# Termodynamika

J. KVASNICA

Učebnice se zabývá základními pojmy termodynamiky, termodynamickými principy, fázovými přechody a termodynamikou nevratných procesů. Hlavní důraz je kladen na fyzikální základy termodynamických jevů, jejich matematickou interpretaci a technické využití. Publikace je doplněna vyřešenými příklady a matematickými doplňky.

Je určena pro studující fyzikálních fakult vysokých škol, aspiranty a výzkumné pracovníky z oborů tepelné techniky, energetiky apod.

Lektorovali prof. dr. V. Votruba, DrSc., člen korespondent ČSAV, doc. dr. L. Valenta, CSc., laureát státní ceny Klementa Gottwalda

© doc. Jozef Kvasnica, CSc., Praha 1965

Redakce teoretické literatury — hlavní redaktor inž. Vlastimil Čihák

## OBSAH

Předmluva ..... 9
Označení základních veličin ..... 11
*Literatura* ..... 14
*Úvod* ..... 15

*Kapitola I.*

Základní pojmy termodynamiky. První termodynamický princip ..... 19
1. Stavové parametry a stavové funkce ..... 19
2. Stav termodynamické rovnováhy ..... 21
3. Makroskopická práce v termodynamice ..... 24
4. Adiabatické izolace a adiabatický proces ..... 27
5. První princip termodynamiky ..... 28
6. Teplota ..... 35
7. Stavová rovnice ..... 46
8. Přirozené, vratné a nevratné procesy ..... 51
9. Tepelná kapacita, specifické teplo a latentní teplo ..... 59
10. Polytropické procesy ..... 64

*Kapitola II.*

Druhý termodynamický princip pro vratné procesy .... 72
11. Matematické poučky o integrujících faktorech Pfaffových forem 72
12. Základní formulace druhého termodynamického principu ..... 83
13. Matematická formulace druhého termodynamického principu pro kvazistatické procesy ..... 88
14. Absolutní termodynamická stupnice teploty ..... 96
15. Entropie a Clausiova rovnice pro vratné procesy. Gibbsův paradox 100
16. Experimentální určení vnitřní energie, entropie a absolutní teploty pomocí izoterm a adiabat ..... 109
17. Invariantnost energie, entropie a absolutní teploty ..... 113
18. Vratný Carnotův cykl ..... 114
19. Termodynamické potenciály pro kvazistatické procesy ..... 118
20. Vztahy mezi derivacemi termodynamických veličin ..... 128
21. Joule-Thompsonův proces ..... 133
22. Závislost termodynamických veličin na množství hmoty ..... 138
23. Termodynamické potenciály dielektrik ..... 148
24. Termodynamické potenciály magnetik ..... 164
25. Elektrostrikční a magnetostrikční jevy ..... 172
26. Elektrokalorické a magnetokalorické jevy. Debyeova metoda magnetického ochlazování ..... 175
27. Termodynamické potenciály elastických těles ..... 178

*Kapitola III.*

Druhý termodynamický princip pro nestatické procesy 187
28. Nestatické procesy a nerovnovážné stavy ..... 187
29. Matematická formulace druhého termodynamického principu pro nestatické procesy ..... 189

30. Termodynamické potenciály nerovnovážných systémů ..... 193
31. Nevratný CARNOTŮV cykl ..... 196
32. Maximální práce vykonaná tělesem, které je ve vnějším prostředí 196
33. Termodynamické potenciály a podmínky rovnováhy ..... 199

*Kapitola IV.*

Některé aplikace podmínek termodynamické rovnováhy ..... 206
34. Jednoduchý homogenní systém ..... 206
35. Homogenní směsi a homogenní roztoky ..... 210
36. Chemické reakce ..... 214
37. Zákon působících hmot ..... 216
38. Disociační rovnováha ..... 223
39. Ionizační rovnováha. Plazma ..... 224
40. Rovnováha tělesa ve vnějším poli ..... 227
41. Dielektrika a magnetika ..... 229
42. BRAUNŮV-LE CHATELIÈRŮV princip ..... 235
43. Heterogenní systém. GIBBSOVO pravidlo fází ..... 240

*Kapitola V.*

Fázové přechody a kritické jevy ..... 246
44. Klasifikace fázových přechodů ..... 246
45. Fázové přechody prvního druhu v jednokomponentových systémech. CLAUSIOVA-CLAPEYRONOVA rovnice ..... 248
46. Fázové přechody prvního druhu v binárních systémech. DUHEMOVA-MARGULESOVA rovnice ..... 252
47. Fázové přechody druhého druhu. EHRENFESTOVY rovnice ..... 260
48. Supravodivost ..... 261
49. LANDAUOVA teorie fázových přechodů druhého druhu ..... 272
50. Fázový přechod z feromagnetické do paramagnetické fáze ..... 277
51. Kritické jevy ..... 285

*Kapitola VI.*

Povrchové jevy ..... 294
52. Povrchové napětí a LAPLACEŮV tlak ..... 294
53. Vliv povrchového napětí na tvoření nové fáze. Zárodky nové fáze ... 298
54. Kondenzace elektricky nabitých kapek. Elementární teorie WILSONOVY mlžné komory ..... 301
55. Hraniční mezivrstva. Adsorpce ..... 305

*Kapitola VII.*

Třetí termodynamický princip ..... 308
56. NERNSTŮV-PLANCKŮV princip ..... 308
57. FALKOVO zobecnění třetího termodynamického principu ..... 313
58. Nedosažitelnost nulového bodu absolutní teploty a nedosažitelnost nejnižší hodnoty energie ..... 314
59. Vztah mezi entropií a pravděpodobností ..... 318



*Kapitola VIII.*

Záření absolutně černého tělesa ..... 321
60. KIRCHHOFFŮV zákon. Absolutně černé těleso ..... 321
61. Tlak záření. STEFANŮV-BOLTZMANNŮV zákon ..... 322
62. Termodynamické funkce záření absolutně černého tělesa ..... 325

*Kapitola IX.*

Základy termodynamiky nevratných procesů ..... 327
63. Základní předpoklady teorie. ONSAGEROVY relace reciprocity ..... 327
64. Difúze a vedení tepla ..... 331
65. Termoelektrické jevy ..... 336
66. HALLŮV jev a termomagnetické jevy ..... 340

*Řešené úlohy* ..... 345
*Dodatek I.* Jacobiho determinanty a Jacobiho matice ..... 384
*Dodatek II.* Volná energie dielektrik a magnetik ..... 387

Věcný a jmenný rejstřík ..... 389

# PŘEDMLUVA

Tato učebnice představuje poněkud rozšířený obsah přednášek z termodynamiky a statistické fyziky, které jsem konal pro posluchače fyzikální specializace na Fakultě technické a jaderné fyziky v Praze. Tento díl je věnován základům fenomenologické termodynamiky; základy statistické fyziky budou probrány v druhém dílu.

Chtěl bych říci úvodem alespoň několik slov ke způsobu výkladu a k vlastnímu výběru látky.

Na rozdíl od převážné většiny učebnic fenomenologické termodynamiky věnuji poměrně hodně místa základním termodynamickým pojmům (jako jsou stav, teplota apod.), i když jsem si vědom různých úskalí, která se zde vyskytují. Domnívám se totiž, že teprve po přiměřeném ujasnění základních termodynamických pojmů lze pochopit neobyčejnou krásu termodynamiky, obecnost jejích zákonů a široké možnosti aplikací. To byl také hlavní důvod, proč jsem se dosti zeširoka zabýval např. otázkou integrujících faktorů Pfaffových forem. Snažil jsem se dosáhnout toho, aby čtenář lépe pochopil výjimečnost *holonomních* Pfaffových forem a s tím souvisejících omezení, k nimž přivádí druhý termodynamický princip.

Naše pojetí termodynamiky je blízké duchu Carathéodoryho axiomatiky. Soudím totiž, že tento přístup nejen umožňuje zavést dostatečně exaktně základní pojmy a principy fenomenologické termodynamiky, ale současně ukazuje také na jejich hlubokou souvislost se základními postuláty statistické fyziky. Úvodní charakter této učebnice si však vyžádal určitý kompromis mezi axiomatickou a syntetickou metodou výkladu. Bližší poučení o různých axiomatických systémech termodynamiky lze najít v originální literatuře uvedené na konci této knihy.

Při výběru látky jsem se snažil – nakolik to rozsah učebnice dovoloval – ukázat široké možnosti aplikací termodynamiky v různých oblastech fyziky. Z moderních fyzikálních aplikací jsem úmyslně vynechal tzv. záporné absolutní teploty, poněvadž soudím, že je nejvhodnější probrat tuto problematiku až ve statistické fyzice, kde pojem záporné absolutní teploty také vznikl.

K jednotlivým kapitolám je přiložena řada vyřešených (většinou obtížnějších) úloh, jejichž účelem je přispět k hlubšímu a všestrannějšímu pochopení probírané látky a možností jejích dalších aplikací. (Není-li uvedeno jinak, pak se odkaz v textu

vztahuje na příklad k dané kapitole.) Doporučuji čtenáři, aby se vždy snažil o samostatné řešení úloh, i když je tato cesta zdlouhavější. V této souvislosti není na škodu připomenout, že teprve samostatné řešení úloh je kritériem *aktivního* osvojení probrané látky a schopnosti k *tvůrčímu* uplatnění znalostí. A nakonec k tvůrčímu uplatnění získaných znalostí má veškeré studium směřovat!

Studium probírané látky předpokládá znalosti matematiky a fyziky v rozsahu standardního učiva prvního dvouletí na fyzikálních fakultách. Některé speciální otázky přesahující rámec tohoto učiva jsou probrány (v nutném rozsahu) buď přímo v textu, anebo v dodatku.

Chtěl bych se ještě stručně zmínit o označení jednotlivých veličin a o soustavě použitých jednotek.

Termodynamické stavové funkce (vnitřní energii, volnou energii, Gibbsův potenciál apod.) označuji ve shodě s doporučením Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou fyziku (IUPAP). Určitá potíž vzniká při aplikaci termodynamiky v různých fyzikálních disciplínách, kde má řada symbolů ustálený význam. Aby nedocházelo ke kolizím, byl jsem občas nucen použít různých typů písma (pro týž symbol), popř. zavést jiné označení. Byla-li změna označení některé veličiny nezbytnou, snažil jsem se ponechat standardní označení té veličiny, která se v této knize vyskytuje častěji (včetně předpokládaného výskytu ve statistické fyzice). Pro snazší orientaci uvádím seznam nejčastěji užívaných symbolů.

Zvláštní zmínky zasluhuje soustava použitých jednotek, poněvadž 1. srpna 1963 byla v ČSSR uzákoněna soustava MKSA. Většina úvah a vzorců v této učebnici nezávisí na volbě soustavy jednotek; výjimkou je pouze ta část, která je věnována elektrickým a magnetickým vlastnostem látek a teorii záření absolutně černého tělesa. Tam, kde rovnice závisí na volbě soustavy jednotek, používám všude absolutní soustavy jednotek, poněvadž v této soustavě je psána veškerá teoretická literatura daného oboru. Použití soustavy MKSA by čtenářům zbytečně znesnadňovalo použití literatury, na niž se v knize odvolávám, jakož i studium příslušné literatury zahraniční. (Hodnoty některých důležitých veličin však uvádím také v soustavě MKSA.) Kromě toho jsem měl na zřeteli některé pozdější aplikace v kvantové teorii a jaderné fyzice, kde má absolutní soustava jednotek své teoretické přednosti a oprávnění a je normou povolena.

Závěrem chci poděkovat i na tomto místě prof. dr. V. Votrubovi a doc. dr. L. Valentovi za cenné diskuse o řadě otázek věcných a didaktických, jakož i za podnětné připomínky k rukopisu. Své manželce J. Kvasnicové jsem zavázán díkem za obětavou pomoc při technické úpravě rukopisu.

*Praha, srpen 1963.* J. Kvasnica



# OZNAČENÍ ZÁKLADNÍCH VELIČIN

| | |
|---|---|
| $a$, $a_i$ | vnější stavový parametr (v čl. 51 parametr stavové rovnice) |
| $A$, $A_i$ | síla příslušná parametru $a$, $a_i$ |
| A | afinita |
| $\mathscr{A}$ | práce vykonaná při izotermicko-izobarickém procesu |
| $A$ | práce vykonaná při izotermicko-izochorickém procesu |
| $\mathfrak{A}$ | vektorový potenciál |
| $b$ | různé koeficienty, popř. parametry |
| $\boldsymbol{B}$ | vektor magnetické indukce |
| $B$ | absolutní hodnota vektoru magnetické indukce |
| $c$ | specifické teplo (místy též rychlost světla) |
| $\boldsymbol{c}$ | koncentrace (obvykle molární) |
| $C$ | tepelná kapacita |
| $c_P$, $C_P$ | specifické teplo (tepelná kapacita) při konstantním tlaku |
| $c_V$, $C_V$ | specifické teplo (tepelná kapacita) při konstantním objemu |
| C | Curieova konstanta |
| deg | stupeň teploty |
| $\boldsymbol{D}$ | vektor elektrické indukce |
| $D$ | absolutní hodnota vektoru elektrické indukce |
| D | koeficient difúze |
| e | základ přirozených logaritmů |
| $e$ | elektrický náboj, elementární náboj |
| $\boldsymbol{E}$ | vektor intenzity elektrického pole |
| $E$ | absolutní hodnota vektoru intenzity elektrického pole |
| $\mathscr{E}$ | celková energie |
| f, f | plocha, povrch |
| $f$ | hustota volné energie, molární volná energie |
| $F$ | volná energie $(U - TS)$ |
| $\mathscr{F}$ | volná energie dielektrik a magnetik, z níž je odečtena energie vnějšího pole |
| $g$ | gravitační zrychlení |
| $g$ | hustota Gibbsova potenciálu, molární Gibbsův potenciál |

| | |
|---|---|
| $G$ | Gibbsův potenciál $(U - TS + PV)$ |
| $\mathcal{G}$ | Gibbsův potenciál dielektrik a magnetik, z něhož je odečtena energie vnějšího pole |
| $h$ | Planckova konstanta |
| $\hbar$ | $h/2\pi$ |
| h | molární entalpie |
| H | entalpie $(U + PV)$ |
| $\boldsymbol{H}$ | vektor intenzity magnetického pole |
| $H$ | absolutní hodnota vektoru intenzity magnetického pole |
| $\boldsymbol{i}$ | vektor proudové hustoty |
| $\boldsymbol{J}$ | vektor hustoty elektrického proudu |
| $J_i$ | složka Onsagerova proudu (v kap. IX) |
| $k$ | Boltzmannova konstanta |
| k | Newtonova gravitační konstanta |
| $K$ | koeficient izotermické kompresibility |
| K, $K_p$, $K_c$ | konstanty chemické rovnováhy |
| L | Leducův-Righiův termoelektrický koeficient |
| $L_{ik}$ | Onsagerovy koeficienty |
| $\boldsymbol{M}$ | vektor magnetizace |
| $M$ | absolutní hodnota vektoru magnetizace |
| M | extenze (šířka) reakce |
| $n$ | počet grammolekul (v čl. 39 objemová hustota částic) |
| $N$ | počet částic |
| N | Nernstův-Ettinghausenův termoelektrický koeficient |
| $\boldsymbol{p}$ | vektor impulsu (v čl. 23 a 25 elektrický dipólový moment) |
| $p$ | absolutní hodnota předešlých dvou veličin |
| p | redukovaný tlak |
| $P$ | tlak |
| $\boldsymbol{\mathcal{P}}$ | vektor elektrické polarizace |
| $\mathcal{P}$ | absolutní hodnota vektoru elektrické polarizace |
| $R$ | plynová konstanta (místy též poloměr) |
| R | Hallova konstanta |
| $q$ | skupenské teplo |
| $\boldsymbol{q}$ | vektor proudové hustoty tepla |
| $Q$ | množství tepla |
| $s$ | hustota entropie, molární entropie (v kap. VI povrch) |
| s, $\mathfrak{s}$ | plocha, povrch |
| $S$, $\mathcal{S}$ | entropie |
| $t$ | čas |
| t | redukovaná teplota |
| $T$ | absolutní teplota (v čl. 3 a 8 časový interval) |
| $u$ | hustota vnitřní energie, molární vnitřní energie |



| | |
|---|---|
| $U$ | vnitřní energie |
| $v$ | specifický (molární) objem |
| v | redukovaný objem |
| $V$ | objem |
| $W$ | práce |
| $\mathcal{W}$ | práce vykonaná všemi silami kromě sil tlaku |
| $\delta_{ik}$ | Kroneckerův symbol |
| $\varepsilon$ | dielektrická konstanta (místy energie jedné částice) |
| $\varepsilon$ | spektrální hustota energie (v kap. VIII) |
| $\zeta$ | chemický potenciál jednotkového množství hmoty (u dielektrik a magnetik) |
| $\Theta$ | charakteristická (kritická) teplota |
| $\varkappa$ | Poissonův koeficient (v rovnici adiabaty) |
| $\kappa$, $\kappa_{ik}$ | koeficient (tenzor) tepelné vodivosti (v kap. IX) |
| $\lambda$ | magnetická permeabilita (místy též jiný parametr) |
| $\lambda_{ik}$ | tenzor magnetické permeability |
| $\lambda$ | vlnová délka (v kap. VIII) |
| $\mu$ | chemický potenciál (jedné grammolekuly, popř. jedné částice) |
| $\varrho$ | hustota hmoty |
| $\sigma$ | kritický koeficient plynů (v čl. 51), povrchové napětí (v kap. VI), specifická elektrická vodivost (v kap. IX) |
| $\sigma_{ik}$ | tenzor napětí (v čl. 27), tenzor elektrické vodivosti (v kap. IX). |
| $\sigma$ | Stefanova-Boltzmannova konstanta (v kap. VIII) |
| $\tau$ | libovolná konvenční teplota |
| $\tau_{ik}$ | tenzor deformace |
| $\chi$ | elektrická (magnetická) susceptibilita |
| $\chi_{ik}$ | tenzor elektrické (magnetické) susceptibility |
| $\chi$ | koeficient teplotní vodivosti (v kap. IX) |
| $\omega$ | specifický (molární) velký kanonický potenciál |
| $\omega$ | cyklická frekvence (v kap. VIII) |
| $\Omega$ | velký kanonický potenciál $(-PV)$ |
| $\Omega$ | prostorový úhel (v kap. VIII). |

Některých symbolů (např. $f$, $F$, $g$, $\omega$, $\chi$, $\sigma$) se často používá k označení různých funkčních závislostí. Stejné symboly se však nikde nevyskytují společně, takže k záměně nemůže dojít.

# LITERATURA


*a) Matematická*

CARATHÉODORY, C.: Variationsrechnung und partielle Differenzialgleichungen erster Ordnung, Berlín 1935 (k teorii Pfaffových forem).

FICHTENGOL'C, G. M.: Kurs differenciaľnogo i integraľnogo isčislenija (I. díl), Moskva 1949 (k teorii funkcí více proměnných, extrémy apod.).

GOURSAT, E.: Leçons sur le problème de Pfaff, Paříž 1922.

*b) Axiomatika termodynamiky*

CARATHÉODORY, C.: Math. Ann. *67* (1909), 355.

BORN, M.: Phys. Zs. *22* (1921), 218, 249, 282.

EHRENFEST-AFANASSIEWA, T.: Zs. f. Phys. *33* (1925), 933.

PLANCK, M.: Sitz. preuss. Akad. Wiss., phys.-math. Kl. *1926*, 453.

LANDÉ, A.: Stať v Handb. der Physik (Geiger-Schelle), sv. IX, Berlín 1926.

BUCHDAHL, H. A.: Am. J. Phys. *17* (1949), 41, 44, 212; ibid. *23* (1955), 65.

LANDSBERG, P. T.: Rev. Mod. Phys. *28* (1956), 363.

BUCHDAHL, H. A.: Zs. f. Phys. *152* (1958), 425; Am. J. Phys. *28* (1960), 196.

FALK, G., JUNG, H.: Stať v Handbuch der Physik, sv. III/2, Berlín 1959.

TURNER, L. A.: Am. J. Phys. *28* (1960), 781; ibid. *30* (1962), 506.

LANDSBERG, P. T.: Phys. Status Solidi *1* (1961), 120.

SEARS, F. W.: Am. J. Phys. *31* (1963), 747.

*c) Učebnice a monografie*

BAZAROV, I. P.: Termodinamika, Moskva 1961.

BECKER, R.: Theorie der Wärme, Berlín 1955.

EPSTEIN, P. S.: Textbook of Thermodynamics, New York, Londýn 1954.

FINCK, J. L.: Thermodynamics, New York 1955.

GUGGENHEIM, E. A.: Stať v Handbuch der Physik, sv. III/2, Berlín 1959.

LANDAU, L. D., LIFŠIC, E. M.: Elektrodinamika splošnych sred, Moskva 1957.

LEONTOVIČ, M. A.: Úvod do thermodynamiky (překlad), Praha 1957.

PLANCK, M.: Theorie der Wärme, Lipsko 1930; Thermodynamik, Berlín, Lipsko, 1930; Theorie der Wärmestrahlung, Lipsko 1926.

SAMOJLOVIČ, A. G.: Termodinamika i statističeskaja fizika, Moskva 1955.

SOMMERFELD, A.: Thermodynamik und Statistik, Lipsko 1955.

Záviška, F.: Thermodynamika, Praha 1943.

Literatura uvedená pod body a), c) je seřazena abecedně a pod bodem b) v chronologickém pořadí. Další literatura je uvedena v textu.




# ÚVOD

V termodynamice se zabýváme – z hlediska, které si v dalším textu blíže objasníme – makroskopickými systémy v daných vnějších podmínkách. Vycházíme při tom z tohoto empirického poznatku: jestliže *všechny* vnější podmínky, v nichž se uvažovaný systém nachází (např. objem, vnější pole), jsou od jistého okamžiku časově neproměnné, pak po uplynutí určité doby, zvané *relaxační doba*, vnitřní vlastnosti systému (např. hustota, magnetizace, chemické složení) se ustálí ve shodě s těmito časově konstantními vnějšími podmínkami. Systém se dostane do stavu, v němž nepozorujeme žádné *makroskopické* změny, a v tomto stavu setrvá systém do té doby, dokud zůstanou zachovány dané (časově neproměnné) vnější podmínky.

Takto vytvořený stav systému nazýváme *stavem termodynamické rovnováhy* neboli zkráceně *rovnovážným stavem*. Z uvedené definice je zřejmé, že stav termodynamické rovnováhy je *nejobecnějším* (tj. úplným) stavem rovnováhy, poněvadž k jeho realizaci je třeba realizace všech *dílčích* rovnováh, např. mechanické (vyrovnání sil mezi systémem a jeho okolím), tepelné (vyrovnání teplot), fázové (ukončení vzniku různých fází), chemické (ukončení chemických reakcí).

Předpoklad časové nezávislosti všech vnějších podmínek je nezbytně nutný k tomu, aby termodynamická rovnováha *mohla* vzniknout. Zdali za daných časově konstantních podmínek stav termodynamické rovnováhy *skutečně nastane*, závisí na tom, jsou-li splněny také všechny podmínky k jeho realizaci (např. přítomnost katalyzátorů potřebných k uskutečnění některých chemických reakcí). V dané definici předpokládáme, že všechny tyto podmínky potřebné ke vzniku termodynamické rovnováhy jsou splněny.

*Termodynamika se zabývá zkoumáním obecných vlastností makroskopických systémů v rovnováze, obecnými (pro všechny makroskopické systémy společnými) zákonitostmi makroskopických procesů, vlastnostmi systémů v nerovnovážných stavech a obecnými zákonitostmi, jimiž se řídí přechod systémů do rovnovážného stavu.*

V souvislosti s uvedenou definicí předmětu termodynamiky je užitečné připomenout, že dnešní obsah této disciplíny neodpovídá doslovnému překladu jejího názvu

z řečtiny (pohyb, popř. transformace tepla). Často se nepřesně uvádí, že předmětem termodynamiky je zkoumání zákonitostí při transformaci tepla v jiné formy energie. Takové vymezení předmětu termodynamiky se nám jeví příliš úzkým a neúplným – a v jistém smyslu i odporujícím základním zákonům termodynamiky. V termodynamice se totiž zkoumají i procesy, při nichž se teplo ani nevylučuje ani nepohlcuje (adiabatické procesy). Navíc, termín „transformace tepla" svádí k falešné představě že *v daném stavu* lze tělesům přiřadit jistou hodnotu tepla, které se pak při změně stavu transformuje na jiné formy energie. Taková představa je však ve zjevném rozporu s prvním termodynamickým principem. Podle prvního termodynamického principu mají tělesa v daném stavu jistou hodnotu *celkové energie*, která se *při změně stavu* rozdělí na různé formy, např. teplo, mechanickou práci. Toto dělení celkové energie na teplo, mechanickou práci apod. je však možné pouze tehdy, mluvíme-li o *změnách* celkové energie; není však možné mluvit o celkovém množství tepla, práce apod., které má systém *v daném stavu*. Je třeba také zdůraznit, že dělení změny celkové energie systému na energii tepelnou, mechanickou apod. není v obecném případě určeno *pouze okamžitým stavem* systému, nýbrž závisí také na předchozí historii systému, tj. na způsobu, jakým se systém do uvažovaného stavu dostal. (Podrobněji viz článek 5.) Jinými slovy, celková energie představuje *stavovou veličinu* (tj. veličinu závislou *pouze* na okamžitých hodnotách stavových parametrů), kdežto rozdělení celkové energie na jednotlivé formy charakterizuje *proces*, nikoli *stav* systému.

Termodynamiku je tedy možno definovat jako nauku o obecných zákonitostech, jimiž se řídí transformace celkové energie makroskopických systémů v různé její formy.

Často se chybně uvádí, že teplem lze nazvat tu část energie, která závisí na teplotě. Při adiabatickém procesu se však teplo ani nevylučuje, ani nepohlcuje a přesto se teplota systému mění. Na druhé straně, mechanická práce vykonaná systémem závisí (kromě jiných veličin) také na teplotě.

Z těchto příkladů je vidět nesprávnost kritizovaného pojetí jednotlivých forem energie, popř. neúplnost kritizovaného vymezení předmětu termodynamiky.

Změny tepelného stavu (např. změny teploty) makroskopického systému jsou zpravidla doprovázeny změnami takřka všech makroskopických vlastností tohoto systému, a obráceně změna jiných makroskopických vlastností má za následek i změnu vlastností tepelných. Tím je dána alespoň principiální důležitost termodynamiky i pro ostatní fyzikální disciplíny.

Uvedeme alespoň několik názorných příkladů. Při změně teploty makroskopického systému se mění nejen jeho vlastnosti tepelné (např. specifické teplo a tepelná vodivost), ale i vlastnosti elastické, elektrické, magnetické, optické, mění se rychlost průběhu chemických reakcí, koeficienty viskozity, difúze apod. Existuje také obrácená závislost: při změně elastických, elektrických a jiných vlastností dochází rovněž ke změně vlastností tepelných. Termodynamika umožňuje najít anebo alespoň pochopit řadu souvislostí mezi jednotlivými makroskopickými vlastnostmi daného



systému. V tom je právě hlavní oblast aplikací termodynamiky při studiu makroskopických vlastností fyzikálních systémů.

Uvedenými příklady nemíníme dokazovat „nadřazenost" termodynamiky nad ostatními fyzikálními obory. Postavení termodynamiky mezi ostatními fyzikálními disciplínami je v podstatě dvojího druhu. Na jedné straně termodynamika *přebírá* řadu obecných poznatků jednotlivých fysikálních oborů a *zobecňuje* tyto poznatky tak, aby vynikly jejich vzájemné souvislosti. Na druhé straně tato syntéza základních poznatků jednotlivých disciplín, doplněná vlastními termodynamickými principy, umožňuje najít *nejobecnější* zákonitosti, jimiž se řídí *všechny* makroskopické systémy. Při zkoumání makroskopických vlastností a procesů je nezbytné přihlížet k těmto obecným termodynamickým zákonům; bez těchto zákonů není často možné napsat úplný systém rovnic té které fyzikální disciplíny. Tak např. hydrodynamika – jako mechanická disciplína – může pro pět potřebných veličin (tři složky rychlosti, tlak a hustotu) určit pouze čtyři rovnice (rovnici kontinuity a tři Eulerovy, popř. Navièrovy-Stokesovy rovnice); pátá rovnice je termodynamická (zákon entropie). Někdy se termodynamické rovnice explicitně nezahrnují do systému rovnic příslušné „makroskopické" fyzikální disciplíny. Toto „vynechání" termodynamických rovnic je však ve skutečnosti ekvivalentní jistým termodynamickým předpokladům. Tak např. předpoklad o ideálnosti kapaliny nahrazuje zákon entropie pro vratné procesy.

Jak jsme už uvedli, z termodynamických zákonů lze odvodit anebo pochopit řadu makroskopických vlastností a procesů, jakož i jejich vzájemné souvislosti. Některé z těchto vlastností a souvislostí je možno odvodit anebo pochopit již z obecných termodynamických úvah, které nevyžadují explicitní zavedení molekulové (popř. jiné) struktury zkoumaného systému, popř. mikroskopického mechanismu jednotlivých jevů. Tuto část termodynamiky nazýváme *fenomenologickou*. Fenomenologická termodynamika vychází z několika experimentálně ověřených pouček vyslovených axiomaticky, využívá některých experimentálně známých vlastností a závislostí (jako jsou specifické teplo, stavová rovnice) a s jejich pomocí odvozuje další vlastnosti a vztahy.

Základními axiómy termodynamiky jsou především tři termodynamické principy. Je však užitečné připomenout, že tyto tři principy nejsou jedinými předpoklady, na nichž je fenomenologická termodynamika vybudována. (Na tuto skutečnost se často zapomíná.) Tak např. předpoklad o vlastnostech rovnovážných systémů (viz čl. 2) má rovněž charakter postulátu (axiómu).

Ve *statistické termodynamice* se hned zpočátku zavádějí známé představy o molekulové (popř. jiné) struktuře makroskopických systémů a na základě těchto představ se studují obecné vlastnosti makroskopických systémů a obecné zákonitosti makroskopických procesů. Díky tomuto přístupu statistická termodynamika dovoluje dát jednotlivým termodynamickým pojmům a zákonům podstatně hlubší interpretaci a navíc umožňuje určovat teoretickou cestou i ty makroskopické vlastnosti a závislosti, které je nutno ve fenomenologické termodynamice brát z experimentů.

Tradiční dělení termodynamiky na fenomenologickou a statistickou neodpovídá ani současnému stavu této disciplíny, ani metodice výkladu, ani oblasti použití. Nejde tolik o dvě různé fyzikální disciplíny jako spíše o dva různé aspekty na stejnou oblast jevů, přičemž každý z těchto aspektů má své přednosti a oprávnění.

Zde se budeme zabývat výhradně fenomenologickou termodynamikou. Výklad fenomenologické termodynamiky budeme provádět tak, aby se co nejvíce podobal modernímu pojetí statistické termodynamiky. To nám pak umožní přirozený přechod k statistické termodynamice, jíž bude věnován druhý díl této učebnice.



# KAPITOLA I. ZÁKLADNÍ POJMY TERMODYNAMIKY. PRVNÍ TERMODYNAMICKÝ PRINCIP

## 1. STAVOVÉ PARAMETRY A STAVOVÉ FUNKCE

Při zkoumání konkrétního fyzikálního systému zpravidla postupujeme takto: oddělíme (alespoň myšlenkově) zkoumaný systém od všech okolních těles, určíme potřebné vlastnosti daného systému (např. hustotu, chemické složení) a udáme podmínky[1]), v nichž je uvažovaný systém. Počet vlastností potřebných k charakteristice zkoumaného systému závisí (kromě systému samého) na tom, o jaké procesy a jevy se zajímáme a z jakého hlediska je zkoumáme. Přitom je také nutné mít na paměti, že některé z vlastností zkoumaného systému mohou být navzájem závislé.

*Souhrn všech vnějších podmínek, v nichž se zkoumaný systém nachází, a souhrn jeho nezávislých vlastností určuje stav tohoto systému.*

Parametry, jimiž charakterizujeme stav systému, nazýváme *stavové proměnné* a funkce *okamžitých* hodnot stavových proměnných budeme nazývat *stavové funkce.*

Stav makroskopického[2]) systému je určen souhrnem vlastností a stavů jednotlivých částic[3]), z nichž je tento systém složen. Ve fenomenologické teorii zavádíme místo vlastností a stavů jednotlivých částic *makroskopické* veličiny, zvané *vnější* a *vnitřní parametry.*

Jak jsme už uvedli, ve fenomenologické teorii se nezabýváme mikroskopickým (molekulárním) původem jednotlivých vlastností a procesů. Obecný metodický postup fenomenologického zkoumání makroskopického systému můžeme schematicky znázornit takto: systém daných makroskopických vlastností (množství hmoty, chemického složení apod.) vložíme do jisté části prostoru a udáme podmínky[4]), které v této

[1]) Vlastnosti systému a podmínky, v nichž se systém nachází, charakterizujeme pomocí vhodných číselných údajů (parametrů), které jsou mírou jednotlivých vlastností a podmínek.

[2]) Poněvadž v termodynamice se zabýváme výhradně makroskopickými systémy, budeme přívlastek „makroskopický" často vynechávat.

[3]) Pro stručnost jednotlivých formulací budeme často mluvit o molekulách.

[4]) Jde např. o objem prostoru, do něhož byl systém vložen, silová pole, působící v dané části prostoru před vložením systému, apod. Některé z těchto podmínek mohou být „zapnuty" i dodatečně po vložení systému do dané části prostoru.

části prostoru existovaly před vložením zkoumaného systému. Pod vlivem těchto podmínek se začnou měnit (alespoň některé) vlastnosti zkoumaného systému; na druhé straně přítomnost systému ovlivní např. původní hodnoty silových polí, které do té doby existovaly ve vnějším prostoru. Uvedeme alespoň jeden příklad.

Mějme dielektrikum bez spontánní polarizace. (Nepůsobí-li na dielektrikum vnější pole, polarizace dielektrika je rovna nule.) Ze zkušenosti víme, že jedno a totéž vnější elektrické pole vyvolá u různých dielektrik různou elektrickou polarizaci. (Polarizace závisí nejen na vnějším poli, ale i na hustotě systému, chemickém složení, krystalické struktuře apod.) Původní hodnota elektrického pole působícího na dielektrikum je určena polohou $\mathbf{r}_i \equiv \mathbf{r}_i(t)$ elektrických nábojů *vně* zkoumaného systému. Poněvadž elektrická polarizace je při stejných vnějších podmínkách u různých těles obecně různá, nutno tuto rozdílnost připsat jisté vnitřní vlastnosti jednotlivých těles; elektrická polarizace je tedy vnitřním parametrem dielektrika. Polarizací dielektrika se změní elektrické pole nejen uvnitř, nýbrž i *vně* dielektrika.

Z mikroskopického hlediska je elektrická polarizace dielektrika určena polohami (zobecněnými souřadnicemi) jednotlivých nábojů *uvnitř* dielektrika. Přitom je ovšem nutné mít na paměti, že polohy jednotlivých nábojů závisí *také* na hodnotách působících polí.

Z uvedeného příkladu je vidět fyzikální smysl dělení parametrů na vnější a vnitřní. Uvedeme nyní explicitní definici obou těchto pojmů.

