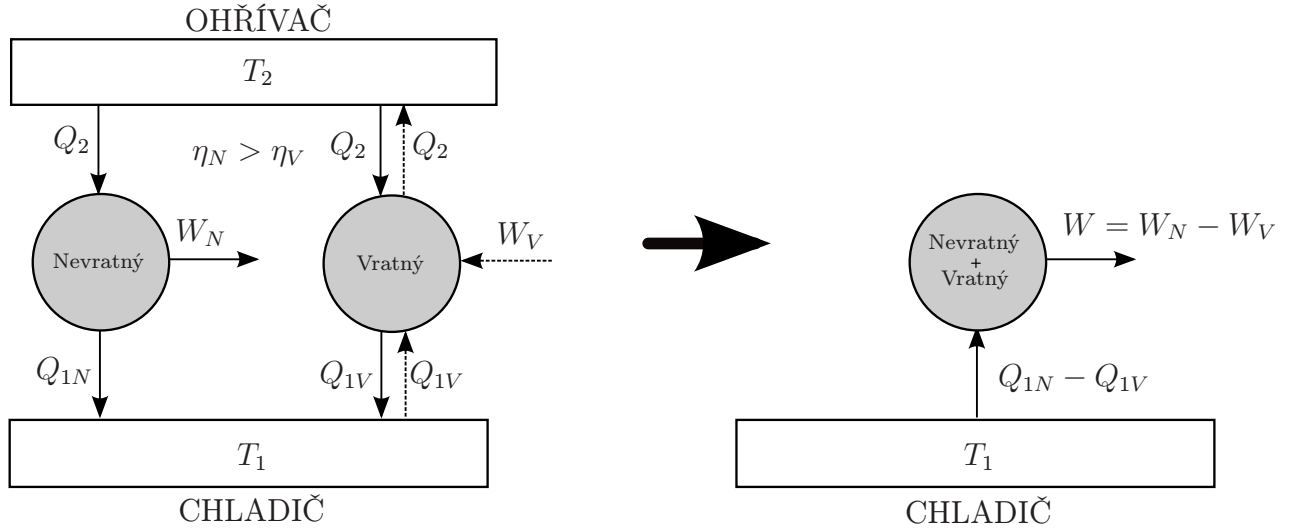
Libovolný vratný cyklus, jehož reprezentuje v $p - V$ diagramu křivka Γ , můžeme rozdělit na řadu drobných Carnotových cyklů, ve smyslu jejich malých ploch, viz obr. 9.4. Předpokládejme, že máme N lázní, jejichž teploty jsou T_1, T_2, \dots, T_N . Tepla, která si tyto lázně se soustavou vyměňují (při izotermických dějích) označme Q_1, Q_2, \dots, Q_N , takže výsledný cyklus je tímto aproximován celkem $N - 1$ Carnotovými cykly. Pro i -tý Carnotův cyklus, na základě vztahu (9.16), platí, že

$$\frac{Q_i}{T_i} - \frac{Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0. \quad (9.17)$$

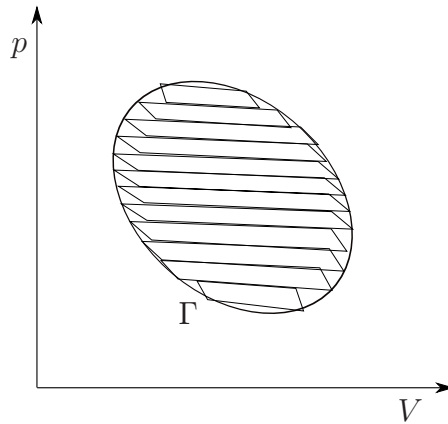
S ohledem na rovnost (9.17) můžeme pro součet všech redukováných tepel psát

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (9.18)$$

¹Znění není jednoznačné, ale jím myšleno, že teploty chladiče a ohříváče jsou samozřejmě rozdílné. Jsou tedy myšleny stejné lázně pro oba stroje, mající rozdílné teploty.



Obrázek 9.3: Kombinovaný tepelný motor.



Obrázek 9.4: Aproximace vratného cyklu pomocí elementárních Carnotových cyklů.

Výsledný součet redukovaných tepel se rovná nule za předpokladu, že se nemění teploty uvažovaných lázní. Aby se neměnila teplota lázní, je nutné, aby tyto lázně měly nekonečně velkou tepelnou kapacitu. Jinými slovy, pro konečně velké kapacity by bylo nutné vzít v úvahu vzájemnou výměnu tepla mezi lázněmi a soustavou pracovní látkou). Vzhledem k tomu, že aproximace uvažovaného vratného cyklu soustavou Carnotových cyklů je přesnější, čím více Carnotových cyklů uvažujeme, můžeme zjemnit dělení ve smyslu Riemannova integrálu, což vede k zavedení elementu redukovaného tepla $\delta Q/T$. Uvažováním elementů redukovaného tepla si můžeme dovolit ignorovat vzájemnou výměnu mezi lázněmi a soustavou (pracovní látkou) a vztah (9.18) můžeme přepsat do následujícího tvaru

$$(\text{vr.}) \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = (\text{vr.}) \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (9.19)$$

Díky výsledku (9.19) můžeme konstatovat, že element redukovaného tepla být pro vratné děje musí představovat úplný diferenciál nějaké fyzikální veličiny, kterou pojmenujeme *entropie* a označíme ji S .

Pro diferenciál entropie platí, že

$$dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (9.20)$$

Je zřejmé, že při vratném adiabatickém ději, kdy $\delta Q = 0$, je diferenciál entropie $dS = 0$ neboli $S = \text{konst.}$. Tedy při vratném adiabatickém ději se entropie zachovává, takže takovýto děj pak můžeme nazvat jako *izentropický*. Na základě 2. Carnotovy věty musí, s přihlédnutím ke vztahu (9.15), pro nevratné děje platit následující relace

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (9.21)$$

a odtud

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2} , \quad (9.22)$$

takže

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 . \quad (9.23)$$

S přihlédnutím, ke vztahu (9.23) můžeme psát, že

$$(\text{nevr.}) \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} < 0 . \quad (9.24)$$

Vezmeme-li v úvahu výsledky (9.19) a (9.24), pak dospějeme k následujícímu vztahu

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 , \quad (9.25)$$

který nazýváme *Clausiova nerovnost*, jež je matematickým vyjádřením II. termodynamického zákona. Uvažujme cyklický děj, který se sestává ze dvou dějů. První děj, který probíhá ze stavu 1 do stavu 2 je nevratný a děj ze stavu 2 do stavu 1 považujeme za vratný. Cyklický děj jako celek je tedy nevratný, takže můžeme na základě Clausiovy nerovnosti (9.25) psát, že

$$(\text{nevr.}) \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + (\text{vr.}) \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 . \quad (9.26)$$

Vratný děj si můžeme vyjádřit je rozdíl entropií příslušných jednotlivým stavům soustavy, takže

$$(\text{nevr.}) \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0 , \quad (9.27)$$

Odtud

$$S_2 - S_1 \geq (\text{nevr.}) \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} . \quad (9.28)$$

Připomeňme si skutečnost, že teplota T ve vztahu $\delta Q/T$, představuje teplotu na hranici soustavy, skrz kterou dochází k výměně tepla s okolím.

Výsledek (9.28) můžeme přepsat do diferenciálního tvaru

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} . \quad (9.29)$$

Pro tepelně izolovanou soustavu bude integrál na pravé straně vztahu (9.28) roven nule, takže pro takovouto soustavu dostáváme, že

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 . \quad (9.30)$$

Vztah (9.30) lze interpretovat tak, že entropie tepelně izolované soustavy nikdy neklesá. Pro vratné děje je nulová a pro nevratné děje roste. Mohou tedy v tepelně izolované soustavě probíhat jen takové děje, při nichž entropie soustavy neklesá.

V souvislosti s principem růstu entropie uvažujeme o adiabaticky izolované soustavě, která není ve stavu termodynamické rovnováhy a má na různých místech různou teplotu a různý tlak. Různé teploty nebo tlaky se samovolně vyrovnávají a v soustavě probíhají nevratné děje, jež jsou doprovázeny růstem entropie soustavy. Entropie soustavy roste tak dlouho, dokud nevratné děje spojené s vyrovnáním teploty a tlaku neskončí a soustava nepřejde do rovnovážného stavu. Stav rovnováhy adiabaticky izolované soustavy se tedy vyznačuje tím, že entropie soustavy dosahuje při něm maximální hodnoty. Protože není možné, aby rovnovážný stav přešel sám od sebe do stavu nerovnovážného, nemůže entropie klesat.

Vztah (9.28) nám říká, že změna entropie soustavy se zvětší po proběhnutí nevratného děje. Chceme-li formálně vyjádřit změnu entropie soustavy, potom tak můžeme učinit následujícím způsobem

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\text{vr.}) \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{\text{gen}} , \quad (9.31)$$

kde S_{gen} je entropie, která se vytvoří díky mechanismům, jež činí děje nevratnými (např. tření, elektrický odpor apod.). Integrál

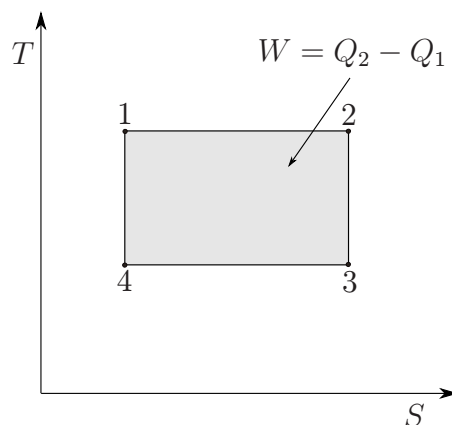
$$(\text{vr.}) \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

ve vztahu (9.31) vlastně představuje entropii přenesenou formou tepla.

Pro nevratné děje platí, že $S_{\text{gen}} > 0$, kdežto při vratných dějích $S_{\text{gen}} = 0$. Avšak je nemožné, aby $S_{\text{gen}} < 0$. Toto tvrzení není v rozporu se skutečností, že entropie soustavy může klesnout, byť jen za cenu, že vzroste entropie okolí. Poklesne-li entropie soustavy odevzdáním tepla okolí, např. $\Delta S_{\text{sous}} = -2$ kJ/K, a nechť entropie okolí vzroste např. $\Delta S_{\text{okol.}} = 3$ kJ/K, potom musí platit, že

$$S_{\text{gen}} = \Delta S_{\text{celk.}} = \Delta S_{\text{sous.}} + \Delta S_{\text{okol.}} = -2 + 3 = 1 \text{ kJ/K} . \quad (9.32)$$

Pro grafické znázornění cyklických dějů se rovněž používají tzv. *tepelné diagramy*, které zachycují závislost termodynamické teploty na entropii. Např. Carnotův cyklus je v tepelném digramu zachycen jako obdélník, viz obr. 9.5. Nutno připomenout, že entropie je extenzivní stavová veličina, která se nedá



Obrázek 9.5: Aproximace vratného cyklu pomocí elementárních Carnotových cyklů.

přímo měřit.

