
Nástraha devátá:

Když Newtonovy zákony nestačí

aneb Termodynamika a statistická fyzika v kostce

V úvodu k *Nástraze šesté* jsme se v souvislosti s potřebou charakterizovat chování soustav více částic zmínili o tom, že přestože lze pro každou částici zformulovat druhý Newtonův zákon a získat tak soustavu odpovídajícího počtu vektorových rovnic, ne vždy je možné tuto soustavu vyřešit a tím pohyb každé z částic beze zbytku popsat, tj. nalézt závislost jejího polohového vektoru na čase. Podívejme se na celý problém důkladněji (např. [9.]).

Uvažujme o soustavě N obecně různých částic. Druhý Newtonův zákon pro i -tou z nich má zápis (srv. s *Hlavním textem*)

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_{v,i}, \quad \vec{F}_{v,i} = \sum_{j=1}^{n_i} \vec{F}_{j,i} = \vec{F}_{1,i} + \vec{F}_{2,i} + \dots + \vec{F}_{n_i-1,i} + \vec{F}_{n_i,i}, \quad 1 \leq i \leq N,$$

kde m_i je hmotnost sledované částice, \vec{a}_i je její zrychlení vzhledem k dané vztažené soustavě (s ohledem na další výklad jsme zde za zrychlení dosadili z definičního vztahu $\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$, kde \vec{r}_i je polohový vektor částice) a $\vec{F}_{v,i}$ je výslednice celkového počtu n_i sil $\vec{F}_{1,i}, \vec{F}_{2,i}, \dots, \vec{F}_{n_i-1,i}, \vec{F}_{n_i,i}$ působících na částici. Získáváme tak soustavu N obyčejných lineárních diferenciálních rovnic druhého řádu pro N neznámých vektorových funkcí času $\vec{r}_i(t)$. Vše tedy vypadá schůdně, avšak pouze do okamžiku, kdy přikročíme k formulaci silových zákonů pro síly $\vec{F}_{j,i}$, bez nichž s vlastním řešením soustavy nemůžeme začít. A zde již narážíme na problém: síly, jimiž na sebe vzájemně působí každé dvě částice, totiž obecně závisejí *na čase, na polohových vektorech částic a na jejich rychlostech*, tj. na derivacích jejich polohových vektorů podle času. I kdybychom příslušné silové zákony uměli vyjádřit, takto zřetězenou soustavu diferenciálních rovnic v obecném případě explicitně vyřešit nedokážeme. "Dobře," prohlásí čtenář. "Existují ale situace, kdy je vzájemné silové působení každé z dvojic částic zanedbatelné (například všem dobře známý model ideálního plynu) a pro ostatní působící síly (například tíhové síly) silové zákony znát budeme. Pak danou soustavu rovnic vyřešit zvládneme." Jistě, zvládneme, ale musíme mít na paměti, že obecné řešení soustavy N obyčejných lineárních diferenciálních rovnic druhého řádu v sobě zahrnuje $2N$ vektorových integračních konstant. K jejich určení (tj. k nalezení konkrétního tvaru funkcí $\vec{r}_i(t)$) tak potřebujeme mít k dispozici $2N$ počátečních podmínek, zpravidla reprezentovaných experimentálně zjištěnou informací o poloze a o rychlosti každé z částic ve vhodně vybraném časovém okamžiku (nejčastěji v okamžiku $t = 0$). Pro "rozumný" počet makroskopických částic (dvě, tři, čtyři, ...) počáteční podmínky určíme snadno. Rozhodně už ale nebude v našich silách určit je například pro makroskopickou soustavu mikroskopických částic: takových částic je totiž v soustavě obrovské množství¹!

V tomto směru nám tedy Newtonovy zákony příliš nepomohou — a přiznejme si, že nám to vlastně vůbec nevadí: k čemu by nám také byla informace o tom, jak se v daném okamžiku pohybuje ta která částice? Každý přece ví, že makroskopickou soustavu nacházející se v rovnovážném stavu lze, na rozdíl od soustavy sestávající z malého počtu částic, dobře charakterizovat poměrně malým počtem makroskopických veličin (vzpomeňme si například na stavovou rovnici ideálního plynu, která dává do souvislosti tlak, termodynamickou teplotu a objem plynu). V čem ale spočívá podstata rozdílu mezi soustavami s malým počtem částic a soustavami s velkým počtem částic? Odpověď poskytuje výsledek známý z pravděpodobnostního počtu (srv. též s literaturou určenou k pokročilejšímu kurzu teoretické fyziky, např. [9.]):

¹Pro získání představy zkuste odhadnout, kolik molekul vzduchu obsahuje za normálních podmínek šálek na malé presso.

Čím větší je počet částic, tím jsou odchylky (tzv. fluktuace) od nejpravděpodobnějších hodnot veličin charakterizujících soustavu méně pravděpodobné ².

K právě zformulovanému závěru se v dalším textu ještě vrátíme. Než však přistoupíme k vlastnímu rozboru nejtypičtějších nástrah, které nás v oblasti termodynamiky a statistické fyziky mohou potkat, podejme stručnou charakteristiku obou těchto disciplín (srv. s [9.] a [16.]).

Termodynamika je fyzikální disciplínou, která se zabývá popisem chování makroskopických soustav, aniž by při tom brala v úvahu jejich vnitřní strukturu. Stojí na několika experimentálně zjištěných faktech — *postulátech* (například nultá, první, druhá a třetí věta termodynamická, stavové rovnice soustav, atd.), které však nedovede teoreticky zdůvodnit. Z těchto postulátů deduktivním způsobem odvozuje další — dílčí — závěry a vztahy mezi makroskopickými veličinami. Chování soustav tak pouze *popisuje*, nikoli *vysvětluje*. Středoškolské učebnice ([2.]) se již tradičně věnují pouze speciální části termodynamiky — *termice*, která zkoumá tepelné děje probíhající v soustavách. Z ní se termodynamika později vyvinula jako již *zcela obecná disciplína* popisující chování *jakékoli* makroskopické soustavy (kromě tepelných vlastností soustav se tedy vyjadřuje například také k elektrickým, magnetickým a jiným vlastnostem).

Statistická fyzika je fyzikální disciplínou, která se rovněž zabývá popisem chování soustav, nejen však *makroskopických*, ale i *mikroskopických*. Na rozdíl od termodynamiky při tom důsledně vychází z úvah o vnitřní struktuře soustavy. Z informací o základních stavebních částicích soustavy pak užitím teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky odvozuje a teoreticky vysvětluje fakta, jež termodynamika přijímá jako experimentálně zjištěné postuláty. Na střední škole se studenti setkávají pouze s *molekulovou fyzikou*, disciplínou, která vznikla — volně citováno z [2.] — na základě představ o částicovém složení látek, o pohybu částic a o silách působících mezi těmito částicemi, a z níž se později vyvinula statistická fyzika (srv. též s [16.]).

Čtenář možná nyní prohlásí, že má smysl zabývat se pouze "silnější" z obou disciplín, tedy statistickou fyzikou. Takový závěr by ale byl příliš krátkozraký: v mnoha situacích se totiž naprosto spokojíme pouze s vnějším popisem chování soustavy (například při studiu chodu tepelných strojů) a nepotřebujeme si komplikovat život ne vždy početně jednoduchými úvahami o tom, co se děje uvnitř soustavy. Kromě toho, na termodynamice lze — v kontrastu s pohledem statistické fyziky — také dobře sledovat axiomatický přístup k výstavbě fyzikálních teorií a tím i posilovat fyzikální způsob myšlení.