*Vnějšími parametry* daného (makroskopického) systému rozumíme takové makroskopické veličiny, které jsou funkcemi *pouze* zobecněných souřadnic vnějších (vzhledem k danému systému) těles, s nimiž je zkoumaný systém v interakci. Z uvedené definice je zřejmé, že vnější parametry daného systému jsou různá *silová pole*, působící na daný systém, popř. veličiny, jejichž účinky jsou ekvivalentní působení polí. Prakticky nejčastěji se v roli vnějšího parametru vyskytuje objem daného systému. Tento případ je také možno považovat za výsledek působení jistého silového pole, poněvadž nekonečně vysoká potenciální bariéra nedovoluje molekulám uniknout z této části prostoru; taková potenciální bariéra má tedy úlohu ohraničujícího objemu.

*Vnitřními parametry* daného systému nazýváme takové makroskopické veličiny, které jsou *při stejných vnějších parametrech* charakteristické pouze pro daný systém. Z hlediska molekulové struktury hmoty můžeme vnitřní parametry definovat jako makroskopické veličiny, závislé na stavech všech molekul daného systému. Mezi vnitřní parametry patří např. hustota, chemické složení, elektrická polarizace, magnetizace, energie, tlak apod.

Vnitřní parametry jsme definovali jako makroskopické veličiny, závislé na stavech všech molekul daného systému. Určení stavu molekuly závisí na tom, zda pohyb molekuly popisujeme klasickou anebo kvantovou mechanikou. V klasické fyzice je stav molekuly určen jejími zobecněnými souřadnicemi a impulsy, popř. ještě vnějšími poli. Při kvantově mechanickém popisu takové určení stavu molekuly není možné. (Souřadnice a kanonicky sdružený impuls nemají současně ostré hodnoty.) Z toho důvodu se nám obvyklá definice vnitřních parametrů jako makroskopických veličin



závislých na zobecněných souřadnicích a impulsech (popř. vnějších polích) nezdá dostatečně přesnou.

Dělení parametrů na vnější a vnitřní nevylučuje možnost, že mezi oběma skupinami parametrů existují vzájemné vztahy a závislosti. Z definice vnitřních parametrů je naopak zřejmé, že (alespoň některé) vnitřní parametry závisí na vnějších parametrech[5]). Přitom je také nutné mít na paměti, že obecně ne všechny vnitřní parametry jsou nezávislé.

Soubor *nezávislých* makroskopických parametrů určuje (makroskopický) *stav systému*. Počet těchto parametrů závisí na vnějších podmínkách a vnitřních vlastnostech daného systému a nutno jej určit *empiricky*.

Je-li znám počet nezávislých stavových parametrů, je tím určen také počet nezávislých vztahů mezi stavovými parametry. Ve fenomenologické termodynamice je nutné konkrétní tvar těchto vztahů (např. stavovou rovnici, závislost specifického tepla na teplotě) určit empiricky. Fenomenologická termodynamika formuluje jisté obecné rovnice, s jejichž pomocí lze z těchto nezávislých vztahů určit všechny ostatní makroskopické vlastnosti a závislosti.

## 2. STAV TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY

Při změně vnějších podmínek, v nichž se zkoumaný systém nachází, anebo při jiném vnějším (makroskopickém) zásahu dojde ke změně (alespoň některých) vnitřních parametrů tohoto systému. Vzniká tak obecná otázka, jak se systém přizpůsobí těmto novým podmínkám.

Předpokládejme, že stav systému byl změněn nějakým vnějším zásahem (např. změnou vnějších parametrů, zahřátím, přidáním nových látek do systému, vložením vhodných katalyzátorů umožňujících chemické reakce apod.) a že od jistého časového okamžiku $t = t_0$ nedojde k žádnému dalšímu vnějšímu zásahu.

Po každém takovém zásahu dojde ke změně alespoň některých makroskopických vlastností daného systému: začne se měnit energie systému, tlak, hustota, chemické složení apod. Ze zkušenosti víme, že je-li systém ponechán v daných (časově neměnných) podmínkách dostatečně dlouhou dobu, stav systému se *ustálí* ve shodě s těmito podmínkami. To znamená, že po uplynutí jisté doby skončí všechny makroskopické procesy vyvolané vnějším zásahem, jakož i makroskopické procesy, které v systému probíhaly před tímto zásahem. (Průběh těchto posledních procesů je v obecném případě také ovlivněn vnějším zásahem.) Zbývá ještě vyjasnit otázku, co se bude se systémem dít po dosažení tohoto ustáleného stavu. Odpověď na tuto otázku nám dává tento empirický poznatek: po dosažení ustáleného stavu je jakákoli makroskopická změna stavu možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.

[5]) To ovšem nikterak neznamená, že vnitřní parametry jsou *zcela* určeny *pouze* hodnotami vnějších parametrů.

Konečný stav systému, který vznikne za daných vnějších podmínek, bude tedy charakterizován časově konstantními hodnotami stavových parametrů a tyto hodnoty parametrů si systém zachová do té doby, dokud nedojde ke změně vnějších podmínek. Stav systému takto vytvořený se nazývá *stavem termodynamické rovnováhy* a doba potřebná ke vzniku tohoto stavu se nazývá *relaxační dobou*. Získané poznatky nyní vyslovíme axiomaticky *(první postulát termodynamiky)*:

*Každý makroskopický systém, který je od jistého časového okamžiku $t = t_0$ v daných (časově neměnných) vnějších podmínkách, nevyhnutelně dospěje do stavu zvaného stav termodynamické rovnováhy, v němž neexistují žádné makroskopické procesy a změny. Ve stavu termodynamické rovnováhy mají všechny (makroskopické) stavové parametry časově konstantní hodnoty. Po vzniku termodynamické rovnováhy je jakákoli další změna makroskopického stavu možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.*

Termodynamika tedy postuluje, že (za daných podmínek) každý makroskopický systém nutně dospěje do stavu termodynamické rovnováhy a postuluje také *spontánní nenarušitelnost* rovnovážného stavu (alespoň nenarušitelnost *v makroskopickém* měřítku).

Stav termodynamické rovnováhy se často nazývá stavem *tepelné* anebo *statistické* rovnováhy. V dalším výkladu, kde nemůže dojít k nedorozumění, budeme často užívat zkráceného termínu „*rovnovážný stav*".

Z uvedeného je zřejmé, že stav termodynamické rovnováhy je nejúplnějším stavem rovnováhy, poněvadž jeho realizace předpokládá uskutečnění všech dílčích rovnováh: mechanické, fázové, chemické[6]) apod.

Relaxační doba je určena mechanismem těch procesů, které vedou ke vzniku termodynamické rovnováhy. Pro názornost uvedeme dva příklady. Vyrovnání tlaku v plynu je výsledkem výměny impulsů při srážkách molekul; tato výměna probíhá velmi rychle, řádově za $10^{-16}$ s. Vyrovnávání koncentrací při difúzi je většinou proces velmi pomalý a může trvat i několik let. Velikost relaxační doby závisí také na rozměrech systému, popř. na počtu částic, přičemž relaxační doba je rostoucí funkcí rozměrů systému, popř. počtu částic. Výpočtem relaxační doby se zabývá *fyzikální kinetika*. Fenomenologická termodynamika dovoluje (nezávisle na charakteru relaxačních procesů) zformulovat některé obecné zákonitosti (zákon entriopie a jeho důsledky), jimiž se systém řídí při přechodu do rovnovážného stavu.

Nyní si všimneme problému rovnovážných hodnot stavových parametrů z poněkud jiného hlediska. Kdybychom měli možnost pozorovat po celou dobu relaxačních procesů časovou změnu stavových parametrů $f_i \equiv f_i(t)$, mohli bychom vypočíst veličiny

$$\bar{f}_i = \lim_{T\to\infty}\left[\frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} f_i(t)\,\mathrm{d}t\right]. \qquad (2,1)$$

[6]) V termodynamice se pod pojmem „chemické procesy" obvykle rozumějí veškeré procesy, při nichž se mění počet částic. Patří sem tedy nejen vlastní chemické reakce, ale i jaderné reakce, procesy emise a absorpce záření, ionizační a disociační procesy apod.

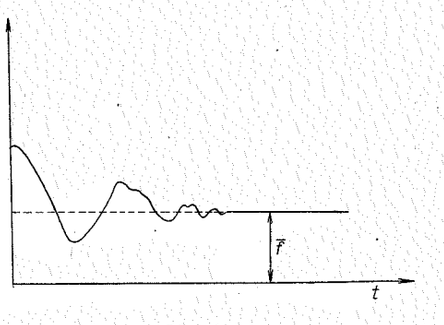


Z matematického hlediska představují veličiny $\bar{f}_i$ *střední časové hodnoty* parametrů $f_i$.

Pozorujeme-li systém v daných podmínkách dostatečně dlouhou dobu, mnohem větší, než je jeho relaxační doba, pak převážnou část této pozorovací doby bude systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Odtud pak plyne možnost ztotožnit střední hodnoty $\bar{f}_i$, definované rovnicí (2,1), s rovnovážnými hodnotami makroskopických stavových parametrů $f_i$.

*Stav termodynamické rovnováhy je tedy takový stav makroskopického systému, v němž makroskopické veličiny $f_i$ jsou rovny svým časově středním hodnotám $\bar{f}_i$.*

Termodynamický postulát o existenci rovnovážného stavu je tedy ekvivalentní matematickému předpokladu o existenci limity (2,1) při *libovolném* počátečním okamžiku $t_0$. (Existence této limity není matematicky triviální.)



Obr. 1.

Z hlediska molekulové struktury hmoty jsou časové závislosti $f_i \equiv f_i(t)$ makroskopických parametrů určeny pohybem molekul daného systému. K teoretickému určení závislostí $f_i \equiv f_i(t)$ je tedy nutné znát řešení pohybových rovnic všech molekul daného systému. Statistická termodynamika však dovoluje vypočíst střední (tj. rovnovážné) hodnoty $\bar{f}_i$ i bez znalosti pohybových rovnic.

Molekulární interpretace umožňuje podstatně hlubší pohled na vlastnosti systémů ve stavu termodynamické rovnováhy. Následkem tepelného pohybu molekul vždy existují jisté odchylky od středních (rovnovážných) hodnot makroskopických parametrů. Mírou těchto odchylek (tzv. *fluktuací*) jsou veličiny

$$\Delta f_i = f_i - \bar{f}_i\,. \qquad (2,2)$$

Střední časová hodnota $\overline{(\Delta f_i)}$ každé z těchto odchylek je zřejmě rovna nule:

$$\overline{(\Delta f_i)} = \overline{(f_i - \bar{f}_i)} = \bar{f}_i - \bar{f}_i = 0\,. \qquad (2,3)$$

Zajímáme-li se o střední absolutní velikost fluktuace $\overline{|\Delta f_i|}$, je nutné uvažovat veličinu $\overline{(\Delta f_i)^2}$. Poněvadž $(\Delta f_i)^2$ je veličina nezáporná, její střední hodnota $\overline{(\Delta f_i)^2}$ konverguje k nule pouze tehdy, konverguje-li k nule $(\Delta f_i)^2$. Relativní kvadratickou fluktuací $\delta_i$ nazveme veličinu

$$\delta_i = \frac{\overline{(\Delta f_i)^2}}{(\bar{f}_i)^2}\,. \qquad (2,4)$$

Spontánní nenarušitelnost rovnovážného stavu v makroskopickém měřítku vyžaduje, aby pro všechny makroskopické parametry $f_i$ platily zesílené nerovnosti

$$\overline{|\Delta f_i|} \ll |\bar{f}_i|\,, \qquad (2,5)$$

tj.

$$\delta_i \ll 1 . \qquad (2,5')$$

Nerovnosti (2,5), popř. (2,5') vyjadřují postulát o spontánní nenarušitelnosti rovnovážného stavu v makroskopickém měřítku.

Ve statistické termodynamice se dokazuje, že relativní kvadratické fluktuace $\delta_i$ klesají dostatečně rychle s počtem částic $N$ v daném systému (zhruba jako $1/N$), takže nemají podstatný vliv na makroskopické vlastnosti rovnovážných makroskopických systémů ($N \gg 1$). Na druhé straně však existence fluktuací má principiální význam pro pochopení řady jevů jako jsou Brownův pohyb, různé druhy opalescence, šumy v elektronických přístrojích, omezení přesnosti měření makroskopických veličin apod. Kromě toho fluktuace makroskopických veličin silně omezují fenomenologický přístup k vlastnostem látek v blízkosti absolutní nuly. O některých z těchto problémů se příležitostně zmíníme.

## 3. MAKROSKOPICKÁ PRÁCE V TERMODYNAMICE

Zkoumaný systém působí na své okolí jistými silami, které mohou na okolních tělesech vykonávat určitou práci. (Vnější síly působící na uvažovaný systém vykonávají zase práci[7]) na tomto systému.) Práci vykonanou zkoumaným systémem na jeho okolí určíme obvyklým způsobem jako součin sil a posunutí[8]), způsobených těmito silami.

Umluvíme si považovat za *kladnou* tu práci $W$, kterou zkoumaný systém *vykoná* na okolních tělesech. Záporná práce $W < 0$ bude představovat práci $|W|$, kterou vykonají vnější síly na zkoumaném systému, tj. práci dodanou tomuto systému.

Mluvíme-li o práci vykonané zkoumaným systémem, máme na mysli práci sil, jimiž tento systém působí na vnější předměty. Tuto práci systém vykoná pouze při posunutí (viz pozn. 8) vnějších těles. Při expanzi plynu do vakua se tedy nevykonává žádná práce, poněvadž se přitom neposunují žádná tělesa.

V úloze síly, jíž systém působí na své okolí, nejčastěji vystupuje (skalární) tlak. Určíme nyní práci, kterou systém vykoná následkem působení této síly.

Při odvození výrazu pro práci budeme předpokládat, že zkoumaný systém je po celou dobu konání práce v *mechanické* rovnováze a že neexistují tečné složky napětí. (Předpoklad mechanické rovnováhy značí, že tlak je v každém okamžiku konstantní podél celého povrchu tělesa.)

Povrchový element $\mathrm{d}f \equiv \mathrm{d}f(x, y, z)$ působí na své okolí silou $P\,\mathrm{d}f$, kde $P$ je tlak působící v místě $\mathrm{d}f(x, y, z)$ povrchového elementu. Práce vykonaná při přemístění povrchového elementu $\mathrm{d}f$ o $\mathrm{d}n$ ve směru vnější normály je rovna $P\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}n$. Integrací

[7]) Tato práce se může projevit např. v přemístění systému jako celku. V termodynamice se však o tento čistě mechanický druh práce nezajímáme.

[8]) Jak vyplyne z dalšího výkladu, toto posunutí nemusí být pouze mechanické povahy.



přes celý povrch dostaneme elementární práci vykonanou celým tělesem:

$$\mathrm{d}W = \oint_{(f)} P\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}n . \qquad (3,1)$$

(Infinitezimální posunutí $\mathrm{d}n$ je obecně funkcí bodu na daném povrchu.)

Je-li systém v mechanické rovnováze, pak tlak $P$ je podél celého povrchu konstantní a lze jej vytknout před integrál. Poněvadž $\oint_{(f)} \mathrm{d}f\,\mathrm{d}n$ je roven infinitezimální změně $\mathrm{d}V$ objemu $V$ zkoumaného systému, je také

$$\mathrm{d}W = P\,\mathrm{d}V . \qquad (3,2)$$

Při expanzi ($\mathrm{d}V > 0$) je $\mathrm{d}W > 0$, což je ve shodě s naší úmluvou o znaménku práce.

Při odvození rovnice (3,2) jsme předpokládali pouze *mechanickou* rovnováhu. Tato rovnice tedy zůstane v platnosti i tehdy, když během konání práce systém *není* ve stavu *termodynamické* rovnováhy.

Uvedeme několik dalších příkladů na výpočet práce, kterou daný makroskopický systém vykoná na okolních tělesech.

Označíme-li symbolem $\sigma$ povrchové napětí, pak práce $\mathrm{d}W$ vykonaná silami povrchového napětí při změně povrchu o $\mathrm{d}f$ je rovna

$$\mathrm{d}W = -\sigma\,\mathrm{d}f . \qquad (3,3)$$

Z teorie pružnosti je známo (viz též čl. 27), že při deformaci jednotkového objemu tuhého tělesa se vykoná práce

$$\mathrm{d}W = -\sum_{i,k} \sigma_{ik}\,\mathrm{d}\tau_{ik} . \qquad (3,4)$$

Přitom $\sigma_{ik}$ je tenzor napětí a $\tau_{ik}$ tenzor deformace

$$\tau_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}\right); \qquad (3,5)$$

veličina $\xi_i = x_i - x_i'$, zvaná vektor deformace, určuje velikost posunutí při deformaci.

Doposud jsme se zabývali případy, kdy se v roli posunutí vyskytovala některá „mechanická" veličina. Nyní uvedeme dva příklady, kdy tuto úlohu plní elektromagnetická veličina.

Představme si, že vodič s nábojem $e$ a potenciálem $\varphi$, nalézající se vně dielektrika, vytvoří v dielektriku pole s intenzitou $\boldsymbol{E}$ a indukcí $\boldsymbol{D}$. Změnu indukce o $\mathrm{d}\boldsymbol{D}$ můžeme interpretovat jako důsledek změny náboje vodiče o $\mathrm{d}e$, poněvadž platí

$$\oint \boldsymbol{D}\,\mathrm{d}\boldsymbol{f} = 4\pi e .$$

Práce $\mathrm{d}\tilde{W}$ vykonaná při změně náboje vodiče o veličinu $\mathrm{d}e$ je rovna

$$\mathrm{d}\tilde{W} = -\varphi\,\mathrm{d}e .$$

Po jednoduchých úpravách (viz čl. 23) lze tento výraz převést na tvar

$$\mathrm{d}\tilde{W} = -\frac{1}{4\pi}\int_{(V)} \mathrm{d}V\,.\,(\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{D})\,. \tag{3,6}$$

Práce $\mathrm{d}W$ vykonaná jednotkovým objemem systému při změně elektrické indukce o $\mathrm{d}\boldsymbol{D}$ je tedy rovna

$$\mathrm{d}W = -\frac{1}{4\pi}\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{D} = -\frac{1}{4\pi}(E_x\,\mathrm{d}D_x + E_y\,\mathrm{d}D_y + E_z\,\mathrm{d}D_z)\,. \tag{3,7}$$

Pro práci $\mathrm{d}W$ vykonanou jednotkovým objemem systému při změně magnetické indukce o $\mathrm{d}\boldsymbol{B}$ lze odvodit výraz (viz čl. 24):

$$\mathrm{d}W = -\frac{1}{4\pi}\boldsymbol{H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{B} = -\frac{1}{4\pi}(H_x\,\mathrm{d}B_x + H_y\,\mathrm{d}B_y + H_z\,\mathrm{d}B_z)\,. \tag{3,8}$$

Veličiny $\boldsymbol{E}$ a $\boldsymbol{H}$, vystupující v rovnicích (3,7) a (3,8), představují elektrickou a magnetickou intenzitu *uvnitř* systému (dielektrika, popř. magnetika) a nikoli hodnoty intenzit ve vakuu. Z toho důvodu $\boldsymbol{E}$ a $\boldsymbol{H}$ závisí *na termodynamickém stavu* systému.

Výrazy (3,7) a (3,8) je možno různě upravovat (přecházet k jiným nezávisle proměnným). Zatím však nemáme vybudovaný pojmový a matematický aparát potřebný k zdůvodnění a vysvětlení jednotlivých kroků, a proto tyto úpravy provedeme později (v čl. 23 a 24).

Z uvedených příkladů je vidět, že práci $\mathrm{d}W$ vykonanou systémem lze zapsat rovnicí

$$\mathrm{d}W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i\,, \tag{3,9}$$

popř.

$$\mathrm{d}W = \sum_{i,k} A_{ik}\,\mathrm{d}a_{ik}\,. \tag{3,10}$$

(Složitějšími případy se zde nebudeme zabývat). Veličiny $a_i$, popř. $a_{ik}$ představují vnější parametry (zobecněné Lagrangeovy souřadnice vnějších těles) a $A_i$, popř. $A_{ik}$ jsou příslušné zobecněné síly, jimiž systém působí na své okolí. Zobecněné síly závisí na vnějších parametrech $a_i$, na vnitřních parametrech $\alpha_j$, popř. také na časových derivacích ($\dot{a}_i, \ddot{a}_i, \ldots, \dot{\alpha}_j, \ddot{\alpha}_j, \ldots$) obou druhů parametrů. (Podrobněji viz čl. 8.)

V obecném výrazu pro práci se nevyskytuje diferenciál žádného z vnitřních parametrů. Poněvadž zobecněné síly jsou funkcemi nejen vnějších parametrů (popř. i jejich časových derivací), ale i funkcemi vnitřních parametrů[9]), výrazy (3,9), popř. (3,10) pro práci nemohou být v obecném případě úplnými diferenciály nějaké funkce stavových proměnných. (Tento výsledek platí i tehdy, je-li proces tak pomalý, že časové derivace $\dot{a}_i, \ddot{a}_1, \ldots, \dot{\alpha}_j, \ddot{\alpha}_j, \ldots$ ve výrazech pro zobecněné síly $A_i$ je možno položit rovny nule.)

[9]) Vnitřní parametry závisí také na vnějších parametrech.



Jestliže síly $A_i$ nezávisí na časových derivacích stavových parametrů (anebo lze tyto závislosti zanedbat), výraz (3,9) pro práci lze vyjádřit takto:

$$\mathrm{d}W = \sum_{i=1}^{n} A_i(a_1, \ldots, a_n; \alpha_1, \ldots, \alpha_k)\,\mathrm{d}a_i\,. \tag{3,9'}$$

Je ihned vidět, že pro síly závislé na vnitřních parametrech nemůže výraz $\mathrm{d}W$ v obecném případě představovat úplný diferenciál nějaké funkce stavových proměnných. Veličina $\mathrm{d}W$ tedy představuje *infinitezimální změnu* energie systému následkem infinitezimální změny jeho vnějších parametrů. (Podrobněji viz čl. 5.)

Poněvadž elementární práce $\mathrm{d}W$ vykonaná při infinitezimální změně vnějších parametrů není v obecném případě úplným diferenciálem, celková vykonaná práce $W = \int \mathrm{d}W$ závisí na *způsobu přechodu* (procesu) systému z počátečního do konečného stavu. (Řečeno obvyklým matematickým jazykem: celková vykonaná práce $W$ závisí na integrační cestě.) Celková vykonaná práce $W$ tedy *necharakterizuje stav* systému, nýbrž nějaký konkrétní *proces*, probíhající s tímto systémem.

Kruhovým (popř. cyklickým) nazýváme takový proces, v němž se systém vrací do původního stavu. Poněvadž $\mathrm{d}W$ není úplným diferenciálem, celková práce $W_{\mathrm{cykl}}$, vykonaná při cyklickém procesu, není rovna nule:

$$W_{\mathrm{cykl}} = \oint \mathrm{d}W = \oint A_i\,\mathrm{d}a_i \neq 0\,. \tag{3,11}$$

Na této skutečnosti jsou založeny všechny tepelné stroje.

V dalším textu se ještě několikrát vrátíme k důsledkům, které plynou z toho, že elementární práce $\mathrm{d}W$ není v obecném případě úplným diferenciálem.

## 4. ADIABATICKÁ IZOLACE A ADIABATICKÝ PROCES

Systém působí na okolní tělesa přes povrch ohraničující tento systém. Z toho plyne, že charakter interakce daného systému s vnějšími tělesy závisí na fyzikálních vlastnostech jeho povrchu, popř. na fyzikálních vlastnostech stěn nádoby, v níž je zkoumaný systém uzavřen.

*Není-li možno stav systému změnit jinak než změnou jeho vnějších parametrů, mluvíme o adiabaticky izolovaném systému; proces, který v takovém systému probíhá, nazývá se adiabatickým procesem.*

Z této definice je zřejmé, že veškerá interakce adiabaticky izolovaného systému s jeho okolím se redukují na takové zobecněné síly, které příslušejí určitým *vnějším* parametrům.

Pojem adiabatické izolace je idealizací vlastností takových obalů jako je Dewarova nádoba, různé obaly z pórovitých materiálů apod.

Je užitečné zdůraznit, že adiabaticky izolovaný systém *není* v obecném případě *uzavřeným* systémem (tj. systémem s konstantní energií), poněvadž následkem časově proměnných vnějších parametrů může energie adiabaticky izolovaného systému záviset na čase. Z čistě mechanického hlediska se tedy adiabaticky izolovaný systém liší od uzavřeného pouze tím, že Hamiltonova funkce adiabaticky izolovaného systému je (následkem časově proměnných vnějších parametrů) *explicitní funkcí času*.

V úvodním kursu fyziky se adiabatickým obalem zpravidla rozumí takový obal, který nepropouští teplo. Při adiabatickém procesu systém tedy ani nevylučuje ani nepohlcuje teplo. Pokud je možno přiřadit systému jistou teplotu (viz čl. 6), pak změna teploty okolních těles nemá vliv na teplotu adiabaticky izolovaného systému (a obráceně). Z toho důvodu se často mluví o *tepelné*, popř. *teplotní* izolaci. V dalším textu poukážeme na souvislost naší definice adiabatické izolace a adiabatického procesu s „obvyklými" definicemi.

## 5. PRVNÍ PRINCIP TERMODYNAMIKY

V jednotlivých fyzikálních disciplínách se obvykle zkoumají pouze ty formy energie, které jsou charakteristické pro oblast jevů příslušné disciplíny. Tak např. v mechanice se zpravidla zabýváme pouze kinetickou a potenciální energií, v elektrodynamice především elektromagnetickou formou energie apod. Takové izolované zkoumání jednotlivých forem energie je však možné pouze ve speciálních případech anebo za cenu jistých abstrakcí. V reálných podmínkách však většinou nevystačíme s formami energie pouze v rámci jedné fyzikální disciplíny. Tato souvislost forem energie je zvláště markantní u makroskopických systémů.

Z klasické mechaniky je známo, že součet kinetické a potenciální energie konzervativního systému je konstantní (nezávisí na čase). Zákon zachování energie takových systémů můžeme formulovat takto: úbytek kinetické energie je v každém okamžiku roven přírůstku potenciální energie (popř. obráceně). Je však známo, že při mechanickém pohybu může docházet k procesům tření; následkem práce sil tření dochází k vylučování *nemechanické* formy energie – tepla. Kromě toho atomy a molekuly makroskopického systému vytvářejí uvnitř (i vně) systému elektromagnetické pole, jeho energii je nutno zahrnout do celkové energetické bilance zkoumaného systému.

Při proudění reálných kapalin a plynů se opět vylučuje jisté množství tepla, které se odčerpává z celkové zásoby energie proudící kapaliny. Následkem vylučovaného tepla se mění také „mechanický pohybový stav" kapalin a plynů.

Je známo, že úbytek elektromagnetické energie je roven součtu vyzářené (tj. elektromagnetické) energie a Jouleova tepla, vznikajícího ve vodičích. Vznikající teplo mění např. elektrický odpor vodičů, čímž se obecně mění elektrické proudy a tím i samo elektromagnetické pole a jeho energie.

Z těchto příkladů je vidět, že úbytek jedné formy energie se projeví v ekvivalentním



přírůstku jiných forem energie. Úbytek energie z nějaké části systému tedy neznamená „ztrátu bez náhrady", popř. zničení, nýbrž přenos energie z jednoho místa na jiné anebo transformaci jedné formy energie v ekvivalentní množství jiných forem energie.

Zobecněním těchto zkušeností je zákon zachování energie, který se obvykle formuluje takto: Je-li dán soubor systémů (např. zkoumaný systém a jeho okolí), který je izolován od všech ostatních těles[10]) (tj. od celého vesmíru), pak při libovolné interakci těchto systémů zůstává součet jejich energií konstantní.

V jednotlivých fyzikálních disciplínách se různé formy energie zpravidla (mlčky) pokládají za stavové veličiny. Pro makroskopické systémy je však charakteristická nejen vzájemná transformace různých forem energie, ale i *vzájemné ovlivňování* těchto transformací. To nás přivádí na myšlenku, že (u makroskopických systémů) různé formy energie *nejsou* stavovými veličinami, nýbrž jistými charakteristikami konkrétního procesu. (Stavovou veličinou je celková energie.) O těchto skutečnostech jsme mluvili už v úvodu a v dalším výkladu se k nim ještě vrátíme.

V idealizovaných schématech některých fyzikálních disciplín (např. v mechanice a v teorii pole) se zákon zachování energie odvozuje jako jednoduchý (byť důležitý) *matematický* důsledek pohybových rovnic. V těchto případech zákon zachování energie tedy nepředstavuje samostatný fyzikální princip. Jak jsme už uvedli, v reálných podmínkách makroskopických systémů zpravidla vystupuje do popředí transformace různých forem energie a vzájemná závislost těchto transformací. V takovém případě je nutné jisté experimentálně ověřené zobecnění empirických poznatků a vyslovit zákon energie ve formě samostatného *univerzálního fyzikálního principu*.

První princip termodynamiky představuje tento universální zákon zachování energie pro makroskopické systémy. Výklad tohoto principu provedeme tak, aby nám umožnil exaktní zavedení tepla, tj. té formy energie, která je specifická pouze pro makroskopické systémy.

Budeme nejdříve uvažovat adiabaticky izolovaný systém. Podle definice adiabaticky izolovaného systému (viz čl. 4) lze stav tohoto systému změnit pouze změnou jeho vnějších parametrů. Při změně vnějších parametrů systém vykoná (v algebraickém smyslu) jistou práci.

Předpokládejme dále, že v průběhu adiabatického procesu se v systému *nemění* počet částic. To znamená, že zde budeme uvažovat pouze takové adiabatické procesy, při nichž nedochází k chemickým reakcím v zobecněném smyslu (viz pozn. 6 na str. 22). Obecnějším případem, kdy se mění také počet částic, se budeme zabývat v čl. 22.

Z Jouleových experimentů doplněných řadou novějších pokusů je známo, že celková práce vykonaná při dříve uvedeném adiabatickém procesu nezávisí na konkrétním průběhu procesu, nýbrž jen na počátečním a konečném stavu adiabaticky izolovaného systému.

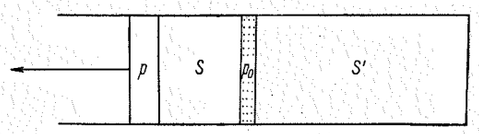
---

[10]) To znamená, že soubor systémů nepodléhá žádným vnějším vlivům, ani nepůsobí na tělesa, která nejsou částí tohoto souboru.

Z toho okamžitě plyne, že elementární práce

$$\mathrm{d}W = \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i ,$$

vykonaná adiabaticky izolovaným systémem při uvedeném procesu, je *úplným diferenciálem* jisté funkce stavových proměnných. K určení fyzikálního smyslu této funkce použijeme zákona zachování energie. Za uvedených předpokladů se celková energie systému může měnit pouze tím, že systém vykoná jistou práci. Úbytek energie $-(\mathrm{d}\mathscr{E})_{\mathrm{ad}}$ tohoto systému je tedy roven práci $\mathrm{d}W$, vykonané systémem:




Obr. 2.

$$(-\mathrm{d}\mathscr{E})_{\mathrm{ad}} = \mathrm{d}W = \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i . \quad (5,1)$$

Je tedy

$$A_i = -\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial a_i}\right)_{\mathrm{ad}} . \quad (5,1')$$

Práce $W_{1,2}$, vykonaná při přechodu tohoto systému ze stavu 1 do 2, je určena rovnicí

$$W_{1,2} = \int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}W = -\int_{(1)}^{(2)} (\mathrm{d}\mathscr{E})_{\mathrm{ad}} = (\mathscr{E}_1)_{\mathrm{ad}} - (\mathscr{E}_2)_{\mathrm{ad}} , \quad (5,2)$$

kde $(\mathscr{E}_1)_{\mathrm{ad}}$, popř. $(\mathscr{E}_2)_{\mathrm{ad}}$ značí počáteční, popř. konečnou hodnotu energie adiabaticky izolovaného systému[11]).

Nyní přejdeme k určení práce $\mathrm{d}W$, kterou systém vykoná v tom případě, kdy není adiabaticky izolován. Představíme si dva systémy S a S′ uzavřené ve *společném* adiabatickém obalu, přičemž *mezi* systémy S a S′ *není* adiabatická izolace. (Jinými slovy, části S a S′ *odděleně* netvoří adiabaticky izolované systémy.) Systém S budeme pokládat za zkoumaný systém a všechno ostatní nazveme okolím zkoumaného systému.

Nechť se z celkového souboru vnějších parametrů systému S + S′ mění pouze ty vnější parametry, které se vztahují k systému S (zkoumanému systému). *Mechanický model* takového uspořádání je na obr. 2. Společný adiabatický obal systému S + S′ je na jednom konci systému S opatřen pohyblivým adiabatickým pístem p; systémy S a S′ jsou odděleny neadiabatickou přepážkou $p_0$. (Tato přepážka může být pouze myšlenou. Nepohyblivostí přepážky $p_0$ chceme zdůraznit, že vnější parametry systému S′ se nemění.)

Energii zkoumaného systému označíme symbolem $\mathscr{E}$, energii systému S′ (včetně nepohyblivé přepážky) symbolem $\mathscr{E}'$. Celkovou energii systému S + S′ lze vyjádřit ve tvaru součtu $\mathscr{E} + \mathscr{E}'$.

Podle předpokladu jsou všechny vnější parametry systému S′ konstantní, takže systém S′ nevykonává žádnou práci. Veškerou práci tedy vykonává systém S (zkoumaný systém), který není adiabaticky izolován. Systémy S a S′ si však mohou navzájem vyměňovat energii, takže vykonaná práce $\mathrm{d}W$ bude rovna úbytku celkové energie $\mathscr{E} + \mathscr{E}'$:

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{d}(\mathscr{E} + \mathscr{E}') = -\,\mathrm{d}\mathscr{E} - \mathrm{d}\mathscr{E}' . \quad (5,3)$$

Poněvadž systém S vykonávající práci není adiabaticky izolován, výraz $\mathrm{d}W$ *není* obecně úplným diferenciálem funkce stavových proměnných zkoumaného systému S. Totéž platí o veličině $-\mathrm{d}\mathscr{E}'$, která představuje úbytek energie okolních těles.

Přepíšeme-li rovnici (5,3) ve tvaru

$$\mathrm{d}\mathscr{E} = -\,\mathrm{d}\mathscr{E}' - \mathrm{d}W , \quad (5,3')$$

vidíme, že energie adiabaticky neizolovaného systému se mění nejen změnou vnějších parametrů (tj. vykonané práce), ale i následkem specifické výměny energie tohoto systému s okolními tělesy. Tato specifická výměna existuje i tehdy, když systém nevykonává žádnou práci. To tedy znamená, že veličina $-\mathrm{d}\mathscr{E}'$ představuje novou formu energie, kterou systém v procesu získal od okolních těles.

Nedošlo-li v průběhu procesu ke změně počtu částic zkoumaného systému (tj. k chemickým reakcím v obecném smyslu), pak tento druhý člen $(-\mathrm{d}\mathscr{E}')$ nazýváme *množstvím tepla* $\mathrm{d}Q$, které zkoumaný systém získal v průběhu procesu od okolních těles. Uvedený způsob zavedení množství tepla odpovídá obvyklé experimentální situaci, za níž se tato veličina měří.