Na základě vztahu (9.20) je možné vyjádřit matematický tvar I. termodynamického zákona pro vratné děje jako

$$dU = TdS - \delta W . \quad (9.33)$$

Kapitola 10

III. termodynamický zákon

Formulace *III. termodynamického zákona*: Žádným postupem, ať jakkoli idealizovaným, nelze u žádné soustavy dosáhnout snížení její teploty na hodnotu 0 K konečným počtem operací.

Při libovolném izotermickém ději při teplotě 0 K změna entropie soustavy

$$\Delta S = 0, \quad S = S_0 = \text{konst.} \quad \text{při} \quad T \rightarrow 0 \text{ K} . \quad (10.1)$$

Odtud plyne, že při 0 K se izotermický děj stává současně dějem izentropickým.

Kapitola 11

Některé základní pojmy používané v termodynamice

Někdy bývá vhodnější pracovat s veličinou látkové množství n než s hmotností m .

Látkovému množství 1 mol odpovídá právě tolik elementárních jedinců (např. molekuly, atomy, ionty atd.), kolik je atomů v nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$ o hmotnosti 0,012 kg.

Jednotka 1 mol je základní jednotka SI. Počet elementárních jedinců o látkovém množství 1 mol odpovídá tzv. *Avogadrově konstantě* N_A

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Je-li v daném tělese (soustavě) N částic, pak látkové množství n tohoto tělesa (soustavy) definujeme vztahem

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (11.1)$$

Veličiny, které se vztahují k látkovému množství 1 mol, nazýváme *molární veličiny*.

Molární hmotnost

$$M_m = \frac{m}{n} , \quad (11.2)$$

kde m je hmotnost tělesa z chemicky stejnorodé látky a n je odpovídající látkové množství.

Molární objem

$$V_m = \frac{V}{n} , \quad (11.3)$$

kde V je objem tělesa za daných fyzikálních podmínek a n je odpovídající látkové množství.

Za normálních podmínek, tj. $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$ (0°C), se molární objem nazývá *normální molární objem* V_{m0} . Je to veličina pro kterou platí

$$V_{m0} = \frac{V_0}{n} . \quad (11.4)$$

Avogadrův zákon: Při stejné teplotě a tlaku zaujímají plyny stejný molární objem.

Na základě Avogadrova zákona můžeme říct, že normální molární objem V_{m0} je fyzikální konstanta mající hodnotu

$$V_{m0} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

neboli můžeme říct, že látkové množství plynu 1 mol zaujímá za normálních podmínek stejný objem 22,414 l.

Kapitola 12

Fázové přechody

Fáze je část termodynamické soustavy, která je, za předpokladu, že na ni nepůsobí vnější síly, fyzikálně a chemicky homogenní, tj. je charakterizována stejnými termodynamickými a chemickými vlastnostmi, a od ostatních částí soustavy je oddělena tzv. *fázovým rozhraním*, což je myšlená plocha oddělující dvě fáze (např. dvě kapaliny, kapalinu a pevnou fázi apod.). Předpokladem je, aby množství látky, která tvoří fázi, bylo takové, aby bylo možné stanovit makroskopické hranice (fázové rozhraní) této fáze. Jako příklad mohou sloužit fáze vody: led, voda a vodní pára, či vodný roztok chloridu sodného (kuchyňská sůl), který tvoří jednu fázi. Uvažujeme-li soustavu tvořenou olejem a vodou, potom se jedná o soustavu, která je tvořena dvěma fázemi.

Je třeba si uvědomit, že pojem *skupenství* nelze zaměňovat s pojmem fáze, jelikož fáze je obecnější pojem. Různá skupenství látky jsou různými možnými případy fáze, avšak rozdílné fáze mohou existovat i ve stejném skupenství. Příkladem může být grafit a diamant. Obě látky mají stejné chemické složení (jedná se o uhlík) a obě jsou v pevném skupenství. Liší se však výrazně svými fyzikálními vlastnostmi danými rozdílnými uspořádáními atomů uhlíku. Takže grafit (hexagonální struktura) je neprůhledný a měkký, kdežto diamant (kubická struktura) je výrazně tvrdší a průhledný.

Rozlišujeme *homogenní* soustavy (jednofázové) a *heterogenní* soustavy (vícefázové). *Fázovým přechodem* (fázovou přeměnou) rozumíme přeměnu jedné fáze ve fázi jinou, aby nastal stav termodynamické rovnováhy (tedy i rovnováhy fázové). Všechny fázové přechody můžeme rozdělit do dvou skupin:

1. *fázové přechody prvního druhu* - jedná se o takové přechody, při kterých se entropie a specifický (měrný) objem $v = V/m$ (tj. i hustota $v = 1/\rho$) soustavy mění skokem a dochází při něm k přijímání nebo odevzdávání *tepla fázového přechodu* (latentní teplo). Mezi takovéto přechody patří např. změna skupenství.
2. *fázové přechody druhého druhu* - jedná se o přechody, během kterých se entropie a specifický objem mění spojitě a nedochází při něm k přijímání nebo odevzdávání tepla fázového přechodu. Mění se při nich skokem měrná tepelná kapacita, teplotní roztažnost apod. Příkladem může sloužit přechod železa ze stavu feromagnetického do stavu paramagnetického, přechod ze stavu běžné vodivosti do stavu supravodivosti apod.

12.1 Skupenství a skupenská přeměna

Skupenství látky je základní charakteristika látky, která souvisí se stupněm uspořádanosti částic, které tuto látku tvoří. Skupenství látky závisí na vztahu mezi kinetickou energií částic a energií jejich vzájemného působení.

Zpravidla rozlišujeme celkem tři skupenství¹:

1. *plynné skupenství (plyn)* - látka se nachází v plynném skupenství, pakliže kinetická energie částic je větší než energie jejich vzájemného působení,
2. *kapalné skupenství (kapalina)* - u látek, které se nacházejí v tomto skupenství se částice uspořádávají krátkodobě. Jedná se o uspořádání krátkého dosahu, které působí jen mezi nejbližšími částicemi. Tímto se vytváří shluky částic, které se mohou vůči sobě pohybovat,
3. *pevné skupenství (pevná látka)* - u těchto látek je kinetická energie částic menší než je energie jejich vzájemného působení. Částice jsou u nich uspořádány dlouhodobě. Jedná-li se o uspořádání dlouhého dosahu, tak mluvíme o *krystalech*, je-li uspořádání krátkého dosahu, pak hovoříme o *amorfních látkách*.

Skupenské teplo (latentní teplo) L je teplo přijaté nebo odevzdané soustavou při izotermické změně skupenství za stálého tlaku. Podle druhu fázové přeměny rozlišujeme skupenské teplo: *tuhnutí, tání, vypařování, kondenzace, varu, sublimace* a *desublimace*.

Skupenské přeměny

- *Vypařování* - změna skupenství kapalného na plynné při teplotě nižší než je teplota varu při daném tlaku. Probíhá z povrchu kapaliny. Při vypařování přijímá kapalina teplo z okolí. Podle kinetické teorie se z kapaliny vypařují ty molekuly, jejichž energie je dostatečná k překonání kohezních sil, a jejichž pohyb směřuje k volnému povrchu kapaliny, takže projdou povrchovou vrstvou a opustí kapalinu. Kapalinu tedy opouštějí molekuly s největší energií. Na povrchu kapaliny, která je ve styku se vzduchem, příp. jiným plynem, se vytvoří tenká vrstva syté páry, která difunduje do vzduchu. Pod pojmem *pára* rozumíme plynné skupenství látky při teplotách nižších, než odpovídá teplotě pro kritický bod, viz další kapitola. *Sytá pára* je pára, která je v termodynamické rovnováze s kapalinou nebo pevnou látkou; její tlak je určen jen její teplotou. Tlak syté páry při vypařování je vždy menší než tlak okolního plynu.
- *Var* - jedná se o vypařování, kdy zvýšením teploty kapaliny se tlak sytých par nad volným povrchem kapaliny rovná tlaku plynu nad jejím povrchem. Avšak na rozdíl od vypařování pod teplotou varu, se vypařování děje nejen na volném povrchu kapaliny, ale i uvnitř jejího objemu. Bubliny syté páry, které uvnitř kapaliny vznikají, stoupají na povrch kapaliny. Teplota, kapaliny, při které var za daného tlaku nastává, se nazývá *teplota varu*. Teplota varu se mění s tlakem, kterému je kapalina a její pára vystavena. Např. za normálního tlaku je teplota varu čisté vody 100°C.
- *Tání (tavení)* - změna skupenství pevného na skupenství kapalné, která nastává při určité teplotě za daného vnějšího tlaku, přijímá-li látka teplo. Tání krystalicky čisté látky nastává při daném tlaku a teplotě zvané *teplota tání*. Při této teplotě je energie kmitání částic krystalové mřížky větší než je vazebná energie krystalu.
- *Tuhnutí* - změna skupenství kapalné látky v pevnou, tedy jedná se opačný děj než je tání. V případě krystalicky čistých látek se tuhnutí nazývá *krystalizace a odehrává se za daného vnějšího tlaku a teplotě zvané teplota tuhnutí*. Při tuhnutí odevzdává látka teplo.
- *Kondenzace (kapalnění)* - změna skupenství plynného ve skupenství kapalné., která je možná jen při teplotě nižší, než je kritická teplota příslušné kapaliny. Kondenzace je opačný děj k vypařování.

¹Ke třem níže uvedeným skupenstvím je možné přiřadit ještě dvě skupenství nazývané *plazma* a *kvark-gluonové plazma*, která zpravidla do klasické termodynamiky nezahrnujeme.

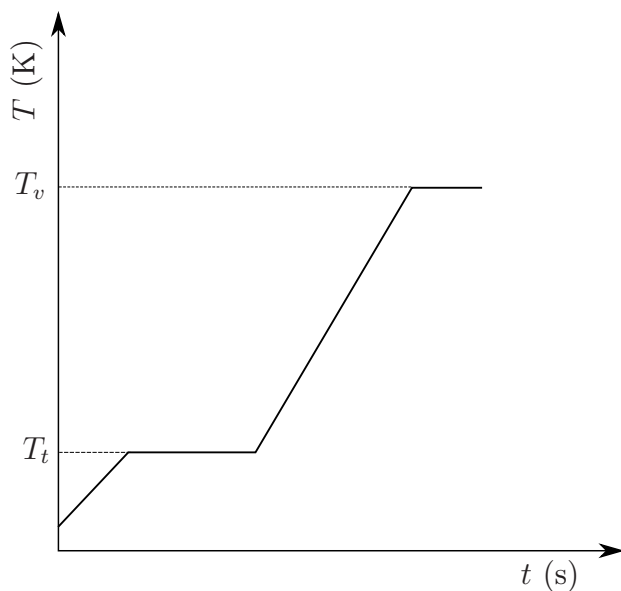
- *Sublimace* - je změna skupenství pevné látky na skupenství plynné bez průchodu kapalnou fází. Tlak syté páry nad sublimující pevnou látkou je vždy nižší než tlak syté páry nad kapalným povrchem téže látky. Přijímané měrné skupenské teplo sublimační je vždy větší než je skupenské teplo vypařování. V trojném bodě dané látky pro měrná skupenská tepla látky platí vztah:

$$l_s = l_t + l_v ,$$

kde l_s je měrné skupenské teplo sublimační, l_t je měrné skupenské teplo tání a l_v je měrné skupenské teplo vypařování.