Vzhledem k tomu, že oblast termodynamiky a statistické fyziky v sobě skrývá větší množství dílčích nástrah různého charakteru, jejichž společným jmenovatelem je nepochopení základních principů a pojmů, zvolíme tentokrát jiný přístup než doposud. Na nejtypičtější nástrahy nepřímou pozorností formou řady na sebe navazujících stručných otázek, z nichž některé si přemýšlivý student při četbě učebnic ([2.]) patrně i sám položil. Na rozdíl od učebnic, které termodynamický a statistický přístup průběžně kombinují, se zde budeme odděleně zabývat nejprve termodynamikou, a potom se na totéž podíváme z perspektivy statistické fyziky. Nakonec se stručně zmíníme o *entropii* — tajemstvím opředené fyzikální veličině, kterou si zejména v poslední době velmi oblíbili "popularizátoři — amatéři". A protože ne každý ví, co přesně vyjadřuje a s čím a jak souvisí, mohou znít často prezentované závěry o "jejím růstu" až záhadně.

²Platnost tvrzení můžeme přiblížit i známým myšlenkovým pokusem s mincemi: házíme-li současně N stejnými mincemi, je s rostoucím N stále méně pravděpodobné, že výsledek pokusu se bude výrazněji lišit od nejpravděpodobnějšího výsledku — stejného počtu "rubů" a "líců" (s podrobným rozбором tohoto pokusu se lze seznámit v [21.]).

(Dodejme, že na zákonitostech chování dostatečně velkého souboru "částic" stojí, zjednodušeně řečeno, například také prosperita pojišťovacích společností: pravděpodobnost, že by v tomtéž pojistném období všichni klienti zemřeli a společnost tak zkrachovala, je v případě obrovského počtu pojištěnců zanedbatelná.)

Termodynamika:

Otázka 1.:

Co rozumíme *termodynamickou soustavou* a jak určujeme její *stav*?

Odpověď:

Termodynamickou soustavou nazýváme jeden či více *makroskopických objektů*, které máme v úmyslu zkoumat a které myšlenkově oddělujeme od jejich *okolí*. *Stavem* soustavy pak rozumíme soubor nezávislých makroskopických parametrů³, které soustavu v daném okamžiku beze zbytku charakterizují. Tyto parametry rozdělujeme na *vnější*, které jsou jednoznačně určeny okolím soustavy, a na *vnitřní*, které charakterizují samotnou soustavu. Uvědomme si, že jedna a tatáž fyzikální veličina může být — podle okolností — jak vnějším, tak i vnitřním parametrem. Jedním z mnoha příkladů je teplota plynu:

- umístíme-li nádobu s plynem do místnosti, v níž je udržována konstantní teplota, je teplota parametrem *vnějším*, neboť charakterizuje podmínky, v nichž se plyn nachází;
- zafixujeme-li tlak plynu, například tím, že nádobu s plynem shora uzavřeme pístem o známé ploše a hmotnosti, nádobu zavěsíme nad ohniště a pomalu zahříváme, stává se teplota parametrem *vnitřním*⁴. \triangle

Otázka 2.:

Na kterých základních *postulátech* stojí termodynamika?

Odpověď:

Již v úvodu jsme se zmínili o tom, že termodynamika stojí na čtyřech základních postulátech, tedy závěrech založených na zobecněné experimentální zkušenosti: *nulté, první, druhé a třetí větě termodynamické*:

- Obsahem *nulté věty termodynamické* je konstatování, že ponecháme-li soustavu v neměnných vnějších podmínkách, soustava se jim po určité (tzv. *relaxační*) době přizpůsobí a dospěje tak do stavu *termodynamické rovnováhy*, který je charakterizován neměnnými vnitřními parametry.

Součástí nulté věty termodynamické je tvrzení o *tranzitivnosti termodynamické rovnováhy*: Je-li soustava *I* v termodynamické rovnováze se soustavou *II* a soustava *II* je současně v termodynamické rovnováze se soustavou *III*, jsou v termodynamické rovnováze i soustavy *I* a *III*.

- *První věta termodynamická* není ničím jiným než vyjádřením zákona zachování energie. Tvrdí, že vnitřní energii soustavy lze změnit buď tepelnou výměnou nebo konáním práce,

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W,$$

kde ΔE je změna vnitřní energie soustavy⁵, ΔQ je energie dodaná soustavě při tepelné výměně s okolím (tzv. *teplo*) a ΔW je práce vykonaná soustavou.

Ekvivalentní formulace první věty termodynamické říká, že nelze sestavit *perpetuum mobile prvního druhu*, tedy stroj, který by konal práci, aniž by při tom čerpal energii ze svého okolí.

³Nezávislost parametrů znamená, že žádný z nich nemůže být vyjádřen jako funkce ostatních. (Naopak, příkladem závislých parametrů je soubor sestávající z termodynamické teploty, tlaku a objemu ideálního plynu, který je v rovnovážném stavu, neboť tyto veličiny jsou v rovnováze svázány známou stavovou rovnicí.)

⁴Pokud čtete kriticky, jistě jste si právě položili otázku, jaký význam zde má příslovce *pomalou*. Svoji odpověď si budete moci zanedlouho zkontrolovat.

⁵Připomeňme, že vnitřní energií soustavy rozumíme součet kinetických energií (translačního, rotačního a vibračního) pohybu jednotlivých částic vzhledem k inerciální vztažné soustavě spojené se středem hmotnosti soustavy a součet vzájemných potenciálních energií částic.

- *Druhá věta termodynamická* byla poprvé vyslovena v souvislosti se studiem činnosti tepelných strojů. V současné době se uvádí v řadě ekvivalentních formulací (např. [9.]). Zde uvedeme dvě nejznámější:

- Není možné sestavit *perpetuum mobile druhého druhu*, tj. periodicky pracující stroj, který by trvale odebíral teplo jednomu ohřívači a vykonával stejně velkou práci.
- Teplo nemůže samovolně přecházet z chladnějšího tělesa na teplejší.

(V *Otázce 15.* a v *Otázce 16.* se ještě zmíníme o jiné formulaci druhé věty termodynamické, která souvisí s entropií.)

Všimněme si, že existence *perpetuum mobile druhého druhu* by nebyla v rozporu se zákonem zachování energie.

- Se *třetí větou termodynamickou* se také setkáváme v několika ekvivalentních formulacích, z nichž zde uvedeme pouze tu nejznámější: Není možné dosáhnout termodynamické teploty 0 kelvinů (tzv. *absolutní nuly*).

Zbývá vysvětlit, proč jsou termodynamické věty číslovány od nuly, a ne od jedničky, jak bývá běžným zvykem: důvod je historický — nultá věta termodynamická byla totiž jako postulát zformulována až po větě první.

Připomeňme ještě, že s pojmem rovnovážný stav bezprostředně souvisí pojem *rovnovážný děj*. Je to proces se soustavou, který probíhá tak, že stav soustavy lze v každém okamžiku s dobrou přesností považovat za *rovnovážný*. Znamená to tedy, že rovnovážné děje probíhají velmi pomalu, přesněji tak, že relaxační doba soustavy je mnohem kratší než doba, za níž se výrazněji změní podmínky, v nichž se soustava nachází. Rovnovážné děje se obvykle nazývají *vratnými ději*, protože při inverzním sledu okolních změn budou probíhat přesně v opačném pořadí. (Otázkou vratnosti dějů se budeme ještě zabývat, a to v závěrečné části věnované entropii.) △

Otázka 3.:

Co je *teplota* a jak ji měříme?