*Umluvíme si pokládat za kladné to množství tepla, které bylo systému dodáno; záporné množství tepla pak značí teplo, které systém odevzdal okolním tělesům.*

Upozorňujeme čtenáře, že tato úmluva o znaménku tepla je opačná než u práce, takže z teoretického hlediska ji lze považovat za nedůslednou. Tato obvyklá úmluva má zřejmě svůj původ v historickém vzniku termodynamiky: do tepelných strojů se dodává teplo a odebírá se kladná práce.

Zavedeme-li v rovnici (5,3′) novou veličinu $\mathrm{d}Q = -\,\mathrm{d}\mathscr{E}'$, dostaneme vztah

$$\mathrm{d}\mathscr{E} = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W . \quad (5,4)$$

Změna $\mathrm{d}\mathscr{E}$ energie $\mathscr{E}$ systému při nějakém procesu se skládá z dodaného tepla $\mathrm{d}Q$ a dodané práce $-\mathrm{d}W$. Přepíšeme-li rovnici (5,4) ve tvaru

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}\mathscr{E} + \mathrm{d}W , \quad (5,4')$$

můžeme ji interpretovat takto: množství tepla $\mathrm{d}Q$, dodané do zkoumaného systému z okolí, spotřebuje se na vzrůst energie tohoto systému a na vykonání vnější práce tímto systémem. Obě tyto formulace jsou vyjádřením zákona zachování energie, který v termodynamice nazýváme *prvním principem termodynamiky*.

Jak jsme již uvedli, rovnice (5,4), popř. (5,4′) platí pouze pro takové procesy, při nichž se počet částic jednotlivých druhů nemění. V obecném případě je nutné v celkové energetické bilanci uvažovat kromě tepla ještě změnu energie způsobenou změnou počtu částic. (Podrobněji viz. čl. 22.)

[11]) Zde i v dalším (až do čl. 22) máme všude na mysli pouze takové procesy, při nichž nedochází k chemickým reakcím. Pro stručnost jednotlivých formulací nebudeme tuto skutečnost pokaždé uvádět.

V souvislosti s definicí množství tepla je třeba zdůraznit, že energie $\mathscr{E}'$ je stavovou funkcí systému S' a nikoli zkoumaného systému S. Z toho důvodu množství tepla $\mathrm{d}Q = -\mathrm{d}\mathscr{E}'$ *není* úplným diferenciálem funkce stavových proměnných *zkoumaného systému.*

Tato skutečnost však nevylučuje možnost, že z infinitezimálního výrazu $\mathrm{d}Q$ (tzv. Pfaffovy diferenciální formy) lze vytvořit úplný diferenciál pomocí vhodného integrujícího faktoru. Touto problematikou se budeme zabývat v souvislosti s druhým termodynamickým principem.

Ve formulaci prvního principu termodynamiky se vyskytují dvě infinitezimální veličiny $\mathrm{d}Q$ a $-\mathrm{d}W$, které v obecném případě *nejsou* úplnými diferenciály žádné funkce stavových proměnných zkoumaného systému. Pouze součet $\mathrm{d}Q - \mathrm{d}W$ těchto dvou veličin představuje úplný diferenciál $\mathrm{d}\mathscr{E}$ stavové funkce zkoumaného systému; tuto funkci nazýváme energií zkoumaného systému. Kdyby totiž $\mathrm{d}\mathscr{E}$ nebylo úplným diferenciálem stavové funkce zkoumaného systému, pak změna $\mathscr{E}_{1,2}$ energie systému by závisela (kromě počátečních a konečných hodnot stavových parametrů) také na celém průběhu procesu. Ze zkušenosti však víme, že výraz $\mathscr{E}_{1,2} = Q_{1,2} - W_{1,2}$ závisí pouze na hodnotách stavových parametrů zkoumaného systému ve stavu 1 a 2 a vůbec nezávisí na způsobu přechodu („integrační cestě"). Tato zobecněná zkušenost je předpokladem k uvedenému tvrzení o tom, že $\mathrm{d}\mathscr{E}$ je úplným diferenciálem funkce stavových proměnných zkoumaného systému.

Z čistě matematického hlediska je tedy možno první princip termodynamiky interpretovat jako postulát o existenci jisté funkce *okamžitých* hodnot stavových parametrů zkoumaného systému. Tato funkce představuje energii $\mathscr{E}$ systému a její úplný diferenciál $\mathrm{d}\mathscr{E}$ lze rozložit na součet parciálních infinitezimálních změn $\mathrm{d}Q$ a $-\mathrm{d}W$, které odpovídají infinitezimálním změnám *pouze určitých* stavových parametrů. Tento rozklad *změny* $\mathrm{d}\mathscr{E}$ podstatně závisí na tom, jak se mění stavové parametry *během procesu*. Celková energie $\mathscr{E}$ tedy charakterizuje (okamžitý) *stav* a jednotlivé členy jejího rozkladu charakterizují *proces* a nikoli stav v daném okamžiku procesu.

Jak jsme již uvedli, členy $\mathrm{d}Q$ a $-\mathrm{d}W$ obecně nejsou úplnými diferenciály žádné stavové funkce. Z toho důvodu nelze mluvit o celkovém množství tepla anebo práce v systému, tj. *celkovou energii systému nelze dělit na energii tepelnou, mechanickou, energii polí, „chemickou energii" apod.* Takové dělení celkové energie (makroskopického systému) na jednotlivé její formy je možné pouze tehdy, je-li řeč o *změnách* celkové energie: *pouze změnu* celkové energie je možno rozdělit na množství tepla, vykonanou práci apod. Je však nutno zdůraznit, že takové dělení změn celkové energie na její jednotlivé formy není jednoznačně určeno počátečním a konečným stavem systému, nýbrž závisí na charakteru procesu samého. Celkové dodané teplo $Q_{(L)}$ a celková vykonaná práce jsou určeny křivkovými integrály:

$$Q_{(L)} = \int_{(L)} \mathrm{d}Q\,, \quad W_{(L)} = \int_{(L)} \mathrm{d}W\,, \tag{5,5}$$



kde $(L)$ je „integrační cesta", tj. způsob přechodu systému z počátečního do konečného stavu. Poněvadž $\mathrm{d}Q$ a $\mathrm{d}W$ nejsou úplnými diferenciály, veličiny $Q_{(L)}$ a $W_{(L)}$ závisí *také* na celé předchozí historii systému, tj. na způsobu, jímž se systém do uvažovaného stavu dostal. Při daných hodnotách stavových parametrů mohou mít veličiny $Q_{(L)}$ a $W_{(L)}$ nejrůznější hodnoty v závislosti na „integrační cestě". Z toho plyne, že tyto veličiny ($Q_{(L)}$ a $W_{(L)}$) nemohou být stavovými funkcemi, tj. funkcemi pouze okamžitých hodnot stavových parametrů. Veličiny $Q_{(L)}$ a $W_{(L)}$ (popř. $\mathrm{d}Q$ a $\mathrm{d}W$) tedy charakterizují proces a nikoli stav systému.

Celková energie $\mathscr{E}$ systému je určena integrálem

$$\mathscr{E} = \int \mathrm{d}\mathscr{E} + \mathscr{E}_0\,, \tag{5,6}$$

který nezávisí na způsobu přechodu. Aditivní konstantě $\mathscr{E}_0$ lze dát fyzikální smysl pomocí relativistického vztahu $\mathscr{E} = Mc^2$ mezi (setrvačnou) hmotou a energií, popř. ji lze normovat jiným vhodným způsobem. Poněvadž se zde budeme zabývat pouze takovými problémy, při nichž je třeba znát rozdíly energie, volba této konstanty je pro nás bezvýznamná, nemá vliv na výsledky a můžeme ji proto položit rovnou nule.

Později (v čl. 15) uvidíme, že ve fenomenologické termodynamice je rovněž entropie systému určena s přesností do libovolné aditivní konstanty. Lze však dokázat (viz př. 18 ke kap. II), že obě tyto konstanty jsou z termodynamického hlediska navzájem nezávislé, tj. že termodynamické rovnice neurčují žádný vztah mezi těmito dvěma konstantami.

Nyní, když máme zaveden pojem množství tepla, můžeme definovat adiabatickou izolaci a adiabatický proces jinak, než jsme to učinili v čl. 4. Srovnáme-li rovnice (5,1) a (5,4), vidíme, že adiabaticky izolovaný systém je možno charakterizovat jako systém, v němž nedochází k výměně tepla mezi systémem a jeho okolím; adiabatický proces je pak takový proces, v jehož průběhu je systém tepelně izolován od svého okolí, tj. během celého procesu je $\mathrm{d}Q = 0$.

Poněvadž v termodynamice se zpravidla nezabýváme mechanickým pohybem systému jako celku, je účelné vyloučit z celkové energie systému kinetickou a potenciální energii, příslušnou takovému pohybu systému. Tuto zbývající část energie nazýváme *vnitřní energií* zkoumaného systému. Je však nutné znovu zdůraznit (viz dříve), že dělení celkové energie na různé její formy (vnitřní, kinetickou, potenciální apod.) má v obecném případě pouze omezenou platnost, popř. je nelze vůbec provést. Vnitřní energii je možno definovat jako tu část celkové energie, která se při změnách makroskopických stavových parametrů neprojeví na změně polohy a rychlosti systému jako celku, popř. jeho makroskopických částí. (Vnitřní energie – jako každá jiná forma celkové energie – je tedy opět charakterizována pouze pomocí jistého procesu.) V dalším textu – nebude-li řečeno jinak – budeme pojmem *energie* rozumět *vnitřní energii*. Vnitřní energii budeme značit symbolem $U$. První

princip termodynamiky je pak možno vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W. \tag{5,4''}$$

Často se chybně uvádí, že v nepřítomnosti vnějších silových polí je vnitřní energie rovnovážného systému totožná s jeho celkovou energií. Ve shodě s podmínkami termodynamické rovnováhy však může systém jako celek vykonávat rovnoměrný přímočarý pohyb anebo rovnoměrnou rotaci. Oběma těmto makroskopickým pohybům přísluší jistá energie. (Viz př. 1 ke kap. III.)

Na závěr tohoto článku si vysvětlíme molekulární smysl a původ veličin $\mathrm{d}Q$, $\mathrm{d}W$, vystupujících v prvním termodynamickém principu. Tím sice vybočujeme z vlastního rámce fenomenologické termodynamiky, domníváme se však, že to bude užitečnou ilustrací zavedených pojmů.

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že pohyb molekul systému lze popsat *klasickou* mechanikou. Symbolem $p_k$, $q_k$ označíme kanonické proměnné molekul zkoumaného systému; veličiny $p'_j$, $q'_j$ nechť značí kanonické proměnné molekul okolních těles, s nimiž je zkoumaný systém v interakci. Vnější parametry zkoumaného systému označíme $a_i$.

Hamiltonián $\mathscr{H}$ *zkoumaného systému* bude mít tvar

$$\mathscr{H} \equiv \mathscr{E} \equiv \mathscr{H}(p_k, q_k; p'_j, q'_j; a_i). \tag{5,7}$$

(Zůstává-li systém jako celek v klidu, pak energie $\mathscr{E}$ je totožná s vnitřní energií $U$.) Časová změna energie je rovna

$$\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathrm{d}t} = \sum_k \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k}\dot{p}_k + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k}\dot{q}_k\right) + \sum_j \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p'_j}\dot{p}'_j + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q'_j}\dot{q}'_j\right) + \sum_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial a_i}\dot{a}_i. \tag{5,8}$$

Poněvadž $\mathscr{H}$ je hamiltoniánem zkoumaného systému, platí pro molekuly tohoto systému Hamiltonovy kanonické rovnice

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k}, \quad \dot{q}_k = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k}. \tag{5,9}$$

V důsledku těchto rovnic vypadne první součet na pravé straně rovnice (5,8). Pro molekuly okolních těles však *nelze* napsat rovnice analogické rovnicím (5,9), poněvadž hamiltonián $\mathscr{H}$ se vztahuje pouze ke zkoumanému systému. (Druhý součet v rovnici (5,8) tedy obecně *není* roven nule). Kdybychom chtěli napsat kanonické rovnice také pro proměnné $p'_j$, $q'_j$, museli bychom vzít hamiltonián celkového systému (zkoumaného systému a jeho okolí). Hamiltonián $\mathscr{H}$ by pak závisel *také* na vnějších parametrech okolních těles. (Časová změna celkové energie by pak byla rovna nule.) Poněvadž se zde zajímáme o energetickou bilanci zkoumaného systému, je výhodné vzít hamiltonián ve tvaru (5,7).

Druhý součet v rovnici (5,8) určuje změnu energie zkoumaného systému následkem změn souřadnic a impulsů molekul okolních těles a poslední součet určuje změnu energie následkem změny vnějších parametrů.



Položíme-li ještě $\mathrm{d}p'_j = \dot{p}'_j\,\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}q'_j = \dot{q}'_j\,\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}a_i = \dot{a}_i\,\mathrm{d}t$, dostaneme pro změnu $\mathrm{d}\mathscr{E}$ energie zkoumaného systému tento vztah:

$$\mathrm{d}\mathscr{E} = \sum_j \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p'_j}\,\mathrm{d}p'_j + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q'_j}\,\mathrm{d}q'_j\right) + \sum_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial a_i}\,\mathrm{d}a_i. \tag{5,10}$$

Veličiny

$$A_i = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial a_i} \tag{5,11}$$

představují zobecněné síly, jimiž systém působí na okolní tělesa. Druhý součet v rovnici (5,10) tedy představuje práci $\mathrm{d}W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$ vykonanou zkoumaným systémem při infinitezimální změně vnějších parametrů. První součet v rovnici (5,10) určuje tu část změny energie zkoumaného systému, která přísluší infinitezimální změně souřadnic a impulsů molekul okolních těles následkem interakce těchto těles se zkoumaným systémem. Tento člen tedy představuje množství tepla

$$\mathrm{d}Q = \sum_j \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p'_j}\,\mathrm{d}p'_j + \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q'_j}\,\mathrm{d}q'_j\right). \tag{5,12}$$

Při adiabatickém procesu je $\mathrm{d}Q = 0$. „Molekulární podmínka" adiabatičnosti má tedy tvar

$$\sum_j \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p'_j}\,\mathrm{d}p'_j = -\sum_j \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q'_j}\,\mathrm{d}q'_j.$$

Veličiny $p'_j$, $q'_j$, $a_i$, vystupující v rovnici (5,10), jsou nezávislé proměnné. Proto ani $\mathrm{d}Q$, ani $\mathrm{d}W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$ nejsou v obecném případě úplnými diferenciály.

*Poznámka.* Množství tepla $\mathrm{d}Q$ jsme zavedli pomocí jistého adiabatického procesu. Při tomto výkladu jsme nechali stranou závažnou otázku, zda lze libovolné dva stavy 1 a 2 spojit adiabatickým procesem a zda kromě přímého přechodu $1 \to 2$ je možný také obrácený přechod $2 \to 1$. Ukazuje se, že ne každé dva libovolné stavy je možno spojit adiabatickou cestou. Je však vždycky možné najít takové dva stavy, které lze spojit adiabatickým procesem alespoň v jednom směru. (Proces může být nevratný, tj. může probíhat pouze v jednom směru; viz čl. 8.) O této problematice pojednáme podrobněji v kap. II a III v souvislosti s druhým principem termodynamiky.

## 6. TEPLOTA

Pojem teploty je jedním z nejdůležitějších fyzikálních pojmů. V úvodním kursu fyziky se pojem teploty zpravidla zavádí na základě některých speciálních vlastností látek (jako jsou objemová roztažnost, rozpínavost apod.). Při tomto názorném postupu (většinou nutném v úvodních přednáškách) se však ztrácí obecnost pojmu

teploty a oblast jeho použití. Poněvadž předpokládáme, že čtenář je dostatečně obeznámen s elementárním zavedením teploty, přejdeme přímo k obecnému zavedení teploty jako stavové veličiny na základě některých obecných vlastností systémů v termodynamické rovnováze.

V čl. 2. jsme definovali rovnovážný stav (stav termodynamické rovnováhy) jako koncový stav, k němuž systém za daných vnějších podmínek nevyhnutelně dospěje. Přitom jsme však blíže nezkoumali otázku určení tohoto stavu pomocí stavových parametrů, popř. otázku vztahu mezi vnitřními a vnějšími parametry.

Dělení parametrů na vnitřní a vnější nejen nevylučuje, nýbrž i *předpokládá* jisté vzájemné závislosti mezi těmito dvěma druhy stavových parametrů. Je přirozené, že (makroskopický) stav systému nemůže být jednoznačně určen *pouze* udáním všech vnějších parametrů tohoto systému; k úplnému určení stavu je třeba udat alespoň některé z vnitřních parametrů. Potřebný počet těchto parametrů je nutno určit *empiricky*.

Budeme nyní zkoumat *termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy* a prozkoumáme otázku jednoznačného určení stavu tohoto systému. (Připomeňme si, že v termicky homogenním systému není adiabaticky izolovaných částí, takže je možná výměna tepla mezi kteroukoli částí tohoto systému a jejím okolím. Tato skutečnost je pro další úvahy podstatná.)

V termodynamice se předpokládá, že stav termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému je jednoznačně určen souborem vnějších parametrů a jedním vnitřním parametrem, za který lze vzít energii tohoto systému. Všechny ostatní vnitřní parametry tohoto systému lze pak vyjádřit jako funkce vnějších parametrů a energie. Uvedený předpoklad se nazývá *druhým termodynamickým postulátem* (axiómem).

Několik jednoduchých příkladů nám pomůže pochopit oprávněnost druhého termodynamického postulátu. Mějme rovnovážný termicky homogenní systém, charakterizovaný jediným vnějším parametrem. Mezi takové systémy patří plyny a kapaliny, na něž nepůsobí vnější pole. Tyto systémy mají ve všech svých částech stejné vlastnosti (hustotu, chemické složení apod.), takže jediným vnějším parametrem je celkový objem $V$ tohoto systému. Ze zkušenosti víme, že tlak $P$ těchto systémů není určen jednoznačně pouze jejich objemem, nýbrž závisí také na energii, přičemž energie $U$ a objem $V$ určují tlak $P$ jednoznačně. Ve stavu termodynamické rovnováhy tedy každé hodnotě proměnných $U$, $V$ přísluší právě jedna hodnota tlaku:

$$P = f(U, V) . \tag{6,1}$$

Jako druhý příklad vezmeme homogenní izotropní dielektrikum v elektrostatickém poli s intenzitou $\boldsymbol{E}$. Celková polarizace $\mathscr{P}$ se mění nejen při změně objemu $V$ a pole $\boldsymbol{E}$, ale také při změně energie $U$ dielektrika, přičemž každé hodnotě trojice proměnných $V$, $\boldsymbol{E}$, $U$ přísluší právě jedna hodnota polarizace $\mathscr{P}$:

$$\mathscr{P} = F(U, E, V) . \tag{6,2}$$



(V izotropním homogenním systému má polarizace $\mathscr{P}$ směr pole $\boldsymbol{E}$, proto stačí psát absolutní hodnoty veličin $\mathscr{P}$ a $\boldsymbol{E}$.) Všechny ostatní vnitřní parametry lze rovněž vyjádřit jako funkce vnějších parametrů a energie; např. tlak $P$ je určen rovnicí

$$P = f(U, E, V) . \tag{6,3}$$

Rozborem obdobných případů docházíme vždy k stejnému výsledku, který jsme vyslovili dříve jako druhý termodynamický postulát. Podle tohoto postulátu lze všechny rovnovážné hodnoty vnitřních parametrů $\alpha_i$ termicky homogenního systému vyjádřit jako funkce vnějších parametrů $a_1, a_2, \ldots, a_n$ a energie $U$:

$$\alpha_i = f_i(U, a_1, a_2, \ldots, a_n) . \tag{6,4}$$

Při dané hodnotě $\alpha_i = \alpha_i^{(0)} = \text{konst}$ je rovnicí (6,4) definována $n + 1$ rozměrná nadplocha v prostoru $U, a_1, a_2, \ldots, a_n$:

$$f_i(U, a_1, a_2, \ldots, a_n) = \alpha_i^{(0)} = \text{konst} \tag{6,5}$$

Všem bodům této nadplochy přísluší jedna a táž hodnota parametru $\alpha_i^{(0)}$. Systém tedy může projít všemi stavy $U, a_1, a_2, \ldots, a_n$, které lze zobrazit bodem na nadploše (6,5). To je jeden z přirozených důsledků druhého termodynamického postulátu.

Po těchto přípravných úvahách můžeme přejít k zavedení teploty. Zkoumaný rovnovážný termicky homogenní systém si rozdělíme na tři části, tzv. *podsystémy*. Z definice rovnovážného stavu plyne, že každý z těchto podsystémů je opět ve stavu termodynamické rovnováhy, je-li v rovnováze celý systém. (Obrácené tvrzení však zřejmě neplatí: sloučení několika rovnovážných podsystémů obecně nevytvoří rovnovážný systém.) Pro přehlednost výpočtů budeme nejdříve předpokládat, že každý podsystém je charakterizován energií $U_j$ a *jedním* vnějším parametrem $a_j$, $(j = 1,2,3)$. Obecnějším případem se budeme zabývat později.

Vyberme si nyní část zkoumaného systému, složenou z podsystémů 1 a 2. Bezprostřední interakce těchto dvou podsystémů se projevuje pouze přes stykovou plochu těchto podsystémů. Jsou-li rozměry těchto podsystémů dostatečně veliké vzhledem k akčnímu rádiu mezimolekulárních sil, pak interakční energii těchto podsystémů lze zanedbat a energii $U \equiv U_{1+2}$ lze vyjádřit jako součet energií podsystémů:

$$U = U_1 + U_2 . \tag{6,6}$$

Ze zkušenosti je známo, že celková energie (rovnovážného termicky homogenního) systému se rozdělí na jednotlivé podsystémy jednoznačným způsobem, přičemž energie jednotlivých částí roste s celkovou energií systému. (Je-li systém homogenní, tj. má ve všech částech stejné vlastnosti, pak na každou stejně velikou část připadne stejná energie.) Platí tedy

$$U_1 = f_1(U, a_1, a_2) , \quad U_2 = f_2(U, a_1, a_2) , \tag{6,7}$$

přičemž

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial U}\right)_{a_1,a_2} > 0\,, \quad \left(\frac{\partial U_2}{\partial U}\right)_{a_1,a_2} > 0\,. \tag{6,7'}$$

(Indexy u závorky budeme označovat ty proměnné, které zůstávají při dané parciální derivaci konstantní.)

Je však třeba říci, že rovnice (6,7), vyjadřující jednoznačnost rozdělení celkové energie na jednotlivé podsystémy, platí *pouze* pro termicky homogenní systém (v rovnovážném stavu). Kdyby totiž *nemohlo* docházet k výměně tepla mezi podsystémy 1 a 2, pak by se celková energie $U \equiv U_{1+2}$ mohla rozdělit libovolně na části $U_1$ a $U_2$. Energii $U$ by sice bylo možno vyjádřit ve tvaru součtu $U_1 + U_2$, avšak při dané hodnotě $U$ a parametrů $a_1$, $a_2$ mohou $U_1$ a $U_2$ nabýt zcela libovolných hodnot, omezených pouze vztahem $U_1 + U_2 = U$.

Rovnice (6,7) jsou vlastně speciálním případem rovnice (6,4), vyjadřující druhý termodynamický postulát. Energie $U_1$, popř. $U_2$ jsou totiž vnitřními parametry systému 1 + 2.

Nerovnosti (6,7') nám dovolují rozřešit rovnice (6,7) vzhledem k celkové energii $U \equiv U_{1+2} = U_1 + U_2$:

$$U \equiv U_1 + U_2 = F_1(U_1, a_1, a_2) = F_2(U_2, a_1, a_2)\,. \tag{6,8}$$

Z těchto rovnic plyne, že ze čtyřech proměnných $U_1$, $U_2$, $a_1$, $a_2$ jsou nezávislé pouze tři; energii $U_2$ je tedy možno vyjádřit jako funkci zbývajících tří proměnných:

$$U_2 = \omega(U_1, a_1, a_2)\,. \tag{6,9}$$

Místo funkcí $F_1$, $F_2$ (popř. $\omega$) lze sestrojit funkce $\varphi_1 \equiv \varphi_1(U_1, a_1)$, $\varphi_2 \equiv \varphi_2(U_2, a_2)$, přičemž

$$\varphi_2(U_2, a_2) = \varphi_1(U_1, a_1)\,, \tag{6,10}$$

Tento vztah nahrazuje rovnice (6,8), popř. (6,9) a je matematickým vyjádřením rovnováhy systému složeného z podsystémů 1 + 2.

Rovnici (6,10) lze formulovat takto: Pro rovnovážný, termicky homogenní systém 1 + 2 existují funkce $\varphi_1 \equiv \varphi_1(U_1, a_1)$, $\varphi_2 \equiv \varphi_2(U_2, a_2)$, závislé pouze na parametrech příslušného podsystému a tyto funkce jsou si (v rovnováze) rovny. (Jak uvidíme později, rovnice (6,10) vyjadřuje rovnost teplot.)

Obdobně lze vyjádřit termodynamickou rovnováhu systému složeného z částí 2 + 3, popř. 1 + 3:

$$\psi_2(U_2, a_2) = \psi_3(U_3, a_3)\,, \tag{6,11}$$

$$\chi_1(U_1, a_1) = \chi_3(U_3, a_3)\,. \tag{6,12}$$

Nyní ukážeme, že z rovnic (6,10) a (6,11), tj. z podmínek rovnováhy částí 1 + 2 a 2 + 3, plyne termodynamická rovnováha části 1 + 3 (tzv. *tranzitivnost rovnovážného stavu*). Toto tvrzení bude zřejmě dokázáno, podaří-li se nám z rovnic (6,10) a (6,11) získat rovnici (6,12).



Na rovnici (6,10) je možno nahlížet jako na implicitní funkci, definující $U_2 \equiv \omega(U_1, a_1, a_2)$; z rovnice (6,11) pak plyne obdobný vztah $U_2 \equiv \sigma(U_3, a_2, a_3)$. Parciální derivace rovnic (6,10) a (6,11) podle $a_2$ jsou pak rovny

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial a_2} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial a_2} = 0\,,$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial a_2} + \frac{\partial \psi_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial a_2} = 0\,.$$

První z těchto rovnic vynásobíme výrazem $\partial\psi_2/\partial U_2$, druhou $\partial\varphi_2/\partial U_2$ a takto vzniklé rovnice odečteme:

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial a_2}\frac{\partial \psi_2}{\partial U_2} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial U_2}\frac{\partial \psi_2}{\partial a_2} = 0\,. \tag{6,13}$$

Levá strana této rovnice představuje jakobián $\partial(\varphi_2, \psi_2)/\partial(a_2, U_2)$; je tedy

$$\frac{\partial(\varphi_2, \psi_2)}{\partial(a_2, U_2)} = 0\,. \tag{6,13'}$$

(Potřebné vlastnosti jakobiánů uvádíme v dodatku I.) Rovnice (6,13') je však nutnou a postačující podmínkou pro závislost funkcí $\varphi_2$ a $\psi_2$; platí tedy

$$\varphi_2(U_2, a_2) = f[\psi_2(U_2, a_2)]\,. \tag{6,14}$$

Kombinací tohoto vztahu s rovnicemi (6,10) a (6,11) dostaneme

$$\varphi_1(U_1, a_1) = f[\psi_2(U_2, a_2)] = f[\psi_3(U_3, a_3)]\,. \tag{6,15}$$

Zavedeme-li ještě označení

$$f[\psi_3(U_3, a_3)] = \varphi_3(U_3, a_3)\,, \tag{6,16}$$

dostaneme vztah

$$\varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_3(U_3, a_3)\,, \tag{6,17}$$

který vyjadřuje termodynamickou rovnováhu části 1 + 3.

Z rovnic (6,10) a (6,17) pak plyne tento výsledek: Je-li termicky homogenní systém, složený z podsystémů 1, 2, 3, ve stavu termodynamické rovnováhy, pak pro každý podsystém existuje funkce $\varphi_j \equiv \varphi_j(U_j, a_j)$, závislá pouze na parametrech příslušného podsystému, přičemž tato funkce má ve všech podsystémech stejnou hodnotu:

$$\varphi_1(U_1, a_1) = \varphi_2(U_2, a_2) = \varphi_3(U_3, a_3)\,. \tag{6,18}$$

Tento systém rovnic praví, že každá z funkcí $\varphi_j$ se rovná jedné a téže konstantě. *Hodnota* funkce $\varphi_j \equiv \varphi_j(U_j, a_j)$ tedy nezávisí na tom, jak velikou část[12]) zkoumaného systému představuje $j$-tý podsystém. Jinými slovy, *hodnota* funkce $\varphi_j$ *nezávisí* na

[12]) Tato část musí být ovšem makroskopická.

hmotě, popř. počtu částic podsystému a závisí pouze na jeho termodynamickém stavu. Takové veličiny se v termodynamice nazývají *intenzívními* na rozdíl od *extenzívních* (neboli *aditivních*), které jsou přímo úměrné množství hmoty, popř. počtu částic.

Rovnice (6,18) tedy praví, že ve stavu termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému existuje jistá intenzívní veličina $\tau \equiv \varphi(U, a)$, která má ve všech částech tohoto systému stejnou hodnotu. (Tatáž hodnota veličiny $\tau$ přísluší i celému systému.) Tuto společnou intenzívní veličinu nazýváme *teplotou* neboli *temperaturou*. Rovnice (6,18) tedy vyjadřují rovnost teplot všech částí zkoumaného systému. (Tato teplota se rovná teplotě celého systému.)

Z dalšího výkladu vyplyne, že veličina takto definovaná má skutečně význam teploty. Nejdříve si však ukážeme, že veličina podobných vlastností existuje i pro systémy, jejichž stav je popsán libovolným počtem vnějších parametrů.

Zkoumaný rovnovážný, termicky homogenní systém si opět rozdělíme na tři části. Vnější parametry prvního podsystému označíme $x_1, x_2, \ldots, x_p$, druhého $y_1, y_2, \ldots, y_r$ a třetího $z_1, z_2, \ldots, z_s$. Energie podsystémů označíme symboly $U_1, U_2, U_3$. Poněvadž další postup je obdobný, provedeme výklad v značně zestručněné formě.

V rovnováze části složené z podsystémů 1 + 2 platí $(U \equiv U_{1+2} = U_1 + U_2)$:

$$\left.\begin{aligned} U_1 &= f_1(U, x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_r)\,, \\ U_2 &= f_2(U, x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_r)\,. \end{aligned}\right\} \tag{6,19}$$

Poněvadž $f_1$ a $f_2$ jsou monotónními funkcemi energie $U$, lze provést inverzi rovnic (6,19) jednoznačným způsobem:

$$\begin{aligned} U = U_1 + U_2 &= F_1(U_1, x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_r) = \\ &= F_2(U_2, x_1, \ldots, x_p, y_1, \ldots, y_r)\,. \end{aligned} \tag{6,20}$$

Při daných $U_1, U_2$ popisují rovnice (6,20) jistý vztah mezi vnějšími parametry $x_1, \ldots, x_p, y_1, y_r$. To nám umožňuje provést vhodnou „separaci proměnných“:

$$\varphi_1(U_1, x_1, \ldots, x_p) = \varphi_2(U_2, y_1, \ldots, y_r)\,. \tag{6,21}$$

Tato rovnice představuje jisté vhodné řešení soustavy (6,20).

Pro části 2 + 3, popř. 1 + 3 platí obdobné vztahy

$$\psi_2(U_2, y_1, \ldots, y_r) = \psi_3(U_3, z_1, \ldots, z_s)\,, \tag{6,22}$$

$$\chi_1(U_1, x_1, \ldots, x_p) = \chi_3(U_3, z_1, \ldots, z_s)\,. \tag{6,23}$$

Nyní chceme dokázat, že funkce $\varphi_2$ a $\psi_2$ jsou navzájem závislé. Derivací rovnice (6,21) podle $y_i$ a derivací rovnice (6,22) podle $y_k$ dostaneme

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_2}{\partial y_i} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial y_i} = 0\,, \quad (i = 1, \ldots, r)\,, \\ \frac{\partial \psi_2}{\partial y_k} + \frac{\partial \psi_2}{\partial U_2}\frac{\partial U_2}{\partial y_k} = 0\,, \quad (k = 1, \ldots, r)\,. \end{aligned}\right\} \tag{6,24}$$



Z těchto rovnic je ihned vidět, že všechny Jacobiho minory $J_{ik} = \partial(\varphi_2, \psi_2) : \partial(y_i, y_k)$ jsou rovny nule (pro $i, k = 1, \ldots, r$):

$$\frac{\partial(\varphi_2, \psi_2)}{\partial(y_i, y_k)} \equiv \frac{\partial \varphi_2}{\partial y_i}\frac{\partial \psi_2}{\partial y_k} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial y_k}\frac{\partial \psi_2}{\partial y_i} \equiv 0\,. \tag{6,25}$$

Rovnice (6,25) však ještě nezaručují závislost funkcí $\varphi_2$ a $\psi_2$. Závislost těchto funkcí vyžaduje, aby kromě (6,25) byly (identicky) rovny nule také všechny minory

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial(\varphi_2, \psi_2)}{\partial(U_2, y_i)} \equiv \frac{\partial \varphi_2}{\partial U_2}\frac{\partial \psi_2}{\partial y_i} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial y_i}\frac{\partial \psi_2}{\partial U_2} \equiv 0\,, \\ (i = 1, \ldots, r)\,. \end{aligned}\right\} \tag{6,26}$$

Důkaz těchto identit je elementární. V rovnicích (6,25) položíme $i = k$ a ze vzniklé soustavy pak vyloučíme výrazy $\partial U_2/\partial y_i$; po jednoduché úpravě dostaneme (6,26).