- *Desublimace* - je změna skupenství látky plynného na skupenství pevné bez předchozí kondenzace. Je opačným dějem k sublimaci.

Mějme měřenou látku, která částečně vyplňuje kalorimetr. Předpokládejme, že vnitřek kalorimetru můžeme vyhřívat např. elektrickým proudem s konstatním příkonem. Je-li kalorimetr dobře izolován od okolí, a jeho stěny mají zanedbatelně malou tepelnou kapacitu, přemění se veškerá elektrická energie, dodaná kalorimetru, na vnitřní energii měřené látky, což se projeví jejím ohřátím a skupenskými přeměnami látky. Pokud měřená látka byla na počátku ohřevu v pevném skupenství, potom bude mít časová závislost teploty uvnitř kalorimetru podobný průběh, jaký je zachycen na obrázku 12.1. Z obrázku je



Obrázek 12.1: Závislost teploty na t na času τ .

vidět, že teplota nejdříve lineárně roste. Dosáhne-li teplota látky (např. led) teploty tání T_t , vzrůst teploty se zastaví a látka začne tát. Při ideálním přesunu tepla mezi topným tělesem a látkou v pevném skupenství zůstane teplota konstantní, dokud se celé pevné skupenství látky nepřemění na skupenství kapalné. Poté teplota počne opět lineárně růst. Dosáhne-li teplota kapaliny látky teploty varu T_v , začne vřít a dojde k intenzivní přeměně kapalného skupenství látky ve skupenství plynné (páru) a pokud se nemění tlak, tak zůstává při této přeměně teplota konstantní. Teplota by se dále zvyšovala, až po úplné přeměně kapalného skupenství látky na skupenství plynné.

12.2 Clausiova-Clapeyronova rovnice

Omezíme-li se na fázové přechody prvního druhu, pak si můžeme vyjádřit vztah mezi velikostí tepla fázového přechodu² a změnou objemu pomocí tzv. *Clausiovy-Clapeyronovy rovnice*, kterou si nyní odvodíme. Pro jednoduchost budeme uvažovat dvoufázovou jednosložkovou chemickou soustavu a dále, že počet částic soustavy zůstává zachován. Připomeňme, že pod pojmem *složka* rozumíme chemicky stejnorodou (čistou) látku, která může být vyčleněna z dané soustavy a může existovat izolovaně, nezávisle na ostatních látkách v uvažované soustavě obsažených. Ze složek lze danou soustavu fází složit. Například soustava tvořena třemi fázemi (v tomto případě i skupenstvími) vodou, ledem a vodní párou, je soustavou o jedné složce. Avšak roztok chloridu sodného a vody tvoří jednofázovou soustavu o dvou složkách: $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$.

Za účelem odvození Clausiovy-Clapeyronovy rovnice si zavedeme termodynamickou veličinu zvanou *volná entalpie* nebo *Gibbsova energie* následujícím vztahem

$$G = H - TS, \quad (12.1)$$

kde $H = U + pV$ značí stavovou funkci zvanou *entalpie*.

Pro úplný diferenciál volné entalpie můžeme psát, že

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT. \quad (12.2)$$

Za předpokladu vratné stavové změny dosadíme $\delta Q = T dS$ do vztahu (7.1), čímž dostaneme, že

$$dU = T dS - p dV. \quad (12.3)$$

Na základě vztahu (12.3) můžeme upravit rovnici (12.2) do tvaru

$$dG = V dp - S dT. \quad (12.4)$$

Jsou-li dvě fáze látky v mechanické a tepelné rovnováze, potom mají stejný tlak a teplotu. Takže můžeme říci, že volná entalpie celé dvojfázové jednosložkové soustavy se při přechodu mezi jejími fázemi nebude měnit, jelikož platí, že $dp = 0$ a $dT = 0$, neboli

$$(dG)_{p,T} = 0. \quad (12.5)$$

Ze vztahu (12.5) vlastně vyplývá, že volné entalpie obou fází budou stejné, tedy

$$G_2(p, T) - G_1(p, T) = \int_{G_1}^{G_2} dG = 0 \quad (12.6)$$

neboli v mechanické a tepelné rovnováze, čemuž odpovídá jistý tlak a teplota, jsou volné entalpie obou fází shodné, tj.

$$G_1(p, T) = G_2(p, T). \quad (12.7)$$

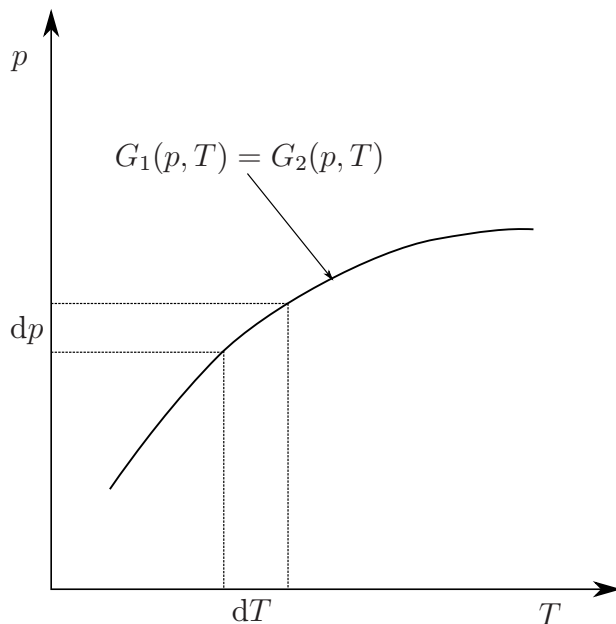
Na obrázku 12.2 je zachycena křivka v p - T diagramu, na které jsou entalpie obou fází shodné $G_1(p, T) = G_2(p, T)$. Změní-li se v soustavě tlak nebo teplota, tak se změní i volná entalpie obou fází. Pro první fázi bude platit

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT \quad (12.8)$$

a obdobně pro druhou fázi bude platit, že

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT. \quad (12.9)$$

²V případě skupenských přeměn toto teplo nazýváme *skupenským teplem*.



Obrázek 12.2: Křivka zachycující rovnováhu dvou fází.

Aby po vyvolané změně teploty byla soustava v rovnováze, musí se odpovídajícím způsobem změnit i tlak a tímto bude splněna podmínka (12.7) neboli se musí změnit volná entalpie obou fází o stejnou hodnotu, takže

$$dG_1 = dG_2 = V_1 dp - S_1 dT = V_2 dp - S_2 dT . \quad (12.10)$$

Protože změny tlaku p a teploty T jsou v našem případě nenulové ($dp \neq 0$ a $dT \neq 0$), můžeme psát, že

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} . \quad (12.11)$$

Změnu entropie $\Delta S = S_2 - S_1$ je možné vyjádřit pomocí tepla fázového přechodu L , které jsme museli soustavě dodat nebo odebrat při fázovém přechodu, který je izotermický a vratný a probíhá za stálého tlaku. Protože fázový přechod probíhá za konstantní teploty, můžeme pro změnu entropie psát, že

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{L}{T} . \quad (12.12)$$

Dosadíme-li za změnu entropie ze vztahu (12.12) do vztahu (12.11), tak obdržíme následující rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} . \quad (12.13)$$

Rovnice (12.13) představuje hledanou Clausiovu-Clapeyronovu rovnici. Tato rovnice umožňuje vypočítat teplo jakéhokoliv fázového přechodu prvního druhu, známe-li průběh křivky příslušné fázové rovnováhy $p = p(T)$. Rovnice (12.13) vyjadřuje hraniční křivky mezi oblastmi představujícími pevné, kapalné a plynné skupenství na $p - T$ diagramu. Z Clausiovu-Clapeyronovy rovnice je možné tímto odvodit např. vliv tlaku na teplotu tání, varu apod. Z Clausiovu-Clapeyronovy rovnice např. plyne, že teplota tání obvykle s rostoucím tlakem roste, protože u většiny látek má dp/dT kladnou hodnotu. Jen u vody bismutu a několika jiných látek je tomu naopak, protože rozdíl objemů $V_2 - V_1 < 0$.

12.3 Fázový diagram (stavový diagram)

Fázový diagram graficky znázorňuje závislost mezi veličinami určující rovnovážný stav soustavy. Podle počtu stupňů volnosti soustavy jsou fázové digramy plošné (rovinné) nebo prostorové. Počet stupňů volnosti soustavy je dán nejmenším počtem nezávislých veličin, jimiž je jednoznačně určen stav soustavy, tj. počtem proměnných intenzivních stavových parametrů. Počet stupňů volnosti v je dán tzv. *Gibbsovým pravidlem fází*, které může být vyjádřeno následujícím vztahem

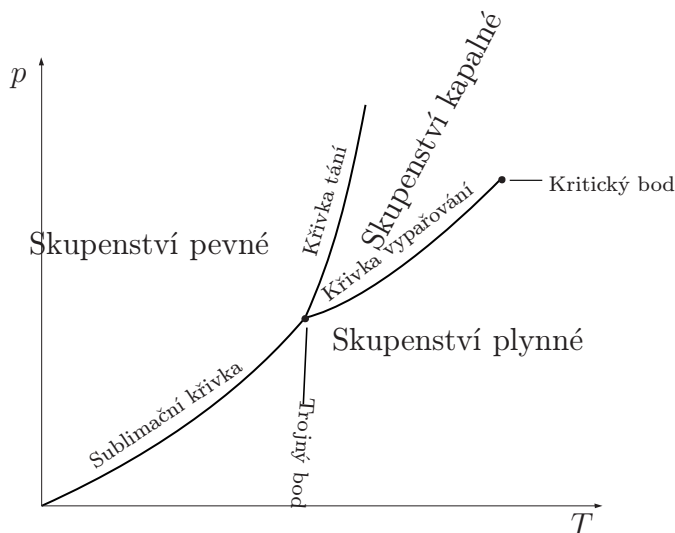
$$v = s - f + 2, \quad (12.14)$$

kde s je počet nezávislých složek a f je počet fází soustavy. Např. soustava složená z vody a její syté páry má na základě vztahu (12.14) jeden stupeň volnosti, protože $s = 1$ a $f = 2$. Jestliže jeden z intenzivních parametrů je konstantní, pak se počet stupňů volnosti snižuje o jedničku.