Odpověď:

Na *teplotu* jsme v tomto textu narazili již několikrát, a vždy jsme při tom spoléhali na to, že čtenář ji intuitivně chápe. Přemýšleli jste ale někdy nad tím, jak tento pojem *korektně vybudovat*?

Ukazuje se, že to není tak jednoduché, jak by se na první pohled zdálo. Nejspíš bychom se pokusili zahájit výklad "didakticky osvědčeným" odkazem na každodenní zkušenosti s teplejšími a chladnějšími tělesy. Jenže celá věc je složitější: víme totiž, že chytíme-li se například v mrazivém dni kovového zábradlí, máme úplně jiný pocit, než když se dotkneme dřevěného obložení opuštěné chalupy, přestože by dřevo mělo mít stejnou teplotu jako kov. Protože již máme z dřívějších stupňů škol určité vědomosti, víme, že do právě popsaného pokusu s tímto "subjektivním měřením teploty" vstupuje pojem *tepelná kapacita*. Přesto jsme se ale toho nejpodstatnějšího dobrali, i když jsme to zatím ještě nezformulovali: bez většího přemýšlení jsme totiž prohlásili, že dřevo by mělo mít stejnou teplotu jako kov! A vzpomeneme-li si na první větu termodynamickou, jistě nás nepřekvapí následující tvrzení (odvození lze najít v [9.]), který umožňuje "očíslovat" různé rovnovážné stavy:

Pro každou rovnovážnou soustavu existuje určitá veličina — teplota — která má ve všech jejích makroskopických částech stejnou hodnotu. Tato hodnota se pak přepisuje i celé soustavě⁶.

⁶Nyní již je zřejmé, proč jsme v odpovědi na *Otázku 1.* požadovali, aby nádoba s plynem byla zahřívána *pomalu*. Kdybychom totiž plyn zahřívali příliš rychle, nebylo by možné považovat jeho stavy v průběhu zahřívání za rovnovážné, a proto bychom jim nemohli připsat ani teplotu.

A jak je to s měřením teploty? To je, jak víme, založeno na skutečnosti, že s teplotou se mění některé dobře měřitelné veličiny, například délka kovového proužku, objem rtuťového sloupce, atd. Jednotlivým hodnotám měřené veličiny pak jen stačí přiřadit určitý údaj — teplotu soustavy — a jsme hotovi. Toto přiřazení může každý provést v podstatě libovolně (srv. s [9.]), avšak bude-li chtít o výsledcích svých pokusů někoho informovat, nezbude mu než použít některou ze zavedených teplotních stupnic. U nás je nejpoužívanější stupnice Celsiova, která má dva *základní body*:

- bod tání ledu (přesněji, rovnovážný stav chemicky čisté vody a jejího ledu za normálního tlaku $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa), jemuž se připisuje teplota 0°C ,
- bod varu vody (přesněji, rovnovážný stav chemicky čisté vody a její syté páry za normálního tlaku $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa), jemuž se připisuje teplota 100°C .

Úsek teploměru mezi těmito základními body pak rozdělíme na 100 *stejných* dílků⁷. A v tom je právě kámen úrazu. Rozdělíme-li totiž úseky teploměrů, které pracující s různými teploměrnými látkami (například kovový proužek, rtuť, líh, atd.), na sto *stejných* dílků, bude — s výjimkou základních bodů — každý z teploměrů měřit poněkud jinak (vysvětlete proč)! Na druhé straně je ale teplota jednou ze základních veličin soustavy SI, a jako taková by tedy měla být na volbě teploměrné látky nezávislá. Jak je tento problém vyřešen uvidíme v odpovědi na následující

Otázku 4.

Ještě předtím si ale uvědomme jednu důležitou skutečnost: měření teploty spočívá v tom, že se zkoumanou soustavou přivedeme do kontaktu teploměr, a údaj o teplotě odečteme v okamžiku, kdy soustava spolu s teploměrem dospěje do rovnovážného stavu. Každé měření teploty tedy zkoumanou soustavu *ovlivňuje* a snahou přirozeně je, aby změny v soustavě způsobené procesem měření teploty byly co nejmenší (jistě si dovedeme představit, jak by dopadlo měření teploty malého nemocného zvířátka obrovským teploměrem právě vytaženým z lednice). Na otázku, jaké vlastnosti musí mít teploměr, aby změny v soustavě způsobené měřením teploty byly co nejmenší, si již jistě každý zvládne odpovědět sám. \triangle

Otázka 4.:

Jak je definovaná *termodynamická* (*Kelvinova*) teplota a čím je výjimečná?

Odpověď:

Otevřeme-li středoškolské učebnice fyziky ([2.]), dozvíme se, že termodynamická teplotní stupnice, již zavedl skotský fyzik W. Thomson (lord Kelvin, 1824–1907), má jediný základní bod, tzv. *trojný bod vody*, který je definován jako rovnovážný stav chemicky čisté vody, ledu a syté páry. Tomuto bodu se připisuje termodynamická teplota 273,16 K. Jeden kelvin je pak definován jako 273,16-tá část teploty trojného bodu. Termodynamická teplotní stupnice je základní teplotní stupnicí a nezávisí na volbě teploměrné látky. Celsiova teplota t se pak definuje pomocí termodynamické teploty T převodním vztahem

$$t = (\{T\} - 273,15)^\circ\text{C}.$$

Tolik učebnice. Máme tedy zbrusu novou definici Celsiovy teplotní stupnice, odlišnou od té, která byla popsána v **Otázce 3**. Nezávisí-li tedy termodynamická teplotní stupnice na volbě teploměrné látky, nezávisí na ní samozřejmě ani takto nově definovaná stupnice Celsiova. Jak ale víme, že termodynamická teplotní stupnice na volbě teploměrné látky skutečně nezávisí? Zavedeme-li ji postupně pro různé teploměry spojené s různými teploměrnými látkami (kovový proužek, rtuť, líh, atd.), měl by opět každý teploměr měřit jinak!

⁷Je historickou zajímavostí, že švédský fyzik a astronom A. Celsius (1701–1744) stupnici, která dnes nese jeho jméno, zavedl obráceně, tj. tání ledu přiřadil údaj 100°C a varu vody údaj 0°C .

Zde je však situace přece jen poněkud jiná (podrobnosti k následujícímu informativnímu výkladu lze najít v [9.]). Z termodynamických úvah totiž vyplývá, že účinnost *vratného Carnotova cyklu* pracujícího s *jakoukoli látkou* je dána vztahem

$$\eta = \frac{Q_{\text{oh}} - Q_{\text{chl}}}{Q_{\text{oh}}} = \frac{T_{\text{oh}} - T_{\text{chl}}}{T_{\text{oh}}},$$

kde Q_{oh} je teplo přijaté v průběhu jednoho cyklu pracovní látkou od ohříváče, Q_{chl} je teplo, které v průběhu jednoho cyklu odevzdá pracovní látka chladiči, T_{oh} je teplota ohříváče určená v jisté (tzv. *absolutní*) teplotní stupnici a T_{chl} je odpovídající teplota chladiče⁸. Odtud získáme vztah

$$\frac{Q_{\text{chl}}}{Q_{\text{oh}}} = \frac{T_{\text{chl}}}{T_{\text{oh}}}.$$

Právě o něj se opírá proces měření teploty, který je nezávislý na volbě teploměrné látky: přiřadíme-li totiž chladiči určitý referenční údaj $T_{\text{chl}} = T_{\text{ref}}$, dokážeme na základě měření dodaných, resp. odebraných tepel přiřadit odpovídající teplotu i ohříváči,

$$T_{\text{oh}} = \frac{Q_{\text{oh}}}{Q_{\text{chl}}} T_{\text{ref}},$$

s nímž vratný Carnotův cyklus pracuje. A zvolíme-li referenčním bodem právě trojný bod, jemuž připíšeme teplotu $T_{\text{ref}} = 273,16$ K, dostáváme termodynamickou (Kelvinovu) teplotní stupnici, definovanou již bez návaznosti na volbu teploměrné látky! Takto měřená teplota je pak jednou ze základních veličin soustavy SI. \triangle

Otázka 5.:

Kolika parametry lze popsat rovnovážný stav soustavy?