Ze vztahů (6,25) a (6,26) plyne, že *hodnost* Jacobiho matice funkcí $\varphi_2$ a $\psi_2$ se rovná *jedné*. To je však nutná a postačující podmínka pro závislost těchto funkcí. Platí tedy

$$\varphi_2 = f(\psi_2)\,. \tag{6,27}$$

Poněvadž $\psi_2 = \psi_3$, rovnice (6,23) je důsledkem rovnic (6,21) a (6,22). Položíme-li ještě $f(\psi_3) = \varphi_3 \equiv \varphi_3\ (U_3, z_1, \ldots, z_s)$, můžeme podmínky rovnováhy celého systému 1 + 2 + 3 vyjádřit takto:

$$\varphi_1(U_1, x_1, \ldots, x_p) = \varphi_2(U_2, y_1, \ldots, y_r) = \varphi_3(U_3, z_1, \ldots, z_s)\,. \tag{6,28}$$

Získané poznatky shrneme do následující závěrečné formulace. Nechť je dán termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Pro každou libovolnou makroskopickou část (podsystém) tohoto systému existuje jistá funkce vnějších parametrů a energie této části a tato funkce má tu vlastnost, že ve všech částech nabývá (jako funkce příslušných proměnných) stejné hodnoty. Tuto společnou hodnotu funkce vnějších parametrů a energie nazýváme teplotou (temperaturou) a budeme ji značit $\tau$. Položíme-li

$$\tau_1 = \varphi_1(U_1, x_1, \ldots, x_p)\,, \quad \tau_2 = \varphi_2(U_2, y_1, \ldots, y_r)\,, \quad \tau_3 = \varphi_3(U_1, z_1, \ldots, z_s)\,, \tag{6,29}$$

pak rovnice (6,28) praví, že libovolná makroskopická část tohoto systému má stejnou teplotu, rovnou teplotě $\tau$ celého systému:

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = \tau\,. \tag{6,28'}$$

Označíme-li $a_1, a_2, \ldots, a_n$ vnější parametry a $U$ energii rovnovážného termicky homogenního systému, pak teplota $\tau$ tohoto systému je definována vztahem

$$\tau = \varphi(U, a_1, a_2, \ldots, a_n)\,. \tag{6,30}$$

Vztahy (6,29) a (6,28) však neurčují teplotu $\tau$ jednoznačně. Vezmeme-li totiž místo funkcí $\tau_j = \varphi_j$ nové funkce $\tau'_j = \Omega(\tau_j)$, pak podmínky (6,28) zůstanou zachovány. Zatím tedy můžeme mluvit o rovnosti dvou nebo více teplot, nikoli však o tom, která z teplot je vyšší nebo nižší. Nyní si upřesníme pojem teploty tak, aby umožňoval toto rozlišení.

Pro konkrétnost si vybereme podsystém 1, jehož teplota je definována první z rovnic (6,29). Jednoznačnost rozdělení energie $U$ na jednotlivé podsystémy vyžaduje, aby (při daných vnějších parametrech $x_1, \ldots, x_p$) rovnice $\tau_1 = \varphi_1(U_1, x_1, \ldots, x_p)$ měla právě jedno řešení $U_1 = f(\tau, x_1, \ldots, x_p)$. Funkce $\varphi_1$ musí být tedy monotónní funkcí energie. Jednoduchou transformací lze vždy dosáhnout toho, aby $\tau_1$ bylo monotónně rostoucí funkcí energie $U_1$.

Budeme tedy používat takové teplotní stupnice, při níž

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial U}\right)_{a_1,\ldots,a_n} > 0\,; \tag{6,31}$$

touto nerovností je určen rozdíl mezi nižší a vyšší teplotou.

Zbývá ještě ukázat, že uvedeným způsobem definovaná teplota má skutečně smysl, jenž se tomuto pojmu připisuje pomocí různých teploměrů.

Je užitečné připomenout, že ustálený název teploměr není vhodný, poněvadž nejde o přístroj k měření tepla, nýbrž teploty. Přístroji na měření teploty by spíše odpovídal název teplotoměr. V naší terminologii se přístroj k měření tepla nazývá kalorimetrem, takže název teploměr nevede k nedorozumění.

Nerovnost (6,31) umožňuje jednoznačně vyjádřit energii $U$ jako funkci vnějších parametrů a teploty:

$$U = U(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)\,. \tag{6,32}$$

Tato závislost se obvykle nazývá *kalorickou stavovou rovnicí.* Z ní lze určovat specifická tepla systému (viz čl. 9).

Dosadíme-li vztah (6,32) do (6,4), dostaneme

$$\alpha_i = f_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)\,. \tag{6,33}$$

*Druhý termodynamický postulát můžeme nyní vyjádřit takto: Ve stavu termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému jsou všechny vnitřní parametry funkcemi vnějších parametrů a teploty tohoto systému. (Závislost* (6,33) *je tzv. stavová rovnice; podrobněji viz čl.* 7.)

V této formě lze použít druhého termodynamického postulátu k realizaci teplotních stupnic. K definici teplotní stupnice je možno použít jakéhokoli (rovnovážného, termicky homogenního) systému a kteréhokoli z parametrů $\alpha_i, a_1, \ldots, a_n$.

Aby byla teplotní stupnice jednoznačně určena, je třeba udat její nulový bod, velikost jednoho dílku (stupně) a pravidlo, podle něhož přiřazujeme dílky následující



po sobě jednotlivým teplotním stavům. Podle mezinárodní dohody se berou za základ dvě základní teploty (jimiž se současně definuje jeden Celsiův stupeň teploty):

1. Bod mrazu, označený 0°C, což je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody a jejího ledu za normálního atmosférického tlaku na 45. stupni severní šířky při hladině mořské.

2. Bod varu, označení 100°C, což je teplota, při níž je chemicky čistá voda v termodynamické rovnováze se svou nasycenou párou normálního tlaku na 45. stupni severní šířky při hladině mořské.

Vezmeme nejdříve jednoduchý systém, popsaný rovnicí (6,1). Po zavedení teploty $\tau$ dostaneme

$$P = f(V, \tau)\,. \tag{6,34}$$

Položíme-li $P$ = konst, můžeme realizovat teplotní stupnici pomocí objemové roztažnosti $V \equiv V(\tau)$. Při $V$ = konst pak máme $P = P(\tau)$, což umožňuje realizaci teplotní stupnice pomocí rozpínavosti.

Pro běžné účely se zavádí tzv. rtuťová stupnice teploty, založená na objemové roztažnosti rtuti s teplotou. Označíme-li $V_0$ a $V_{100}$ objem rtuti při uvedených mezinárodních normálových bodech, pak jednomu stupni přísluší objemová změna $(\Delta V)_1 = \frac{1}{100}(V_{100} - V_0)$. Teplota $\bar{\tau} \equiv \tau_{\mathrm{Hg}}$, odpovídající libovolnému objemu $V$, je pak určena rovnicí

$$\bar{\tau} = \frac{V - V_0}{(\Delta V)_1} = 100\,\frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}\,, \tag{6,35}$$

popř.

$$V = V_0(1 + \beta\bar{\tau})\,, \quad \beta = \frac{V_{100} - V_0}{100 V_0} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial \bar{\tau}}\right)_P. \tag{6,36}$$

Přirozeným důsledkem této definice teploty je lineární objemová roztažnost rtuti s teplotou. Kdybychom za teplotoměrnou zvolili jinou látku, pak by se tato látka podle definice roztahovala s teplotou rovnoměrně (lineárně) a objemová roztažnost ostatních látek (např. rtuti) by byla vzhledem k této teplotě obecně nelineární.

Důvody, jež vedly k volbě rtuti, byly čistě praktického charakteru: rtuť se snadno získá chemicky čistá, je dobrým vodičem tepla apod.

Z experimentů vyplynul závěr (Gay, Lussac, Boyle, Mariotte), že většina plynů se roztahuje vzhledem k rtuťové teplotě přibližně stejně, třeba ne zcela rovnoměrně. To znamená, že vzhledem k rtuťové teplotě jeví všechny plyny (přibližně) stejné odchylky od rovnoměrné roztažnosti. Této skutečnosti můžeme použít k definici tzv. *plynové teplotní stupnice.*

Prakticky lze snáze měřit proměnný tlak plynu při konstantním objemu než proměnný objem při konstantním tlaku, proto se plynová stupnice realizuje pomocí rozpínavosti (změny tlaku s teplotou) plynu.

Označíme-li $P_0$ a $P_{100}$ tlak plynu ve zvolených mezinárodních normálových bodech, pak teplota $\tau'$, příslušná tlaku $P$ plynu, bude rovna

$$\tau' = \frac{100(P - P_0)}{P_{100} - P_0}, \quad (\tau' \equiv \tau_{\text{plyn}}).$$

Odtud pak plyne

$$P = P_0(1 + \gamma\tau') \equiv P_0\left(1 + \frac{\tau'}{T_0}\right), \tag{6,37}$$

kde

$$\gamma \equiv \frac{1}{T_0} = \frac{P_{100} - P_0}{100P_0} = \frac{1}{P_0}\left(\frac{\partial P}{\partial \tau'}\right)_V \tag{6,38}$$

je koeficient rozpínavosti plynu. Pro dostatečně zředěné (tzv. ideální) plyny má koeficient $\gamma$ touž hodnotu

$$\gamma = \frac{1}{273{,}15}\,\text{grad}^{-1}, \quad T_0 = \frac{1}{\gamma} = 273{,}15°\text{C}. \tag{6,39}$$

Z rovnice (6,37) je pak vidět, že plynová stupnice $\tau'$ má nejnižší hodnotu $\tau'_{\text{min}} = -T_0 = -273{,}15°\text{C}$. Budeme-li odečítat teplotu od této minimální hodnoty, pak taková stupnice bude mít pouze nezáporné hodnoty. Nulový bod této stupnice bude tedy nejnižší možnou (plynovou) teplotou. Takto definovaná teplota (budeme ji značit $\tau$) je tedy určena vztahem

$$P = \frac{P_0}{T_0}\tau = \gamma P_0 \tau\ , \tag{6,40}$$

kde

$$\tau = \tau' + T_0 \tag{6,40'}$$

může nabývat *pouze nezáporných hodnot.*

Později (v čl. 14) si ukážeme, že z druhého termodynamického principu plyne existence teploty podobných vlastností zcela nezávisle na konrétních vlastnostech rovnovážných termicky homogenních systémů (tzv. absolutní teplota).

K realizaci teplotní stupnice však není nutné využívat pouze mechanických vlastností těles. Kromě toho je tato „mechanická" realizace teploty možná pouze v ohraničeném rozsahu teplot. Tak např. rtuť při nízkých teplotách tuhne, u plynů může docházet ke zkapalňování apod. Každý konkrétní teploměr může sloužit k realizaci teplotní stupnice jen v ohraničené oblasti teplot.

V oblasti nízkých teplot, blízkých nulovému bodu plynové stupnice, využívá se s úspěchem teplotní závislosti některých magnetických vlastností látek. Ukazuje se totiž, že magnetická susceptibilita tzv. ideálního paramagnetika je nepřímo úměrná



plynové teplotě (viz též čl. 26):

$$\chi(\tau) = \frac{\text{konst}}{\tau}. \tag{6,41}$$

V oblasti teplot $\tau \to 0$ už malá změna teploty má za následek relativně velikou změnu magnetické susceptibility $\chi$.

V oblasti vysokých teplot je realizace teplotní stupnice založena na zákonech záření těles. Ukazuje se totiž (viz čl. 61), že celková intenzita záření tzv. absolutně černého tělesa je přímo úměrná čtvrté mocnině plynové teploty $\tau$:

$$I = C\tau^4. \tag{6,42}$$

Závěrem uvedeme několik poznámek k pojmu teploty. Z celého užitého postupu je zřejmé, že pojem teploty má svůj přesný fyzikální smysl pouze pro (makroskopické) termicky homogenní systémy ve stavu termodynamické rovnováhy. V těchto systémech má teplota všude stejnou hodnotu. Vyskytují-li se v systému adiabaticky izolované části, pak každá taková část má svou vlastní teplotu; tyto adiabaticky izolované části mezi sebou existují v rovnováze, i když jejich teploty jsou *různé.* (Je to tím, že není možná výměna energie ve formě tepla.)

Pro systémy blízké k rovnovážným lze použít pojmu teploty pouze přibližně v závislosti na velikosti odchylky (termicky homogenního systému) od rovnovážného stavu. Při větších odchylkách od rovnovážného stavu ztrácí pojem teploty (jako stavové veličiny) svůj fyzikální smysl.

Často je však možné rozdělit nerovnovážný systém na několik podsystémů, z nichž každý (sám o sobě) lze s dobrou přesností pokládat za rovnovážný, a tedy každému z těchto podsystémů lze přiřadit vlastní teplotu. Pro názornost uvedeme alespoň dva příklady.

Plazma (úplně ionizovaný plyn) se skládá z iontů a elektronů. Různá pohyblivost iontů a elektronů způsobí, že v nerovnovážném stavu jsou obě složky plazmatu z „energetického hlediska" prakticky nezávislé. (Výměna energie ve formě tepla mezi oběma složkami plazmatu je zanedbatelná. Každé ze složek plazmatu lze přiřadit vlastní energii, nezávislou na energii druhé složky, popř. energii celého plazmatu.) Je-li možno každou ze složek pokládat (alespoň přibližně) za rovnovážnou, pak každé z těchto složek lze přiřadit vlastní teplotu: *iontovou teplotu* $\tau_i$, odpovídající energii $U_i$ iontů a *elektronovou teplotu* $\tau_e$, odpovídající energii $U_e$ elektronů.

V teorii magnetismu se kromě *mřížové teploty* (příslušné energii kmitů krystalové mříže) zavádí také *spinová teplota*, odpovídající energii spinů.

Při důkazu existence teploty jako stavové veličiny (termicky homogenního a rovnovážného systému) bylo podstatné, že jsme neuvažovali interakci jednotlivých podsystémů. Následkem této interakce bude energie jednotlivých podsystémů fluktuovat kolem jisté střední (rovnovážné) hodnoty energie. Vztah mezi teplotou a energií je tedy nutno chápat jako vztah mezi teplotou a touto *střední* hodnotou energie. Následkem fluktuace energie (neuzavřené části, popř. celého systému) neexistuje tedy

přesný funkční vztah mezi teplotou a *okamžitou* hodnotou energie. Ve fenomenologické termodynamice se však fluktuace neuvažují. Je však třeba mít na paměti, že tyto fluktuace ve skutečnosti omezují maximálně dostupnou přesnost měření teploty pomocí různých teploměrů.

Pro čtenáře, který je obeznámen se základními ideami statistické fyziky, uvedeme jistou souvislost mezi druhým termodynamickým postulátem a tzv. ergodickým postulátem statistické fyziky.

V klasické statistické fyzice je stav uzavřeného systému popsán impulsy $p_1, \ldots, p_f$ a souřadnicemi $q_1, \ldots, q_f$ jednotlivých molekul. Označíme-li $\mathscr{H} \equiv \mathscr{H}(p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f)$ hamiltonián tohoto systému, pak jeho energie $\mathscr{E}_0$ je určena rovnicí $2f - 1$ rozměrné nadplochy

$$\mathscr{H}(p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f) = \mathscr{E}_0 . \tag{6,43}$$

Všechny stavy tohoto systému s energií $\mathscr{E}_0$ leží na této nadploše. Systém s energií $\mathscr{E}_0$ tedy může „projít" všemi body této nadplochy (ergodický postulát). Rovnice (6,32) je fenomenologickou obdobou tohoto postulátu. Zvolíme-li $U = U_0$, pak všechny makrokospické stavy $a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau$, odpovídající téže energii, leží na nadploše

$$U(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau) = U_0 .$$

Systém může „projít" všemi body této nadplochy.

## 7. STAVOVÁ ROVNICE

Mějme termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Z předešlého článku víme, že stav tohoto systému lze popsat tím, že udáme teplotu $\tau$ systému a soubor $a_1, a_2, \ldots, a_n$ vnějších parametrů. Všechny vnitřní parametry $\alpha_i$ je možno vyjádřit pomocí stavových parametrů $\tau, a_1, \ldots, a_n$.

Závislosti typu

$$\alpha_i = f_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau) \tag{7,1}$$

nazýváme *stavovou rovnicí* (termicky homogenního systému ve stavu termodynamické rovnováhy).

Poněvadž fenomenologická termodynamika se nezabývá mikroskopickým (molekulárním) původem jednotlivých makroskopických veličin, je zřejmé, že nemůžeme určit stavovou rovnici jinak než experimentálně. Z obecných principů fenomenologické termodynamiky je sice možné určit některá podstatná omezení tvaru stavové rovnice, avšak konkrétní tvar stavové rovnice je nutné určit experimentálně anebo ji konstruovat pomocí jiných, rovněž experimentálně známých makroskopických veličin. Teoretickým určováním stavové rovnice se zabývá statistická fyzika.

Dříve, než přejdeme k dalšímu výkladu, umluvíme si určitou terminologii.



*Homogenním systémem* nazveme takový systém, jehož všechny (makroskopické) části jsou ve stejném stavu[13]). Homogenní systém má tedy ve všech místech stejnou teplotu, hustotu, chemické složení, tlak, krystalovou strukturu, magnetizaci apod. (Stavové parametry homogenního systému nezávisí na místě.) V takovém případě lze použít objemu celého systému jako jednoho z vnějších parametrů.

Je-li stav systému zcela určen tlakem $P$, objemem $V$ a teplotou $\tau$ systému, mluvíme o *jednoduchém homogenním systému* (zkráceně *jednoduchém systému*). Nepůsobí-li vnější pole, mohou být příklady jednoduchých systémů plyny, kapaliny, izotropní tuhá tělesa apod.

*Heterogenní systém* je systém složený z jistého počtu ($n > 1$) homogenních systémů zvaných *fáze*, které jsou navzájem odděleny plochami diskontinuit stavových parametrů anebo přepážkami. Příkladem takového systému může být kapalina a její pára, systém obsahující různé krystalové modifikace téže látky, feromagnetickou a paramagnetickou fázi apod. Jsou-li uvnitř systému adiabatické přepážky, mluvíme o *termicky nehomogenním* (heterogenním) systému.

Uvedeme několik příkladů stavových rovnic. Stavová rovnice jednoduchého homogenního systému je určena závislostí

$$P = P(V, \tau) . \tag{7,2}$$

Označme $n$ počet grammolekul dané látky a symbolem $v = V/n$ tzv. molární objem. Pro jednu grammolekulu pak dostaneme

$$P = P(v, \tau) . \tag{7,2'}$$

Zavedeme-li tzv. molární hustotu $\varrho = n/V = 1/v$, dostaneme stavovou rovnici ve tvaru

$$P = f(\varrho, \tau) . \tag{7,2''}$$

Stavovou rovnici lze zobecnit i na homogenní systémy, složené z několika druhů látek. Označme $n_i$ počet grammolekul příslušné látky, pak $v_i = V/n_i$ je molární objem této látky. Stavová rovnice má nyní tvar

$$P = P(v_1, v_2, \ldots, v_r, \tau) , \tag{7,3}$$

popř.

$$P = f(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \ldots, \mathbf{c}_r, \tau) , \tag{7,3'}$$

kde $\mathbf{c}_i = n_i/V = 1/v_i$ je molární koncentrace $i$-té látky. Stavová rovnice homogenního systému se obvykle vyjadřuje pomocí tzv. relativních molárních koncentrací ($n = n_1 + n_2 + \ldots + n_r$):

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{V}\frac{V}{n} = v\mathbf{c}_i , \tag{7,4}$$

[13]) Všude máme na mysli rovnovážný stav anebo proces, který nenarušuje stav termodynamické rovnováhy.

kde $v = V/n$ je molární objem daného systému. Poněvadž $\sum_{i=1}^{r} x_i = 1$, je také

$$x_r = 1 - x_1 - x_2 - \ldots - x_{r-1}$$

a stavová rovnice má tvar

$$P = F(v, x_1, x_2, \ldots, x_{r-1}, \tau)\,. \tag{7,5}$$

Jediné, co může říci fenomenologická termodynamika o stavové rovnici, je nerovnost[14])

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_\tau \leqq 0\,, \tag{7,6}$$

popř.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\tau, x_1, \ldots, x_{r-1}} \leqq 0\,. \tag{7,6'}$$

Odvození těchto nerovností provedeme v kap. IV. Třetí termodynamický princip umožňuje určit některá omezení tvaru stavové rovnice v oblasti nízkých teplot; o těchto skutečnostech se zmíníme na příslušných místech.

Ze stavové rovnice (7,2) lze určit různé vztahy v rovině $V$, $\tau$, popř. změnu tlaku v závislosti na bodech této roviny. Přitom ovšem předpokládáme, že během této změny zůstává systém stále ve stavu termodynamické rovnováhy anebo alespoň ve stavu dostatečně blízkém k rovnovážnému. V obráceném případě bychom *nemohli* psát stavovou rovnici ve tvaru (7,2).

Změna tlaku při změně stavových parametrů $V$, $\tau$ je určena rovnicí

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\tau \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau\,. \tag{7,7}$$

a) Probíhá-li proces při konstantní teplotě ($\tau$ = konst), nazýváme jej *izotermický*, a příslušné křivky, zobrazující tento proces, nazýváme *izotermami*. Tlak se přitom mění podle zákona $(\partial P/\partial V)_\tau$. Zápornou převrácenou hodnotu této veličiny, dělenou objemem $V$, nazýváme *koeficientem izotermické kompresibility* $K$:

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_\tau\,. \tag{7,8}$$

Koeficient izotermické kompressibility nezávisí na množství látky a má rozměr převrácené hodnoty tlaku. Z nerovnosti (7,6) plyne, že koeficient $K$ nemůže být záporný. (Koeficient $K$ představuje izotermický modul pružnosti při rovnoměrném stlačení.)

[14]) Indexy u závorky budeme označovat ty proměnné, které při derivaci pokládáme za konstantní.



b) *Izochory* jsou křivky příslušné procesům, při nichž se nemění objem systému. (Příslušné procesy nazýváme izochorické.) Izochory jsou určeny diferenciální rovnicí $\mathrm{d}V = 0$. Při izochorických procesech se tlak $P$ mění v závislosti na derivaci $(\partial P/\partial \tau)_V$. Veličinu

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \tag{7,9}$$

nazýváme *koeficientem izochorické rozpínavosti*. Rozměr této veličiny je $\deg^{-1}$.

c) *Izobary* neboli *izopiesty* jsou křivky příslušné procesům probíhajícím při konstatním tlaku (*izobarické* neboli *izopiestické procesy*). Položíme-li v rovnici (7,7) $\mathrm{d}P = 0$, dostaneme izobarickou změnu objemu s teplotou:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\tau}\,. \tag{7,10}$$

Veličina

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_P \tag{7,11}$$

je tzv. *koeficient izobarické roztažnosti*; tato veličina určuje relativní objemovou změnu při změně teploty a konstantním tlaku.

Koeficienty $K$, $\beta$, $\gamma$ nejsou nezávislé, nýbrž platí mezi nimi vztah

$$\gamma = K\beta P\,. \tag{7,12}$$

Tento vztah dokážeme tak, že v rovnici (7,10) použijeme definičních vztahů (7,8), (7,9) a (7,11).

V doposud diskutovaných případech jsme za vnitřní parametr volili tlak; stavová rovnice pak vyjadřovala závislost tlaku na vnějších parametrech a teplotě. Je však možné uvést i jiné příklady stavových rovnic.

V čl. 1 jsme ukazovali, že magnetizace $\boldsymbol{M}$ (tj. magnetický moment objemové jednotky) je vnitřním parametrem. To znamená, že ve stavu termodynamické rovnováhy je magnetizace funkcí vnějších parametrů a teploty. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že magnetikum obsahuje látku pouze jednoho druhu. Magnetizace $\boldsymbol{M}$ je pak funkcí hustoty $\varrho$ (popř. molárního objemu $v = 1/\varrho$), magnetického pole $\boldsymbol{H}$ a teploty $\tau$. Ze zkušenosti víme, že v obecném případě (u tzv. anizotropních látek) nejsou vektory $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ paralelní (popř. antiparalelní). V takovém případě je nutné vyjádřit závislost každé složky $M_i$ $(i = 1, 2, 3)$ magnetizace odděleně, což vede ke třem rovnicím

$$M_i = F_i(\varrho, \boldsymbol{H}, \tau) \equiv F_i(\varrho, H_1, H_2, H_3, \tau)\,. \tag{7,13}$$

Sledujeme-li změnu magnetizace při konstantní hustotě $\varrho = \text{konst}$, lze „magnetickou stavovou rovnici" vyjádřit závislostí

$$M_i = f_i(H_1, H_2, H_3, \tau)\,. \tag{7,14}$$

Veličina

$$\chi_{ik} = \left(\frac{\partial M_i}{\partial H_k}\right)_\tau \tag{7,15}$$

se nazývá *tenzorem magnetické susceptibility*. (V obecném případě je tato veličina funkcí komponent $H_1$, $H_2$, $H_3$ a teploty $\tau$). Řada látek má tu vlastnost, že při $\boldsymbol{H} = 0$ je také $\boldsymbol{M} = 0$. V takovém případě říkáme, že magnetikum je *bez spontánní magnetizace*.

U slabých polí většinou vystačíme s lineární závislostí

$$M_i = M_i(0, 0, 0, \tau) + \sum_k \left(\frac{\partial M_i}{\partial H_k}\right)_0 H_k = M_{0i} + \sum_k \chi_{ik} H_k\,, \tag{7,16}$$

kde výrazy $(\partial M_i/\partial H_k)_0$ značí hodnotu derivace při $H_1 = H_2 = H_3 = 0$. V izotropním magnetiku je $\chi_{ik} = \chi\delta_{ik}$, a tedy (při $\boldsymbol{M}_0 = 0$)

$$M_i = \chi H_i\,, \quad \boldsymbol{M} = \chi(\tau)\,\boldsymbol{H}\,. \tag{7,17}$$

V lineárním přiblížení je magnetická susceptibilita $\chi$ funkcí pouze teploty $\tau$.

Mějme nyní izotropní magnetikum bez spontánní magnetizace. Poněvadž magnetizace $\boldsymbol{M}$ má všude stejný směr jako vektor $\boldsymbol{H}$ ($\boldsymbol{M}$ je paralelní nebo antiparalelní s $\boldsymbol{H}$), lze použít stavové rovnice, v níž vystupují pouze absolutní hodnoty $M$ a $H$:

$$M = f(H, \tau)\,. \tag{7,18}$$

Magnetická susceptibilita $\chi = (\partial M/\partial H)_\tau$ je obecně funkcí intenzity $H$ a teploty $\tau$. Změna magnetického momentu objemové jednotky je určena rovnicí

$$\mathrm{d}M = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau \mathrm{d}H + \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \mathrm{d}\tau = \chi\,\mathrm{d}H + \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \mathrm{d}\tau\,. \tag{7,19}$$

Odtud je možno určovat různé vztahy v rovině $H$, $\tau$, obdobně jako v případě stavové rovnice $P \equiv P(V, \tau)$. Probíhá-li proces při konstantní magnetizaci ($\mathrm{d}M = 0$), pak se magnetická susceptibilita $\chi \equiv \chi(H, \tau)$ mění podle zákona

$$0 = \chi\,\mathrm{d}H + \left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \mathrm{d}\tau\,,$$

tj.

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau = -\frac{\left(\dfrac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H}{\left(\dfrac{\partial H}{\partial \tau}\right)_M}\,. \tag{7,20}$$



(Magnetické pole $H$, vystupující v těchto rovnicích, představuje hodnotu pole $H$ uvnitř magnetika, tj. veličinu závislou na termodynamickém stavu. Z tohoto důvodu derivace $(\partial H/\partial \tau)_M$ není rovna nule.)

## 8. PŘIROZENÉ, VRATNÉ A NEVRATNÉ PROCESY

Podle prvního postulátu termodynamiky (viz čl. 2) každý systém za daných vnějších podmínek dospěje do stavu termodynamické rovnováhy. Ve stavu termodynamické rovnováhy (termicky homogenního systému) jsou vnitřní parametry funkcemi vnějších parametrů a teploty.

V termodynamice se však nezajímáme pouze o vlastnosti systémů v rovnováze, nýbrž i o makroskopické procesy. Při každém takovém procesu může být obecně narušen stav termodynamické rovnováhy. Vyvstává tak otázka, čím je určen stav systému *v průběhu procesu*, jak se tento stav mění a za jakých podmínek probíhající proces *nenaruší* stav termodynamické rovnováhy.

Dojde-li ke změně stavových parametrů, začnou v systému probíhat jisté procesy. Podle prvního postulátu termodynamiky je charakter těchto procesů takový, že systém se neustále přibližuje stavu termodynamické rovnováhy, který odpovídá těmto změněným podmínkám. Takové procesy, při nichž se systém neustále přibližuje rovnovážnému stavu, nazýváme (podle Plancka) *přirozenými termodynamickými procesy*. Nepřirozenými termodynamickými procesy jsou pak takové procesy, při nichž se systém (v daných podmínkách) *vzdaluje* od rovnovážného stavu. Podle prvního postulátu se takové procesy nemohou v přírodě vyskytnout.

Není-li systém ve stavu termodynamické rovnováhy, pak jeho stav není určen pouze vnějšími parametry a teplotou. (Navíc, při dostatečně velkých odchylkách od rovnovážného stavu ztrácí pojem teploty fyzikální smysl.) To znamená, že v nerovnovážném stavu nelze vyjádřit vnitřní parametry pouze jako funkce vnějších parametrů a teploty; při týchž hodnotách vnějších parametrů a teploty (pokud je možno ještě teplotu zavést[15]) mohou vnitřní parametry nabývat nejrůznějších hodnot. Ze zkušenosti víme, že nerovnovážné hodnoty vnitřních parametrů v daném časovém okamžiku podstatně závisí na průběhu procesu, tj. na způsobu, jímž bylo těchto hodnot (vnitřních parametrů) dosaženo. To tedy znamená, že existuje jistý *vliv minulosti* na okamžité hodnoty vnitřních parametrů.

*Rovnovážnou* stavovou rovnici jednoduchého systému můžeme vyjádřit závislostí $P \equiv P(V, \tau)$. Mějme nyní nějaký proces, při němž systém zůstává ve stavu termodynamické rovnováhy. (Příslušná kritéria pro takový proces určíme v další části tohoto článku.) Označme $V(t)$, $\tau(t)$ objem a teplotu systému v daném časovém okamžiku $t$; tlak $P(t)$ v daném okamžiku takového procesu je určen stavovou rovnicí

$$P(t) = P[V(t), \tau(t)]\,. \tag{8,1}$$

[15]) Tuto poznámku budeme mít na mysli všude, kde budeme mluvit o teplotě.

Tato rovnice praví, že při „rovnovážném procesu" je hodnota tlaku $P$ v libovolném čase $t$ určena hodnotami objemu a teploty *v témže časovém okamžiku*. Došlo-li však v průběhu procesu k narušení rovnovážného stavu, tlak $P$ v daném okamžiku nerovnovážného stavu *není* určen jednoznačně hodnotami $V \equiv V(t)$ a $\tau \equiv \tau(t)$. Nerovnovážná hodnota tlaku $P \equiv P(t)$ závisí (při daných $V$ a $\tau$) také na hodnotách objemu $V$ a $\tau$ v předcházejících časových okamžicích $t' < t$, tj. *na konkrétním průběhu procesu*.

K obdobným výsledkům lze dospět i pro jiné typy stavových rovnic. Pro jednoduchost zápisu vezmeme „magnetickou stavovou rovnici" ve tvaru (7,18) a budeme uvažovat izotermický proces $\tau = \text{konst}$. Označíme-li $H(t)$ hodnotu magnetického pole v čase $t$, lze rovnovážnou stavovou rovnici vyjádřit takto:

$$M(t) = f[H(t)] . \tag{8,2}$$

V tomto případě je tedy magnetizace $M \equiv M(t)$ v čase $t$ určena jednoznačně hodnotou pole $H$ v témže čase. Při cyklické změně $H$ by tedy měla magnetizace $M$ nabýt výchozí hodnoty.

Víme však, že existují magnetické materiály, u nichž tomu tak není. Závislost magnetizace $M$ na poli $H$ je určena známou hysterezní smyčkou. Magnetizace $M$ v čase $t$ závisí nejen na hodnotě pole $H$ v čase $t$, ale i na předchozí historii (minulosti) příslušného systému.

Pro úplnost je třeba poznamenat, že materiály, u nichž se vyskytuje hystereze, jsou magneticky anizotropní. (Podrobněji viz kap. V.) Zde však nebudeme k této skutečnosti přihlížet, poněvadž nám jde pouze o jistou klasifikaci termodynamických procesů.

Označme $K(t - t')$ jistou funkci (tzv. korelaci), která reprezentuje vliv předchozího časového intervalu $t' < t$ na stav systému v čase $t$. Magnetizaci $M(t)$ můžeme vyjádřit rovnicí

$$M(t) = \int_{-\infty}^{t} K(t - t') f[H(t')] \, dt' . \tag{8,3}$$

Magnetizace $M$ v čase $t$ je určena jistým „součtem" všech příspěvků od stavů v časech $t' \leqq t$. Vzhledem k příčinnosti je nutné integrovat v mezích $(-\infty, t)$, jelikož pole $H$ v čase $t' > t$ nemůže ovlivnit hodnotu magnetizace v čase $t$. Je také možné definovat funkci $K(t - t')$ tak, aby $K(t - t') = 0$ pro $t' > t$ a pak rozšířit horní integrační mez do $+\infty$. Zde však budeme užívat jednoduššího vyjádření (8,3).

Zavedeme nyní tzv. Diracovu $\delta$-funkci, definovanou vztahy

$$\delta(t - t') = 0 \quad \text{pro} \quad t' \neq t , \tag{8,4}$$

přičemž

$$\int \delta(t - t') \, dt' = 1 , \tag{8,5}$$



jestliže integrační interval obsahuje bod $t' = t$. Z definice Diracovy funkce pak plyne tento vztah:

$$\int f(t') \, \delta(t - t') \, dt' = f(t) . \tag{8,6}$$

Má-li tedy korelační funkce $K(t - t')$ tvar Diracovy funkce $\delta(t - t')$, pak z rovnic (8,3) a (8.6) plyne

$$M(t) = \int_{-\infty}^{t} \delta(t - t') f[H(t')] \, dt' = f[H(t)] .$$

Poněvadž Diracova funkce $\delta(t - t')$ je rovna nule pro všechna $t' \neq t$, vylučuje tato funkce vliv předchozí i budoucí historie systému na jeho stav v čase $t$.

Pro vysvětlení základních myšlenek metodického postupu je výhodné vzít funkci $f[H(t')]$ ve tvaru konst . $H(t')$. Zahrneme-li multiplikační faktor do funkce $K(t - t')$, pak z rovnice (8,3) dostaneme

$$M(t) = \int_{-\infty}^{t} K(t - t') \, H(t') \, dt' . \tag{8,7}$$

Po záměně proměnných

$$t - t' = T \tag{8,8}$$

dostaneme

$$M(t) = \int_{0}^{\infty} K(T) \, H(t - T) \, dT . \tag{8,9}$$

Pomocí rozvoje

$$H(t - T) = H(t) - T\frac{dH}{dt} + \frac{T^2}{2!}\frac{d^2H}{dt^2} \mp \dots$$

převedeme rovnici (8,9) na tvar

$$M(t) = H(t)\int_0^\infty K(T)\,dT - \frac{dH}{dt}\int_0^\infty TK(T)\,dT + \frac{1}{2}\frac{d^2H}{dt^2}\int_0^\infty T^2\,K(T)\,dT \mp \dots . \Bigg\} \tag{8,10}$$

Zavedeme-li operátor $\mathscr{L} \equiv \mathscr{L}(T, t) = \exp\left(-T\frac{d}{dt}\right)$, definovaný vztahy

$$\left.\begin{aligned} \mathscr{L} &\equiv \exp\left(-T\frac{d}{dt}\right) \equiv 1 - T\frac{d}{dt} + \frac{1}{2!}\left(T\frac{d}{dt}\right)^2 \mp \dots , \\ \mathscr{L}H &\equiv \exp\left(-T\frac{d}{dt}\right)H = \left(1 - T\frac{d}{dt} + \frac{T^2}{2!}\frac{d^2}{dt^2} \mp \dots\right)H , \end{aligned}\right\}$$

lze rozvoj (8,10) vyjádřit ve tvaru

$$M(t) = \int_0^\infty K(T) \exp\left(-T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right) H(t)\,\mathrm{d}T \equiv \int_0^\infty K(T)\,\mathscr{L}(T, t)\,H(t)\,\mathrm{d}T .$$

Z rovnice (8,10) je vidět, že vliv předchozí historie systému na jeho současný stav lze popsat tak, že udáme všechny časové derivace magnetického pole, tj. rychlost $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$, zrychlení $\mathrm{d}^2H/\mathrm{d}t^2$, .... Jsou-li absolutní hodnoty *všech těchto derivací ve všech okamžicích* dostatečně malé, rovnice (8,10) přechází v rovnovážnou stavovou rovnici $M(t) = \text{konst} \,.\, H(t)$. Podmínka rovnovážnosti procesu je tedy ekvivalentní nekonečně pomalé (tzv. *kvazistatické*) změně parametru $H$. (V dalším výkladu si tyto podmínky upřesníme.)