Jedná-li se o jednosložkovou soustavu, potom tato soustava má maximálně dva stupně volnosti, takže lze rovnovážné podmínky znázornit pomocí dvojrozměrného fázového digramu, pro který je nejvýhodnější zvolit jako proměnné tlak p a termodynamickou teplotu T .

12.3.1 Fázový diagram $p - T$

Fázový diagram $p - T$ jednosložkové soustavy obsahuje tři křivky, které vyjadřují vždy termodynamickou rovnováhu dvou fází, viz obr. 12.3. Tyto křivky se nazývají *křivky rovnováhy* (*fázové křivky*). Křivka, která je rozhraním mezi pevným skupenstvím (pevnou látkou) a plynným skupenstvím se nazývá *sublimační křivka*. Znázorňuje rovnovážnou koexistenci pevného a plynného skupenství téže látky. Křivka, která je rozhraním mezi pevným skupenstvím a kapalným skupenstvím se nazývá *křivka tání*. Znázorňuje rovnovážnou koexistenci pevného a kapalného skupenství téže látky. Křivka, která je rozhraním mezi kapalným skupenstvím a plynným skupenstvím se nazývá *křivka vypařování* (*křivka syté páry*). Znázorňuje rovnovážnou koexistenci kapalného a plynného skupenství téže látky. Společným bodem všech tří křivek rovnováhy je tzv. *trojný bod*, což je bod, který znázorňuje rovnovážnou koexistenci pevného, kapalného a plynného skupenství téže látky. Např. trojný bod vody je určen tlakem 611 Pa a teplotou 273,16 K. *Kritickým stavem* látky rozumíme stav, ve kterém mizí rozdíl mezi kapalným a plynným skupenstvím. Bod znázorňující kritický stav ve fázovém digramu se nazývá *kritický bod*. Tímto bodem končí křivka vypařování. Např. pro vodu odpovídá kritickému bodu tlak 22,13 MPa a teplota 647,3 K.



Obrázek 12.3: Fázový diagram $p - T$.

Kapitola 13

Teplotní délková a objemová roztažnost

Teplotní délková (lineární) roztažnost je jev, při kterém těleso zahřáté o určitou teplotu změní svoji délku o určitou hodnotu.

V anizotropních tělesech může být délková roztažnost v různých směrech různá (např. v krystalech), izotropní tělesa mají délkovou roztažnost ve všech směrech stejnou. Délková roztažnost se uplatňuje pouze u pevných těles. U kapalin a plynů se projevuje pouze objemová roztažnost.

Nechť určité těleso má při teplotě t_0 délku l_0 a při teplotě t délku l . Velikost délkové změny označíme $\Delta l = l - l_0$ a velikost změny teploty $\Delta t = t - t_0$. Pro malé teplotní rozdíly lze vztah mezi změnou délky a změnou teploty považovat za lineární a můžeme ho zapsat v následujícím tvaru

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta t , \quad (13.1)$$

kde konstanta úměrnosti α se nazývá *součinitel teplotní délkové roztažnosti*, který je dán následujícím vztahem

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta t} . \quad (13.2)$$

Vztah (13.1) je možné upravit do následujícího tvaru

$$l = l_0(1 + \alpha \Delta t) . \quad (13.3)$$

Nechť určité těleso má při teplotě t_0 objem V_0 a při teplotě t objem V . Velikost objemové změny označíme $\Delta V = V - V_0$ a velikost změny teploty $\Delta t = t - t_0$. Pro malé teplotní rozdíly lze vztah mezi změnou objemu a změnou teploty považovat za lineární a můžeme ho zapsat v následujícím tvaru

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta t , \quad (13.4)$$

kde konstanta úměrnosti β se nazývá *součinitel teplotní objemové roztažnosti*, který je dán následujícím vztahem

$$\beta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t} . \quad (13.5)$$

Vztah (13.4) je možné upravit do následujícího tvaru

$$V = V_0(1 + \beta \Delta t) . \quad (13.6)$$

Pro izotropní těleso tvaru krychle můžeme pomocí vztahu (13.3) psát, že

$$V = l_0^3(1 + \alpha \Delta t)^3 = V_0(1 + 3\alpha \Delta t + 3\alpha^2 \Delta t^2 + \alpha^3 \Delta t^3) \approx V_0(1 + 3\alpha \Delta t) . \quad (13.7)$$

Porovnáním výsledku (13.7) s výrazem (13.6) dostaneme, že

$$\beta \approx 3\alpha . \quad (13.8)$$

Část II

Úvod do kvantové mechniky

Kapitola 14

Teplotní záření a Planckův vyzařovací zákon

14.1 Definování veličin k popisu tepelného záření

S veličinou elektrický proud I , vyjadřující celkový (integrální) přenos náboje přes danou plochu, je v radiometrii¹ analogická veličina *zářivý tok* (někdy označovaný jako zářivý výkon) Φ , popisující celkový (integrální) přestup energie určitou plochou. V prostoru, kterým prochází vlnění (obecně i více různých vln), zvolíme spojitou plochu S . Musíme také současně zvolit (kladný) smysl přecházení této plochy, nejlépe pomocí normálových vektorů plochy. Nechť $d\mathcal{E}$ je energie záření, která za dobu dt projde přes plochu S ve zvoleném směru (smyslu), potom pro zářivý tok můžeme napsat definiční vztah

$$\Phi = \frac{d\mathcal{E}}{dt} \quad (\text{W}) . \quad (14.1)$$

Zářivý tok je tedy celková energie záření (vlnění), prošlá zvolenou plochou S za jednotku času (ve stanoveném směru).

Intenzita vyzařování M_e v daném místě na povrchu zdroje je definována jako podíl zářivého toku $d\Phi_e$, který vychází z elementární plošky dS na povrchu zdroje v tomto místě, a plošky dS , tedy

$$M_e = \frac{d\Phi_e}{dS} \quad (\text{W.m}^{-2}) , \quad (14.2)$$

kde index e značí, že se jedná o emitování, tedy vyzařování..

Elektromagnetické záření je obecně složeným zářením (polychromatické záření). V takovém případě je třeba znát, jaký podíl konkrétní radiometrické veličiny připadá na elementární interval vlnových délek $\langle \lambda, \lambda + d\lambda \rangle$ (či elementární interval frekvencí $\langle \nu, \nu + d\nu \rangle$). Radiometrická veličina má v takovém případě zpravidla stejný název jako původní veličina a odlišuje se od ní tím, že se k názvu původní veličiny připojí buď přídavné jméno *spektrální* nebo přídomek *spektrální hustota*. *Monochromatické vyzařování* (spektrální hustota vyzařování) v elementárním oboru vlnových délek $\langle \lambda, \lambda + d\lambda \rangle$, resp. kmitočtů $\langle \nu, \nu + d\nu \rangle$, se rovná podílu části dM_e intenzity vyzařování, která připadá na vlnové délky záření v tomto oboru, a šířky oboru $d\lambda$, resp. $d\nu$

$$M_\lambda = \frac{dM_e}{d\lambda} , \quad (14.3)$$

¹Radiometrie je partie metrologické optiky zabývající se studiem a měřením energetických charakteristik elektromagnetického (optického) záření.

resp.

$$M_\nu = \frac{dM_e}{d\nu} . \quad (14.4)$$

Pro integrální veličinu M_e , pak můžeme psát

$$M_e = \int_0^\infty M_\lambda d\lambda , \quad (14.5)$$

resp.

$$M_e = \int_0^\infty M_\nu d\nu . \quad (14.6)$$

Další veličinou potřebnou k popisu jevů spojených s tepelným zářením je *pohltivost* (*absorptance*) povrchu tělesa, kterou budeme značit α . Pohltivost povrchu je definována jako poměr pohlceného zářivého toku a zářivého toku dopadajícího na povrch. Odtud je zřejmé, že $0 \leq \alpha \leq 1$. Povrch, který má velkou pohltivost, se jeví jako tmavý, kdežto povrch s malou pohltivostí se jeví jako světlý. Podobně jako pohltivost lze definovat i *spektrální pohltivost* α_ν , resp. α_λ pro monochromatické dopadající záření. I pro spektrální pohltivost bude platit relace $0 \leq \alpha_\nu \leq 1$, resp. $0 \leq \alpha_\lambda \leq 1$. Povrch, který má spektrálně závislou pohltivost $\alpha_\nu(\nu)$ se může jevit při bílém osvětlení jako barevný.

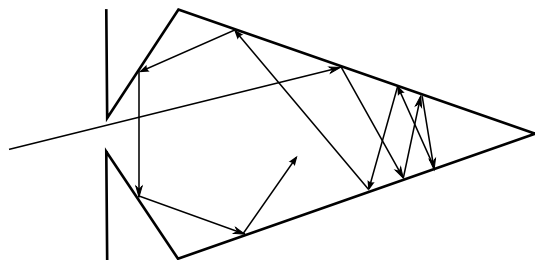
14.2 Absolutně černé těleso a Kirchhoffův zákon

Tepelným zářením rozumíme veškeré elektromagnetické záření, které vyzařují všechna tělesa v závislosti na jejich teplotě². Tepelné záření je emitováno (vyzařováno) na úkor vnitřní energie daného tělesa. Dopadá-li na těleso záření, pak je toto záření částečně odraženo, případně část tělesem projde a zbytek je pohlcen. Toto pohlcené záření se mění v tělese zejména v tepelnou energii.

Pod pojmem *absolutně černé těleso* budeme rozumět těleso, které pohltí nezávisle na vlnové délce veškeré dopadající záření na jeho povrch. S ohledem na výše zavedenou pohltivost povrchu tělesa můžeme konstatovat, že pro absolutně černé těleso musí platit, že $\alpha = \alpha_\nu = \alpha_\lambda = 1$.

Přísně vzato absolutně černé těleso neexistuje, protože každý povrch alespoň malou část dopadajícího záření odrazí. Absolutně černé těleso lze aproximovat malým otvorem do dutiny se začerněnými vnitřními stěnami. Otvor do dutiny je malý a stěny dutiny jsou navrženy tak, aby maximalizovaly počet odrazů dopadajícího záření. Dopadající záření, které pronikne otvorem do dutiny, se po několika odrazech pohltivostí stěn natolik zeslabí, že se z dutiny téměř žádné nedostane ven, a tedy otvor s dutinou bude představovat téměř absolutně černé těleso, viz obr. 14.1.

Tepelné záření v uzavřené dutině, které můžeme pozorovat malým otvorem, se v jistém smyslu podobá



Obrázek 14.1: Realizace absolutně černého tělesa.

ideálnímu plynu. Každá část vnitřního povrchu dutiny září a současně pohlcuje záření emitované jinými

²Těleso, které by mělo nulovou termodynamickou teplotu by tepelné záření nevyzařovalo.