Odpověď:

Víme již, že každá soustava, která je od určitého okamžiku ponechána v neměnných vnějších podmínkách, dospěje po jisté době do rovnovážného stavu. Takový stav soustavy bude určitě charakterizován menším počtem parametrů než stav nerovnovážný (kdyby tomu tak nebylo, znamenalo by to, že vnější podmínky stav systému vůbec neovlivňují). Zobecněním četných zkušeností lze dospět k následujícímu postulátu:

Rovnovážný stav libovolné soustavy je charakterizován souborem nezávislých vnějších parametrů a jediným parametrem vnitřním. Všechny ostatní vnitřní parametry lze z těchto údajů vypočítat. Experimentálně potvrzené vztahy, které k tomuto účelu slouží, se nazývají stavové rovnice.

Nejnámějším příkladem stavové rovnice je stavová rovnice ideálního plynu, již se budeme podrobněji věnovat v **Otázce 7.** \triangle

Otázka 6.:

Které veličiny jsou *stavové* a které *nestavové*?

Odpověď:

Stavovými veličinami charakterizujeme — jak již napovídá samotný název — *stav* soustavy (zde samozřejmě máme na mysli *jakýkoli stav* soustavy, ne tedy nutně *stav rovnovážný*). Stavovými veličinami jsou například vnitřní energie, teplota, tlak, objem, ... a samozřejmě také jakékoli funkce stavových veličin. Z definice je zřejmé, že změny stavových veličin při přechodu soustavy z počátečního stavu A do koncového stavu B nezávisí na způsobu, kterým byla soustava z A do B převedena. Řečeno jazykem (pokročilejší) matematiky — elementární změny stavových veličin jsou totálními diferenciály funkcí parametrů určujících stav.

⁸Vztah pro účinnost vratného Carnotova cyklu, který pracuje s ideálním plynem, odvodíme v **Nástraže desáté.**

Které veličiny jsou pak *nestavové*? Stručně řečeno — všechny ostatní. Takovými veličinami charakterizujeme *procesy* se soustavami, přičemž změny těchto veličin jsou na typu procesu závislé. Řečeno opět jazykem matematiky — elementární změny nestavových veličin *nejdou* totálními diferenciály funkcí parametrů určujících stav. Pro příklad nestavové veličiny nemusíme chodit daleko, stačí si vzpomenout na vztah pro elementární práci, kterou vykoná ideální plyn o tlaku p při změně objemu od dV :

$$\delta W = p dV \quad \implies \quad W = \int_A^B p dV .$$

Výsledek integrace samozřejmě závisí na tom, jak se v průběhu procesu, který spojuje počáteční stav A s koncovým stavem B , tlak mění. Tento matematický zápis *křivkového integrálu* má názornou geometrickou interpretaci: práce vykonaná ideálním plynem je úměrná ploše pod křivkou, která v pV -diagramu stavů A a B spojuje: i odtud je zřejmé, že co jiný proces spojující A a B , to také jiná práce vykonaná soustavou.

Další příklad nestavové veličiny je již nasnadě, uvědomíme-li si, že vnitřní energie soustavy je stavovou veličinou. Z první věty termodynamické tak okamžitě dostáváme, že teplo je veličinou nestavovou. Zápis první věty termodynamické má tedy tvar

$$dE = \delta Q - \delta W ,$$

v němž, jak je zvykem, "d" značí elementární změnu stavové veličiny (totální diferenciál) a "δ" značí elementární změnu veličiny nestavové.

Poznámka:

Dodejme, že při formulaci vztahu pro práci vykonanou ideálním plynem v průběhu určitého děje předpokládáme, že tento děj je *vratný*. V opačném případě by totiž tlak soustavy v průběhu procesu nemusel být definován a příslušný proces by tak v pV -diagramu ani nebylo možné znázornit. \triangle

Otázka 7.:

Kde se vzala stavová rovnice ideálního plynu?

Odpověď:

V odpovědi na ***Otázku 5.*** jsme se dozvěděli, že rovnovážný stav je charakterizován souborem vnějších parametrů, v nichž se soustava nachází, a jedním parametrem vnitřním. Zvlášť jednoduchá je situace u ideálního plynu, jehož stavovou rovnici netřeba připomínat. Jak se ale na tuto stavovou rovnici přišlo? Odpověď lze očekávat — experimentálně. A samozřejmě ne najednou. V průběhu let prováděli různí badatelé různé pokusy (často i nezávisle na sobě), které vedly k následujícím závěrům:

- Pro dané množství ideálního plynu, jehož teplota se v průběhu vratného děje nemění — tzv. *izotermický děj* — platí *Boyleův-Mariotteův zákon* (anglický fyzik a chemik R. Boyle (1627-1691), francouzský fyzik E. Mariotte (1620-1684))

$$pV = konst_1 .$$

- Pro dané množství ideálního plynu, jehož objem se v průběhu vratného děje nemění — tzv. *izochorický děj* — platí *Charlesův zákon* (francouzský fyzik J. A. C. Charles (1746-1823))

$$\frac{p}{T} = konst_2 .$$

- Pro dané množství ideálního plynu, jehož tlak se v průběhu vratného děje nemění — tzv. *izobarický děj* — platí *Gay-Lussacův zákon* (francouzský chemik a fyzik J. L. Gay-Lussac (1778-1850))

$$\frac{V}{T} = konst_3.$$

A jak z těchto dílčích závěrů získáme *jedinou* stavovou rovnici? Zcela jednoduše, stačí si uvědomit, že obecnou změnu stavu ideálního plynu lze vždy uskutečnit vhodnou posloupností uvedených speciálních dějů, tedy (odvoďte si podrobně sami)

$$\frac{pV}{T} = konst.$$

Z experimentů s daným množstvím ideálního plynu bylo možné stanovit i konstantu vystupující na pravé straně stavové rovnice. V souladu s Avogadrovým zákonem (podrobněji např. [17.]) byl totiž definován pojem *grammolekula* jako takové množství ideálního plynu, které při dané teplotě a tlaku zaujímá tentýž objem jako 2 gramy vodíku⁹. Z experimentů vychází

$$konst. = nR_m,$$

kde n je látkové množství a $R_m = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ je *molární plynová konstanta*. Stavovou rovnici ideálního plynu dnes často píšeme také v ekvivalentním tvaru

$$pV = NkT,$$

kde N je počet částic, které plyn obsahuje, a $k = \frac{R_m}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je *Boltzmannova konstanta*, určená podílem molární plynové konstanty R_m a Avogadrovy konstanty N_A .

Pro vybrané speciální děje s ideálním plynem si ještě všimneme energiové bilance:

- Při izochorickém ději ($dV = 0$) plyn nekoná práci, tj.

$$\delta W = 0 \quad \implies \quad \Delta W = 0,$$

z první věty termodynamické tedy dostáváme

$$dE = \delta Q - \underbrace{\delta W}_0 \equiv dQ = C_V dT \quad \implies \quad \Delta E = \Delta Q = C_V \Delta T,$$

kde C_V je tepelná kapacita při izochorickém ději¹⁰ a je pro daný ideální plyn konstantní.