Přejdeme nyní k dalšímu příkladu. V nerovnovážném stavu je závislost tlaku na objemu $V$ a teplotě $\tau$ jednoduchého systému určena rovnicí

$$P(t) = \int_{-\infty}^{t} K(t - t')\,P[V(t'), \tau(t')]\,\mathrm{d}t' . \tag{8,11}$$

Z předešlého výkladu je však zřejmé, že tuto závislost lze vyjádřit rovnicí

$$P(t) = F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots, \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}^2\tau}{\mathrm{d}t^2}, \ldots\right). \tag{8,12}$$

Při nekonečně pomalých změnách objemu a teploty dostáváme „obyčejnou" stavovou rovnici

$$P = F(V, \tau, 0, 0, \ldots, 0, 0, \ldots) \equiv f(V, \tau) . \tag{8,13}$$

V dalším výkladu se omezíme na izotermické procesy

$$\tau = \text{konst}\,, \quad \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}^2\tau}{\mathrm{d}t^2} = \ldots = 0 .$$

Stavová rovnice (8,12) pak bude znít

$$P = F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots\right). \tag{8,14}$$

Budeme zkoumat práci $W_{\mathrm{cykl}}$, kterou systém vykoná při (izotermickém) cyklickém procesu $V_1 \to V_2 \to V_1$. Tato práce je určena křivkovým integrálem

$$W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}} = \oint P\,\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \ldots\right)\mathrm{d}V + \int_{V_2}^{V_1} F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \ldots\right)\mathrm{d}V . \tag{8,15}$$

Je užitečné říci několik slov o použitelnosti tohoto výrazu pro práci. Při odvození výrazu pro vykonanou práci $\mathrm{d}W = P\,\mathrm{d}V$ jsme předpokládali pouze mechanickou rovnováhu v každém okamžiku procesu (viz čl. 3). Rovnice (8,15) tedy platí pro takové časové změny objemu, při nichž systém zůstává v každém okamžiku v mechanické rovnováze. Jelikož relaxační doba mechanické rovnováhy je dostatečně krátká (u plynů řádově $10^{-16}$ s), je použití rovnice (8,15) oprávněno v dostatečně širokém rozmezí.



Jsou-li časové změny objemu $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots$ zanedbatelné, pak rovnice (8,15) dostane jednoduchý tvar

$$W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}} = \oint P(V, \tau)\,\mathrm{d}V, \quad (\tau = \text{konst}) .$$

Při izotermickém procesu ($\tau = \text{konst}$) je tato práce rovna nule, poněvadž $P$ je funkcí pouze objemu $V$ a výraz $P\,\mathrm{d}V$ je úplným diferenciálem.

Nejsou-li však časové derivace $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots$ zanedbatelné, pak výraz $P\mathrm{d}V$ není (ani při izotermických procesech) úplným diferenciálem; proto se práce $W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}}$ nerovná nule.

Cyklický izotermický proces (8,15) můžeme provést tak, aby rychlosti $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$, zrychlení $\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots$ byly na zpáteční cestě $2 \to 1$ stejně veliké jako při přechodu $1 \to 2$, avšak obráceného směru. (Přitom počítáme čas od započetí každého z procesů $1 \to 2$ a $2 \to 1$.) V takovém případě trvají oba procesy $1 \to 2$ a $2 \to 1$ stejně dlouhou dobu a integrand je funkcí pouze času. To znamená, že objemovou integraci lze nahradit integrací podle času $t$. (Bez popsaného průběhu procesu by taková záměna nebyla možná.) Označme $t_0$ dobu trvání každého z procesů ($1 \to 2$, popř. $2 \to 1$), $t_1$ nechť značí libovolný okamžik procesu $1 \to 2$ a $t_2$ libovolný okamžik obráceného procesu $2 \to 1$. Za uvedených předpokladů lze rovnici (8,15) převést na tvar

$$W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}} = \int_0^{t_0} F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t_1}, \ldots\right)\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t_1}\,\mathrm{d}t_1 + \int_0^{t_0} F\left(V, \tau, -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t_2}, \ldots,\right)\left(-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t_2}\right)\mathrm{d}t_2 . \tag{8,16}$$

Poněvadž hodnota integrálu nezávisí na označení integrační proměnné (oba integrály jsou ve stejných mezích), je možno rovnici (8,16) přepsat ve vhodnějším tvaru

$$W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}} = \int_0^{t_0}\left[F\left(V, \tau, \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \ldots\right) - F\left(V, \tau, -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \ldots\right)\right]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t . \tag{8,17}$$

Odtud je ihned vidět, že vykonaná práce $W^{\mathrm{izot}}_{\mathrm{cykl}}$ není rovna nule, poněvadž druhý integrand obsahuje proměnné $-\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, -\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}, \ldots$ .

Zavedeme nyní obvyklé označení $\dot{V} = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$, $\ddot{V} = \frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}t^2}$, .... Tlak $P(1 \to 2)$ při pří-

mém procesu lze vyjádřit ve formě rozvoje

$$P(1 \to 2) = F(V, \tau, \dot{V}, \ddot{V}, \ldots) = F(V, \tau, 0, 0, \ldots) + \\ + \left(\frac{\partial P}{\partial \dot{V}}\right)_0 \dot{V} + \ldots + \left(\frac{\partial P}{\partial \ddot{V}}\right)_0 \ddot{V} + \ldots$$

tj.

$$P(1 \to 2) = f(V, \tau) + \left(\frac{\partial P}{\partial \dot{V}}\right)_0 \dot{V} + \ldots + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \ddot{V}}\right)_0 \ddot{V} + \ldots \qquad (8{,}18)$$

Symbolem $(\partial P/\partial \dot{V})_0, \ldots$ jsme označili hodnotu derivace v bodě $\dot{V} = \ddot{V} = \ldots = 0$. Tlak $P(2 \to 1) = F(V, \tau, -\dot{V}, -\ddot{V}, \ldots)$ je určen obdobně:

$$P(2 \to 1) = f(V, \tau) - \left(\frac{\partial P}{\partial \dot{V}}\right)_0 \dot{V} + \ldots - \left(\frac{\partial P}{\partial \ddot{V}}\right)_0 \ddot{V} + \ldots . \qquad (8{,}19)$$

Z rovnic (8,18) a (8,19) je vidět, že tlaky $P(1 \to 2)$ a $P(2 \to 1)$ při přímém a obráceném procesu se k sobě asymptoticky přibližují při $\dot{V} \to 0$, $\ddot{V} \to 0, \ldots$ a stávají se rovnými hodnotě tlaku $P = f(V, \tau)$, který by existoval za stejných hodnot objemu a teploty v rovnovážném stavu. Podmínky $\dot{V} \to 0$, $\ddot{V} \to 0, \ldots$ tedy zaručují, že obrácený proces *bude možný* a že se bude *podobat* přímému procesu. Na zpáteční cestě systém projde všemi stavy jako při přímém procesu, avšak v obráceném pořadí.

Rozvoje (8,18) a (8,19) nám dovolují určit práci, kterou vykoná systém při uvedeném cyklickém procesu. Ponecháme-li v rozvoji pouze člen $(\partial P/\partial \dot{V})\,\dot{V}$, pak $W^{\text{izot}}_{\text{cykl}}$ se rovná

$$W^{\text{izot}}_{\text{cykl}} \cong + 2 \int_0^{t_0} \left(\frac{\partial P}{\partial \dot{V}}\right)_0 \dot{V}^2 \, \mathrm{d}t \,. \qquad (8{,}20)$$

Z druhého termodynamického principu (viz čl. 12) plyne, že tato práce nemůže být kladná. To znamená, že tlak při expanzi je nejvýše roven tlaku při kompresi, popř. že při expanzi nemůže systém vykonat více práce, než bylo třeba dodat k jeho kompresi.

Obdobně lze analyzovat i jiné druhy procesů a zkoumat podmínky, za nichž proces nenaruší stav termodynamické rovnováhy. Výsledek tohoto rozboru udává následující důležitá poučka.

Mějme termicky homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy. V takovém případě jsou vnitřní parametry $\alpha_i$ jednoznačně určeny hodnotami vnějších parametrů $a_1, \ldots, a_n$ a teplotou $\tau$: $\alpha_i = f_i(a_1, \ldots, a_n)$. Nechť dojde k nekonečně pomalé, tzv. *kvazistatické* změně parametrů $a_1, \ldots, a_n, \tau$ a nechť je tato změna všech parametrů nekonečně pomalou po celou dobu trvání procesu. Při takovém procesu systém zůstává po celou dobu v rovnovážném stavu a vnitřní parametry $\alpha_i \equiv \alpha_i(t)$ jsou v každém časovém okamžiku procesu jednoznačně určeny hodnotami vnějších parametrů $a_1(t), a_2(t), \ldots, a_n(t)$ a teploty $\tau(t)$ v témže časovém okamžiku. Takové procesy, při nichž systém zůstává v každém okamžiku ve stavu termodynamické rovnováhy



(přesněji: ve stavu infinitezimálně blízkém stavu termodynamické rovnováhy), nazýváme *kvazistatickými procesy*. Kvazistatický proces tedy představuje spojitou posloupnost rovnovážných stavů anebo přesněji spojitou posloupnost stavů infinitezimálně blízkých stavu termodynamické rovnováhy.

Jak jsme už uvedli, v každém okamžiku kvazistatického procesu platí rovnovážná stavová rovnice $\alpha_i = f_i(a_1, \ldots, a_n)$. Budeme-li postupně kvazistaticky měnit vnější parametry a teplotu v obráceném pořadí, než tomu bylo u přímého procesu, pak každá nová hodnota vnějších parametrů a teploty bude jednoznačně určovat nový rovnovážný stav; tento nový rovnovážný stav bude stejný jako rovnovážný stav přímého procesu při týchž hodnotách vnějších parametrů a teploty. (V této argumentaci je podstatné, že systém je v každém okamžiku kvazistatického procesu ve stavu termodynamické rovnováhy; v opačném případě by stav systému nebyl jednoznačně určen hodnotami vnějších parametrů a teploty.) Kvazistatický proces může tedy probíhat v obou směrech. Zavedeme ještě následující definici.

*Vratné neboli reverzibilní nazýváme takové procesy, které mohou probíhat v obou směrech, přičemž systém projde při obráceném procesu postupně všemi stavy jako při přímém procesu, avšak v obráceném pořadí.*

Z předešlého výkladu je zřejmé, že kvazistatické procesy jsou současně procesy vratnými. Viděli jsme také, že proces je obecně vratný pouze tehdy, začne-li z rovnovážného stavu a probíhá-li po celou dobu kvazistaticky. Z toho důvodu budeme používat slov vratný (popř. reverzibilní) a kvazistatický (popř. rovnovážný) proces používat jako synonyma jednoho a téhož pojmu.

Není snad třeba zdůrazňovat, že dokonale vratný proces představuje limitní případ reálného procesu; reálné procesy lze pokládat za vratné jen s větší nebo menší mírou přesnosti. Proces je možno pokládat s dostatečnou přesností za kvazistatický (a tedy vratný), jestliže probíhá dostatečně pomalu ve srovnání s procesy, které určují vznik termodynamické rovnováhy (tj. relaxačními procesy).

Na začátku tohoto článku jsme zavedli pojem přirozených a nepřirozených (termodynamických) procesů. Jistým limitním případem mezi těmito dvěma druhy procesů jsou vratné procesy, které záleží v tom, že systém prochází v obou směrech (v opačném pořadí) spojitou posloupností rovnovážných stavů. Vratné procesy se reálně v přírodě nevyskytují, avšak vždy můžeme vytvořit takový přirozený proces, který se s požadovanou přesností podobá ideálnímu vratnému procesu.

Takové procesy, které mohou probíhat *pouze v jednom směru*, budeme nazývat *nevratné*, popř. *ireverzibilní*. Z prvního postulátu termodynamiky plyne, že všechny přirozené procesy jsou procesy nevratnými. (O nevratných procesech pojednáme podrobněji v kap. III.)

Naše definice kvazistatického procesu předpokládá nejen to, že proces je (fyzikálně) nekonečně pomalý, ale že také vychází z rovnovážného stavu. Z toho důvodu výměna tepla mezi dvěma tělesy s různou teplotou ($\tau_1 \neq \tau_2$) není kvazistatickým procesem, i když se výměna děje pomalu, např. přes špatný vodič tepla. (Rovnovážný systém

bez adiabatických přepážek má všude stejnou teplotu.) Kvazistatická (tj. vratná) výměna tepla je možná pouze mezi tělesy se stejnou teplotou.

Studium vratných procesů a obecných zákonitostí těchto procesů má řadu důvodů praktických. Ukazuje se totiž (viz kap. III), že tepelné stroje, pracující vratně, mají optimální pracovní parametry (např. maximální účinkový koeficient).

Předešlé úvahy nám dovolují najít jisté obecné kritérium kvazistatičnosti. Vyjdeme nejdříve z jednoduchého příkladu, který byl diskutován výše. Nechť se vnějším zásahem změnila rovnovážná hodnota objemu $V$ o $\Delta V$ a nechť $t^* = t^*(\Delta V)$ je relaxační doba potřebná k opětovnému vzniku termodynamické rovnováhy po uvedeném zásahu. Střední rychlostí relaxačního procesu lze nazvat podíl $\Delta V/t^*$. Při kvazistatickém procesu musí být faktická rychlost $\dot{V}$ objemové změny *v každém okamžiku* procesu mnohem menší, než je střední rychlost relaxačního procesu, což vede k nerovnosti

$$\dot{V} \ll \frac{\Delta V}{t^*}. \tag{8,21}$$

Stejnou úvahou lze odvodit podmínky kvazistatičnosti při změně vnějších parametrů $a_i$:

$$\dot{a}_i \ll \frac{\Delta a_i}{t^*}, \tag{8,22}$$

kde $t^* \equiv t^*(\Delta a_i)$ je příslušná relaxační doba.

Pro splnění podmínky kvazistatičnosti není tedy rozhodující *velikost* změny stavových parametrů, nýbrž *rychlost* této změny. Má-li být proces kvazistatický (a tedy vratný), musí začínat z rovnovážného stavu a nerovnosti (8,22) musí být splněny *během celého procesu*. Dojde-li k narušení kterékoli z těchto podmínek v libovolném okamžiku procesu, nemůže být proces vratným.

Ztotožnění vratných a kvazistatických procesů však vyžaduje jisté upřesnění. V definici kvazistatického procesu se předpokládá, že systém zůstane v každém okamžiku v rovnovážném stavu (popř. stavu infinitezimálně blízkém termodynamické rovnováze). V kapitole III ukážeme, že rovnovážný stav lze charakterizovat pomocí maxima jisté stavové funkce, zvané entropie. V obecném případě může mít tato funkce (za daných podmínek) několik různých maxim, která příslušejí několika různým rovnovážným stavům. Mezi těmito stavy existuje jeden, který odpovídá absolutnímu maximu entropie, a tedy představuje stav absolutní, popř. stabilní termodynamické rovnováhy. Ostatní maxima entropie představují tzv. metastabilní stavy, z nichž může (za vhodných podmínek) systém přejít do stavu absolutní rovnováhy. Přechod z metastabilního do stabilního stavu, popř. mezi dvěma postupnými metastabilními stavy je nevratným procesem. Ztotožnění kvazistatických a vratných procesů tedy předpokládá, že systém není v metastabilním stavu a že metastabilní stavy nevznikají v žádném okamžiku kvazistatického procesu. Typickým příkladem,



kde tento předpoklad není splněn, je feromagnetická hystereze. U feromagnetik se vyskytují jisté metastabilní stavy (podrobněji viz kap. V), které způsobují nevratnost procesu i při velmi pomalé změně vnějšího magnetického pole, popř. magnetizačního proudu.

Probíhá-li změna $\Delta a_i$ kteréhokoli parametru $a_i$ za dobu $t$ nepřevyšující příslušnou relaxační dobu ($t \lesssim t^*$), mluvíme o *nestatickém procesu*. Podmínku nestatičnosti lze vyjádřit nerovností

$$\dot{a}_i \gtrsim \frac{\Delta a_i}{t^*}. \tag{8,23}$$

Nyní si poněkud blíže všimneme vratného *adiabatického* procesu. Podle naší definice odpovídá *vratný* adiabatický proces *kvazistatické* změně vnějších parametrů. V úvodním kursu fyziky se však (vratný) adiabatický proces obvykle definuje jako proces dostatečně rychlý. Při takové definici se zpravidla myslí na druhou stranu problému: proces musí být tak rychlý, aby nemohlo dojít k výměně tepla mezi systémem a okolím. Jde tedy o *praktické* vyplnění podmínky adiabatické izolace, přičemž podmínka pomalosti daného procesu vzhledem k relaxačním procesům se pokládá mlčky za splněnou. Obě definice si tedy neodporují, i když první z nich („kvazistatickou") nutno pokládat za výstižnější.

Z nerovností (8,21), popř. (8,22) je zřejmé, že podmínka „dostatečné pomalosti" může být v některých případech slabým omezením na faktickou rychlost procesu. V hydrodynamice se dokazuje, že expanzi (popř. kompresi) plynu lze s dostatečnou přesností pokládat za vratný adiabatický proces, je-li rychlost změny objemu plynu (pohybu pístu) malá vzhledem k rychlosti zvukových vln v daném plynu.

## 9. TEPELNÁ KAPACITA, SPECIFICKÉ A LATENTNÍ TEPLO

Dodáváme-li během nějakého procesu $(L)$ do systému teplo, mění se obecně teplota systému. Množství tepla, které je nutno při daném procesu dodat, aby se teplota systému změnila o jeden stupeň, nazýváme tepelnou kapacitou $C_{(L)}$:

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_{(L)}. \tag{9,1}$$

Zde se budeme zabývat *kvazistatickým* zahříváním, popř. kvazistatickým ochlazováním. Při kvazistatickém procesu je systém v každém okamžiku ve stavu termodynamické rovnováhy; proto je kvazistatická tepelná kapacita $C_{(L)}$ funkcí vnějších parametrů a teploty. (Ze stavové rovnice $\alpha_i = f_i(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ lze vyloučit některé vnější parametry a vyjádřit tepelnou kapacitu $C_{(L)}$ jako funkci některých vnitřních parametrů.)

Poněvadž množství tepla $\mathrm{d}Q$ obecně není úplným diferenciálem, derivace $\partial Q/\partial\tau$ závisí na charakteru procesu. Bez udání druhu procesu (např. izochorický, izobarický) nemá pojem tepelné kapacity vůbec žádný fyzikální smysl. Tepelné kapacity jednoho a téhož systému jsou při různých procesech různé.

Symbol $(L)$ značí jistou podmínku $L(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau) = 0$, která určuje, po jaké „cestě" je nutné počítat derivaci (9,1).

Mějme jednoduchý homogenní systém, jehož stav je určen objemem $V$ a teplotou $\tau$. Poněvadž energie $U \equiv U(V, \tau)$ je stavovou funkcí, je její úplný diferenciál určen vztahem

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau \mathrm{d}V. \tag{9,2}$$

Práce $\mathrm{d}W$ vykonaná systémem při změně objemu o $\mathrm{d}V$ se rovná $+ P\,\mathrm{d}V$, takže první termodynamický princip vede ke vztahu

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \partial\tau + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\mathrm{d}V. \tag{9,3}$$

Rovnice izochory je $\mathrm{d}V = 0$, tj. $V =$ konst. Izochorická tepelná kapacita $C_V$ je tedy rovna

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V. \tag{9,4}$$

K určení $C_V$ je tedy nutné znát závislost vnitřní energie na stavových parametrech $a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau$. Závislost $U \equiv U(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)$ se nazývá *kalorickou stavovou rovnicí.*

Tepelné vlastnosti systému při izobarických procesech ($\mathrm{d}P = 0$, $P =$ konst) lze charakterizovat izobarickou tepelnou kapacitou $C_P$ (tepelnou kapacitou při konstantním tlaku). Z rovnice (9,3) okamžitě plyne

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P. \tag{9,5}$$

Porovnáním rovnic (9,4) a (9,5) dostaneme vztah mezi izobarickou a izochorickou tepelnou kapacitou:

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P. \tag{9,6}$$

Rozdíl $C_P - C_V$ obou tepelných kapacit závisí na hodnotě součinu stojícího na pravé straně rovnice (9,6). Energie ideálního plynu nezávisí na objemu (tj. $(\partial U/\partial V)_\tau = 0$, viz čl. 21) a koeficient izobarické roztažnosti

$$\gamma = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \tag{7,11}$$



není malý, takže rozdíl

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P = \gamma PV$$

může být značný. Poněvadž stavová rovnice ideálního plynu je známa ($PV = R\tau$), lze rozdíl $C_P - C_V$ explicitně určit. Poněvadž $(\partial V/\partial\tau)_P = R/P$, je také

$$C_P - C_V = R. \tag{9,7}$$

Poslední rovnice představuje známý *Mayerův vztah* mezi tepelnými kapacitami $C_P$ a $C_V$ ideálního plynu.

U tuhých těles je izotermická objemová energie[16]) $(\partial U/\partial V)_\tau$ mnohem větší než tlak $P$ (při tlacích menších řádově tisíce atmosfér) a teplotní roztažnost $(\partial V/\partial\tau)_P$ je malá, takže rozdíl $C_P - C_V$ je u tuhých těles malý a většinou není třeba rozlišovat mezi tepelnými kapacitami $C_P$ a $C_V$.

Rovnici (9,5) pro tepelnou kapacitu $C_P$ lze přepsat v tomto tvaru:

$$C_P = \frac{\partial}{\partial \tau}(U + PV)_P. \tag{9,8}$$

Veličina

$$\mathbf{H} = U + PV \tag{9,9}$$

zvaná *entalpie* (popř. *tepelný obsah*) má tedy při izobarických procesech obdobný význam jako (vnitřní) energie při procesech izochorických. (Podrobněji viz čl. 19.)

Tepelné kapacity $C_P$ a $C_V$ závisí obecně na stavových parametrech, např.

$$C_V \equiv C_V(V, \tau), \quad C_P \equiv C_P(P, \tau). \tag{9,10}$$

Později na základě druhého principu termodynamiky (viz čl. 20) ukážeme, že ze stavové rovnice $P \equiv P(V, \tau)$ je možno určit závislost $C_V$ na objemu (popř. $C_P$ na tlaku), nikoli však závislost tepelné kapacity na teplotě. Závislost $C_V$ na objemu (popř. $C_P$ na tlaku) je tedy jistým termodynamickým důsledkem stavové rovnice.

Je-li stav systému určen vnějšími parametry $a_i$ a teplotou $\tau$, pak úplný diferenciál $\mathrm{d}U = \mathrm{d}U(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ vnitřní energie je roven

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a \mathrm{d}\tau + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\mathrm{d}a_i. \tag{9,11}$$

Zde jsme zavedli stručnější označení parciálních derivací

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_{a_1,\ldots,a_n},\\ \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right) &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{\tau,a_1,\ldots,a_{i-1},a_{i+1},\ldots,a_n}.\end{aligned}\right\} \tag{9,12}$$

[16]) Veličina $(\partial U/\partial V)_\tau$ je v převážné části spojena s elastickou energií tuhého tělesa a v dosti širokém rozmezí závisí jen málo na změně stavových parametrů.

Práce $\mathrm{d}W$, vykonaná systémem při kvazistatické změně vnějších parametrů, je určena rovnicí

$$\mathrm{d}W = \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i \equiv \sum_i A_i(a_1, \ldots, a_n, \tau)\,\mathrm{d}a_i . \tag{9,13}$$

Z prvního termodynamického principu $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W$ pak plyne

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a \mathrm{d}\tau + \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right] \mathrm{d}a_i . \tag{9,14}$$

Tepelná kapacita $C_{(L)}$ se pak rovná

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a + \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]\left(\frac{\partial a_i}{\partial \tau}\right)_{(L)} , \tag{9,15}$$

kde derivace $(\partial a_i/\partial\tau)_{(L)}$ je nutno vzít podél procesu $(L)$.

Veličina

$$C_a \equiv C_{a_1,\ldots,a_n} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a \tag{9,16}$$

představuje tepelnou kapacitu při (všech) konstantních vnějších parametrech, tj. při takovém procesu, při němž systém nevykonává (v algebraickém smyslu) žádnou práci. Je tedy

$$C_{(L)} - C_a = \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]\left(\frac{\partial a_i}{\partial \tau}\right)_{(L)} . \tag{9,17}$$

Rovnice (9,16), popř. (9,17) určují tepelnou kapacitu $C_{(L)}$ při libovolném procesu. Předpokládejme pro jednoduchost, že systém je určen pouze jedním vnějším parametrem $a_i \equiv a$ a jednou silou $A_i \equiv A$. Nechť $(L)$ značí proces $A = \text{konst}$; pak z rovnice (9,17) plyne

$$C_A - C_a = \left[A + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau\right]\left(\frac{\partial a}{\partial \tau}\right)_A . \tag{9,18}$$

Případ $a = V$, $A = P$ vede k rovnici (9,6).

Ve výrazech pro tepelné kapacity se vyskytuje derivace $(\partial U/\partial\tau)$. Ze zkušenosti víme, že energie $U$ systému (při daných parametrech $a_1, \ldots, a_n, \tau$) je přímo úměrná počtu částic (popř. hmotě) systému. (Podrobněji viz čl. 22). Z toho důvodu jsou i tepelné kapacity přímo úměrné počtu částic, popř. množství hmoty daného systému. Redukujeme-li tepelnou kapacitu na jisté množství hmoty (např. jeden gram, jednu gram-molekulu), mluvíme o *specifickém teple*. Specifická tepla budeme označovat symbolem $c_{(L)}$.

Poněvadž podle úmluvy je energie (při konstantních vnějších parametrech) monotónně rostoucí funkcí teploty, tepelná kapacita $C_a$ nemůže být záporná. Speciálně tedy platí

$$C_V > 0 .$$



V kap. IV dokážeme pro kvazistatické procesy nerovnost $C_P > C_V > 0$, z níž plyne, že také izobarická tepelná kapacita nemůže být záporná. (Rovnost $C_P = C_V = 0$ nastává při tzv. absolutní nule teploty; viz čl. 56.) Při nějakém obecném procesu $(L)$ však může být tepelná kapacita $C_{(L)}$ *záporná*. Jednoduchým příkladem jsou polytropické procesy, o nichž pojednáme v dalším článku.

V termodynamice se často používá pojmu *tepelné lázně* (*termostatu*). Termostatem rozumíme takové těleso, které si může vyměňovat teplo se zkoumaným systémem, přičemž teplota termostatu se prakticky nemění. Pojem tepelné kapacity nám umožňuje blíže charakterizovat podmínky kladené na termostat. Předpokládejme (pro jednoduchost zápisu), že termostat i zkoumaný systém jsou jednoduché homogenní systémy. Teplotu a objem termostatu označíme $\tau_0$, $V_0$ a symboly $\tau$, $V$ příslušné parametry zkoumaného systému. Probíhá-li výměna tepla bez vykonání práce ($\mathrm{d}V_0 = \mathrm{d}V = 0$), pak z podmínky

$$\mathrm{d}Q_0 + \mathrm{d}Q = 0 , \quad C_{V_0}\,\mathrm{d}\tau_0 + C_V\,\mathrm{d}\tau = 0$$

plyne

$$\mathrm{d}\tau_0 = -\frac{C_V}{C_{V_0}}\,\mathrm{d}\tau . \tag{9,19}$$

Poněvadž $C_V$ je obecně nenulové, podmínka $\mathrm{d}\tau_0 = 0$ vyžaduje nekonečně veliké tepelné kapacity ($C_{V_0} \to \infty$) termostatu. Vezmeme-li za termostat dostatečně veliké těleso (tepelná kapacita roste s hmotou tělesa!), vždycky lze dosáhnout toho, aby změna teploty $\mathrm{d}\tau_0$ termostatu byla menší, než je požadovaná přesnost měření teploty[17]). V praxi se termostat nejčastěji realizuje jako automatický regulátor teploty.

Z rovnic (9,3), popř. (9,14) plyne, že systému je možno dodat jisté množství tepla, aniž se přitom změní teplota systému (izotermické dodání, popř. vylučování tepla). Položíme-li v rovnici (9,3) podmínku $\mathrm{d}\tau = 0$, pak množství tepla $\mathrm{d}Q$ je určeno vztahem

$$\mathrm{d}Q = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\mathrm{d}V , \quad (\tau = \text{konst}) . \tag{9,20}$$

Veličina

$$l_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_\tau = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau \tag{9,21}$$

se (z historických důvodů) nazývá *latentním teplem* objemové změny. (Rovnice (9,14) nám umožňuje definovat latentní teplo $l_{a_i}$ příslušné změně vnějšího

[17]) Odtud plyne, že k přesnému měření teploty je nutné použít teploměru, jehož tepelná kapacita je malá proti tepelné kapacitě systému, jehož teplotu měříme. Není-li tato podmínka splněna, pak tepelný kontakt teploměru se systémem způsobí změnu teploty systému. (Při $\tau = \tau_0$ vzniká nevratný proces!)

parametru $a_i$:

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial Q}{\partial a_i}\right)_{\tau, a_j \neq a_i} = A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right). \tag{9,22}$$

Veličiny $l_{a_i}$ jsou funkcemi stavových proměnných $a_1, \ldots, a_n, \tau$.

Pro ideální plyn je latentní teplo objemové změny $l_V$ rovno tlaku $P$:

$$l_V = P, \tag{9,23}$$

poněvadž $(\partial U/\partial V)_\tau = 0$.

Přepíšeme nyní rovnici (9,14), vyjadřující první termodynamický princip (pro kvazistatické procesy) pomocí tepelné kapacity $C_a \equiv C_{a_1,\ldots,a_n}$ a latentních tepel $l_{a_i}$. Užijeme-li definic (9,16) a (9,22), pak první termodynamický princip pro kvazistatické procesy se může vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}Q = C_{a_1,a_2,\ldots,a_n}\,\mathrm{d}\tau + \sum_i l_{a_i}\,\mathrm{d}a_i\,. \tag{9,24}$$

Infinitezimální přírůstek tepla $\mathrm{d}Q$ je vyjádřen pomocí úplných diferenciálů nezávislých proměnných $\tau, a_1, \ldots, a_n$ ve tvaru lineární diferenciální formy (homogenního lineárního polynomu v diferenciálech). V matematice se takové výrazy nazývají Pfaffovy lineární formy; rozborem vlastností těchto forem se budeme zabývat v souvislosti s druhým principem termodynamiky. Tam si mimo jiné ukážeme, že existuje jistá univerzální funkce teploty $T \equiv T(\tau)$ taková, že výraz $\mathrm{d}Q/T$ je úplným diferenciálem určité funkce stavových proměnných.

## 10. POLYTROPICKÉ PROCESY

Závislost tepelné kapacity $C_{(L)}$ na stavových proměnných je určena rovnicí (9,17). Je možno najít takové procesy $(L)$, při nichž je tepelná kapacita $C_{(L)}$ *konstantní*. Procesy probíhající při konstantní tepelné kapacitě $C_{(L)} \equiv C(\tau, a_1, \ldots, a_n) \equiv C =$ $=$ konst nazýváme *polytropické*. Zde se budeme zabývat pouze vratnými (kvazistatickými) polytropickými procesy.

Obecnou rovnici (vratné) polytropy najdeme touto úvahou: Z rovnice $C(\tau, a_1, \ldots, a_n) =$ konst vyjádříme derivace $(\partial a_i/\partial\tau)_C$. Diferencováním rovnice $C =$ konst plyne

$$\mathrm{d}C = \frac{\partial C}{\partial \tau}\,\mathrm{d}\tau + \frac{\partial C}{\partial a_1}\,\mathrm{d}a_1 + \ldots + \frac{\partial C}{\partial a_n}\,\mathrm{d}a_n = 0\,,$$

tj.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial a_i}\right)\left(\frac{\partial a_i}{\partial \tau}\right)_C = -\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_a - \sum_{j \neq i}\left(\frac{\partial C}{\partial a_j}\right)\left(\frac{\partial a_j}{\partial \tau}\right)_C. \tag{10,1}$$

Takto vyjádřené derivace $(\partial a_i/\partial\tau)_C$ dosadíme do rovnice (9,17), z níž pak lze získat obecnou rovnici polytropy.



Se zřetelem na některé aplikace se zaměříme na (vratné) polytropické procesy, probíhající v jednoduchém homogenním systému. Označíme-li polytropickou tepelnou kapacitu symbolem $C$, pak z rovnice (9,1) plyne

$$\mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}\tau\,, \quad (C = \text{konst})\,. \tag{10,2}$$

Po dosazení tohoto výrazu do (9,3) dostaneme

$$(C - C_V)\,\mathrm{d}\tau = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\mathrm{d}V,$$

popř. (použijeme rovnice (9,6))

$$(C - C_V)\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \mathrm{d}\tau = (C_P - C_V)\,\mathrm{d}V. \tag{10,3}$$

Tím jsme získali rovnici polytropy v diagramu $V - \tau$. Jednoduchou úpravou můžeme získat rovnici polytropy v jiných stavových diagramech. Uvedeme příslušný postup transformace rovnice (10,3) do diagramu $P - V$.

Vyjádříme-li diferenciál teploty

$$\mathrm{d}\tau \equiv \mathrm{d}\tau(P, V) = \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P$$

a dosadíme do (10,3), dostaneme

$$(C - C_V)\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V + (C - C_V)\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P = (C_P - C_V)\,\mathrm{d}V.$$

V prvním členu užijeme $(\partial V/\partial\tau)_P\,(\partial\tau/\partial V)_P = +1$ a druhý člen upravíme pomocí (7,10):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau = -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\tau\right]^{-1}.$$

Po jednoduché algebraické úpravě dostaneme rovnici polytropy v diagramu $P - V$:

$$\mathrm{d}P = \frac{C_P - C}{C_V - C}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\tau \mathrm{d}V. \tag{10,4}$$

V tomto tvaru se rovnice polytropy píše nejčastěji. Veličinu

$$\nu = \frac{C_P - C}{C_V - C} \tag{10,5}$$

nazýváme *polytropickým koeficientem*, popř. *koeficientem polytropy*. Poněvadž $C_P$ a $C_V$ jsou (v obecném případě) funkcemi stavových proměnných, je také polytropický koeficient závislý na stavových proměnných.