částmi povrchu, odráží a pohlcuje. Předpokládáme-li, že dutina je vzduchoprázdna (vakuum), je v každém elementu prostoru dutiny nějaké množství zářivé energie, neboť, jak již víme, elektromagnetické záření nese jistou energii. Je-li teplota stěn ustálená, tedy časově a místně konstantní, je také záření uvnitř dutiny ustálené (stěny dutiny a záření jsou ve vzájemné termodynamické rovnováze) a v každé objemové jednotce je obsaženo jisté množství zářivé energie. Tato energie určuje *hustotu zářivé energie* w . Záření působí také jistým tlakem na plochu, na niž dopadá. Můžeme tímto zářením uvnitř dutiny považovat za jakýsi „energetický plyn“, který má svou hustotu a tlak. Díky této skutečnosti, lze použít podobných úvah, jaké v termodynamice platí pro plyny, a odvozovat tak podobné zákony s jakými se setkáváme v termodynamice. Na základě termodynamických úvah o tepelné výměně mezi povrchem o termodynamické teplotě T a zářením v dutině, které jsou ve vzájemné termodynamické rovnováze, formuloval G. R. Kirchhoff tzv. *Kirchhoffův zákon vyzařování*, jenž nám říká, že *poměr intenzity vyzařování M_e k pohltivosti α závisí jen na termodynamické teplotě tělesa*. V matematickém tvaru můžeme znění tohoto zákona vyjádřit jako

$$\frac{M_e}{\alpha} = f(T) . \quad (14.7)$$

Z matematického vyjádření tohoto zákona je zřejmé, že uvedený podíl je funkcí jedné proměnné T , a tedy že je **nezávislý** na vlastnostech tělesa (na jeho úpravě povrchu, materiálu apod.).

Kirchhoffův zákon vyjádřený vztahem (14.7) je zákonem pro úhrnné záření. Tento zákon však platí pro jednotlivé kmitočty, resp. vlnové délky, tedy platí pro monochromatické vyzařování (spektrální intenzitu vyzařování) a spektrální pohltivost, jen s tím rozdílem, že podíl závisí navíc na kmitočtu, resp. vlnové délce, který vybereme z celkového záření. *Kirchhoffův zákon pro monochromatické vyzařování* můžeme vyjádřit jako

$$\frac{M_\nu}{\alpha_\nu} = F(T, \nu) , \quad (14.8)$$

resp.

$$\frac{M_\lambda}{\alpha_\lambda} = G(T, \lambda) , \quad (14.9)$$

kde F představuje funkci dvou proměnných T a ν , G je funkcí proměnných T a λ .

Jak již bylo výše uvedeno, každé těleso vyzařuje tepelné záření v závislosti na své vlnové délce, tedy i absolutně černé těleso musí emitovat tepelné záření. Označíme-li M_e^0 intenzitu vyzařování absolutně černého tělesa ($\alpha = 1$), dostáváme z Kirchhoffova zákona (14.7) ve tvaru

$$M_e^0 = f(T) . \quad (14.10)$$

Podobně pro Kirchhoffův zákon pro monochromatické vyzařování dostáváme v případě absolutně černého tělesa ($\alpha_\nu = \alpha_\lambda = 1$), že

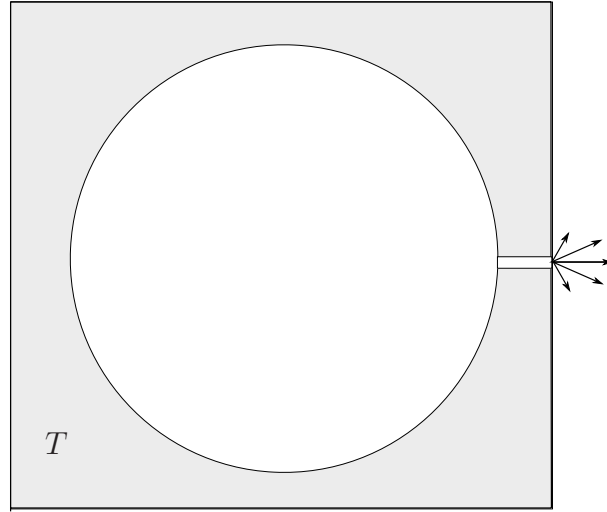
$$M_\nu^0 = F(T, \nu) , \quad (14.11)$$

resp.

$$M_\lambda^0 = G(T, \lambda) . \quad (14.12)$$

V případě, že absolutně černé těleso realizujeme již zmíněnou dutinou s malým otvorem, kde záření uvnitř dutiny je v termodynamické rovnováze se stěnami dutiny, pak otvor dutiny představuje tzv. *lambertovský (kosinový) plošný zářič* a záření v dutině je dáno *Planckovým zákonem*, kterému se budeme věnovat v následující kapitole. V tomto případě představuje otvor selektivní zářič, protože vyzařuje na různých vlnových délkách podle teploty, viz obr. 14.2.

Zavedeme si další veličinu tzv. *emisivitu*, kterou budeme značit ε . Emisivita je určena poměrem intenzity



Obrázek 14.2: Příklad rovnovážného tepelného záření uvnitř dutiny tělesa. Malý otvor nezmění vlastnosti záření a umožní studium jeho vlastností.

vyzařování daného tělesa ku intenzitě vyzařování absolutně černého tělesa, tedy

$$\varepsilon = \frac{M_e}{M_e^0} . \quad (14.13)$$

Podobně zavádíme *spektrální emisivitu* ε_ν , resp. ε_λ danou vztahem

$$\varepsilon = \frac{M_\nu}{M_\nu^0} , \quad (14.14)$$

resp.

$$\varepsilon = \frac{M_\lambda}{M_\lambda^0} . \quad (14.15)$$

Dosadíme-li do vztahu (14.7) za funkci $f(T)$ ze vztahu (14.10) tak můžeme psát

$$\frac{M_e}{\alpha} = M_e^0 . \quad (14.16)$$

Jednoduchou úpravou tohoto vztahu dostaneme

$$\frac{M_e}{M_e^0} = \alpha . \quad (14.17)$$

Odtud porovnáním s definičním vztahem pro emisivitu (14.13) dostáváme

$$\alpha = \varepsilon . \quad (14.18)$$

Na základě tohoto výsledku můžeme konstatovat, že *objekt je tak dokonalým zářičem, jak dovede záření pohlcovat, a proto emisivita ε povrchu objektu je rovna pohltivosti α* , viz obr. 14.3.

S ohledem na interval hodnot jakých může pohltivost nabývat, je zřejmé, emisivita musí nabývat hodnot ze stejného intervalu, tj. $0 \leq \varepsilon \leq 1$. Tedy pro absolutně černé těleso bude platit, že $\varepsilon = 1$. Jelikož v přírodě neexistuje dokonale černé těleso, každé skutečné těleso vyzařuje při stejné teplotě méně než dokonale (absolutně) černé těleso.

Analogickým způsobem bychom dospěli k závěru, že

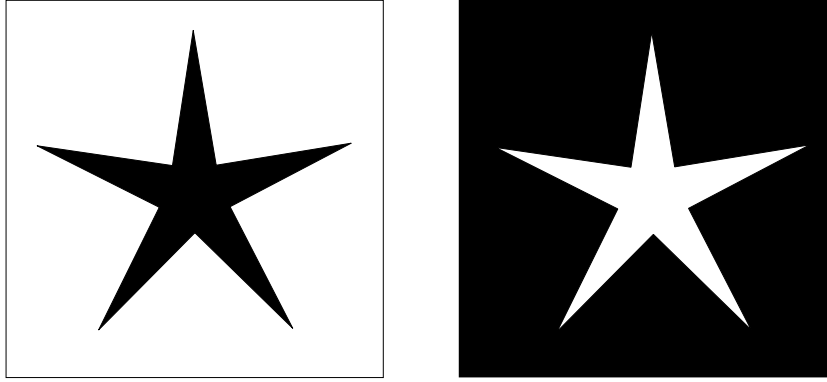
$$\alpha_\nu = \varepsilon_\nu , \quad (14.19)$$

resp.

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda . \quad (14.20)$$

Rovněž bude platit, že $0 \leq \varepsilon_\nu \leq 1$, resp. $0 \leq \varepsilon_\lambda \leq 1$.

Vzhledem k tomu, že tepelné záření je v rovnováze se stěnami tělesa, je zřejmé, že (objemová) hustota



Obrázek 14.3: Vlevo je zachycena keramická deska s černě nakresleným vzorem. Vpravo je stejná deska zahřátá na vysokou teplotu, která se ve tmě jeví jako tmavá oproti vzoru, který má díky větší pohltivosti i větší emisivitě.

energie $w(T)$ tepelného záření absolutně černého tělesa musí souviset s intenzitou vyzařování M_e , která je definována jako výkon, který vyzáří jednotková plocha povrchu tělesa do všech směrů. Za tímto účelem budeme uvažovat elementární plochu otvoru dutiny dS , ze které vystupuje tepelné záření do všech směrů. Nezáleží na místě ležícím na ploše otvoru do dutiny, kam umístíme uvažovaný element plochy, protože otvor dutiny reprezentující absolutně černé těleso představuje lambertovský (kosinový) zářič. Energie, která projde kolmo elementem uvažované plochy dS za jednotku času, tedy výkon, bude odpovídat energii, jež se nachází ve válcové dutině o základnách shodných s elementem plochy. Objem této dutiny je $c_0 dS$, kde c_0 je rychlost šíření tepelného záření ve vakuu a číselně odpovídá dráze, kterou za 1 sekundu urazilo tepelné záření. V případě, že budeme měnit směr uvažované dutiny, potom se podle úhlu ϑ odklonu osy dutiny od kolmice k otvoru absolutně černého tělesa bude měnit objem dutiny a její hodnota bude (viz obrázek 14.4)

$$V_\vartheta = c_0 dS \cos \vartheta . \quad (14.21)$$

Vzhledem k tomu, že se hustota energie $w(T)$ tepelného záření vyzáří do všech směrů, vyjádříme si množství hustoty energie připadající na element prostorového úhlu $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ pro libovolnou orientaci (směr) uvažované válcové dutiny, který je určen úhly φ a ϑ , tedy

$$w_{d\Omega} = \frac{w}{4\pi} d\Omega . \quad (14.22)$$

Odtud můžeme množství energie uzavřené v obecně orientované válcové dutině (množství vyzářené energie za jednotku času nacházející se ve válcové dutině) napsat jako

$$w_{d\Omega} V_\vartheta = \frac{c_0 w \cos \vartheta}{4\pi} d\Omega dS = \frac{c_0 w \sin \vartheta \cos \vartheta}{4\pi} d\vartheta d\varphi dS . \quad (14.23)$$