- Při izobarickém ději ($dp = 0$) platí

$$\delta Q = C_p dT \quad \implies \quad \Delta Q = C_p \Delta T,$$

kde odpovídající tepelná kapacita C_p je pro daný ideální plyn rovněž konstantní. Dále platí

$$\delta W = p dV \quad \implies \quad \Delta W = p \Delta V,$$

přičemž při integraci jsme využili skutečnosti, že při izobarickém ději se tlak plynu nemění. První věta termodynamická má tvar

$$dE = \delta Q - \delta W = C_p dT - p dV.$$

⁹Není těžké přesvědčit se o tom, že původní pojem grammolekula odpovídá v dnešní terminologii látkovému množství 1 mol.

¹⁰Připomeňme si definici tepelné kapacity při daném procesu: $C_{\text{proces}} = \frac{\delta Q|_{\text{proces}}}{dT}$.

Vnitřní energie je ale *stavovou veličinou*, jejíž změna závisí v případě ideálního plynu pouze na teplotě (v rámci termodynamiky je toto tvrzení postulátem), můžeme ji proto vyjádřit již dříve uvedeným vztahem $dE = C_V dT$, tedy

$$C_V dT = C_p dT - p dV .$$

Diferencováním stavové rovnice $pV = nR_m T$ dostáváme

$$p dV + \underbrace{V dp}_0 = nR_m dT$$

a kombinací posledních dvou vztahů pak známý *Mayerův vztah*

$$C_p = C_V + nR_m .$$

- Pro izotermický děj ($dT = 0$) platí

$$dE = C_V dT = 0 \quad \implies \quad \Delta E = 0 .$$

Práce plynu při tomto ději je dána vztahem

$$\delta W = p dV \quad \implies \quad \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR_m T}{V} dV = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} ,$$

kde jsme při integraci využili skutečnosti, že teplota plynu je konstantní. Z první věty termodynamické pak dostáváme

$$\delta Q = \underbrace{dE}_0 + \delta W = \delta W \quad \implies \quad \Delta Q = \Delta W = nR_m T \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

- Pro adiabatický děj ($\delta Q = 0$) dostáváme z první věty termodynamické

$$C_V dT = dE = \underbrace{\delta Q}_0 - \delta W \equiv -dW = -p dV .$$

Diferencováním stavové rovnice $pV = nR_m T$ máme

$$V dp + p dV = nR_m dT \quad \implies \quad dT = \frac{V dp + p dV}{nR_m}$$

a po dosazení do levé části první věty termodynamické pak s uvažováním Mayerova vztahu

$$C_V \frac{V dp + p dV}{nR_m} = C_V \frac{V dp + p dV}{C_p - C_V} = -p dV \quad \implies \quad C_V V dp = -C_p p dV ,$$

odtud integrací

$$pV^\gamma = \text{Konst.} ,$$

kde $\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$ je tzv. *Poissonova konstanta*.

△

Statistická fyzika:

Otázka 8.:

Jak víme, že látky jsou složeny z atomů, když atomy našimi smysly nemůžeme spatřit?

Odpověď:

To, že látky jsou složeny z atomů, ví dnes snad úplně každý. Přesto je tomuto důležitému závěru, k jehož přesvědčivému potvrzení došlo až po více než dvou tisících let od okamžiků, kdy byl poprvé vysloven jako *hypotéza*, v učebnicích ([2.]) věnováno velmi málo místa; přitom se argumentuje především difúzí, Brownovým pohybem a elektronovým mikroskopem (kterým ovšem atomy stejně "neuvidíme").

Dokázali byste vy sami přesvědčit své kolegy nebo náhodné kolemjdoucí o tom, že látky jsou skutečně složeny z atomů? Víte, co vše v průběhu minulých století mluvilo ve prospěch atomové hypotézy? A proč měla atomistická koncepce až do začátku dvacátého století své zapřísáhlé odpůrce, mnohdy i z řad významných vědců? Víte, kdy a kým byly provedeny rozhodující experimenty, které vedly k jejímu definitivnímu přijetí? (Dodejme, že se tak stalo mnohem dříve, než spatřil světlo světa první elektronový mikroskop!) Nyní již jistě tušíte, že uspokojivou odpověď na otázku "Jak víme, že látky jsou složeny z atomů?" nelze vměstnat do dvou nebo tří odstavců. Proto zde odkazujeme na podrobnější časopisecké práce [12.] a [17.]. \triangle

Otázka 9.:

Co rozumíme ve statistické fyzice *soustavou* a jak charakterizujeme její *stav*?

Odpověď:

Ve statistické fyzice rozumíme *soustavou* jakýkoli zkoumaný objekt, ne tedy nutně objekt makroskopický. Stav soustavy by byl v každém okamžiku — striktně vzato — určen stavem každé z jejích stavebních částic: předpokládáme-li, že pohyb těchto částic lze popsat zákony klasické fyziky¹¹, byl by v daném okamžiku stav každé z částic určen jejím polohovým vektorem a její rychlostí. Jak již víme z úvodu, pro obrovský počet stavebních částic tyto údaje nelze žádným způsobem získat. Přesto jsou úvahy o tzv. *fázovém prostoru* (abstraktní $6N$ -rozměrný prostor, na jehož souřadnicové osy vynášíme složky polohových vektorů a hybností jednotlivých částic, jejichž celkový počet je N) teoreticky významné (podrobněji např. [9.]).

A jak je to s makroskopickým popisem stavu soustavy? Stav makroskopické soustavy lze i zde, podobně jako v termodynamice, popsat jistým souborem vnějších a vnitřních parametrů. Na rozdíl od termodynamiky, která tyto veličiny pokládá v rovnovážném stavu za *konstantní*, však připouští statistická fyzika i jejich neustálé kolísání — tzv. *fluktuace*, které jsou důsledkem částicové struktury soustavy¹². Fluktuace jsou samozřejmě tím výraznější, čím je počet částic soustavy menší (srv. s úvodním textem k této *Nástraze*), proto také nemá smysl připisovat soustavám, které nejsou makroskopické, veličiny jako tlak, teplota, atd. Tím se současně vysvětluje, proč termodynamika zvládá dobře popisovat pouze systémy tvořené obrovským počtem částic. Celkem lze říci, že *makroskopický stav* soustavy, tak jak jej chápe statistická fyzika, odpovídá termodynamickému pojetí stavu rozšířenému o fluktuace. \triangle

Otázka 10.:

Co může statistická fyzika říci k větám termodynamiky (srv. s *Otázkou 2.*)?

¹¹Porovnání teoretických předpovědí s experimentem, eventuálně použití kvantové relativistické teorie a provedení limitního přechodu (tzv. *klasická limita*) ukazuje, že předpoklad, že pohyb stavebních částic se řídí zákony klasické fyziky, je v řadě obvyklých situacích dobře splněn i pro atomy.

¹²Pojem *fluktuace* bývá vysvětlován již na střední škole, a to v souvislosti s neustálým kolísáním tlaku plynu, které je způsobeno nepravidelnostmi nárazů chaoticky se pohybujících částic na stěny nádoby.