Spojením rovnic (10,4) a (10,5) dostaneme rovnici polytropy v jednoduchém tvaru

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau \mathrm{d}P - v\,\mathrm{d}V = 0\,. \tag{10,4'}$$

Čtenář si snadno sám dokáže, že rovnice polytropy v diagramu $P - \tau$ má tento tvar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau = \frac{C_P - C_V}{C_P - C}\,\mathrm{d}P\,. \tag{10,6}$$

Rozebereme nyní některé speciální případy polytropických procesů.

a) Nechť polytropická tepelná kapacita $C = 0$. Podle definice tepelné kapacity to znamená, že je také $\mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}\tau = 0$. Případ $C = 0$ tedy odpovídá adiabatickému procesu. Polytropický koeficient $v$ je roven podílu $C_P/C_V$ tepelných kapacit

$$v = \frac{C_P}{C_V} \equiv \kappa\,, \quad (C = 0)\,. \tag{10,7}$$

Podíl $C_P/C_V$ *se nazývá Poissonovým koeficientem.* Rovnice polytropy (10,4') tedy přechází v rovnici adiabaty

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau \mathrm{d}P - \kappa\,\mathrm{d}V = 0\,. \tag{10,8}$$

Pro ideální plyn ($PV = R\tau$) je možno pokládat $\kappa$ za konstantní. Použijeme-li ještě

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau = -\frac{R\tau}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P}\,, \tag{10,9}$$

pak rovnici (10,8) je možno ihned integrovat:

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + \kappa\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0\,, \quad P = \text{konst}\; V^{\kappa}\,. \tag{10,10}$$

b) Tepelná kapacita $C = \infty$ odpovídá izotermickému procesu. Z rovnice (10,6) při $C = \infty$ totiž plyne $\mathrm{d}\tau = 0$, tj. $\tau = \text{konst}$. Dostáváme tedy svazek izoterm.

c) Nechť $C = C_P$. Rovnice (10,4) pak nabude tvar $\mathrm{d}P = 0$; řešením této rovnice je svazek izobar $P = \text{konst}$.

d) Při $C = C_V$ je řešením rovnice (10,3) svazek izochor $\mathrm{d}V = 0$, $V = \text{konst}$.

Z posledních dvou speciálních případů polytropických procesů ($C_P = C$, popř. $C_V = C$) nelze však dělat závěr, že tepelné kapacity $C_P$, popř. $C_V$ v obecném případě nezávisí na stavových parametrech. Rovnice $C_P \equiv C_P(P, \tau) = C$, popř. $C_V \equiv C_V(V, \tau) = C$ totiž představují rovnice polytropy [$C(P, \tau) = \text{konst}$, popř. $C(V, \tau) = \text{konst}$], definované pomocí tepelných kapacit $C_P$, $C_V$ a nikoli nezávislost tepelných kapacit $C_P$, $C_V$ na stavových proměnných.

Na závěr provedeme diskusi polytropických procesů probíhajících *v ideálním plynu.* Při dostatečně vysokých teplotách jsou tepelné kapacity $C_P$ a $C_V$ ideálního plynu



konstantní (nezávislé na stavových proměnných), takže polytropický koeficient (10,5) je také konstantní a rovnici (10,4') je možno snadno integrovat. Použijeme-li v rovnici (10,4') vztahu (10,9), dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + v\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0\,.$$

Elementární integrací odtud dostaneme

$$PV^v = \text{konst}\,, \tag{10,11}$$

popř.

$$P = \text{konst}\;\varrho^v\,, \tag{10,11'}$$

kde $\varrho$ je hustota plynu. Při polytropických procesech je tedy tlak $P$ plynu přímo úměrný $v$-té mocnině hustoty plynu ($v$ je polytropický koeficient).

Použijeme-li v rovnici (10,11) stavové rovnice $PV = R\tau$, dostaneme rovnici polytropy v diagramech $V - \tau$, popř. $P - \tau$:

$$\tau V^{v-1} = \text{konst}\,, \quad P^{v-1} = \text{konst}\;\tau^v\,. \tag{10,12}$$

V čl. 6. jsme zvolili teplotu $\tau$ tak, aby energie $U$ systému byla (při konstantních vnějších parametrech) monotonně rostoucí funkcí teploty. Přirozeným důsledkem této volby je, že tepelná kapacita $C_V = (\partial U/\partial\tau)_V$ je kladná. V případě vhodných procesů ($L$) však může tepelná kapacita $C_{(L)}$ nabývat i záporných hodnot: $C_{(L)} < 0$. Při takových procesech se může systém ochlazovat ($\mathrm{d}\tau < 0$), i když se mu během procesu dodává kladné množství tepla $\mathrm{d}Q = C_{(L)}\,\mathrm{d}\tau > 0$. Polytropické procesy se zápornou polytropickou kapacitou $C < 0$ jsou jednoduchým příkladem takových procesů. Zde si všimneme těchto procesů s ideálním plynem.

V dalším výkladu budeme potřebovat jisté nerovnosti, které si odvodíme později (v čl. 34). Pro přehlednost je zde uvedeme:

$$C_P > C_V > 0\,, \tag{10,13}$$

Je-li polytropická kapacita záporná ($C < 0$), pak

$$v = \frac{C_P - C}{C_V - C} > 1\,, \quad (C < 0)\,. \tag{10,14}$$

Tato nerovnost je přirozeným důsledkem nerovnosti (10,13).

Budeme nyní zkoumat proces znázorněný na obr. 3. Přechod z bodu M do bodu R je možno uskutečnit kombinací izotermického a adiabatického procesu:

a) Nejdříve po izotermě $\mathsf{MN} \equiv \tau_2$ a pak po adiabatě $\mathsf{NR} \equiv S_2$.

b) Nejdříve po adiabatě $\mathsf{MO} \equiv S_1$ a pak po izotermě $\mathsf{OR} \equiv \tau_1$.

Ze stavové rovnice $PV = R\tau$ ihned plyne, že izoterma $\tau_2$ odpovídá vyšší teplotě než izoterma $\tau_1$:

$$\tau_2 > \tau_1\,.$$

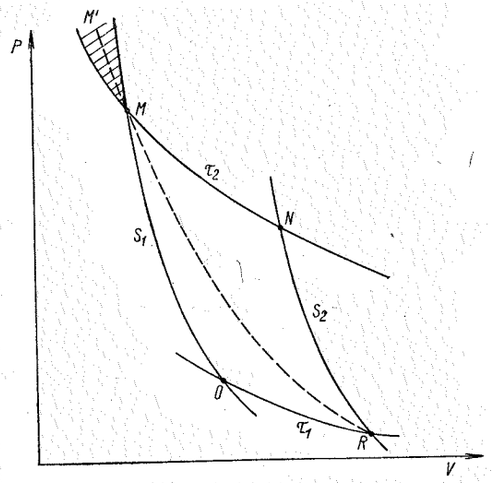
Snadnou úvahou se dá dokázat, že přechod z adiabaty $S_1$ na adiabatu $S_2$ je možný pouze tehdy, dodáme-li do systému *kladné* množství tepla. Nejdříve si připomeneme, že energie ideálního plynu nezávisí na objemu, tj. $(\partial U/\partial V)_\tau = 0$ (viz též čl. 15 a 21). Užijeme-li tohoto výsledku v rovnici (9,3), dostaneme

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau + P\,\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}\tau + P\,\mathrm{d}V, \tag{10,15}$$

popř. (užijeme $\mathrm{d}(PV) = P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = R\,\mathrm{d}\tau$ a vztahu $C_P - C_V = R$)

$$\mathrm{d}Q = \frac{C_V}{R} PV\,\mathrm{d}(\ln\sigma), \quad \sigma = PV^\kappa. \tag{10,16}$$

Na dané adiabatě je $PV^\kappa \equiv \sigma = \text{konst}$, a tedy $\mathrm{d}Q = 0$. Rovnice (10,16) určuje množství tepla, které je nutno dodat, aby došlo ke změně veličiny $\sigma = PV^\kappa$, tj. k přechodu z jedné adiabaty na jinou. Poněvadž na adiabatě $S_2$ je součin $PV^\kappa \equiv \sigma$ větší než na adiabatě $S_1$ (při stejném tlaku je větší objem), přechod z adiabaty $S_1$ na adiabatu $S_2$ vyžaduje, aby bylo $\mathrm{d}Q > 0$. Tím je uvedené tvrzení dokázáno.



Obr. 3.

Přechod MR mezi dvěma adiabatami je však možno uskutečnit i vhodným *polytropickým* procesem. Poněvadž $\tau_2 > \tau_1$, je $\mathrm{d}\tau < 0$. (Děláme přechod z bodu M do bodu R, což odpovídá *poklesu* teploty.) Jelikož při přechodu z adiabaty $S_1$ na $S_2$ musí být $\mathrm{d}Q > 0$, je také $\mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}\tau > 0$, resp. $C < 0$. Polytropický přechod MR z vyšší na nižší izotermu a současně z nižší na vyšší adiabatu je tedy charakterizován zápornou polytropickou tepelnou kapacitou $C < 0$. Při tomto polytropickém procesu je teplo plynem *pohlcováno* ($\mathrm{d}Q > 0$) a přesto se plyn *ochlazuje* ($\mathrm{d}\tau < 0$). Tato oblast stavů je na obr. 3. vymezena body MNOR.

Analogicky se dá dokázat, že při polytropickém přechodu z bodu M do M′ (přechodu z vyšší adiabaty na nižší a současně z nižší izotermy na vyšší) bude ideální plyn vylučovat teplo ($\mathrm{d}Q < 0$) a současně se bude při tom oteplovat ($\mathrm{d}\tau > 0$). Na našem diagramu je tato oblast stavů zašrafována.

Z diagramu je vidět, že adiabaty jsou strmější než příslušné polytropy. To znamená, že polytropický koeficient $\nu$ musí být (v daném procesu) menší než Poissonův koeficient $\kappa$:

$$\nu < \kappa. \tag{10,17}$$

Z definice obou koeficientů ihned plyne, že (při $C_V > C$) musí být $C < 0$. Poněvadž při přechodu MR je $\mathrm{d}\tau < 0$, případ $C < C_V$ se nemůže realizovat. V takovém případě by bylo $C > 0$, a tedy $C\,\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}Q < 0$. To znamená, že polytropický proces z bodu M do bodu R je možný pouze tehdy, je-li polytropická tepelná kapacita $C < 0$.



Chování systémů při polytropických procesech se zápornou tepelnou kapacitou je možno dát velmi názornou interpretaci. Při polytropickém přechodu z bodu M do bodu R jsme měli nerovnosti

$$C < 0, \quad \mathrm{d}\tau < 0, \quad \mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}\tau > 0. \tag{10,18}$$

Z prvního termodynamického principu $\mathrm{d}Q = C_V\,\mathrm{d}\tau + P\,\mathrm{d}V$ pak plyne

$$P\,\mathrm{d}V = (C - C_V)\,\mathrm{d}\tau.$$

Výraz $P\mathrm{d}V = \mathrm{d}W$ představuje elementární práci, vykonanou systémem (plynem) při uvedeném procesu. Poněvadž $C\,\mathrm{d}\tau > 0$, $C_V\,\mathrm{d}\tau < 0$, platí také nerovnost

$$\mathrm{d}W > \mathrm{d}Q, \tag{10,19}$$

resp.

$$\mathrm{d}Q - \mathrm{d}W = \mathrm{d}U < 0. \tag{10,20}$$

Při zkoumaném polytropickém procesu vykoná plyn více práce než se mu dodá tepla a v důsledku toho klesá energie i teplota plynu.

Analogickou úvahou dospějeme k závěru, že při polytropickém procesu MM′, charakterizovaném nerovnostmi

$$C < 0, \quad \mathrm{d}\tau > 0, \quad \mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}\tau < 0 \tag{10,21}$$

platí

$$-\mathrm{d}W > -\mathrm{d}Q, \tag{10,22}$$

$$\mathrm{d}Q - \mathrm{d}W = \mathrm{d}U > 0. \tag{10,23}$$

Při tomto polytropickém procesu se tedy plynu dodá více práce než se vyloučí tepla; v důsledku toho roste energie i teplota plynu.

Polytropické procesy se zápornou tepelnou kapacitou jsou neobyčejně důležité pro pochopení vývoje hvězd. Poněvadž nemáme možnost zabývat se blíže touto problematikou, uvedeme pouze schematický nástin základních myšlenek.

Hlavním zdrojem energie hvězd jsou termonukleární procesy. Při těchto procesech vzniká jisté množství tepla; část tepla se využije na práci (změnu objemu) a na změnu vnitřní energie a část se vyzáří.

Tlak $P$ působí proti gravitačním silám. V rovnovážném stavu jsou tyto dvě síly vyrovnány. Gravitační potenciál $\varphi$ (ve vzdálenosti $r$ od středu hvězdy) vyhovuje Poissonově rovnici

$$\nabla^2\varphi = -4\pi k\varrho, \tag{10,24}$$

kde k je Newtonova gravitační konstanta. Při sféricky symetrickém rozdělení hustoty $\varrho \equiv \varrho(r)$ je $\varphi$ určeno rovnicí

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\right) = \frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} = -4\pi k\varrho\,. \tag{10,25}$$

Gravitační zrychlení $g \equiv g(r)$ je pak rovno

$$g = -\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r}\,. \tag{10,26}$$

Změna tlaku se vzdáleností je určena známým hydrostatickým vzorcem

$$\mathrm{d}P = -\varrho g\,\mathrm{d}r = +\varrho\,\mathrm{d}\varphi\,. \tag{10,27}$$

Budeme předpokládat, že ve hvězdě probíhají polytropické procesy. Závislost tlaku na hustotě je pak určena vzorcem

$$P = \alpha\varrho^{\nu}\,,\quad (\alpha = \text{konst})\,, \tag{10,28}$$

z něhož plyne

$$\mathrm{d}P = \alpha\nu\varrho^{\nu-1}\,\mathrm{d}\varrho\,. \tag{10,29}$$

V rovnováze se musí polytropická změna tlaku rovnat odpovídající hydrostatické změně tlaku, což vede k podmínce

$$\varrho\mathrm{d}\varphi = \alpha\nu\varrho^{\nu-1}\,\mathrm{d}\varrho\,. \tag{10,30}$$

Elementární integrací odtud plyne

$$\frac{\nu}{\nu-1}\alpha\varrho^{\nu-1} = \varphi + \text{konst}\,. \tag{10,31}$$

Zde se budeme zabývat pouze polytropickými procesy se zápornou polytropickou tepelnou kapacitou $C < 0$. V takovém případě je polytropický koeficient $\nu$ omezen nerovností (10,14).

Aditivní konstantu v rovnici (10,31) zvolíme tak, aby při $\varrho = 0$ bylo $\varphi = 0$. Je tedy konst = 0; hustota $\varrho$ je pak určena rovnicí

$$\varrho = \left[\frac{\varphi}{(n+1)\alpha}\right]^n, \tag{10,32}$$

kde

$$n = \frac{1}{\nu-1} > 0\,,\quad \nu = 1 + \frac{1}{n} > 1\,. \tag{10,33}$$

Dosazením (10,32) do (10,25) dostaneme rovnici pro gravitační potenciál

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} + \beta^2\varphi^n = 0\,, \tag{10,34}$$



kde

$$\beta^2 = \frac{4\pi k}{[(n+1)\alpha]^n}\,. \tag{10,35}$$

Spojením rovnic (10,28) a (10,32) dostaneme závislost tlaku na gravitačním potenciálu

$$P = \frac{\alpha}{(n+1)^{n+1}}\frac{\varphi^{n+1}}{\alpha^{n+1}} = \frac{\varrho\varphi}{n+1}\,. \tag{10,36}$$

Poněvadž $\varphi$ lze vypočíst z rovnice (10,34), je rovnicemi (10,32) a (10,36) určena hustota a tlak v daném místě $r$ od středu hvězdy (objem $V$ příslušné sféry je roven $\frac{4}{3}\pi r^3$).

Vybereme nějakou sféru o poloměru $r$. Tlak $P$ na povrchu této sféry je určen rovnicí (10,36). Vznikajícím teplem se snaží tato sféra rozepnout, v čemž ji však (alespoň zčásti) brání gravitační síly. Vnější vrstvy hvězdy totiž tlačí (následkem gravitačních sil) na povrch uvažované sféry a snaží se zmenšit její objem. Vývoj hvězdy podstatně závisí na tom, který z těchto dvou jevů převládne.

Provedeme nyní energetickou bilanci uvažované sféry. Podle naší úmluvy o znaménku práce (viz čl. 3) je nutno považovat za kladnou tu práci, kterou vykoná daná sféra na vnějších vrstvách hvězdy. Práce vykonaná vnějšími vrstvami na dané sféře (tj. práce dodaná do této sféry) je tedy rovna

$$-\mathrm{d}W = -P\mathrm{d}V = -P\,.\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r\,. \tag{10,38}$$

Je-li tato (dodaná) práce větší než úbytek tepla, pak

$$-P\mathrm{d}V > -C\,\mathrm{d}\tau > 0\,, \tag{10,39}$$
$$\mathrm{d}V < 0\,,\quad \mathrm{d}\tau > 0\,,$$

což odpovídá polytropickému přechodu MM′. Při tomto procesu vykonají gravitační síly více práce, než se vyloučí tepla. Zkoumaná sféra tedy zmenšuje svůj objem a její teplota roste. Předpokládejme dále, že hmota zkoumané sféry se nemění (není přítoku ani úbytku hmoty). V takovém případě má zmenšení objemu za následek vzrůst hustoty. Podle první rovnice (10,21) roste teplota sféry s její hustotou podle zákona $\tau = \text{konst}\,\varrho^{\nu-1}$. Na tomto stadiu vývoje mohou být tzv. bílí trpaslíci, vyznačující se obrovskou hustotou, vysokou teplotou a malým objemem.

Při polytropickém přechodu MR je situace obrácená. Práce gravitačních sil nestačí kompenzovat úbytek tepla, klesá hustota i teplota hvězdy, což představuje stadium vyhasínání hvězd.

# KAPITOLA II. DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ PRINCIP PRO VRATNÉ PROCESY

## 11. MATEMATICKÉ POUČKY O INTEGRUJÍCÍCH FAKTORECH PFAFFOVÝCH FOREM

V předchozích článcích jsme často zdůrazňovali, že veličina $\mathrm{d}Q$ není v obecném případě úplným diferenciálem žádné stavové funkce zkoumaného systému. Výraz $\mathrm{d}Q$ představuje infinitezimální změnu energie zkoumaného systému při infinitezimální změně těch stavových parametrů, které určují interakci zkoumaného systému s jeho okolím.

Na konci čl. 9 jsme ukázali, že při kvazistatických procesech lze $\mathrm{d}Q$ vyjádřit ve tvaru jisté lineární diferenciální formy nezávisle proměnných $\tau, a_1, \ldots, a_n$.

Z matematické analýzy je známo, že z takových neúplných diferenciálů (lineárních diferenciálních forem) je možno za jistých podmínek vytvořit úplné diferenciály. Při matematické formulaci druhého termodynamického principu budeme často potřebovat některé vlastnosti těchto diferenciálních forem, proto zde o nich v nutné míře pojednáme, abychom později různými vsuvkami nezatěžovali vlastní sled fyzikálních myšlenek. Zde většinou *pouze naznačíme* způsob důkazu příslušných matematických pouček; exaktní důkazy (se všemi podrobnostmi) lze najít v libovolném kursu diferenciálních rovnic. (Viz seznam literatury na konci knihy.)

Lineární formou $\mathrm{d}\omega_n$ v úplných diferenciálech $\mathrm{d}x_1, \ldots, \mathrm{d}x_n$ nezávisle proměnných $x_1, \ldots, x_n$ neboli *Pfaffovou formou* nazýváme výraz

$$\mathrm{d}\omega_n(x_1, \ldots, x_n) = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2 + \ldots + X_n\,\mathrm{d}x_n\,, \tag{11,1}$$

kde

$$X_i \equiv X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)\,, \quad (i = 1, 2, \ldots, n)\,. \tag{11,1'}$$

V dalším výkladu budeme vesměs předpokládat, že prostor nezávisle proměnných $x_1, x_2, \ldots, x_n$ je jednoduše souvislý a že funkce $X_i$ jsou diferencovatelné funkce.

Pro Pfaffovy formy o dvou, popř. třech nezávisle proměnných budeme často užívat tohoto označení:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= x\,, \quad x_2 = y\,, \quad x_3 = z\,, \\ X_1 &= X\,, \quad X_2 = Y\,, \quad X_3 = Z\,. \end{aligned}\right\} \tag{11,2}$$

Na nezávisle proměnné $x_1, \ldots, x_n$ můžeme nahlížet jako na kartézské souřadnice bodu $P$ s polohovým vektorem $\boldsymbol{x}$ v jistém abstraktním $n$-rozměrném prostoru



a funkce $X_i$ můžeme interpretovat jako složky jistého vektoru $\boldsymbol{X}$ v tomto prostoru. Pfaffovu formu (11,1) lze pak vyjádřit ve tvaru skalárního součinu vektoru $\boldsymbol{X}$ a $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$:

$$\mathrm{d}\omega_n = \boldsymbol{X}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,. \tag{11,3}$$

Platí-li

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k} \equiv \frac{\partial X_k}{\partial x_i}\,, \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n)\,, \tag{11,4}$$

pak výraz $\mathrm{d}\omega_n$ je úplným diferenciálem funkce $\omega_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. V takovém případě jsou funkce $X_i$ rovny

$$X_i = \frac{\partial \omega_n}{\partial x_i}\,, \quad (i = 1, 2, \ldots, n) \tag{11,5}$$

a nalezení funkce $\omega_n$ je elementárním úkolem. Vektor $\boldsymbol{X}$ je pak gradientem této funkce.

Nejsou-li splněny podmínky integrability (11,4), pak v určitých případech může existovat taková *nenulová* funkce $\mu \equiv \mu(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, zvaná *integrující faktor*, že výraz $\mu\mathrm{d}\omega_n$ je *úplným* diferenciálem $\mathrm{d}\sigma_n$ jisté funkce $\sigma_n \equiv \sigma_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Podle definice integrujícího faktoru musí tedy platit

$$\mathrm{d}\sigma_n = \mu\mathrm{d}\omega_n = (\mu X_1)\,\mathrm{d}x_1 + (\mu X_2)\,\mathrm{d}x_2 + \ldots + (\mu X_n)\,\mathrm{d}x_n\,. \tag{11,6}$$

Poněvadž podle předpokladu je $\mathrm{d}\sigma_n$ úplným diferenciálem nezávisle proměnných $x_1, x_2, \ldots, x_n$, musí být (identicky) splněny podmínky integrability

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x_k}(\mu X_i) = \frac{\partial}{\partial x_i}(\mu X_k)\,, \\ &i, k = 1, 2, \ldots, n \end{aligned}\right\} \tag{11,7}$$

popř.

$$\frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k} = X_i \frac{1}{\mu}\frac{\partial \mu}{\partial x_k} - X_k \frac{1}{\mu}\frac{\partial \mu}{\partial x_i}\,. \tag{11,7'}$$

(Případ $\mu = \mathrm{konst}$ lze rovněž vyloučit, poněvadž vede k podmínkám (11,4).)

Tím jsme získali soustavu $\binom{n}{2} = \frac{1}{2}n(n-1)$ lineárních parciálních diferenciálních rovnic prvního řádu, jimž musí vyhovovat integrující faktor $\mu$ Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$.

Podle předpokladu je prostor $x_1, x_2, \ldots, x_n$ jednoduše souvislý a funkce $X_1, X_2, \ldots, X_n$ jsou diferencovatelné. Má-li soustava rovnic (11,7') řešení, pak funkce $\sigma_n \equiv \sigma_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ je jednoznačnou funkcí.

V obecném případě je nalezení integrujícího faktoru $\mu$ mimořádně složitým úkolem. V případě Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_2$ jde o řešení jedné parciální diferenciální rovnice o dvou proměnných, pro Pfaffovu formu $\mathrm{d}\omega_3$ je nutné řešit soustavu tří diferenciálních rovnic o třech proměnných apod.

Počet rovnic, jimž musí vyhovovat integrující faktor $\mu$, tedy rychle roste s počtem nezávisle proměnných a pro $n > 3$ je počet rovnic větší než počet proměnných. To

znamená, že pro $n > 3$ nemůže mít soustava rovnic (11,7′) řešení, nejsou-li splněny jisté speciální vztahy mezi koeficienty $X_i$. (Soustavou rovnic (11,7′) je integrující faktor přeurčen.) Jinými slovy, přebývající počet rovnic musí být závislý, má-li mít soustava (11,7′) řešení. Lze dokázat (viz dále), že v případě $n = 3$ mohou být nezávislé pouze dvě rovnice. To tedy znamená, že integrující faktor vždy existuje pouze pro Pfaffovu formu $\mathrm{d}\omega_n$ při $n \leqq 2$.

Zavedeme stručnější označení

$$\frac{1}{\mu}\frac{\partial \mu}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \ln \mu = y_i, \quad F_{ik} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k}. \tag{11,8}$$

Soustavu (11,7′) je nyní možno přepsat takto:

$$X_i y_k - X_k y_i = F_{ik}, \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n). \tag{11,9}$$

(Podle předpokladu $\mathrm{d}\omega_n$ není úplným diferenciálem, a tedy všechna $F_{ik}$ se nemohou rovnat nule. Soustava (11,9) tedy není homogenní.)

Řešení soustavy (11,9) vzhledem k neznámým $y_i$ představuje řešení (nehomogenní) soustavy $m = (1/2)\, n(n-1)$ rovnic o $n$ neznámých. Nutnou a postačující podmínku řešitelnosti soustavy (11,9) udává známá *Frobeniova věta*: matice soustavy a matice rozšířená musí mít touž hodnost. Tím je také určen nutný a postačující počet vztahů mezi rovnicemi (11,7′), popř. koeficienty $X_i$, aby Pfaffova forma $\mathrm{d}\omega_n$ měla integrující faktor.

Nyní přejdeme k rozboru speciálních případů $n = 2$ a $n = 3$. Mějme nejdříve Pfaffovu formu o dvou nezávisle proměnných (v označení (11,2)):

$$\mathrm{d}\omega_2 = X\,\mathrm{d}x + Y\,\mathrm{d}y. \tag{11,10}$$

Integrující faktor $\mu$ této formy je řešením rovnice

$$X\frac{\partial}{\partial y}\ln \mu - Y\frac{\partial}{\partial x}\ln \mu = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}. \tag{11,11}$$

Za uvedených předpokladů o vlastnostech koeficientů $X$, $Y$ a prostoru $x$, $y$ integrující faktor $\mu$ formy $\mathrm{d}\omega_2$ vždy existuje a $\mathrm{d}\sigma_2 = \mu\,\mathrm{d}\omega_2$ je úplným diferenciálem jednoznačné funkce $\sigma_2 \equiv \sigma_2(x, y)$. V případě, že $\mu$ nezávisí na proměnné $y$, máme obyčejnou diferenciální rovnici

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln \mu = -\frac{1}{Y}\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right) \equiv \varphi(x), \tag{11,12}$$

jejíž řešení je

$$\mu = \mathrm{konst}\, \mathrm{e}^{\int \varphi(x)\mathrm{d}x}. \tag{11,12′}$$

V případě $n = 3$ máme tři rovnice



$$\left.\begin{aligned} X_2 y_3 - X_3 y_2 &= F_{23}, \\ X_3 y_1 - X_1 y_3 &= F_{31}, \\ X_1 y_2 - X_2 y_1 &= F_{12}. \end{aligned}\right\} \tag{11,13}$$

Veličiny $y_i = (\partial/\partial x_i) \ln \mu$ lze interpretovat jako složky vektoru $\mathbf{y}$ v prostoru $x_1, x_2, x_3$. Levé strany rovnic (11,13) pak představují složky vektorového součinu $\boldsymbol{X} \times \mathbf{y}$ a pravé strany jsou složky vektoru rot $\boldsymbol{X}$. Soustava rovnic (11,13) tedy představuje jednu vektorovou rovnici

$$\boldsymbol{X} \times \mathbf{y} = \mathrm{rot}\, \boldsymbol{X}. \tag{11,13′}$$

Vynásobíme-li tuto rovnici skalárně vektorem $\boldsymbol{X}$, dostaneme

$$\boldsymbol{X}.[\boldsymbol{X} \times \mathbf{y}] = \boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X}.$$

Levá strana je však identicky rovna nule (ve smíšeném součinu se vyskytují dva stejné vektory), což vede k podmínce

$$\boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X} \equiv 0. \tag{11,14}$$

Podle předpokladu je $\boldsymbol{X} \neq 0$, rot $\boldsymbol{X} \neq 0$. Rovnice (11,14) vyjadřuje tu skutečnost, že *nutnou* podmínkou existence integrujícího faktoru Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_3$ je, aby vektory $\boldsymbol{X} \equiv (X_1, X_2, X_3)$ a rot $\boldsymbol{X}$ byly navzájem *kolmé*. Tím jsme nalezli jeden vztah mezi koeficienty $X_1$, $X_2$, $X_3$, který je *nutný* k tomu, aby integrující faktor Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_3$ existoval. Poněvadž hodnost soustavy (11,13) je rovna dvěma, je podmínka (11,14) také *postačující*.

*Nutnou a postačující podmínkou existence integrujícího faktoru $\mu$ Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_3$ je tedy splnění identity*

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X} = X_1 F_{23} + X_2 F_{32} + X_3 F_{12} = \\ &X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) \equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{11,14′}$$

Pro ilustraci uvedeme dva jednoduché příklady. Mějme Pfaffovu formu

$$\mathrm{d}\omega_3 = x_2 x_3\,\mathrm{d}x_1 - x_1 x_3\,\mathrm{d}x_2 - x_1 x_2\,\mathrm{d}x_3. \tag{11,15}$$

Tato forma není úplným diferenciálem, poněvadž nejsou splněny podmínky (11,4). Jednoduchým výpočtem se však můžeme přesvědčit, že podmínka (11,14′) je splněna identicky, takže forma (11,15) má integrující faktor. Vynásobíme-li rovnici (11,15) výrazem $\mu = (x_2 x_3)^{-2}$, dostaneme

$$\mu\,\mathrm{d}\omega_3 = \mathrm{d}\sigma_3 = \frac{1}{x_2 x_3}\mathrm{d}x_1 - \frac{x_1}{x_2^2 x_3}\mathrm{d}x_2 - \frac{x_1}{x_2 x_3^2}\mathrm{d}x_3 = \mathrm{d}\left(\frac{x_1}{x_2 x_3}\right).$$

Je tedy

$$\sigma_3 = \frac{x_1}{x_2 x_3} + \mathrm{konst}.$$

Proti tomu Pfaffova forma

$$\mathrm{d}\omega_3 = x_1\,\mathrm{d}x_2 + c\mathrm{d}x_3\,, \quad (c = \text{konst}) \tag{11,16}$$

nesplňuje ani podmínky (11,4) pro úplný diferenciál, ani podmínku (11,14′) pro existenci integrujícího faktoru; z Pfaffovy formy (11,16) nelze tedy vytvořit úplný diferenciál funkce proměnných $x_1, x_2, x_3$.

U Pfaffových forem s větším počtem ($n > 3$) proměnných nedochází k podstatně novým případům. Soustavu rovnic (11,19) lze rozdělit na jistý počet trojic typu (11,13), přičemž pro každou tuto trojici platí (s příslušným přečíslováním proměnných) podmínka (11,14′). Podrobnějším zkoumáním Pfaffových forem $n > 3$ se zde nebudeme zabývat. Důležité pro nás je pouze to, že tyto formy mohou (avšak nemusí) mít integrující faktor.

Pfaffovy formy je tedy možno rozdělit do dvou skupin.

a) *Holonomní* Pfaffovy formy, které buď jsou úplnými diferenciály, anebo mají integrující faktor.

b) *Anholonomní* Pfaffovy formy jsou ty, které ani nejsou úplnými diferenciály, ani nemají integrující faktor. (Názvy holonomní a anholonomní jsou převzaty z analytické mechaniky.)

Poznamenejme ještě, že rovnicemi (11,7′) není integrující faktor určen jednoznačně. Elementárním výpočtem se můžeme přesvědčit o správnosti následujícího tvrzení. Má-li Pfaffova forma $\mathrm{d}\omega_n$ integrující faktor takový, že platí $\mathrm{d}\sigma_n = \mu\,\mathrm{d}\omega_n$, pak také každý výraz typu $\bar{\mu} = \mu f(\sigma_n)$ je opět integrujícím faktorem Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$. Výraz $\bar{\mu} = \mu f(\sigma_n)$ je tedy nejobecnějším integrujícím faktorem Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$.

Při zkoumání některých vlastností Pfaffových forem je výhodné převést tyto formy na tzv. *kanonický tvar*. Vysvětlíme si tuto transformaci na případě Pfaffovy formy o třech proměnných.

Budiž dána Pfaffova forma (v označení (11,2))

$$\mathrm{d}\omega_3 = X\,\mathrm{d}x + Y\,\mathrm{d}y + Z\,\mathrm{d}z\,. \tag{11,17}$$

Budeme rozeznávat tři případy.

*a*) Platí-li podmínky (11,4), pak $\mathrm{d}\omega_3$ je úplným diferenciálem funkce $\omega_3 \equiv u \equiv u(x, y, z)$:

$$X\,\mathrm{d}x + Y\,\mathrm{d}y + Z\,\mathrm{d}z = \mathrm{d}u\,.$$

Tuto Pfaffovu formu lze vyjádřit pomocí *jediné* funkce $u \equiv u(x, y, z)$.

*b*) Nejsou splněny podmínky (11,4), avšak je splněna podmínka (11,14). V takovém případě existuje integrující faktor $\mu$, přičemž platí $\mathrm{d}\omega_3 = (1/\mu)\,\mathrm{d}\sigma_3$. Provedeme-li záměnu proměnných $\sigma_3 \equiv w$, $1/\mu = v$, pak formu (11,17) můžeme vyjádřit takto:

$$\mathrm{d}\omega_3 = v\,\mathrm{d}w\,. \tag{11,18}$$

V daném případě lze Pfaffovu formu $\mathrm{d}\omega_3$ vyjádřit pomocí *dvou* proměnných $v, w$.