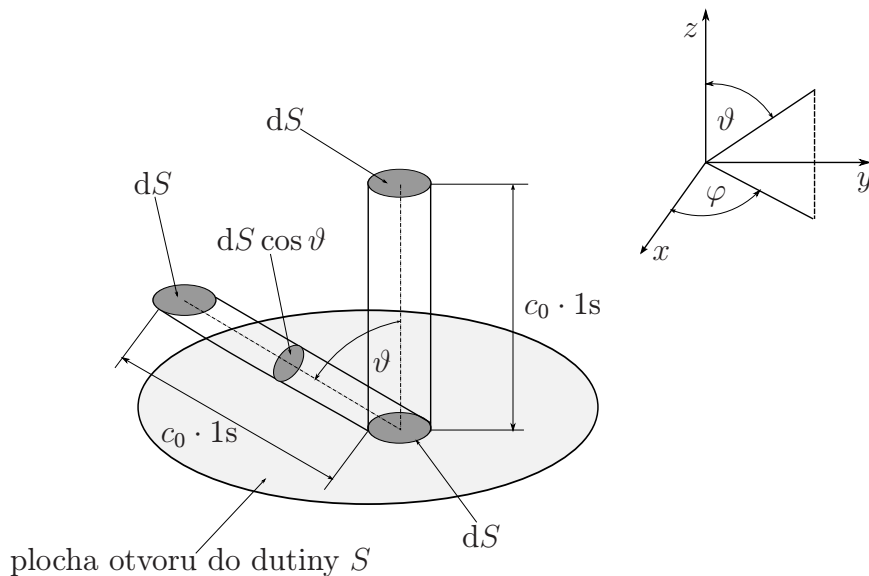
Integrací této energie přes všechny přípustné směry dostaneme element zářivého toku $d\Phi_e$

$$d\Phi_e = \frac{c_0 w(T)}{4\pi} dS \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{c_0 w(T)}{4} dS . \quad (14.24)$$

S ohledem na definiční vztah (14.2) lze dát do vztahu hustotu energie a intenzitu vyzařování

$$M_e = \frac{d\Phi_e}{dS} = \frac{c_0 w}{4} . \quad (14.25)$$

Analogickým způsobem je možné nalézt vztah mezi spektrální hustotou energie a spektrální hustotou



Obrázek 14.4: Změna velikosti objemu v závislosti na úhlu odklonu ϑ .

vyzařování (monochromatickým vyzařováním)

$$M_\nu = \frac{c_0 w_\nu}{4} , \quad (14.26)$$

resp.

$$M_\lambda = \frac{c_0 w_\lambda}{4} , \quad (14.27)$$

14.3 Planckův vyzařovací zákon

Pro odvození Planckova vyzařovacího zákona budeme uvažovat dutinu tvaru kváдру a stranách L_x , L_y , L_z , jehož tři strany mají směr souhlasný se souřadnicovými osami x , y , z a jeho jeden vrchol leží v počátku souřadnicové soustavy, viz obr. 14.5. Budeme dále předpokládat, že stěny kváдру jsou dokonale vodivé. Je známo z teorie elektromagnetického pole, že pro dokonale vodivý vodič platí následující okrajové podmínky

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad \text{neboli} \quad E_t = 0 \quad (14.28)$$

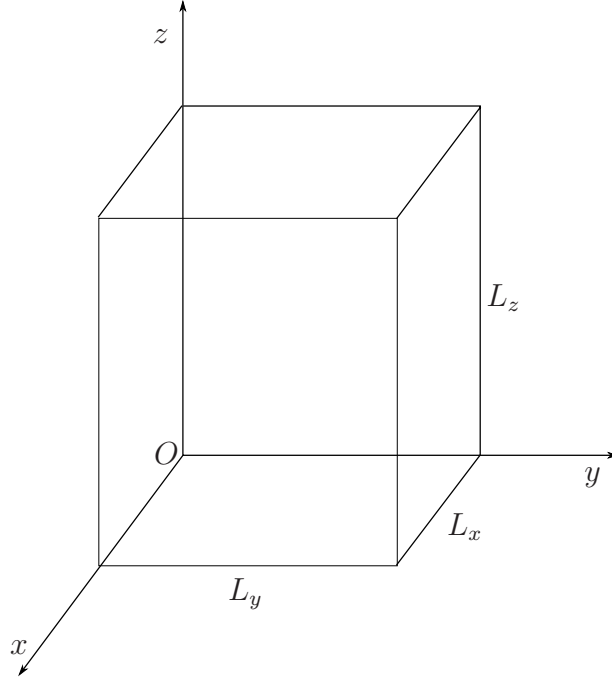
a

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \text{neboli} \quad B_n = 0 , \quad (14.29)$$

kde \mathbf{n} je jednotkový normálový vektor k povrchu vodiče. Z výše zapsaných okrajových podmínek je zřejmé, že normálová složka intenzity elektrického pole a tečná složka magnetické indukce být nulové nemusí, což je dáno možnou přítomností povrchového náboje a případnými povrchovými proudy.

Budeme-li dále předpokládat, že uvnitř dutiny je vakuum, můžeme použít pro popis elektromagnetického pole vyjít z následující vlnové rovnice

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} . \quad (14.30)$$



Obrázek 14.5: Dutina absolutně černého tělesa ve tvaru kvádru.

Stěny uvažované dutiny budou udržovány na teplotě T a budou emitovat elektromagnetické záření (vlny). Elektromagnetické vlny se budou od dokonale vodivých stěn odrážet a vytvoří tímto uvnitř kvádru stojaté vlny, které nalezneme řešením vlnové rovnice (14.30) spolu s okrajovými podmínkami (14.28) pro stěny uvažovaného kvádru. Hledané stojaté vlny můžeme napsat ve tvaru

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = a(t) \mathbf{u}(\mathbf{r}) , \quad (14.31)$$

kde $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = u_x(\mathbf{r}) \mathbf{e}_x + u_y(\mathbf{r}) \mathbf{e}_y + u_z(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z$.

Dosazením výrazu (14.31) do vlnové rovnice (14.30) dostaneme

$$a(t) \nabla^2 \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{u}(\mathbf{r})}{c_0^2} \frac{d^2 a(t)}{dt^2} , \quad (14.32)$$

což můžeme přepsat jako

$$a(t) \nabla^2 (u_x(\mathbf{r}) \mathbf{e}_x + u_y(\mathbf{r}) \mathbf{e}_y + u_z(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z) = \frac{u_x(\mathbf{r}) \mathbf{e}_x + u_y(\mathbf{r}) \mathbf{e}_y + u_z(\mathbf{r}) \mathbf{e}_z}{c_0^2} \frac{d^2 a(t)}{dt^2} . \quad (14.33)$$

Odtud dostáváme následující soustavu rovnic

$$\frac{\nabla^2 u_x(\mathbf{r})}{u_x(\mathbf{r})} = \frac{1}{c_0^2 a(t)} \frac{d^2 a(t)}{dt^2} , \quad (14.34)$$

$$\frac{\nabla^2 u_y(\mathbf{r})}{u_y(\mathbf{r})} = \frac{1}{c_0^2 a(t)} \frac{d^2 a(t)}{dt^2} , \quad (14.35)$$

$$\frac{\nabla^2 u_z(\mathbf{r})}{u_z(\mathbf{r})} = \frac{1}{c_0^2 a(t)} \frac{d^2 a(t)}{dt^2} . \quad (14.36)$$

Vzhledem k tomu, že funkce $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ a $a(t)$ jsou na sobě nezávislé, je nutné, aby se každá strana rovnic (14.34)-14.36) rovnala separační konstantě, kterou označíme $-k^2$. Tímto dostáváme následující soustavu čtyř rovnic

$$\frac{d^2 a(t)}{dt^2} + \omega^2 a(t) = 0 , \quad (14.37)$$

$$\nabla^2 u_x(\mathbf{r}) + k^2 \nabla^2 u_x(\mathbf{r}) = 0 , \quad (14.38)$$

$$\nabla^2 u_y(\mathbf{r}) + k^2 \nabla^2 u_y(\mathbf{r}) = 0 , \quad (14.39)$$

$$\nabla^2 u_z(\mathbf{r}) + k^2 \nabla^2 u_z(\mathbf{r}) = 0 , \quad (14.40)$$

kde

$$\omega^2 = k^2 c_0^2 . \quad (14.41)$$

Odtud lze vidět, že zvolená konstanta reprezentuje vlnové číslo.

Řešením rovnice (14.37) dostaneme

$$a(t) = a_0 \cos(\omega t + \varphi) . \quad (14.42)$$

Řešením Helmholtzových rovnic (14.38)-(14.40) s ohledem na nulové tečné složky vektoru \mathbf{E} , resp. \mathbf{u} , pro stěny kvádrů $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$ dané okrajovou podmínkou (14.28) získáme

$$u_x(x, y, z) = u_{x0} \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) , \quad (14.43)$$

$$u_y(x, y, z) = u_{y0} \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) , \quad (14.44)$$

$$u_z(x, y, z) = u_{z0} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) , \quad (14.45)$$

kde

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 , \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) . \quad (14.46)$$

Z požadavku nulových tečných složek dostáváme přípustné hodnoty složek vlnového vektoru

$$k_x = m_x \frac{\pi}{L_x} , \quad k_y = m_y \frac{\pi}{L_y} , \quad k_z = m_z \frac{\pi}{L_z} , \quad m_x, m_y, m_z = 1, 2, 3, \dots . \quad (14.47)$$

Všechny rozlišitelné prostorové konfigurace pole jsou určeny kladnými čísly m_x , m_y , m_z , čemuž odpovídají kladné hodnoty složek vlnového vektoru. Naneseme-li na souřadnicové osy velikosti složek vlnového vektoru, bude směr i velikost vlnového vektoru určovat bod v prostoru, který nazýváme \mathbf{k} -prostorem, viz obr. 14.6. V \mathbf{k} -prostoru tedy spadají složky vlnového vektoru do kladného oktantu a jednotlivé „souřadnice“ vlnového vektoru leží na vrcholech sítě tvořené kvádry o stranách π/L_x , π/L_y , π/L_z , což znamená, že každému prostorovému stavu (módu) pole odpovídá v \mathbf{k} -prostoru objem

$$\frac{\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{\pi^3}{V} , \quad (14.48)$$

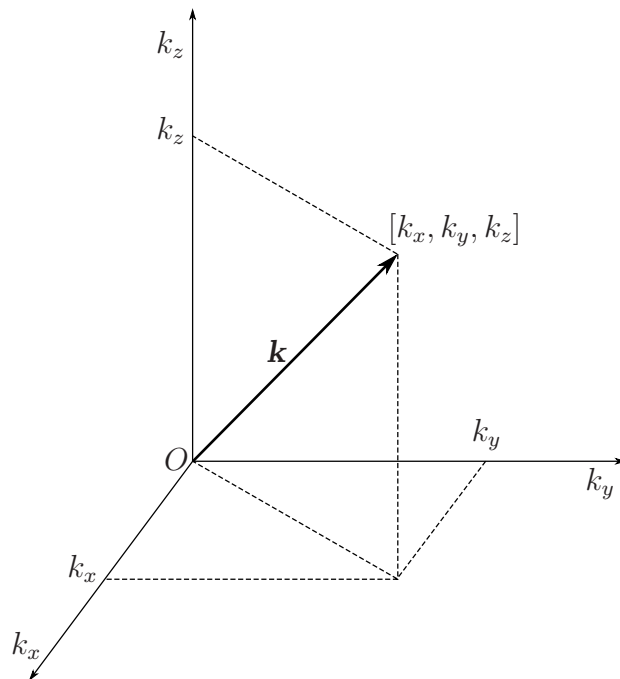
kde V je objem kvádrů představující dutinu absolutně černého tělesa.