Odpověď:

Statistická fyzika vnáší do termodynamických vět (nulté, první, druhé i třetí) pravděpodobnostní interpretaci a vyjadřuje se rovněž k veličinám, které v nich vystupují (podrobněji např. [5.], [9.]):

- Statistická fyzika popisuje *rovnovážný stav*, k němuž soustava po jisté době existence v neměnných vnějších podmínkách dospěje, nikoli jako stav *jediný možný*, ale jako stav *nejpravděpodobnější*. Všechny ostatní stavy se samozřejmě realizovat mohou také, ale již s menší pravděpodobností.
- V první větě termodynamické vystupují makroskopické veličiny *vnitřní energie*, *teplo* a *práce*. Každou z nich lze interpretovat i mikroskopicky:
 - Vnitřní energie je dána součtem kinetických energií (translačního, rotačního a vibračního) pohybu částic a součtem jejich vzájemných potenciálních energií.
 - Teplem rozumíme energii předanou při *tepelné výměně*, tj. při procesu, kdy jsou do vzájemného kontaktu uvedena dvě nebo více těles o nestejně teplotě. Celková kinetická energie částic teplejšího tělesa je vyšší než celková kinetická energie částic chladnějšího tělesa. Částice teplejšího tělesa tedy předávají část své kinetické energie částicím chladnějšího tělesa až do okamžiku, kdy se teploty těles vyrovnávají.
 - Mikroskopická podstata práce konané soustavou spočívá v tom, že částice soustavy v rámci neuspořádaného pohybu neustále narážejí na vnější tělesa, která ji ohraničují, a působí tak na ně určitou silou. Pokud se při tom dojde k posunu vnějších těles, koná soustava práci.
- Interpretace druhé i třetí věty termodynamické je rovněž pravděpodobnostní: to, co druhá, resp. třetí věta termodynamická *zakazuje* jako proces nemožný, statistická fyzika sice *připouští*, ale s velmi malou pravděpodobností (srv. též s **Otázkou 16.**) \triangle

Otázka 11.:

Jak lze odvodit stavovou rovnici ideálního plynu? (srv. s **Otázkou 7.**)?

Odpověď:

Stavovou rovnici ideálního plynu, kterou termodynamika přijímá jako zobecněný výsledek experimentů (tedy postulát), lze v rámci statistické fyziky odvodit. Stačí si pouze uvědomit, že tlak plynu je dán neustálými nárazy molekul na stěny nádoby a matematicky je určen podílem velikosti výslednice sil, jimiž na stěnu v daném časovém intervalu molekuly působí, a velikosti plochy stěny. Výslednou sílu pak určíme z druhého Newtonova zákona jako celkovou změnu hybnosti narážejících molekul. Myšlenkově je věc snadná, ale početně dá trochu práce. Nechceme-li zde předvádět učebnicový postup ([2.]) založený na umělých předpokladech, že třetina molekul plynu se pohybuje ve směru osy x , třetina ve směru osy y a třetina ve směru osy z , nezbude nám než uvážit, že různé molekuly mají, jak známo, (co do směru i velikosti) různou rychlost. Úloha je potom trochu složitější, a proto si ji necháme do závěrečné **Nástrahy desáté**. \triangle

Otázka 12.:

Jak rychle se pohybují částice ideálního plynu, který je v rovnovážném stavu?

Odpověď:

O tom, že částice ideálního plynu se v daném okamžiku pohybují různými rychlostmi, jejichž pravděpodobnostní rozdělení závisí na teplotě, se mluví již na střední škole. Příslušné pravděpodobnostní vztahy se však uvádějí pouze jako fakt, neboť jejich odvození přesahuje běžný středoškolský rámec. A protože přesahuje i možnosti rozsahu tohoto textu, uvedeme zde pouze výsledky, které jsou známy pod názvem *Maxwellovo rozdělení* (podrobnosti může čtenář najít např. v [9.] nebo [21.]):

- Pravděpodobnost, že složka v_i rychlosti částice ideálního plynu, kde za i dosazujeme postupně x, y, z , leží v intervalu $[v_i, v_i + dv_i]$, je dána vztahem

$$\varrho(v_i) dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) dv_i,$$

kde m je hmotnost částice a k je Boltzmannova konstanta. Pro střední hodnotu i -té složky rychlosti platí

$$\langle v_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_i \varrho(v_i) dv_i = 0,$$

pro nejpravděpodobnější hodnotu i -té složky rychlosti vychází tentýž výsledek

$$v_i^* = 0.$$

Všimněme si, že

$$\varrho(-v_i) = \varrho(v_i),$$

což s uvážením skutečnosti, že $\varrho(v_i)$ má stejný tvar pro všechna $i = x, y, z$, neznamena nic jiného, než že v plynu nepřevládá žádný směr pohybu částic.

- Pravděpodobnost, že velikost rychlosti v částice leží v intervalu $[v, v + dv]$, je dána vztahem

$$\varrho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Pro střední hodnotu velikosti rychlosti částice platí

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \varrho(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},$$

pro nejpravděpodobnější hodnotu pak

$$v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Velmi často zmiňovaná je také střední kvadratická rychlost

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \varrho(v) dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}},$$

jejímž prostřednictvím se vyjadřuje střední hodnota kinetické energie translačního pohybu částice

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

Protože platí

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3\langle v_i^2 \rangle,$$

máme

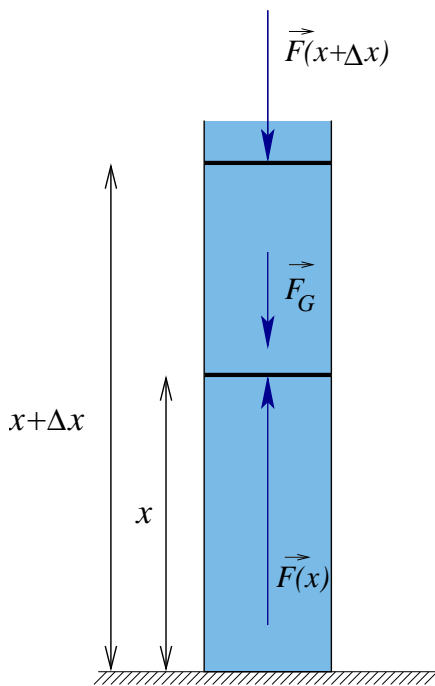
$$\frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2}kT.$$

Dospěli jsme tak ke speciálnímu případu tzv. *ekvipartičního teorému*, jehož obecné znění je následující (odvození viz např. [9.]):

Na každý nezávislý člen ve výrazu pro kinetickou energii částice klasické soustavy o teplotě T připadá střední energie $\frac{1}{2}kT$. \triangle

Otázka 13.:

Jak se mění koncentrace částic ideálního plynu s výškou?



Odpověď:

Víme, že koncentrace částic ideálního plynu umístěného v homogenním tíhovém poli Země s výškou klesá. Tento pokles matematicky popisuje *Boltzmannovo rozdělení*, které nyní odvodíme.