*c*) Pfaffova forma (11,17) je anholonomní. V takovém případě je možno od Pfaffovy formy odečíst *úplný* diferenciál $\mathrm{d}u = \mathrm{d}u(x, y, z)$ jisté funkce $u \equiv u(x, y, z)$, přičemž pro formu

$$X\,\mathrm{d}x + Y\mathrm{d}y + Z\,\mathrm{d}z - \mathrm{d}u = \left(X - \frac{\partial u}{\partial x}\right)\mathrm{d}x + \left(Y - \frac{\partial u}{\partial y}\right)\mathrm{d}y + \left(Z - \frac{\partial u}{\partial z}\right)\mathrm{d}z$$

je splněna podmínka (11,14). Pro funkci $u$ musí tedy platit

$$\left(X - \frac{\partial u}{\partial x}\right)\left[-\frac{\partial}{\partial z}\left(Y - \frac{\partial u}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(Z - \frac{\partial u}{\partial z}\right)\right] + \text{cykl.} = 0\,.$$

Po jednoduché úpravě dostaneme tuto rovnici pro funkci $u$:

$$\left.\begin{aligned}\left(-\frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\frac{\partial u}{\partial x} + \left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)\frac{\partial u}{\partial y} + \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right)\frac{\partial u}{\partial z} = \\ = X\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right) + Y\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right) + Z\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right).\end{aligned}\right\} \tag{11,19}$$

Získaná rovnice má tvar

$$P\frac{\partial u}{\partial x} + Q\frac{\partial u}{\partial y} + R\frac{\partial u}{\partial z} = T, \tag{11,20}$$

kde $P$, $Q$, $R$, $T$ jsou nenulové funkce proměnných $x$, $y$, $z$. (Podle předpokladu je forma anholonomní.) Řešení rovnice (11,19) najdeme tak, že vytvoříme soustavu obyčejných diferenciálních rovnic, odpovídající této parciální rovnici:

$$\frac{\mathrm{d}x}{P} = \frac{\mathrm{d}y}{Q} = \frac{\mathrm{d}z}{R} = \frac{\mathrm{d}u}{T}\,.$$

Všechny podmínky pro existenci řešení (nenulovost jmenovatelů apod.) jsou splněny, takže rovnice (11,19) má řešení. Potřebná funkce $u$ tedy existuje, Tím je případ *c*) převeden na případ *b*):

$$\mathrm{d}\omega_3 - \mathrm{d}u = v\,\mathrm{d}w\,,$$

popř.

$$\mathrm{d}\omega_3 = \mathrm{d}u + v\,\mathrm{d}w\,. \tag{11,21}$$

Nejmenší počet proměnných, na jaký lze převést Pfaffovu formu, nazývá se *třídou* této formy. Holonomní formy $\mathrm{d}\omega_3$ mají tedy třídu jedna (je-li $\mathrm{d}\omega_3$ úplným diferenciálem), popř. třídu dvě (nejsou-li úplnými diferenciály, avšak existuje integrující faktor). Anholonomní formy $\mathrm{d}\omega_3$ mají třídu tři.

K vyjádření Pfaffovy formy $d\omega_3$ v kanonickém tvaru (11,21) je možno dospět i touto úvahou: Dosadíme-li ($u, v, w$ jsou diferencovatelné funkce proměnných $x, y, z$)

$$X = \frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial w}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial u}{\partial y} + v\frac{\partial w}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial u}{\partial z} + v\frac{\partial w}{\partial z} \tag{11,22}$$

do (11,17), dostaneme

$$d\omega_3 = du + v\,dw,$$

poněvadž

$$\frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy + \frac{\partial u}{\partial z}dz = du, \quad \frac{\partial w}{\partial x}dx + \frac{\partial w}{\partial y}dy + \frac{\partial w}{\partial z}dz = dw$$

jsou úplnými diferenciály.

Kanonický tvar (11,21) představuje Pfaffovu formu $d\omega_3$ v proměnných $u, v, w$. Pomocí kanonického tvaru lze dát podmínce (11,14) velmi názornou interpretaci. Sestavíme výraz $\boldsymbol{X}$ rot $\boldsymbol{X}$, přičemž za $X, Y, Z$ užijeme vyjádření (11,22). Elementární výpočet pak vede k rovnici

$$\boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X} = \frac{\partial u}{\partial x}\left[\frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial v}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial y}\right] -$$

$$- \frac{\partial u}{\partial y}\left[\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial v}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial x}\right] + \frac{\partial u}{\partial z}\left[\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial x}\right].$$

Pravá strana této rovnice však představuje jakobián[18]) $J \equiv \partial(u, v, w)/\partial(x, y, z)$, takže platí

$$\boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X} = \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} \equiv J. \tag{11,23}$$

Je-li Pfaffova forma $d\omega_3$ *holonomní*, pak $\boldsymbol{X}$ rot $\boldsymbol{X} \equiv 0$. V takovém případě je identicky roven nule také jakobián $J \equiv \partial(u, v, w)/\partial(x, y, z)$. To však znamená (viz dodatek I), že funkce $u, v, w$ jsou nutně *navzájem závislé*. Je-li $d\omega_3$ *anholonomní*, pak levá strana rovnice (11,23) je nenulová a funkce $u, v, w$ jsou *navzájem nezávislé*.

Anholonomní Pfaffovu formu $d\omega_3$ lze tedy převést na tvar (11,21), přičemž $u, v, w$ jsou navzájem nezávisle proměnné. Zavedeme označení

$$u = u_1, \quad v = u_2, \quad w = u_3, \tag{11,24}$$

$$U_1 = 1, \quad U_2 = 0, \quad U_3 = v = u_2.$$

Pfaffova forma má pak tvar

$$d\omega_3 = U_1\,du_1 + U_2\,du_2 + U_3\,du_3. \tag{11,24'}$$

[18]) Potřebné vlastnosti jakobiánů uvádíme v dodatku I.



Sestavíme výraz

$$\Delta(u_1, u_2, u_3) \equiv U_1\left(\frac{\partial U_3}{\partial u_2} - \frac{\partial U_2}{\partial u_3}\right) + U_2\left(\frac{\partial U_1}{\partial u_3} - \frac{\partial U_3}{\partial u_1}\right) + U_3\left(\frac{\partial U_2}{\partial u_1} - \frac{\partial U_1}{\partial u_2}\right),$$

který je kritériem holonomnosti, popř. anholonomnosti Pfaffovy formy (11,24'). Jsou-li $u_1, u_2, u_3$ *nezávisle* proměnné, pak

$$\Delta(u_1, u_2, u_3) \equiv \Delta(u, v, w) \equiv +1. \tag{11,25}$$

Nyní se budeme zabývat diferenciálními rovnicemi, které vzniknou anulováním Pfaffovy formy. Jde tedy o rovnice typu

$$d\omega_n = \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i = 0. \tag{11,26}$$

Tyto rovnice se často nazývají *exaktní*, popř. rovnice v exaktních (úplných) diferenciálech (*Pfaffovy rovnice*). V termodynamice je tento druh rovnic zvláště důležitý, poněvadž rovnicí typu (11,26) je vyjádřena adiabatičnost procesu ($dQ = 0$). Se zřetelem na tyto aplikace budeme anulování Pfaffovy formy nazývat podmínkou adiabatičnosti a řešení rovnice $d\omega_n = 0$ nazveme adiabatou. (Upozorňujeme však čtenáře, že v matematice *není* tato terminologie obvyklá.)

Začneme s případem Pfaffovy formy o dvou nezávisle proměnných. Poněvadž Pfaffova forma $d\omega_2$ má vždy integrující faktor, řešením rovnice

$$\left.\begin{aligned} d\omega_2 &= X\,dx + Y\,dy = 0, \\ \frac{dy}{dx} &= -\frac{X}{Y} \end{aligned}\right\} \tag{11,27}$$

je jednoparametrický svazek křivek (adiabat). Platí totiž

$$d\sigma = \mu\,d\omega_2 = \mu X\,dx + \mu Y\,dy = 0.$$

Řešení této rovnice je evidentní:

$$\sigma(x, y) = \mathrm{konst} \equiv C. \tag{11,28}$$

Touto rovnicí je určen jednoparametrický svazek křivek (adiabat) v rovině $x, y$. Za uvedených předpokladů je $\sigma(x, y)$ jednoznačnou funkcí. To znamená, že jednotlivé křivky svazku (11,28) se nemohou navzájem *protínat*. Spojení dvou bodů $(x_0, y_0)$ a $(x, y)$ po cestě $d\omega_2 = 0$ je tedy možné pouze tehdy, leží-li oba body na křivce $\sigma(x, y) = C$ s touž hodnotou konstanty $C$ (na téže adiabatě). Zvolíme-li totiž nějaký bod, pak volbou tohoto bodu je jednoznačně určena hodnota konstanty $C = \sigma(x_0, y_0)$. Všechny body $(x, y)$ ležící na této adiabatě jsou určeny rovnicí $\sigma(x, y) = \sigma(x_0, y_0)$; všechny ostatní body ležící vně této křivky jsou tedy *nedosažitelné* (z daného bodu) po křivce $d\omega_2 = 0$.

Přišli jsme tak k následujícímu závěru. V libovolném okolí libovolného bodu $(x_0, y_0)$ existují takové body $(x, y)$, jichž nelze dosáhnout z daného bodu $(x_0, y_0)$ po křivce $d\omega_2 = 0$. Tato vlastnost řešení rovnice $d\omega_2 = 0$ je přímým důsledkem toho, že Pfaffova forma o dvou proměnných má *vždy* integrující faktor; řešením rovnice $d\omega_2 = 0$ je pak křivka (11,28). Uvedené tvrzení lze také obrátit: poněvadž v libovolném okolí libovolného bodu $(x_0, y_0)$ existují body $(x, y)$, jichž nelze dosáhnout z bodu $(x_0, y_0)$ po cestě $d\omega_2 = 0$, Pfaffova forma $d\omega_2$ má integrující faktor.

Pokládáme za užitečné přerušit na chvíli matematický výklad a vrátit se k termodynamice. V čl. 9. jsme ukázali, že pro kvazistatický přírůstek tepla $dQ$ platí rovnice (9,24). Pro jednoduchý systém, jenž je charakterizován dvěma stavovými proměnnými $V, \tau$, pak platí

$$\left.\begin{aligned} dQ &= C_V\, d\tau + l_V\, dV, \\ C_V &= C_V(V, \tau), \quad l_V = l_V(V, \tau). \end{aligned}\right\} \tag{11,29}$$

Poněvadž jde o dvě nezávisle proměnné, Pfaffova forma (11,29) má vždy integrující faktor. To znamená, že v libovolném okolí libovolného bodu $(V_0, \tau_0)$ existují takové body (stavy $V, \tau$), jichž nelze dosáhnout z daného stavu adiabatickou cestou $dQ = 0$. S podobnou situací jsme se již setkali při studiu polytropických procesů v ideálním plynu (čl. 10). Ukázali jsme si, že přechod mezi dvěma různými adiabatami (tj. spojení dvou bodů neležících na téže adiabatě) je možno uskutečnit pouze *neadiabatickým* procesem $dQ \neq 0$; při přechodu mezi dvěma různými adiabatami se tedy nutně pohltí anebo vyloučí jisté nenulové množství tepla.

S existencí integrujícího faktoru Pfaffovy formy $dQ$ je spojena existence nové stavové funkce – entropie. Pokládáme za nezbytné znovu připomenout, že existence integrujícího faktoru Pfaffovy formy o dvou proměnných (11,29) je elementárním *matematickým* důsledkem, jehož zdůvodnění nevyžaduje nový *fyzikální* princip. Situace se však podstatně mění při Pfaffových formách $dQ$ o více ($n > 2$) proměnných.

Přejdeme nyní k Pfaffově rovnici o *třech* nezávisle proměnných $x, y, z$:

$$d\omega_3 = X\, dx + Y dy + Z\, dz = 0. \tag{11,30}$$

Je nutné rozlišit dva případy. Je-li forma $d\omega_3$ *holonomní*, pak je identicky splněna podmínka (11,14). Z formy $d\omega_3$ je pak možno vytvořit úplný diferenciál; rovnice

$$d\sigma = \mu(X\, dx + Y dy + Z\, dz) = 0 \tag{11,31}$$

má pak řešení

$$\sigma(x, y, z) = \text{konst} \equiv C. \tag{11,31'}$$

Je-li forma $d\omega_3$ holonomní, pak integrálem rovnice (11,30) je jednoparametrický svazek ploch (adiabat) v prostoru $x, y, z$. (Podle učiněných předpokladů je $\sigma$ jednoznačnou funkcí).

Je-li Pfaffova forma $d\omega_3$ *anholonomní*, pak rovnici (11,30) lze splnit pouze tak, že dvě z funkcí $X, Y, Z$ jsou rovny nule pro všechny body, jež vyhovují této rovnici.



(Anulování třetí funkce je pak důsledkem rovnice (11,30).) Dostáváme tak dvě rovnice

$$X(x, y, z) = 0, \quad Y(x, y, z) = 0 \tag{11,32}$$

(popř. jinou kombinaci dvojic $X, Y, Z$), které představují řešení rovnice (11,30). Je-li Pfaffova forma $d\omega_3$ anholonomní, pak řešením rovnice $d\omega_3 = 0$ jsou dvě funkce (11,32), což odpovídá křivce v prostoru $x, y, z$.

Dokážeme nyní správnost následujícího tvrzení. Je-li forma $d\omega_3$ *holonomní*, pak libovolné dva body $(x_0, y_0, z_0)$ a $(x, y, z)$ je možno spojit po cestě $d\omega_3 = 0$ pouze tehdy, leží-li oba body na téže ploše $\sigma(x, y, z) = C$; body ležící vně této plochy jsou z daného bodu $(x_0, y_0, z_0)$ nedosažitelné po cestě $d\omega_3 = 0$. V libovolném okolí libovolného bodu $x_0, y_0, z_0$ tedy existují body nedosažitelné (z bodu $(x_0, y_0, z_0)$) po cestě $d\omega_3 = 0$. Je-li $d\omega_3$ *anholonomní*, pak v libovolném okolí každého bodu $(x_0, y_0, z_0)$ existují body, jichž lze dosáhnout po cestě $d\omega_3 = 0$.

První část tohoto tvrzení, týkající se holonomních forem, je celkem zřejmá a je obdobou případu $n = 2$, diskutovaného dříve. Pro holonomní formu je fixací bodu $(x_0, y_0, z_0)$ jednoznačně určena hodnota integrační konstanty $C = \sigma(x_0, y_0, z_0)$, poněvadž podle učiněných předpokladů je $\sigma$ jednoznačnou funkcí proměnných $x, y, z$. Tím jsou také určeny všechny body $(x, y, z)$, jichž lze z daného bodu $(x_0, y_0, z_0)$ dosáhnout po cestě $d\omega_3 = 0$; tyto body vyhovují rovnici $\sigma(x, y, z) = \sigma(x_0, y_0, z_0)$.

Jednoduchou úvahou, kterou přenecháváme čtenáři, lze dokázat správnost obráceného tvrzení. Existují-li v libovolném okolí libovolného bodu $(x_0, y_0, z_0)$ body $(x, y, z)$, jichž nelze dosáhnout z bodu $(x_0, y_0, z_0)$ po cestě $d\omega_3 = 0$, pak forma $d\omega_3$ je nutně holonomní[19]). Nutnou a postačující podmínkou holonomnosti Pfaffovy formy $d\omega_3$ tedy je, aby v libovolném okolí libovolného bodu $(x_0, y_0, z_0)$ existovaly body nedosažitelné po cestě $d\omega_3 = 0$.

K důkazu druhé části tvrzení (týkající se anholonomních forem $d\omega_3$) je nejvýhodnější užít kanonického tvaru (11,21). Řešení rovnice

$$d\omega_3 = du + v\, dw = 0, \quad du = -v dw \tag{11,33}$$

lze vyjádřit pomocí libovolné diferencovatelné funkce $f(w)$, která má tyto vlastnosti:

$$u = f(w), \quad v = -\frac{df(w)}{dw} = -f'(w). \tag{11,34}$$

Rovnice (11,33) je pak splněna identicky:

$$du + v\, dw = \frac{df}{dw} dw - \frac{df}{dw} dw \equiv 0.$$

Poněvadž $f(w)$ je libovolná diferencovatelná funkce, lze ji vždy zvolit tak, aby

[19]) Tento výsledek těsně souvisí s druhou částí tvrzení, týkající se anholonomních Pfaffových forem $d\omega_3$ (viz dále).

*libovolné* dva body $(u_0, v_0, w_0)$ a $(u, v, w)$ ležely na křivce (11,34). Prostorová křivka (11,34) bude pak procházet těmito libovolnými dvěma body:

$$\left.\begin{aligned} u_0 &= f(w_0)\,, \quad v_0 = -f'(w_0)\,, \quad w_0 = w_0\,, \\ u &= f(w)\,, \quad v = -f'(w)\,, \quad w = w \end{aligned}\right\} \tag{11,35}$$

a současně vyhovovat rovnici $\mathrm{d}u + v\,\mathrm{d}w = 0$.

Tím je dokázáno, že je-li forma (11,21) anholonomní, pak libovolné dva body prostoru $u, v, w$ lze spojit adiabatou $\mathrm{d}\omega_3 = 0$. Aby platil týž závěr i v prostoru $x, y, z$, musí být jakobián $\partial(u, v, w)/\partial(x, y, z) \not\equiv 0$, což je však v našem případě splněno, poněvadž podle předpokladu je forma $\mathrm{d}\omega_3$ anholonomní.

Získané výsledky jsou pro termodynamiku neobyčejně závažné. Víme, že Pfaffova forma o třech proměnných má integrující faktor pouze tehdy, platí-li pro koeficienty této formy identita (11,14′). Mějme nyní termodynamický systém, jehož stav je jednoznačně určen stavovými parametry $a_1, a_2, \tau$. Při kvazistatické změně těchto parametrů je infinitezimální přírůstek $\mathrm{d}Q$ tepla určen rovnicí (9,24):

$$\mathrm{d}Q = C_{a_1 a_2}\,\mathrm{d}\tau + l_{a_1}\,\mathrm{d}a_1 + l_{a_2}\,\mathrm{d}a_2\,. \tag{11,36}$$

Poněvadž jde o Pfaffovu formu o třech proměnných $(a_1, a_2, \tau)$, není existence integrujícího faktoru této formy matematicky triviální (jako tomu bylo u výrazu (11,29)). Otázku existence, popř. neexistence integrujícího faktoru lze však *experimentálně* rozřešit. Klíčem k řešení této otázky je vztah mezi dosažitelností (popř. nedosažitelností) sousedních bodů (stavů) adiabatickou cestou $\mathrm{d}Q = 0$ a matematickým charakterem (anholomností, popř. holomností) Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$. Zvolíme nějaký stav systému, jemuž přísluší hodnoty stavových parametrů $(a_1^{(0)}, a_2^{(0)}, \tau^{(0)})$. Existují-li v libovolném okolí tohoto stavu takové stavy $(a_1, a_2, \tau)$, jichž nelze z daného stavu dosáhnout (vratnou) adiabatickou cestou $\mathrm{d}Q = 0$, pak Pfaffova forma (11,36) má nutně integrující faktor. Z experimentů plyne, že takové adiabaticky nedosažitelné stavy skutečně existují, a tedy Pfaffova forma (11,36) je nutně holonomní. (Podrobněji viz čl. 12 a 13.)

Obdobně lze analyzovat i Pfaffovy formy o více ($n > 3$) proměnných. Pro nedostatek místa pouze naznačíme příslušný postup. Je-li $\mathrm{d}\omega_n$ úplným diferenciálem, pak je možno tuto formu vyjádřit pomocí (diferenciálu) jediné funkce $\omega_n = w$. Existuje-li integrující faktor, pak lze formu $\mathrm{d}\omega_n = (1/\mu)\,\mathrm{d}\sigma_n$ vyjádřit pomocí dvou (nezávislých) funkcí $1/\mu = v$, $\sigma_n = w$. V obecném případě je nutné odečíst od Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$ výraz typu $\mathrm{d}u, v_1\mathrm{d}w_1, \ldots, v_s\,\mathrm{d}w_s$, aby se forma $\mathrm{d}\omega_n - \mathrm{d}u - v_1\,\mathrm{d}w_1 - \ldots - v_s\,\mathrm{d}w_s$ stala holonomní. Formu $\mathrm{d}\omega_n$ je pak možno vyjádřit ve tvaru $\mathrm{d}\omega_n = \mathrm{d}u + v_1\mathrm{d}w_1 + \ldots + v_s\,\mathrm{d}w_s + v\mathrm{d}w$. Jednoduchou úvahou lze dokázat, že nejmenší počet proměnných (tzv. třída Pfaffovy formy), na jaký se dá zredukovat Pfaffova forma $\mathrm{d}\omega_n$, rovná se hodnosti matice

$$R = (F_{ik}, X_i)\,, \tag{11,37}$$



kde

$$F_{ik} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k}\,.$$

Je-li hodnost matice $R$ sudá (a rovna $2p$), pak Pfaffovu formu $\mathrm{d}\omega_n$ je možno vyjádřit v následujícím kanonickém tvaru ($u_1, \ldots, u_{2_p}$ jsou nezávisle proměnné):

$$\mathrm{d}\omega_n = u_{p+1}\,\mathrm{d}u_1 + u_{p+2}\,\mathrm{d}u_2 + \ldots + u_{2p}\,\mathrm{d}u_p\,. \tag{11,38}$$

Koeficienty u diferenciálů $\mathrm{d}u_{p+1}, \ldots, \mathrm{d}u_n$ jsou tedy rovny nule a zbývající nenulové koeficienty mají velmi jednoduchý tvar.

Je-li hodnost matice $R$ lichá (a rovna $2p + 1$), pak kanonický tvar formy $\mathrm{d}\omega_n$ je tento:

$$\mathrm{d}\omega_n = \mathrm{d}u_{2p+1} + u_{p+1}\,\mathrm{d}u_1 + u_{p+2}\,\mathrm{d}u_2 + \ldots + u_{2p}\,\mathrm{d}u_p\,. \tag{11,39}$$

Pro formulaci druhého principu termodynamiky je vztah mezi holonomností Pfaffovy formy a adiabatickou nedosažitelností sousedních stavů neobyčejně důležitý. Lze dokázat, že tento vztah není závislý na počtu proměnných Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$. Obdobný rozbor jako v případě tří proměnných vede k této *Carathéodoryho větě*:

Nechť koeficienty $X_i \equiv X_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2 + \ldots + X_n\,\mathrm{d}x_n$ jsou definovány v jednoduše souvislém prostoru $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Nutnou a postačující podmínkou existence integrujícího faktoru u Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$ je, aby v libovolném okolí každého bodu $P^{(0)} \equiv (x_1^{(0)}, x_2^{(0)}, \ldots, x_n^{(0)})$ existovaly body $P \equiv (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ takové, že je z bodu $P^{(0)}$ nelze dosáhnout po cestě $\mathrm{d}\omega_n = 0$. Výraz $\mathrm{d}\sigma_n = \mu\,\mathrm{d}\omega_n$ je pak úplným diferenciálem jednoznačné funkce $\sigma_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Z hlediska klasifikace Pfaffových forem podle tříd lze Carathéodoryho větu formulovat takto: nutnou a postačující podmínkou toho, aby třída Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$ byla nejvýše rovna dvěma je, aby v libovolném okolí libovolného bodu $P^{(0)}$ existovaly body $P$, jichž nelze z bodu $P^{(0)}$ dosáhnout po cestě $\mathrm{d}\omega_n = 0$.

Je však třeba říci, že holonomnost Pfaffovy formy $\mathrm{d}\omega_n$ ještě nezaručuje jednoznačnost funkce $\sigma_n \equiv \sigma_n(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, $(\mathrm{d}\sigma_n = \mu\,\mathrm{d}\omega_n)$. Podmínky holonomnosti Pfaffovy formy mají čistě lokální charakter; tyto podmínky charakterizují vlastnosti koeficientů $X_i$ Pfaffovy formy při malých změnách proměnných $x_1, x_2, \ldots, x_n$, kdežto nejednoznačnost funkce je spojena se strukturou prostoru $\sigma_n, x_1, x_2, \ldots, x_n$ jako celku.

## 12. ZÁKLADNÍ FORMULACE DRUHÉHO TERMODYNAMICKÉHO PRINCIPU

Podle prvního termodynamického principu je celková energie systému stavovou veličinou. Změnu $\mathrm{d}\mathscr{E}$ celkové energie (popř. změnu $\mathrm{d}U$ vnitřní energie) při nějakém procesu je možno rozložit na dodané teplo $\mathrm{d}Q$ a vykonanou práci $\mathrm{d}W$. Práce $\mathrm{d}W$

je tedy *jednou z forem energie*. Z rovnice $dW = dQ - dU$ plyne, že (makroskopický) systém může vykonávat práci pouze následkem dodaného tepla anebo úbytku své vnitřní energie. Dochází-li ke změně počtu částic (např. při chemických reakcích), lze získávat práci také změnou energie, způsobenou změnou počtu částic. Každé práci $dW$ tedy odpovídá příslušná změna energie systému anebo energie okolních těles. První princip termodynamiky lze tedy formulovat takto: není možné sestrojit zařízení zvané *perpetuum mobile prvního druhu*, které by (trvale anebo po jistou dobu) vykonávalo kladnou práci, aniž se mění energie tohoto zařízení nebo energie jeho okolí. (Název perpetuum mobile je latinského původu a značí „neustále se pohybující".)

Důležité však je, že první termodynamický princip neklade žádné omezení *na směr přenosu tepla* (tj. neurčuje podmínky, za nichž může teplo přecházet z jednoho tělesa na jiné), ani *na velikost práce*, kterou může systém vykonat následkem dodaného tepla. Je to způsobeno tím, že v prvním termodynamickém principu se pojem teploty explicitně nevyskytuje.

Ve shodě s prvním principem termodynamiky by bylo možné sestrojit *periodicky* pracující stroj, který by nic jiného nedělal, než odnímal jednomu tělesu (tepelné lázni, termostatu) teplo a tohoto tepla neustále využíval k vykonávání kladné práce. Při cyklickém procesu se systém vrací do původního stavu. Poněvadž (vnitřní) energie $U$ systému je stavovou veličinou, její celková změna při cyklickém procesu se rovná nule: $\oint dU = 0$. Z prvního termodynamického principu $dU = dQ - dW$ pak plyne

$$0 = \oint dQ - \oint dW. \tag{12,1}$$

Označíme-li

$$Q = \oint dQ\,, \quad W = \oint dW \tag{12,2}$$

množství tepla, které systém získal z termostatu při cyklickém procesu, popř. práci vykonanou systémem, dostaneme vztah

$$W = Q\,. \tag{12,3}$$

Při $Q > 0$ by tedy systém vykonával kladnou práci pouze následkem tepla dodaného z termostatu neboli (což je totéž) pouze následkem ochlazování jednoho tělesa (termostatu).

Za termostat by bylo možné použít např. oceánu, zemské pevniny, z nichž by se dalo odnímat teplo v míře takřka neomezené. Navíc, při vykonávání práce se část práce opět změní v teplo (např. třením), takže by vznikl jakýsi koloběh energie, který by umožňoval *trvale* vykonávat kladnou mechanickou práci pouze ochlazováním jednoho tělesa (bez jakýchkoli dalších změn). Takové zařízení by pracovalo ve shodě s prvním termodynamickým principem (zákonem energie) a v mnoha směrech by bylo výhodnější než perpetuum mobile prvního druhu: fungovalo by současně jako pracovní



i chladicí stroj. Příslušné zařízení, které by pracovalo ve shodě se zákonem energie a *trvale* vykonávalo kladnou mechanickou práci pouze následkem ochlazování jednoho tělesa, nazval OSTWALD *perpetuum mobile druhého druhu*.

Druhý termodynamický princip vyjadřuje (v různých obměnách) tu experimentální skutečnost, že je (*principiálně*) nemožné sestrojit perpetuum mobile druhého druhu. Nemožnost existence pracovního zařízení zvaného perpetuum mobile je tedy nutno pokládat za jeden z fundamentálních přírodních zákonů.

Dříve, než přejdeme k formulacím druhého termodynamického principu, všimneme si některých procesů, jimiž by se (na základě pouze prvního principu termodynamiky) dalo uskutečnit perpetuum mobile druhého druhu, a některých důsledků, k nimž přivádí postulát o nemožnosti perpetua mobile druhého druhu.

*a) Cyklický izotermický proces.* Mějme termicky homogenní systém (tj. systém, jehož všechny části mají všude stejnou teplotu $\tau$) a jediný termostat se zadanou teplotou $\tau_0$. (Je-li víc termostatů, pak předpokládáme, že všechny termostaty mají touž teplotu. Pro stručnost budeme mluvit o jediném termostatu.) Při cyklickém procesu (v němž se systém vrací do původního stavu) se práce $W$ vykonaná systémem rovná teplu $Q$, které systém získal z termostatu. Z experimentů plyne, že práce $W$ nemůže být kladnou:

$$W = Q \leqq 0\,. \tag{12,4}$$

Cyklický izotermický proces si můžeme (v nejjednodušším případě) rozložit na dvě části: izotermickou expanzi a izotermickou kompresi. Při izotermické expanzi systém získává teplo $Q_e$ a vykonává kladnou práci $W_e$. (Při expanzi by se systém ochlazoval, proto je nutné dodávat teplo k udržení jeho teploty.) Na izotermickou kompresi je třeba dodat práci $W_c$, přičemž systém odevzdá do termostatu teplo $Q_c$. Poněvadž $W = W_e + W_c$, $Q = Q_e + Q_c$ můžeme nerovnost (12,4) přepsat ve tvaru

$$W_e + W_c = Q_e + Q_c \leqq 0\,. \tag{12,4'}$$

Z této nerovnosti plyne, že při izotermické expanzi nemůže systém vykonat více práce, než bylo třeba dodat na jeho izotermickou kompresi: $W_e \leqq -W_c$. Druhou část nerovnosti (12,4') můžeme formulovat takto: Při izotermické kompresi systém vyloučí nejméně tolik tepla, kolik (z termostatu) získal v procesu izotermické expanze ($Q_e \leqq -Q_c$).

Všimneme si nyní zkoumaného cyklického procesu a nerovnosti (12,4') z „teplotního hlediska". Předpokládejme nejdříve, že teplota $\tau$ systému je menší než teplota termostatu $\tau_0$, tj. nechť je $\tau < \tau_0$. Ze zkušenosti víme, že teplo přechází samovolně z tělesa teplejšího na chladnější. Tepla $Q_e$, které systém získal při expanzi, použilo se k vykonání práce. Na kompresi plynu bylo třeba dodat určitou práci $W_c$. Poněvadž $Q_e \leqq -Q_c$ a $W_e \leqq -W_c$, musela se část práce $W_c$ spotřebovat na přenos jistého množství tepla z tělesa chladnějšího (systému) na těleso teplejší (termostat). Tato dodatečná práce, potřebná k přenosu tepla z chladnějšího tělesa na teplejší, je tedy příčinou, proč není možné „izotermické perpetuum mobile druhého druhu". (Při-

pomeňme si ještě jednou, že existence této dodatečné práce nikterak neplyne z prvního termodynamického principu.)

Rozbor pro případ $\tau > \tau_0$ je obdobný, proto jej provedeme pouze velmi stručně. K přenosu tepla z termostatu do systému je třeba dodat určitou práci $W_Q$. Práci při expanzi opět označíme $W_e$ a při kompresi $W_c$. Celková vykonaná práce $W$ bude rovna $W_Q + W_e + W_c$ a poněvadž $W \leqq 0$, musí také platit

$$W_e \leqq -(W_Q + W_c) .$$

Práce však vzniká přeměnou tepla. Poněvadž $W \leqq 0$, musela přejít část tepla ze systému (tělesa teplejšího) do termostatu (tělesa chladnějšího) a tím se znemožnilo vykonání kladné práce při celém cyklu.

Třetí možnost odpovídá případu $\tau = \tau_0$. V takovém případě je možná vratná výměna tepla mezi termostatem a systémem a proces lze učinit vratným (jsou možné oba směry cyklu). Je však ihned vidět, že při *vratném* izotermickém cyklu musí být práce $W$, vykonaná při tomto cyklu, *rovna nule*. Kdyby totiž při jednom směru cyklu bylo $W < 0$, pak by bylo možno cykl obrátit a tím získávat kladnou práci pouze ochlazováním jednoho tělesa (termostatu). To je však ve sporu s postulátem o nemožnosti perpetua mobile druhého druhu, proto musí být $W = 0$.

*b) Kombinace izotermického a adiabatického procesu.* Z předešlého příkladu by mohl vzniknout dojem, že perpetuum mobile druhého druhu by se dalo uskutečnit kombinací izotermického a adiabatického procesu. (Tím by se mělo zabránit nežádoucímu přenosu tepla v jisté části cyklu.) Představíme si proto termicky homogenní systém, který vykonává následující cyklický proces. Systém nejdříve přejde izotermicky ze stavu 1 do 2, přičemž získá z termostatu kladné množství tepla $Q_{1,2} > 0$ a vykoná práci $W_{1,2}$. Poté se systém adiabaticky vrátí do původního stavu (viz obr. 4), přičemž vykoná práci $W_{2,1}$.

Z prvního termodynamického principu $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W$ dostaneme pro izotermickou část cyklu vztah

$$U_2 - U_1 = Q_{1,2} - W_{1,2} . \tag{12,5}$$

V adiabatické části cyklu je $\mathrm{d}Q = 0$, a tedy

$$U_1 - U_2 = 0 - W_{2,1} . \tag{12,6}$$

Sečtením posledních dvou rovnic dostaneme celkovou práci $W = W_{1,2} + W_{2,1}$, vykonanou při uvedeném cyklu:

$$W = W_{1,2} + W_{2,1} = Q_{1,2} > 0 . \tag{12,7}$$

Celková vykonaná práce $W$ by tedy byla kladná a rovná množství tepla $Q_{1,2}$, které systém získal v izotermické části cyklu. Systém by tedy cyklicky vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazováním jednoho tělesa (termostatu). To by však bylo perpetuum mobile druhého druhu. Z experimentů však plyne, že popsaný cyklický proces *není možný*, ať zvolíme stavy 1 a 2 jakkoli, poněvadž není možný „adiabatický návrat" systému do výchozího stavu. Odtud pak plyne, že v libovolném okolí libovolného stavu 2 existují *adiabaticky nedosažitelné stavy*. To však znamená, že Pfaffova forma $\mathrm{d}Q$ je nutně *holonomní* (viz čl. 11.)



Druhý termodynamický princip lze vyjádřit v několika ekvivalentních formulacích, nazvaných podle autorů. V různých učebnicích a monografiích se tyto formulace často odlišují, poněvadž každému z dále uvedených principů lze dát několik ekvivalentních formulací.

Clausiův *princip* (1854)*: Je nemožné přenášet cyklickým procesem teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž se přitom jisté množství práce změní na teplo. Jiná ekvivalentní formulace Clausiova principu náleží* Thompsonovi *(později Lord* Kelvin*): Je nemožné cyklickým procesem odnímat jednomu tělesu (tepelné lázni, termostatu) teplo a měnit je v kladnou práci, aniž přitom přijde jisté množství tepla z tělesa teplejšího na chladnější.*

Thompsonův *princip* (1853)*: Je nemožné trvale vykonávat kladnou práci pouze tím, že bychom ochlazovali jedno těleso na teplotu nižší, než je teplota nejchladnější části jeho okolí.*

Planckův *princip* (1930)*: Je nemožné sestrojit periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazováním jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v ostatních tělesech.*

Carathéodoryho *princip* (1909)*: V každém libovolném okolí libovolně daného počátečního stavu termicky homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno libovolně přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů. (Existují tedy adiabaticky nedosažitelné stavy).*

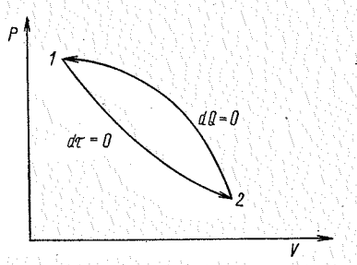
První tři formulace jsou v podstatě vyjádřením experimentální skutečnosti, že není možné sestrojit perpetuum mobile druhého druhu, přičemž Planckovu formulaci nutno pokládat za nejvýstižnější. Je užitečné zdůraznit, že v těchto formulacích jsou slova „trvale", „cyklicky", popř. „periodicky" *podstatná*. Uvedené formulace druhého termodynamického principu však *nevylučují* možnost, že systém může po jistou *omezenou dobu* vykonávat kladnou práci pouze následkem tepla získaného z okolí. Jednoduchým příkladem takového procesu je izotermická expanze ideálního plynu.