Uvažujme nyní všechny stavy pole, které leží v \mathbf{k} -prostoru uvnitř osminy koule o poloměru k . Objem této koule (koule připadající na kladný oktant) je

$$V_k = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{\pi k^3}{6} . \quad (14.49)$$

Počet stavů pole ležících uvnitř uvažované osminy koule $N(k)$ získáme tak, že podělíme jí odpovídající objem (14.49) objemem připadajícím na jeden stav (14.48), přičemž výsledek vynásobíme dvěma, protože obecně polarizovaná stojatá vlna je ekvivalentní dvěma lineárně polarizovaným vlnám

$$N(k) = \frac{2 \frac{\pi k^3}{6}}{\frac{\pi^3}{V}} = \frac{V}{3\pi^2} k^3 . \quad (14.50)$$



Obrázek 14.6: Souřadnice vlnového vektoru v \mathbf{k} -prostoru.

Počet stavů nacházející se mezi koulemi o poloměru k a $k + dk$ připadající na kladný oktant získáme následujícím způsobem

$$dN(k) = N(k + dk) - N(k) = \frac{dN}{dk} dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = g(k) dk , \quad (14.51)$$

kde $g(k)$ nám udává počet stavů pole připadající na jednotkové vlnové číslo.

V případě, že chceme určit počet stavů na jednotkový kmitočtový interval, tak vyjdeme ze vztahu mezi vlnovým číslem a kmitočtem

$$k = \frac{2\pi}{c_0} \nu . \quad (14.52)$$

Odtud dostáváme, že

$$dk = \frac{2\pi}{c_0} d\nu . \quad (14.53)$$

Dosazením do vztahu (14.51) dospějeme ke vztahu

$$dN(\nu) = \frac{8\pi V}{c_0^3} \nu^2 d\nu = g(\nu) d\nu , \quad (14.54)$$

kde $g(\nu)$ nám udává počet stavů pole připadající na jednotkový kmitočtový interval.

Chceme-li určit počet stavů připadající na jednotkovou vlnovou délku, tak vyjdeme ze vztahu

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (14.55)$$

odtud získáme³

$$dk = -\frac{2\pi}{\lambda^2} . \quad (14.56)$$

³Znaménko minus nemusíme uvažovat, protože se „schová“ do diferenciálu vlnové délky.

Dosazením vztahů (14.55) a (14.56) do vztahu (14.51) dostaneme

$$dN(\lambda) = \frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda = g(\lambda) d\lambda , \quad (14.57)$$

kde $g(\lambda)$ nám udává počet stavů pole připadající na jednotkovou vlnovou délku.

Abychom počty stavů vztáhly na jednotkový objem, provedeme jejich podělení objemem krychle V .

$$g_V(\nu) = \frac{g(\nu)}{V} = \frac{8\pi}{c_0^3} \nu^2 , \quad (14.58)$$

kde $g_V(\nu)$ představuje počet stavů vztažený na jednotkový kmitočtový interval a jednotkový objem.

$$g_V(\lambda) = \frac{g(\lambda)}{V} = \frac{8\pi}{\lambda^4} , \quad (14.59)$$

kde $g_V(\lambda)$ představuje počet stavů vztažený na jednotkovou vlnovou délku a jednotkový objem.

Pro spektrální hustotu energie záření w_ν , resp. w_λ , uvnitř uvažované krychle dostáváme

$$w_\nu = g_V(\nu) \langle E \rangle = \frac{8\pi \nu^2}{c_0^3} \langle E \rangle , \quad (14.60)$$

resp.

$$w_\lambda = g_V(\lambda) \langle E \rangle = \frac{8\pi}{\lambda^4} \langle E \rangle , \quad (14.61)$$

kde $\langle E \rangle$ představuje střední energii připadající na jeden stav (mód) pole.

14.4 Vyzařovací zákony

Pomocí Boltzmannova rozdělení může určit střední energii jednoho stavu. Boltzmannovo rozdělení pro stavy, které mohou nabývat pouze diskretních hodnot energie lze zapsat jako

$$P(E_n) = A e^{-\frac{E_n}{k_B T}} , \quad (14.62)$$

kde $P(E_n)$ představuje pravděpodobnost, že se stav pole má energii E_n , T je termodynamická teplota a k_B Boltzmannova konstanta. Konstanta A je normovací konstanta, kterou určíme z normovací podmínky

$$\sum_{n=1}^{\infty} P(E_n) = \sum_{n=1}^{\infty} A e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = 1 . \quad (14.63)$$

V případě, že stavy pole mohou nabývat spojitých hodnot energie, lze pomocí Boltzmannova rozdělení určit pravděpodobnost, že stav pole má energii z intervalu od E do $E + dE$ následujícím způsobem

$$p(E) dE = A e^{-\frac{E}{k_B T}} , \quad (14.64)$$

kde $p(E)$ představuje hustotu pravděpodobnosti pro náhodnou veličinu E , konstanta A opět představuje normovací konstantu, která se určí z normovací podmínky

$$1 = \int_0^{\infty} p(E) dE = \int_0^{\infty} A e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = A \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = A k_B T . \quad (14.65)$$

Odtud

$$A = \frac{1}{k_B T} . \quad (14.66)$$

Střední hodnotu energie připadající na jeden stav $\langle E \rangle$ spočítáme jako

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E p(E) dE = A \int_0^\infty E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = \frac{k_B^2 T^2}{k_B T} = k_B T . \quad (14.67)$$

Dosadíme-li tento výsledek do vztahu (14.60), resp. (14.61), tak dostaneme tzv. *Rayleighův-Jeansův vyzařovací zákon*

$$w_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c_0^3} k_B T , \quad (14.68)$$

resp.

$$w_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T . \quad (14.69)$$

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že Rayleighův-Jeansův vyzařovací zákon je použitelný jen pro nižší kmitočty. Navíc spektrální hustota energie w_ν roste neomezeně s rostoucím kmitočtem, což vede k nefyzikálním konsekvencím označovaných jako „ultrafialová katastrofa“.

Německý fyzik Max Planck přišel s myšlenkou, která mu pomohla nalézt vyzařovací zákon, který je v souladu s experimentálními výsledky v celém rozsahu kmitočtového spektra. M. Planck předpokládal (postuloval), že se energie příslušného stavu pole nemůže měnit spojitě, ale jen po určitých energetických krocích $h\nu$, které nazýváme *kvanty energie*. Tedy jednotlivé stavy pole mohou nabývat diskrétních hodnot energie

$$E_n = nh\nu , \quad (14.70)$$

kde h je tzv. Planckova konstanta⁴, jejíž hodnotu můžeme přibližně vyčíslit $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js.

Pomocí Boltzmannovy distribuce (14.62) můžeme určit střední energii stavu jako

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} E_n P(E_n) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n A e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = A \sum_{n=1}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} . \quad (14.71)$$

Abychom mohli spočítat střední energii, musíme si nejdříve určit hodnotu normovací konstanty A , kterou určíme pomocí normovací podmínky (14.63), do které za diskrétní hodnoty energie dosadíme ze vztahu (14.70). Pro lepší přehlednost si zavedeme následující označení

$$x = e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} . \quad (14.72)$$

S tímto označením můžeme normovací podmínku (14.63) přepsat jako

$$A \sum_{n=1}^{\infty} x^n = A(1 + x + x^2 + x^3 + \dots) = 1 . \quad (14.73)$$

Vzhledem k tomu, že $x < 1$, tak se jedná v závorce o součet geometrické řady

$$S = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots . \quad (14.74)$$

Odtud můžeme napsat, že

$$S - 1 = x + x^2 + x^3 + \dots = x \underbrace{(1 + x + x^2 + x^3 + \dots)}_{=S} = xS . \quad (14.75)$$

⁴Označení této konstanty je odvozeno od původního německého pojmenování této konstanty „hauptkonstante“.

Tedy

$$S - 1 = xS, \quad (14.76)$$

odtud

$$S = \frac{1}{1 - x}. \quad (14.77)$$

Dosadíme-li součet geometrické řady do vztahu (14.73), tak dostaneme

$$\frac{A}{1 - x} = 1. \quad (14.78)$$

Tedy s ohledem na rovnost (14.72) pro normovací konstantu dostáváme

$$A = 1 - x = 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}. \quad (14.79)$$

Normovací konstantu dosadíme do vztahu (14.71) a spočítáme střední energii stavu, tedy

$$\langle E \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} E_n A e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) h\nu \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}. \quad (14.80)$$

Opět pro lepší přehlednost použijeme substituce (14.72)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= h\nu (1 - x) \sum_{n=1}^{\infty} n x^n = h\nu (1 - x) \sum_{n=1}^{\infty} x \frac{dx^n}{dx} = h\nu (1 - x) x \underbrace{\frac{d}{dx} \sum_{n=1}^{\infty} x^n}_{=S} = \\ &= h\nu (1 - x) x \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1 - x} \right) = h\nu (1 - x) \frac{x}{(1 - x)^2} = h\nu \frac{x}{1 - x}. \end{aligned} \quad (14.81)$$

Zpětným dosazením za x ze vztahu (14.72) dostaneme

$$\langle E \rangle = h\nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}. \quad (14.82)$$

Vynásobíme čítec i jmenovatel výrazem

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}},$$

čímž dostaneme

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (14.83)$$

Budeme-li chtít si vyjádřit střední energii pomocí vlnové délky, tak na základě vztahu mezi vlnovou délkou a kmitočtem