Uvažujme o plynu umístěném ve vysoké válcové nádobě o průřezu S a všimněme si jeho části omezené vodorovnými rovinami umístěnými ve výškách x a $x + \Delta x$ (viz Obrázek 1). (Střední) koncentraci částic plynu v bezprostředním okolí těchto rovin označme $n(x)$ a $n(x + \Delta x)$. Na horní rovinu působí shora tlaková síla o velikosti

$$F(x + \Delta x) = p(x + \Delta x)S = n(x + \Delta x)kTS,$$

kde za tlak $p(x + \Delta x)$ jsme dosadili ze stavové rovnice, zdola pak tlaková síla o velikosti

$$F(x) = p(x)S = n(x)kTS.$$

Obrázek 1: K odvození Boltzmannova rozdělení
nemění, platí

Předpokládáme-li, že plyn je v rovnovážném stavu, tj. (střední) koncentrace částic se v dané výšce s časem

$$\vec{F}(x + \Delta x) + \vec{F}(x) + \vec{F}_G = \vec{0},$$

resp.

$$-F(x) + F(x + \Delta x) = F_G,$$

kde \vec{F}_G je výsledná tíhová síla působící na úsek plynu mezi uvažovanými rovinami. Je-li tento úsek makroskopický, mění se v něm s výškou koncentrace částic způsobem, který zatím neznáme, a proto velikost tíhové síly nemůžeme určit. Pokud ovšem $\Delta x \rightarrow 0$, píšeme

$$-dF(x) = dF_G = dM(x)g,$$

přičemž $dM(x) = mdN = mn(x)dV = mn(x)Sdx$, kde dM je hmotnost části plynu o objemu dV vymezeném uvažovanými rovinami; tato část obsahuje dN částic o hmotnosti m . Celkem tedy dostáváme diferenciální rovnici

$$-dn(x)kT = mn(x)gdx.$$

Její řešení je hledaný vztah pro závislost koncentrace částic na výšce — *Boltzmannovo rozdělení*

$$n(x) = n(0) \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right),$$

v němž $n(0)$ je koncentrace částic ve výšce $x = 0$. Protože tlak plynu je úměrný koncentraci částic, můžeme také psát

$$p(x) = p(0) \exp\left(-\frac{mgx}{kT}\right).$$

Poznámka:

Boltzmannovo rozdělení jsme odvodili za předpokladů, že s výškou se nemění ani tíhové zrychlení, ani teplota plynu. Tyto předpoklady však platí, především v běžné atmosféře, pouze omezeně. \triangle

Otázka 14.:

Jak souvisejí tepelné kapacity C_V a C_p se strukturou částic ideálního plynu?

Odpověď:

Nejprve se vraťme k první větě termodynamické formulované pro izochorický děj (viz **Otázka 7.**)

$$dE = C_V dT = \delta Q,$$

odtud

$$C_V = \frac{dE}{dT}.$$

Abychom určili veličinu C_V , musíme odvodit vztah pro vnitřní energii ideálního plynu, o níž již víme, že závisí pouze na teplotě. Vnitřní energie vystupující v první větě termodynamické odpovídá z pohledu statistické fyziky střední hodnotě této veličiny, tj.

$$E \equiv E_{\text{termodyn}} = \langle E \rangle.$$

Protože je vzájemná potenciální energie částic ideálního plynu zanedbatelná (částice ideálního plynu o sobě s výjimkou srážek "nevědí"), je střední hodnota vnitřní energie dána součtem středních hodnot kinetických energií jednotlivých (celkem N) částic, tedy

$$\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle.$$

Nyní přicházejí na řadu úvahy o struktuře částic. Zde provedeme pro ilustraci výpočet pro dvouatomové molekuly, které budeme považovat za "pružné činky". Střed hmotnosti takové molekuly se pohybuje translačním pohybem, současně může molekula rotovat kolem dvou navzájem kolmých os a při tom ještě může kmitat kolem společného středu hmotnosti. Ve výrazu pro kinetickou energii molekuly tedy vystupuje celkem $3 + 2 + 2 = 7$ nezávislých kvadratických výrazů (tři pro energii translačního pohybu, dvě pro energii rotačního pohybu a dvě pro energii vibračního pohybu, která je dána součtem kinetické a potenciální energie), proto podle ekvipartičního teorému platí

$$\langle \varepsilon \rangle = 7 \frac{1}{2} kT = \frac{7}{2} kT.$$

Potom

$$E \equiv \langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{7}{2} NkT$$

a

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{7}{2} Nk.$$

Tepelnou kapacitu C_p při izobarickém ději získáme z Mayerova vztahu (viz **Otázka 7.**):

$$C_p = C_V + nR_m = C_V + \frac{N}{N_A} R_m = C_V + Nk = \frac{7}{2} Nk + Nk = \frac{9}{2} Nk.$$

Pro Poissonovu konstantu uvažovaného modelu plynu pak vychází

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

△

Krátce o entropii:

Otázka 15.:

Jak je entropie definovaná?

Odpověď:

Existenci entropie jako stavové veličiny, jejíž změna je pro vratné děje definovaná vztahem

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

zaručuje jedna z možných formulací druhé věty termodynamické (např. [9.]). (Všimněme si, že podílem elementárního tepla (nestavové veličiny) a termodynamické teploty (stavové veličiny) je změna stavové veličiny). Než v následující — závěrečné — **Otázce 16.** rozebereme, s čím vším entropie souvisí, ukažme si, jak se počítá její změna. Pro ilustraci provedme výpočet pro vratný izotermický děj s ideálním plynem (podrobně zdůvodněte jednotlivé kroky výpočtu):

$$\Delta S = \int_{\text{izot}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{izot}} \frac{\delta W}{T} = \int_{\text{izot}} \frac{p dV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR_m T}{V} \frac{1}{T} dV = nR_m \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Všimněte si, že pro izotermickou kompresi (tj. $V_2 < V_1$) vychází $\Delta S < 0$. Až vám tedy někdo bude vyprávět, že "entropie vždy a za všech okolností roste", nevěřte mu! \triangle

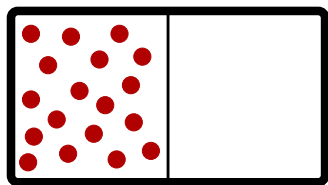
Otázka 16.:

Jak souvisí entropie s vratností a nevratností dějů, s pravděpodobnostmi a s tzv. "neuspořádaností" soustavy?

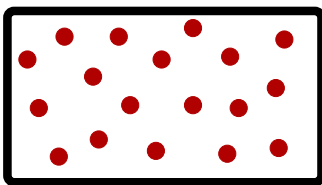
Odpověď:

Vratné děje jsme definovali již v **Otázce 2.** Nyní, s patřičným odstupem, by bylo možné namítnout: "Pohyb základních stavebních částic látky je mechanickým pohybem. Ten je, jak známo, vratný. Jak je tedy možné, že některé procesy se soustavou mnoha částic jsou nevratné?" Odpověď opět souvisí s pravděpodobnostmi: ze zkušenosti například víme, že je takřka vyloučeno (nikoli však nemožné!), aby se cukr rozpuštěný v horké kávě sám od sebe vrátil do původní podoby kostky a z kávy vyskočil. Stejně tak je velmi málo pravděpodobné, aby se částice plynu, který expanduje do vakua, samy od sebe vrátily do původního objemu. Příklad expanze plynu do vakua rozeberme podrobněji.

A



B



Obrázek 2: Expanze plynu do vakua

Uvažme válcovou nádobu, která je rozdělena nepropustnou přepážkou na dvě stejné části o objemech V . V jedné části nechť je ideální plyn o teplotě T , který obsahuje N částic, ve druhé nechť je vakuum. Každý si dovede představit, co se bude dít po odstranění přepážky

(tzv. *Gay-Lussacův pokus*): Částice budou expandovat do vakua a po jisté době se ustaví rovnovážný stav, v němž budou rovnoměrně rozmístěny po nádobě o objemu $2V$. Tento proces je nevratný — je velmi málo pravděpodobné, že by *samovolně* probíhal v opačném směru. K jaké změně entropie při něm dojde? Je jasné, že přímo z definice ji počítat nemůžeme, neboť v žádném z nerovnovážných stavů mezi počátečním stavem A a koncovým stavem B (viz Obrázek 2) nelze definovat teplotu. Na druhé straně ale víme, že entropie je veličinou

stavovou, a proto její změna nezávisí na tom, jakým procesem soustava z počátečního do koncového stavu přešla. Pokud bychom tedy dokázali z počátečního rovnovážného stavu A dospět do koncového rovnovážného stavu B nějakým vratným procesem, máme vyhráno. Takovým procesem bude například proces izotermický: vzhledem k tomu, že při expanzi do vakua nekoná plyn práci (proč?) a nepředpokládáme tepelnou výměnu plynu s okolím, vychází z první věty termodynamické

$$dE = 0 \quad \implies \quad dT = 0 \quad \implies \quad T = \text{konst.}$$

A vztah pro změnu entropie při izotermickém procesu jsme již odvodili v **Otázce 15.**:

$$\Delta S \equiv \Delta S_{A \rightarrow B} = nR_m \ln \frac{V_2}{V_1} = nR_m \ln \frac{2V}{V} = \frac{N}{N_A} R_m \ln 2 = Nk \ln 2 = k \ln 2^N > 0.$$

Výsledek, k němuž jsme právě dospěli, má mnohem obecnější platnost. Předně, o změnách entropie při dějích probíhajících v *izolované soustavě*, tj. v soustavě, která si s okolím nevyměňuje energii, mluví jedna z možných formulací druhé věty termodynamické:

Pro každou termodynamickou soustavu, pro niž lze zavést teplotu, existuje určitá stavová veličina — entropie, jejíž infinitezimální změna je pro vratné děje dána vztahem

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

Pro nevratné děje v izolované soustavě pak platí

$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$

Opět zdůrazněme, že statistická fyzika interpretuje tento termodynamický postulát pravděpodobnostně: procesy s poklesem entropie nejsou vyloučeny, ale jsou méně pravděpodobné.

Souvislost změny entropie s pravděpodobností pak udává *Boltzmannův princip* (podrobněji viz [5.] a [9.]):

Entropie izolovaného systému je mírou pravděpodobnosti realizace jeho různých makrostavů.

A konečně, co se v "populární mluvě" rozumí "*neuspořádanost*" stavu soustavy? Myslí se tím počet způsobů, jimiž můžeme změnit vnitřní uspořádání soustavy (například výměnou dvou částic), aniž by se tím z makroskopického pohledu změnil její stav. V tomto kontextu se tedy říká, že "entropie určuje míru neuspořádanosti stavů izolované soustavy". \triangle

Otázky, cvičení a náměty k přemýšlení:

1. Uveďte příklady veličin, které mohou být jak parametry vnějšími, tak parametry vnitřními, a podrobně popište příslušné okolnosti.
2. Vysvětlete, proč je dobré před vstupem do sauny odložit veškeré kovové šperky.
3. Vysvětlete, proč musí být poměr tepelných kapacit teploměru a soustavy co nejmenší, mají-li být změny, které proběhnou v soustavě v důsledku měření její teploty, co nejmenší?
4. Shromážděte a prostudujte informace o různých teplotních stupnicích (Fahrenheitova, Rankinova, Réaumurova). Kriticky posuďte skutečnost, že jednou ze základních teplot Fahrenheitovy teplotní stupnice byla v minulosti "teplota zdravého lidského těla".

5. V pV -diagramu a v pT -diagramu schematicky zakreslete graf
 - (a) izotermického děje pro dvě různé teploty T_1 , T_2 ideálního plynu, přičemž $T_1 > T_2$,
 - (b) izochorického děje pro dva různé objemy V_1 , V_2 ideálního plynu, přičemž $V_1 > V_2$,
 - (c) izobarického děje pro dva různé tlaky p_1 , p_2 ideálního plynu, přičemž $p_1 > p_2$,
 - (d) adiabatického děje s ideálním plynem.
6. Rozhodněte o pravdivosti následujících tvrzení (svoje závěry podrobně zdůvodněte):
 - (a) pokud ideální plyn koná práci, roste jeho objem,
 - (b) kdykoli roste objem ideálního plynu, koná plyn práci,
 - (c) pokud ideální plyn koná práci, klesá jeho teplota,
 - (d) pokud roste teplota ideálního plynu, roste i jeho tlak,
 - (e) dodáváme-li ideálnímu plynu teplo, roste jeho vnitřní energie,
 - (f) koná-li ideální plyn práci, klesá jeho vnitřní energie.
7. Vysvětlete, proč se u (ideálního) plynu tepelná kapacita C_V při izochorickém ději liší od tepelné kapacity C_p při izobarickém ději, zatímco u kapalin a u pevných látek se tyto veličiny takřka neliší.
8. S uvážením Maxwellova rozdělení kriticky posuďte a interpretujte známé zjednodušené tvrzení, že "s rostoucí teplotou se pohybují částice plynu rychleji".
9. Odhadněte podíl koncentrace molekul vzduchu
 - (a) u podlahy a u stropu vašeho pokoje,
 - (b) v přízemí a v nejvyšším patře vašeho domu.

Výsledky interpretujte.
10. Jak vysoko bychom museli vystoupit, aby koncentrace molekul vzduchu klesla při běžné teplotě na polovinu? Jsou za těchto okolností splněny podmínky, za nichž bylo odvozeno Boltzmannovo rozdělení?
11. Odvoďte vztah pro Poissonovu konstantu ideálního plynu
 - (a) s jednoatomovými molekulami,
 - (b) s dvouatomovými molekulami, které považujeme za tuhé činky.
12. Vypočtete změnu entropie
 - (a) při vratném izochorickém ději s ideálním plynem,
 - (b) při vratném izobarickém ději s ideálním plynem,
 - (c) při vratném adiabatickém ději s ideálním plynem.
13. Rozhodněte o pravdivosti následujících tvrzení (svoje závěry podrobně zdůvodněte):
 - (a) při změně stavu izolované soustavy entropie vždy roste,
 - (b) při změně stavu izolované soustavy může entropie klesat,
 - (c) existují změny stavů izolované soustavy, při nichž se entropie nemění,
 - (d) hodnotu, o niž se při nevratném procesu s izolovanou soustavou změnila entropie, nelze vypočítat, víme pouze, že tato změna je vždy nezáporná,
 - (e) existují procesy, při nichž entropie soustavy klesá.
14. Někdy se uvádí, že "entropie souvisí se směrem chodu času". Vysvětlete.

Příbuzné texty:

- ▷ *Hlavní text*
- ▷ *Nástraha první*
Není pohyb jako pohyb aneb Kinematika jako zahřívací předkolo
- ▷ *Nástraha druhá*
Vektory, průměty, složky, velikosti, ... aneb Jak se vypořádat s řešením úloh?
- ▷ *Nástraha třetí*
Rozumíme silám tření? aneb K čemu slouží vazební podmínky?
- ▷ *Nástraha čtvrtá*
Dynamika křivočarého pohybu aneb Jak se vyhnout tradičním omylům?
- ▷ *Nástraha pátá*
Výtahy, vlaky, kolotoče, ... aneb Co náš čeká v neinerciálních soustavách?
- ▷ *Nástraha šestá*
Když se sejde více částic aneb Mechanika tuhého tělesa
- ▷ *Nástraha sedmá*
Zákony zachování aneb "Není nutné vědět o všem..."
- ▷ *Nástraha osmá*
Vody stojaté i tekoucí aneb Mechanika kapalin
- ▷ *Nástraha desátá — bonusová*
Příliš těžké ??? aneb Několik úloh "s hvězdičkou"