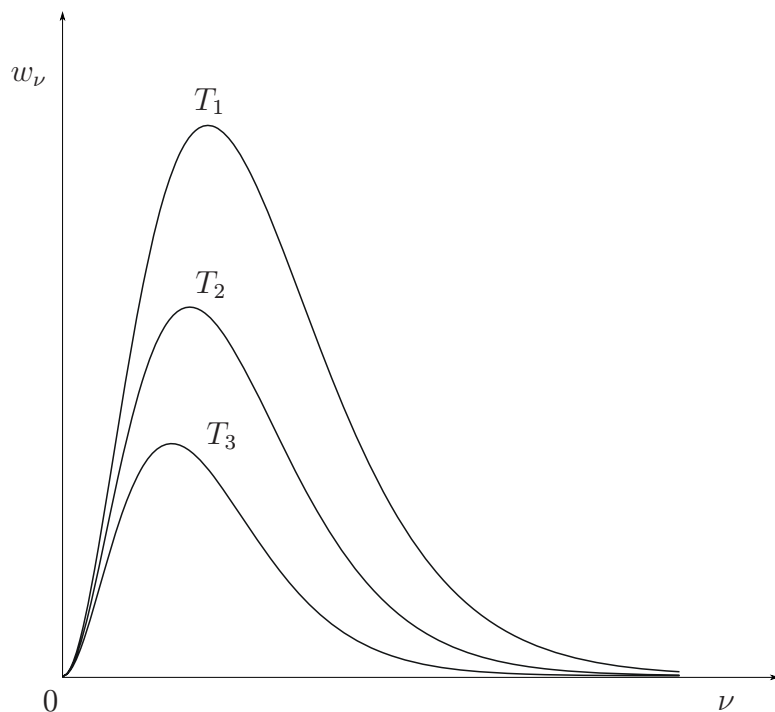
$$\nu = \frac{c_0}{\lambda}$$

lze upravit výraz (14.83) jako

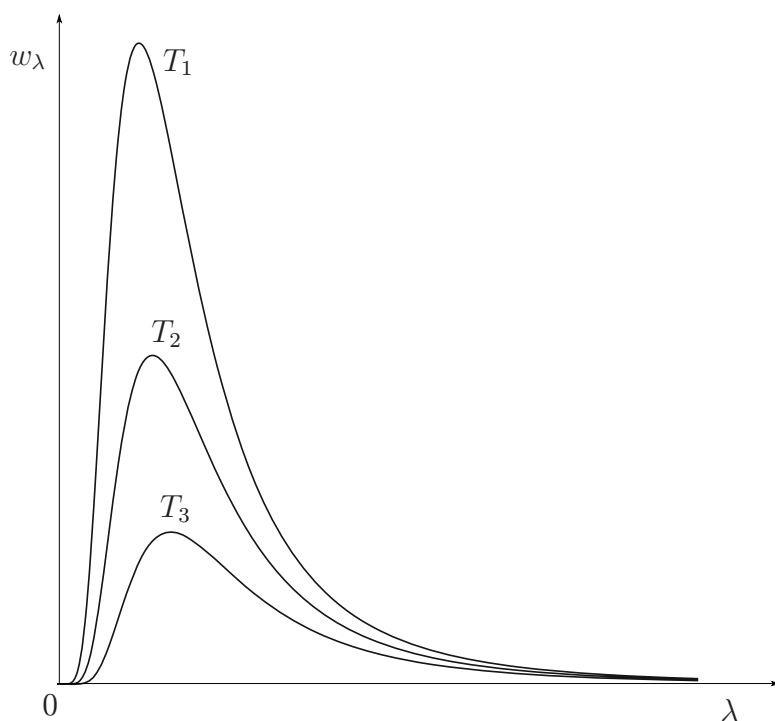
$$\langle E \rangle = \frac{hc_0/\lambda}{e^{\frac{hc_0}{\lambda k_B T}} - 1}. \quad (14.84)$$

Dosazením střední energie stavu (14.83), resp. (14.84), do vztahu pro spektrální hustotu energie (14.60), resp. (14.61), dostaneme tzv. *Planckův vyzařovací zákon*

$$w_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c_0^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}, \quad (14.85)$$



Obrázek 14.7: Závislost spektrální hustoty energie na kmitočtu podle Planckova vyzařovacího zákona, $T_1 > T_2 > T_3$.



Obrázek 14.8: Závislost spektrální hustoty energie na vlnové délce podle Planckova vyzařovacího zákona, $T_1 > T_2 > T_3$.

resp.

$$w_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc_0}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc_0}{k_B T \lambda}} - 1} . \quad (14.86)$$

Na obrázku 14.7, resp. 14.8, je zachycen průběh závislosti spektrální hustoty energie na kmitočtu, resp. vlnové délce, pro tři různé termodynamické teploty.

Platí-li, že $h\nu \ll k_B T$, potom lze aproximovat exponenciální funkci v Planckově vyzařovacím zákoně následujícím způsobem

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} . \quad (14.87)$$

Dosazením této aproximace do vztahu (14.85), tak po úpravě dostaneme vztah (14.68), který reprezentuje Rayleighův-Jeansův zákon.

V případě, že $h\nu \gg k_B T$, potom je možné jmenovatel funkce (14.85) aproximovat jako

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \approx e^{\frac{h\nu}{k_B T}} . \quad (14.88)$$

Uplatněním této aproximace ve vztahu (14.85) dostaneme výraz

$$w_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c_0^3} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} , \quad (14.89)$$

který představuje tzv. *Wienův vyzařovací zákon*, který platí jen pro vyšší kmitočty.

Z obrázku 14.7 je patrné, že zachycená funkční závislost má jeden extrém (maximum), přičemž jemu odpovídající kmitočet roste s rostoucí teplotou. V následující části této kapitoly nalezneme tuto závislost. Za tímto účelem si nalezneme kmitočet ν_{\max} , pro který při dané teplotě T nabývá spektrální hustota energie (14.85) maximální hodnoty. Tento kmitočet nalezneme z podmínky

$$\frac{\partial w_\nu \nu(\nu, T)}{\partial \nu} = 0 , \quad (14.90)$$

tedy

$$\frac{8\pi h}{c_0^3} \frac{\partial}{\partial \nu} \left(\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) = 0 . \quad (14.91)$$

Pro lepší přehlednost si zavedeme následující substituci

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad \text{neboli} \quad \nu = \frac{k_B T}{h} x . \quad (14.92)$$

Pomocí této substituce můžeme upravit rovnici (14.91) do následujícího tvaru

$$\frac{8\pi k_B^3 T^3}{h^2 c_0^3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = 0 . \quad (14.93)$$

Odtud můžeme psát, že

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) = \frac{3x^2(e^x - 1) - x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0 \quad (14.94)$$

Aby byla splněna rovnost (14.94), stačí položit roven nule čitatel lomené funkce, tj.

$$3x^2(e^x - 1) - x^3 e^x = 0 . \quad (14.95)$$

Tuto rovnici řešíme numericky, čímž získáme řešení

$$x_{\max} = 2,82144 . \quad (14.96)$$

Dosazením do vztahu (14.92) dostaneme výraz pro hodnotu kmitočtu, při kterém nabývá spektrální hustota energie w_ν svého maxima

$$\nu_{\max} = \frac{k_B T}{h} x_{\max} . \quad (14.97)$$

Tento vztah upravíme do následujícího tvaru

$$\nu_{\max} = C_\nu T , \quad (14.98)$$

kde $C_\nu = k_B x_{\max} / h = 5,8762 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Vztah (14.98) tzv. *Wienův posunovací zákon*. Tento zákon nám umožňuje určovat teplotu těles, jejichž vyzařování je detekováno. V případě, že hledáme vlnovou délku, pro kterou bude nabývat spektrální hustota energie w_λ svého maxima, pak bychom analogickým způsobem dospěli k následujícímu tvaru Wienova posunovacího zákona pro vlnové délky

$$\lambda_{\max} = \frac{C_\lambda}{T} , \quad (14.99)$$

kde $C_\lambda = 2,8977 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$.

Často se setkáváme s potřebou znát celkovou hustotu energie tepelného záření pro všechny kmitočty, příp. vlnové délky. Vztah pro celkovou hustotu energie, kterou označíme w , získáme následující integrací výrazu (14.85)

$$w(T) = \int_0^\infty w_\nu(\nu, T) d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c_0^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu . \quad (14.100)$$

Tento integrál budeme řešit pomocí následující substituce

$$x = \frac{h\nu}{k_B T} \quad dx = \frac{h}{k_B T} d\nu ,$$

čímž dostaneme

$$w(T) = \frac{8\pi k_B^4 T^4}{h^3 c_0^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \quad (14.101)$$

S hodnotou určitého integrálu

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

dostáváme

$$w(T) = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c_0^3} T^4 . \quad (14.102)$$

S ohledem na vztah (14.25) a (14.10) můžeme psát, že

$$M_e^0 = \frac{d\Phi_e}{dS} = \frac{c_0 w}{4} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c_0^2} T^4 . \quad (14.103)$$

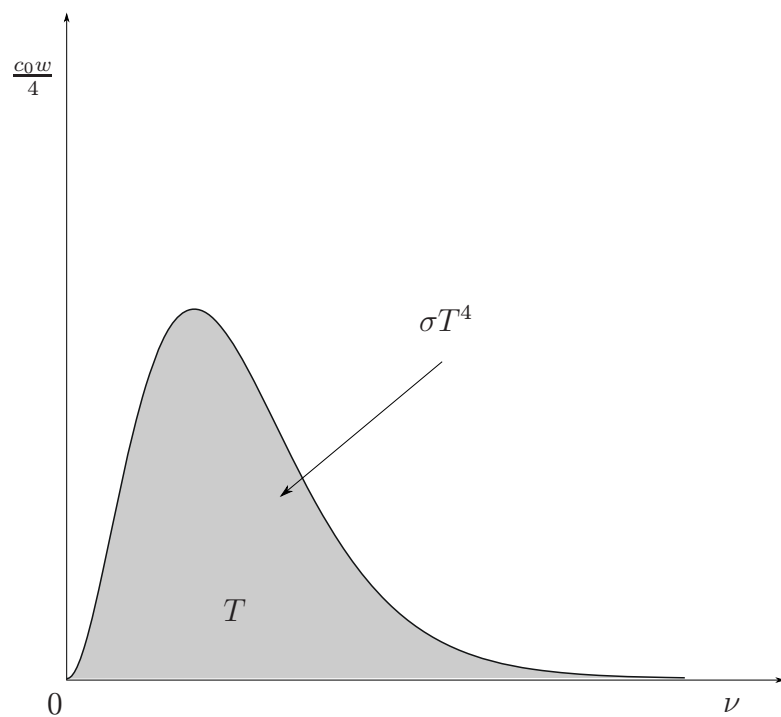
Tento vztah přepíšeme do tvaru

$$M_e^0 = \sigma T^4 , \quad (14.104)$$

kde σ představuje tzv. *Stefanovu-Boltzmannovu konstantu* a vztah (14.104) reprezentuje *Stefanův-Boltzmannův zákon* absolutně černého tělesa. Na obrázku 14.9 je graficky zachycena plocha, která je popsána tímto zákonem.

S ohledem na vztahy (14.16) a (14.18) můžeme vyjádřit Stefanův-Boltzmannův zákon v obecnějším tvaru, tj. pro všechna tělesa,

$$M_e = \varepsilon \sigma T^4 . \quad (14.105)$$



Obrázek 14.9: Grafický význam Stefanova-Boltzmannova zákona.