Carathéodoryho princip je vhodný k matematické formulaci druhého termodynamického principu. Z matematických pouček o integrujících faktorech (viz čl. 11) Pfaffových forem totiž plyne, že Pfaffova forma $\mathrm{d}Q$ termicky homogenního systému je nutně holonomní. To nám umožní zavést místo „neúplného diferenciálu" $\mathrm{d}Q$ úplný diferenciál jisté *stavové funkce* zvané *entropie*, která vznikne integrací Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$.

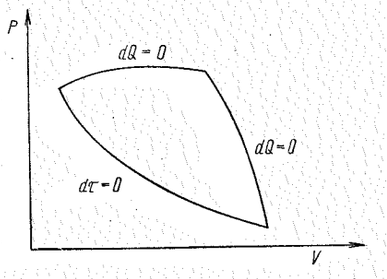
Je však nutné zdůraznit, že omezení Carathéodoryho principu na termicky homogenní systémy (tj. systémy bez adiabatických přepážek; tyto systémy mají všude stejnou teplotu) je podstatné. Jinak bychom totiž nemohli mluvit o izotermickém procesu. V původní Carathéodoryho formulaci se předpoklad termické homogenity nevyskytuje; na tuto nepřesnost upozornila později pí Ehrenfestová-Afanasjevová

(1928). V př. 1 najde čtenář její klasický příklad termicky nehomogenního systému, v němž není splněn Carathéodoryho princip adiabatické nedosažitelnosti. Později si ukážeme, že není možné sestrojit perpetuum mobile druhého druhu pomocí termicky nehomogenních systémů, přestože u těchto systémů neplatí Carathéodoryho princip.

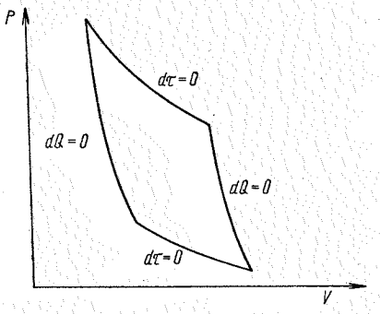
Z Carathéodoryho principu plyne, že adiabaty příslušné termicky homogennímu




Obr. 4.




Obr. 5.




Obr. 6.

systému se nemohou protínat. Jinak by v libovolném okolí daného stavu existovaly adiabaticky dosažitelné stavy. Kdyby se adiabaty mohly protínat, byl by možný přechod mezi dvěma adiabatami bez dodání tepla, což je však ve sporu s výsledky čl. 10. Není také možný proces, v němž by izoterma dvakrát protínala touž adiabatu (to je případ na obr. 4). Poněvadž adiabaty se nemohou protínat, nemůže také existovat proces, jehož stavový diagram by se skládal z jedné izotermy a několika adiabat (viz obr. 5). Aby bylo možno sestrojit periodicky pracující stroj, musí jeho stavový diagram obsahovat alespoň dvě různé izotermy a dvě různé adiabaty, přičemž adiabaty se nemohou protínat. Jednoduchý příklad takového diagramu je na obr. 6 (tzv. CARNOTŮV diagram; podrobněji viz čl. 18 a 31.)

## 13. MATEMATICKÁ FORMULACE DRUHÉHO TERMODYNAMICKÉHO PRINCIPU PRO KVAZISTATICKÉ PROCESY

K matematickému vyjádření druhého termodynamického principu se nejlépe hodí Carathéodoryho formulace tohoto principu. Zde se budeme zabývat matematickou formulací druhého termodynamického principu pro *kvazistatické* procesy; matematickou formulací druhého termodynamického principu pro nestatické (nevratné) procesy se budeme zabývat v následující kapitole.



Carathéodoryho princip pro kvazistatické procesy lze vyjádřit touto formulací: V každém libovolném okolí libovolného rovnovážného stavu $(\tau, a_1, a_2, \ldots, a_n)$ termicky homogenního systému existují stavy, jichž nelze dosáhnout kvazistatickou adiabatickou cestou. (Poněvadž jde o termicky homogenní systém, je jeho stav popsán *jedinou* společnou teplotou $\tau$.)

Z čl. 9 víme, že množství tepla $\mathrm{d}Q$, příslušné kvazistatické změně stavových parametrů $\tau, a_1, a_2, \ldots, a_n$, je možno vyjádřit jako Pfaffovu formu v $n+1$ rozměrném prostoru:

$$\mathrm{d}Q = X_1\,\mathrm{d}a_1 + X_2\,\mathrm{d}a_2 + \ldots + X_n\,\mathrm{d}x_n + X_{n+1}\,\mathrm{d}\tau\,,$$

kde

$$X_i \equiv X_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau) \quad (i = 1, 2, \ldots, n+1)$$

jsou jednoznačné, konečné, spojité a diferencovatelné funkce proměnných $a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau$. Z Carathéodoryho principu okamžitě plyne, že Pfaffova forma $\mathrm{d}Q$, příslušná kvazistatické změně stavových parametrů $a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau$, je nutně *holonomní* (viz čl. 11). Existuje tedy integrující faktor $\mu \equiv \mu(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)$ takový, že výraz

$$\mathrm{d}\sigma = \mu\,\mathrm{d}Q\,, \quad (\mu \neq 0\,,\ \mu \neq \infty)$$

je úplným diferenciálem funkce $\sigma \equiv \sigma(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)$. Pfaffovu formu $\mathrm{d}Q$ lze tedy vyjádřit pomocí dvou funkcí

$$\lambda \equiv \lambda(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau) = \frac{1}{\mu(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)}$$

a $\sigma \equiv \sigma(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)$, tj. třída Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$ je rovna dvěma. (Přesněji: třída Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$ není větší než dvě; je-li $\mathrm{d}Q$ úplným diferenciálem, pak třída Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$ se rovná jedné.)

Funkce $\lambda = 1/\mu$ má tedy význam *integrujícího dělitele* Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$. Platí tedy

$$\mathrm{d}Q = \lambda(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)\,\mathrm{d}\sigma(a_1, a_2, \ldots, a_n, \tau)\,, \tag{13,1}$$

kde

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\,\mathrm{d}\tau + \frac{\partial\sigma}{\partial a_1}\,\mathrm{d}a_1 + \ldots + \frac{\partial\sigma}{\partial a_n}\,\mathrm{d}a_n \tag{13,1'}$$

je úplným diferenciálem stavové funkce $\sigma$, závislé na vnějších parametrech $a_1, a_2, \ldots, a_n$, a teplotě $\tau$, která je *stejná* v celém systému (termicky homogenní systém).

Pro homogenní izotropní systém (jednoduchý systém), charakterizovaný pouze dvěma stavovými proměnnými (např. $V, \tau$) je existence integrujícího faktoru matematicky zcela evidentní, a proto použití Carathéodoryho principu na takové systémy nevede k *novým* fyzikálním, popř. matematickým důsledkům. (Pfaffova forma o dvou proměnných má vždy integrující faktor).

Je-li termicky homogenní systém charakterizován více než dvěma stavovými parametry, pak Carathéodoryho princip zaručuje existenci integrujícího faktoru Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$. Jinými slovy, struktura termodynamických rovnic musí být taková, že Pfaffova forma $\mathrm{d}Q$, určující kvazistatickou změnu tepla termicky homogenního systému, má integrující faktor závislý na vnějších parametrech $a_1, \ldots, a_n$ a teplotě $\tau$.

Pro přehlednost výpočtů budeme předpokládat, že systém je charakterizován dvěma vnějšími parametry (např. $V_1$ a $V_2$) a *společnou* teplotou $\tau$. Důkaz po $n > 2$ vnějších parametrů je snadný a naznačíme jej později.

Rovnovážný systém[20]) si rozdělíme na dvě části, z nichž první je charakterizována objemem $V_1$ a teplotou $\tau$ a druhá objemem $V_2$ a touž teplotou $\tau$.

Změnu tepla prvního podsystému označíme $\mathrm{d}Q_1$, změnu tepla druhého podsystému označíme $\mathrm{d}Q_2$. Pro celkovou změnu tepla $\mathrm{d}Q$ pak máme vztah

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}Q_1 + \mathrm{d}Q_2 = \lambda(V_1, V_2, \tau)\,\mathrm{d}\sigma(V_1, V_2, \tau)\,. \tag{13,2}$$

Protože stav podsystému je určen jeho objemem a společnou teplotou $\tau$, musí také platit

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Q_1 &= \lambda_1(V_1, \tau)\,\mathrm{d}\sigma_1(V_1, \tau)\,, \\ \mathrm{d}Q_2 &= \lambda_2(V_2, \tau)\,\mathrm{d}\sigma_2(V_2, \tau)\,. \end{aligned} \tag{13,3}$$

Srovnáním (13,2) a (13,3) dostaneme rovnici

$$\mathbf{d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda}\,d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda}\,d\sigma_2\,.} \tag{13,4}$$

Protože v poslední rovnici se vyskytují diferenciály $\mathrm{d}\sigma_1(V_1, \tau)$ a $\mathrm{d}\sigma_2(V_2, \tau)$, kdežto integrující faktory $\lambda_1, \lambda_2, \lambda$ jsou funkcemi $V_1, V_2, \tau$, je výhodné místo $V_1, V_2, \tau$ vzít za nezávisle proměnné nové veličiny $\sigma_1, \sigma_2, \tau$. Tato transformace proměnných se získá řešením rovnic (13,3):

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1(V_1, \tau) &= \sigma_1\,, \\ \sigma_2(V_2, \tau) &= \sigma_2\,. \end{aligned}\right\} \tag{13,5}$$

Je-li prostor stavových proměnných $\sigma_1, V_1, \tau$, popř. $\sigma_2, V_2, \tau$ jednoduše souvislý, pak je toto přiřazení jednoznačné. (Touto záměnou proměnných se vyhneme zbytečnému použití složitých výrazů s parciálními derivacemi.)

Po provedení uvedené záměny proměnných z rovnice (13,4) plynou vztahy

$$\frac{\partial}{\partial\sigma_1}\,\sigma(\sigma_1, \sigma_2, \tau) = \frac{\lambda_1(\sigma_1, \tau)}{\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau)}\,, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} = \frac{\lambda_2(\sigma_2, \tau)}{\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau)}\,, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\tau} = 0\,. \tag{13,6}$$

Poslední rovnice ukazuje, že $\sigma$ nezávisí na $\tau$, tj.

$$\sigma \equiv \sigma(\sigma_1, \sigma_2)\,. \tag{13,7}$$

[20]) Pro stručnost budeme často vynechávat přívlastky „rovnovážný" a „termicky homogenní", protože jinými systémy se v tomto článku nebudeme zabývat.



Následkem toho také parciální derivace $\partial\sigma/\partial\sigma_1$, popř. $\partial\sigma/\partial\sigma_2$ nezávisí na $\tau$. ($\sigma_1$ a $\sigma_2$ jsou nyní nezávisle proměnné). To znamená, že podíly

$$\frac{\lambda_1(\sigma_1, \tau)}{\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau)}\,, \quad \frac{\lambda_2(\sigma_2, \tau)}{\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau)}$$

také nezávisí na společné teplotě $\tau$, tj. platí

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0\,, \quad \frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0\,. \tag{13,8}$$

Po provedení derivací a elementární úpravě dostaneme

$$\frac{1}{\lambda_1}\,\frac{\partial\lambda_1}{\partial\tau} = \frac{1}{\lambda_2}\,\frac{\partial\lambda_2}{\partial\tau} = \frac{1}{\lambda}\,\frac{\partial\lambda}{\partial\tau}\,, \tag{13,9}$$

popř. v ekvivalentní formulaci

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda_1(\sigma_1, \tau) = \frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda_2(\sigma_2, \tau) = \frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau)\,. \tag{13,9'}$$

Odtud je ihned zřejmé, že uvedené logaritmické derivace integrujících faktorů nemohou záviset na proměnných $\sigma_1$, $\sigma_2$, tj. musí se rovnat *stejné* funkci teploty $\tau$:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda_1(\sigma_1, \tau) = \frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda_2(\sigma_2, \tau) = \frac{\partial}{\partial\tau}\ln\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau) = g(\tau)\,. \tag{13,10}$$

Řešení systému rovnic (13,10) je zcela elementární:

$$\left.\begin{aligned} \ln\lambda_1(\sigma_1, \tau) &= \ln\Omega_1(\sigma_1) + \int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,, \\ \ln\lambda_2(\sigma_2, \tau) &= \ln\Omega_2(\sigma_2) + \int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,, \\ \ln\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau) &= \ln\Omega(\sigma_1, \sigma_2) + \int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\,, \end{aligned}\right\} \tag{13,11}$$

odkud ihned plyne

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1(\sigma_1, \tau) &= \Omega_1(\sigma_1)\exp\left[\int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right], \\ \lambda_2(\sigma_2, \tau) &= \Omega_2(\sigma_2)\exp\left[\int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right], \\ \lambda(\sigma_1, \sigma_2, \tau) &= \Omega(\sigma_1, \sigma_2)\exp\left[\int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right]. \end{aligned}\right\} \tag{13,11'}$$

Při kvazistatické změně stavu má Pfaffova forma $\mathrm{d}Q$ integrující faktor $\lambda$ takový, že je roven součinu dvou faktorů, z nichž jeden je *univerzální* (společnou pro všechny části) funkcí teploty a druhý závisí na vnějších parametrech.

Tuto univerzální funkci teploty, která je nejjednodušším integrujícím faktorem Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$, nazýváme *absolutní teplotou* a budeme ji značit $T$. Absolutní teplota $T$ je tedy definována vztahem

$$T \equiv T(\tau) = \text{konst} \,.\, \exp\left[\int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right] = T(\tau_0)\exp\left[\int_{\tau_0}^{\tau} g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right]. \qquad (13{,}12)$$

Analogickým způsobem se zavádí absolutní teplota ve statistické fyzice: každý podsystém je charakterizován jistým modulem statistické distribuce a tyto moduly jsou v rovnováze stejné. Modul statistické distribuce je (až na multiplikativní faktor) roven převrácené hodnotě absolutní teploty, tj. představuje integrující faktor Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$.

Zde se spokojíme formálním zavedením absolutní teploty; vlastnostmi absolutní teploty a její souvislostí s jinými teplotními stupnicemi se budeme zabývat v čl. 14.

Dosazením (13,11′) do (13,2) a (13,3) dostaneme ($C$ = konst):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}Q_1}{T} &= \frac{\Omega_1(\sigma_1)}{C}\,\mathrm{d}\sigma_1\,, \\ \frac{\mathrm{d}Q_2}{T} &= \frac{\Omega_2(\sigma_2)}{C}\,\mathrm{d}\sigma_2\,, \\ \frac{\mathrm{d}Q}{T} &= \frac{\Omega(\sigma_1,\sigma_2)}{C}\,\mathrm{d}\sigma\,. \end{aligned}\right\} \qquad (13{,}13)$$

Pravá strana prvních dvou rovnic je zcela určitě úplným diferenciálem (obsahuje pouze jednu proměnnou) a definuje úplný diferenciál $\mathrm{d}S_j$ ($j = 1, 2$) jisté stavové funkce $S_j$:

$$\mathrm{d}S_j = \frac{\mathrm{d}Q_j}{T} = \frac{\Omega_j(\sigma_j)}{C}\,\mathrm{d}\sigma_j\,. \qquad (13{,}14)$$

Tuto funkci $S_j$ nazýváme *entropií* $j$-tého podsystému. Entropie

$$S_j = \frac{1}{C}\int \Omega_j(\sigma_j)\,\mathrm{d}\sigma_j + \text{konst} \qquad (13{,}14')$$

je tedy (ve fenomenologické termodynamice) určena s přesností do *libovolné aditivní konstanty*.

Pravá strana rovnice

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{C}\,\Omega(\sigma_1,\sigma_2)\,\mathrm{d}\sigma$$

by nemusela být úplným diferenciálem stavové funkce. Pravá strana bude úplným diferenciálem *pouze* tehdy, je-li $\Omega(\sigma_1, \sigma_2)$ funkcí pouze $\sigma$, tj. obsahuje-li funkce $\Omega(\sigma_1, \sigma_2)$ proměnné $\sigma_1, \sigma_2$ pouze přes argument $\sigma \equiv \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$. Jinými slovy, funkce



$\Omega(\sigma_1, \sigma_2)$ musí mít tvar $\Omega(\sigma_1, \sigma_2) = \psi(\sigma)$. Ukážeme nyní, že tomu tak skutečně je.

Pomocí rovnic (13,2) a (13,13) snadno získáme vztah

$$\Omega(\sigma_1,\sigma_2)\,\mathrm{d}\sigma = \Omega_1(\sigma_1)\,\mathrm{d}\sigma_1 + \Omega_2(\sigma_2)\,\mathrm{d}\sigma_2\,, \qquad (13{,}15)$$

z něhož plyne

$$\left.\begin{aligned} \Omega(\sigma_1,\sigma_2)\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} &= \Omega_1(\sigma_1)\,, \\ \Omega(\sigma_1,\sigma_2)\,\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} &= \Omega_2(\sigma_2)\,. \end{aligned}\right\}$$

Proderivujeme první rovnici podle $\sigma_2$, druhou podle $\sigma_1$ a takto vzniklé rovnice odečteme; dostaneme tak

$$\frac{\partial(\Omega,\sigma)}{\partial(\sigma_1,\sigma_2)} = \frac{\partial\Omega}{\partial\sigma_1}\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} - \frac{\partial\Omega}{\partial\sigma_2}\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} \equiv 0\,, \qquad (13{,}16)$$

Jakobián dvou funkcí o dvou stejných proměnných je roven nule tehdy a jen tehdy, jsou-li tyto funkce závislé, tj.

$$\Omega(\sigma_1,\sigma_2) = \psi(\sigma)\,. \qquad (13{,}17)$$

To znamená, že

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{1}{C}\,\psi(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}S \qquad (13{,}18)$$

je úplným diferenciálem stavové funkce $S$, která značí *entropii celého systému*.

Absolutní teplota $T$ je tedy integrujícím dělitelem Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$, která určuje kvazistatickou změnu stavu termicky homogenního systému. Veličina

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

určuje úplný diferenciál stavové funkce zvané entropie systému. Absolutní teplota a entropie patří mezi nejdůležitější termodynamické pojmy, které se vyskytují v převážné části výpočtů.

Celková změna entropie $\mathrm{d}S$ se rovná součtu změn entropií jednotlivých podsystémů:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \mathrm{d}(S_1 + S_2)\,. \qquad (13{,}19)$$

Při vhodné volbě aditivní konstanty entropie lze také psát

$$S = S_1 + S_2\,, \qquad (13{,}19')$$

tj. entropie je aditivní funkcí stavových proměnných jednotlivých podsystémů (viz konec čl. 15).

Předchozí výsledky nejsou závislé na počtu vnějších parametrů, jimiž je určen rovnovážný stav termicky homogenního systému. Systém si opět rozdělíme na dva podsystémy: stav prvního podsystému nechť je určen teplotou $\tau$ a vnějšími parametry

$a_1, a_2, \ldots, a_r$, stav druhého podsystému *touž* teplotou $\tau$ a vnějšími parametry $b_1, b_2, \ldots, b_s$. Pro $\mathrm{d}Q_1$, $\mathrm{d}Q_2$ a $\mathrm{d}Q$ pak můžeme psát

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}Q_1 &= \lambda_1(\tau, a_1, \ldots, a_r)\,\mathrm{d}\sigma_1(\tau, a_1, \ldots, a_r)\,, \\ \mathrm{d}Q_2 &= \lambda_2(\tau, b_1, \ldots, b_s)\,\mathrm{d}\sigma_2(\tau, b_1, \ldots, b_s)\,, \\ \mathrm{d}Q &= \mathrm{d}Q_1 + \mathrm{d}Q_2 = \\ &= \lambda(\tau, a_1, \ldots, a_r, b_1, \ldots, b_s)\,\mathrm{d}\sigma(\tau, a_1, \ldots, a_r, b_1, \ldots, b_s)\,. \end{aligned}\right\} \tag{13,20}$$

Z těchto rovnic pak plyne vztah

$$\lambda\,\mathrm{d}\sigma = \lambda_1\,\mathrm{d}\sigma_1 + \lambda_2\,\mathrm{d}\sigma_2\,. \tag{13,21}$$

Z první rovnice (13,20) vyloučíme[21]) $a_1$ a nahradíme novou nezávisle proměnnou $\sigma_1$, podobně z druhé rovnice vyjádříme $b_1$ pomocí nové nezávislé proměnné $\sigma_2$. Po této záměně můžeme psát

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &\equiv \lambda_1(\tau, \sigma_1, a_2, \ldots, a_r)\,, \\ \lambda_2 &\equiv \lambda_2(\tau, \sigma_2, b_2, \ldots, b_s)\,, \\ \lambda &\equiv \lambda(\tau, \sigma_1, \sigma_2, a_2, \ldots, a_r, b_2, \ldots, b_s)\,. \end{aligned}\right\} \tag{13,22}$$

Protože nyní jsou $\sigma_1$ a $\sigma_2$ nezávisle proměnné, můžeme koeficienty v rovnici (13,21) porovnat s příslušnými parciálními derivacemi:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} &= \frac{\lambda_1}{\lambda}\,, \quad \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda}\,, \\ \frac{\partial\sigma}{\partial\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial a_2} &= \ldots = \frac{\partial\sigma}{\partial a_r} = \frac{\partial\sigma}{\partial b_2} = \ldots = \frac{\partial\sigma}{\partial b_s}\,. \end{aligned}\right\} \tag{13,23}$$

Z těchto rovnic okamžitě plyne, že $\sigma$ je funkcí pouze proměnných $\sigma_1, \sigma_2$, tj.

$$\sigma \equiv \sigma(\sigma_1, \sigma_2)\,. \tag{13,24}$$

To však znamená, že také podíly $\lambda_1/\lambda$, $\lambda_2/\lambda$ nemohou záviset na $\tau$. Jinými slovy, integrující faktory $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda$ obsahují *společnou* závislost na teplotě $\tau$. Z rovnice (13,23) navíc plyne, že $\lambda_1$ kromě teploty $\tau$ závisí pouze na proměnné $\sigma_1$, a $\lambda_2$ závisí pouze na teplotě $\tau$ a proměnné $\sigma_2$. (Faktor $\lambda$ je funkcí proměnných $\tau$, $\sigma_1$, $\sigma_2$). Můžeme proto položit

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 &= T(\tau)\,\Omega_1(\sigma_1)\,, \\ \lambda_2 &= T(\tau)\,\Omega_2(\sigma_2)\,, \\ \lambda &= T(\tau)\,\Omega(\sigma_1, \sigma_2)\,. \end{aligned}\right\} \tag{13,25}$$

Přitom je opět

$$T(\tau) = \text{konst}\,.\,\exp\left[\int g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right] = T(\tau_0)\exp\left[\int_{\tau_0}^{\tau} g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right].$$

[21]) Co se týče možnosti této záměny viz příslušné poznámky (pro případ jednoho vnějšího parametru) v předchozím textu.



Veličiny[22])

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}Q_1}{T} &= \frac{1}{C}\,\Omega_1(\sigma_1)\,\mathrm{d}\sigma_1 = \mathrm{d}S_1(\tau, a_1, a_2, \ldots, a_r)\,, \\ \frac{\mathrm{d}Q_2}{T} &= \frac{1}{C}\,\Omega_2(\sigma_2)\,\mathrm{d}\sigma_2 = \mathrm{d}S_2(\tau, b_1, b_2, \ldots, b_s) \end{aligned}\right\} \tag{13,26}$$

určují úplné diferenciály entropie příslušných podsystémů. Pomocí rovnic (13,25) a (13,21) dostaneme mezi veličinami $\Omega_1$, $\Omega_2$, $\Omega$ vztah:

$$\Omega\,\mathrm{d}\sigma = \Omega_1\,\mathrm{d}\sigma_1 + \Omega_2\,\mathrm{d}\sigma_2\,.$$

Stejnou úvahou jako předešle lze dokázat, že $\Omega$ je funkcí pouze $\sigma$, tj.

$$\Omega(\sigma_1, \sigma_2) = \psi(\sigma) \equiv \psi[\sigma(\sigma_1, \sigma_2)]\,. \tag{13,27}$$

Tím je důkaz existence absolutní teploty a entropie proveden zcela obecně a nyní můžeme shrnout předchozí poznatky do závěrečné formulace.

Množství tepla $\mathrm{d}Q$ dodané (anebo odevzdané) termicky homogennímu systému při libovolné vratné (kvazistatické) změně stavu má vždy integrující faktor závislý pouze na teplotě systému a tento faktor je pro všechny části termicky homogenního systému stejný. Označíme-li $T \equiv T(\tau)$ veličinu inverzní tomuto faktoru, pak

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T(\tau)} = \mathrm{d}S(\tau, a_1, a_2, \ldots, a_n) \tag{13,28}$$

definuje úplný diferenciál stavové funkce zvané entropie systému. Pro vratné procesy je entropie funkcí pouze teploty a vnějších parametrů, jelikož vratný proces představuje spojitý řetězec rovnovážných stavů, které jsou v každém okamžiku určeny teplotou $\tau$ a vnějšími parametry $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Druhý termodynamický princip pro vratné procesy pak lze vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i\,. \tag{13,29}$$

Je-li prostor stavových parametrů $S, \tau, a_1, a_2, \ldots, a_n$ jednoduše souvislý, pak entropie je jednoznačnou stavovou funkcí.

Je-li systém složen z několika adiabaticky izolovaných podsystémů (tj. je-li systém termicky nehomogenní), pak každý takový podsystém má vlastní integrující faktor a vlastní entropii; entropií celého (termicky nehomogenního) systému pak rozumíme součet entropií jednotlivých termicky homogenních podsystémů.

Zde jsme se zabývali matematickou formulací druhého termodynamického principu pro vratné (kvazistatické) procesy. Matematickou formulací druhého termodyna-

[22]) Entropie $S_1$ je funkcí pouze veličiny $\sigma_1$, které jsme užívali jako nezávisle proměnné. Provedeme-li opětovnou záměnu $\sigma_1 \equiv \sigma_1(\tau, a_1, \ldots, a_r)$, dostaneme $S_1 \equiv S_1(\tau, a_1, \ldots, a_r)$. Obdobný výsledek platí pro $S_2$, popř. $S$. Použití veličin $\sigma_1$, $\sigma_2$ a $\sigma$ za nezávisle proměnné podstatně zjednodušilo výpočty.

mického principu pro nestatické procesy (a příslušnými důsledky) se budeme zabývat v kap. III. a IV. Nyní přejdeme k podrobnějšímu rozboru vlastností obou nově zavedených stavových funkcí – absolutní teploty a entropie.

## 14. ABSOLUTNÍ TERMODYNAMICKÁ STUPNICE TEPLOTY

Absolutní teplotu $T$ jsme zavedli jako integrující faktor Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$ pomocí vztahu (13,12):

$$T(\tau) = T(\tau_0) \,.\, \exp\left[\int_{\tau_0}^{\tau} g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right], \tag{14,1}$$

kde $g(\tau)$ je reálná funkce libovolné empirické teploty $\tau$.

Odtud je především vidět, že absolutní teplota nemůže měnit znaménko, jelikož exponenta je vždy kladná ($g(\tau)$ je reálná funkce), a tedy $T(\tau)$ a $T(\tau_0)$ mají vždy stejné znaménko. Volba znaménka $T_0 \equiv T(\tau_0)$ nemá vliv na fyzikální výsledky a lze je volit tak, aby absolutní teplota byla vždy kladná. Tato volba znaménka $T_0$ je ve shodě s naší *úmluvou* v čl. 6 o přípustných transformacích teplotní stupnice: při přechodu od jedné teplotní stupnice k druhé budeme uvažovat pouze monotónně rostoucí funkce teploty; energie je pak (při konstantních vnějších parametrech) monotónně rostoucí funkcí teploty. Hodnotu konstanty $T_0$ lze určit např. tím způsobem, aby teplota mezi dvěma danými body (např. bodem mrazu a bodem varu vody) nabývala sto dílů. Tím je nulový bod absolutní teplotní stupnice jednoznačně určen – a jak vyplyne z dalšího – leží 273,15 °C pod nulou podle Celsia. Absolutní stupnice teploty takto definovaná se nazývá Kelvinova a v dalším textu absolutní teplotou budeme vždy rozumět její hodnotu v Kelvinových stupních.

Ze způsobu zavedení absolutní teploty je zřejmé, že absolutní termodynamická stupnice teploty je určena s přesností do libovolného multiplikačního faktoru, který určuje velikost měřicích jednotek (stupňů).

Nyní se klade přirozená otázka, v jakém vztahu je absolutní teplota s jinými teplotními stupnicemi, a tedy jakým způsobem lze absolutní teplotní stupnici realizovat. Pomocí druhého termodynamického principu pro kvazistatické procesy[23]) snadno najdeme vztah mezi parciálními derivacemi $\partial/\partial T$ a $\partial/\partial\tau$, z něhož lze pak určit absolutní teplotu $T$ jako funkci konvenční stupnice $\tau$.

Pro jednoduchost budeme uvažovat homogenní systém, jehož stav je určen např. objemem $V$ a teplotou $T$. V druhém termodynamickém principu

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V$$

[23]) V dalším textu budeme pro stručnost často užívat zkráceného termínu „druhý termodynamický princip". Domníváme se, že to nemůže vést k nedorozumění, protože z tvaru určitých rovnic je ihned zřejmé, že jde o kvazistatické procesy.



vyjádříme energii $U$ jako funkci proměnných $V$ a $T$. Dostaneme tak

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{d}S &= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right] + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V = \\ &= \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T.\end{aligned}\right\}$$

Protože $\mathrm{d}S$ je úplným diferenciálem, musí platit

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T,$$

odkud po elementární úpravě plyne

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{14,2}$$

Přitom $P \equiv P(V, T)$ a $U \equiv U(V, T)$. Protože $T$ a $\tau$ souvisí navzájem jednoznačným způsobem, lze místo derivace při konstantním $T$ psát derivaci při konstantním $\tau$. Použijeme-li ještě vztahu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \cdot \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T},$$

dostaneme pomocí (14,2) diferenciální rovnici

$$\frac{1}{T}\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau}. \tag{14,3}$$

Pravá strana této rovnice nemůže záviset na objemu $V$, to znamená, že veličiny $(\partial P/\partial\tau)_V$ a $P + (\partial U/\partial V)_\tau$ musí obsahovat stejnou funkční závislost na objemu. Řešení rovnice (14,3) je tedy elementární záležitostí:

$$T \equiv T(\tau) = T(\tau_0) \,.\, \exp\left[\int_{\tau_0}^{\tau} g(\tau)\mathrm{d}\tau\right], \tag{14,3'}$$

přičemž $g(\tau)$ je určeno rovnicí (14,3):

$$g(\tau) = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau}. \tag{14,4}$$

Na pravé straně rovnice (14,3), popř. (14,4) jsou vesměs veličiny měřené v libovolné konvenční stupnici $\tau$, takže rovnice (14,3) umožňuje měřit absolutní teplotu pomocí cejchovaného teploměru.

Ukážeme nyní, že ačkoli tvar funkce $T \equiv T(\tau)$ závisí na zvolené stupnici $\tau$, *číselné hodnoty* absolutní teploty systému v daném stavu *nezávisí* na volbě konvenční teploty[24]) $\tau$, měříme-li absolutní teplotu[25]) pokaždé ve stejných jednotkách (např. jeden dílek je roven 1 °C). Důkaz tohoto tvrzení je snadný. Nechť $\vartheta$ je jiná konvenční teplota, která souvisí s původní teplotou $\tau$ vzájemně jednoznačným vztahem

$$\tau = \varphi(\vartheta) \tag{14,5}$$

a nechť $T' \equiv T'(\vartheta)$ je absolutní teplota měřená pomocí teploty $\vartheta$. Provedením stejných výpočtů jako předešle dostaneme rovnici

$$\frac{1}{T'}\frac{\mathrm{d}T'}{\mathrm{d}\vartheta} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_V}{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta} \equiv \gamma(\vartheta)\,, \tag{14,6}$$

jejíž řešení má tvar

$$T' \equiv T'(\vartheta) = T'(\vartheta_0)\exp\left[\int_{\vartheta_0}^{\vartheta}\gamma(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta\right]. \tag{14,6'}$$

Přepíšeme-li nyní

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V \cdot \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\vartheta}$$

a dosadíme do rovnice (14,6), dostaneme

$$\gamma(\vartheta) = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_V}{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V}{P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau} \cdot \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\vartheta} = g(\tau)\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\vartheta}\,. \tag{14,7}$$

(Vzhledem k jednoznačnosti vztahu mezi $\tau$ a $\vartheta$ lze místo $(\partial U/\partial V)_\vartheta$ psát $(\partial U/\partial V)_\tau$. Pomocí rovnice (14,7) a (14,6') snadno najdeme hledaný vztah mezi $T'$ a $T$:

$$T'(\vartheta) = T'(\vartheta_0)\exp\left[\int_{\vartheta_0}^{\vartheta}\gamma(\vartheta)\,\mathrm{d}\vartheta\right] = T'(\vartheta_0)\exp\left[\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} g(\tau)\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\vartheta}\,\mathrm{d}\vartheta\right] =$$

$$= T'(\vartheta_0)\exp\left[\int_{\tau_0}^{\tau} g(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right].$$

[24]) Konvenční teplotu lze přitom měřit v libovolných jednotkách.

[25]) Pro tuto vlastnost se teplota $T$ nazývá absolutní.



Porovnáním tohoto výsledku s rovnicí (14,3') okamžitě plyne úměrnost stupnic $T' \equiv T'(\vartheta)$ a $T \equiv T(\tau)$:

$$\frac{T'(\vartheta)}{T'(\vartheta_0)} = \frac{T(\tau)}{T(\tau_0)}\,. \tag{14,8}$$

Zvolíme-li nyní stejné měřicí jednotky např. tak, aby $T'_{100} - T'_0 = T_{100} - T_0$, pak $T'_0 = T_0$ a rovnice (14,8) vede k rovnosti

$$T'(\vartheta) = T(\tau)\,, \tag{14,9}$$

která dokazuje výše uvedené tvrzení. V čl. 17 dokážeme platnost rovnice (14,9) jiným způsobem.

Čtenář si snadno sám dokáže, že tato vlastnost absolutní teploty nezávisí na počtu vnějších parametrů, jimiž je určen rovnovážný stav termicky homogenního systému. Z rovnice

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U(T, a_1, a_2, \ldots, a_n) + \frac{1}{T}\sum_i A_i(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)\,\mathrm{d}a_i$$

lze analogickým postupem (viz čl. 15) odvodit vztah

$$T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_1,\ldots,a_n} = A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T,a_j \neq a_i}\,, \tag{14,10}$$

z něhož pak plyne

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\left(\frac{\partial A_i}{\partial \tau}\right)_{a_1,\ldots,a_n}}{A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{\tau,a_j \neq a_i}} \equiv g_i(\tau)\,. \tag{14,11}$$

Těchto rovnic lze opět užít k realizaci absolutní termodynamické stupnice teploty a snadno dokázat její invariantnost vzhledem k volbě konvenční stupnice $\tau$.

Závěrem poukážeme na důležitou souvislost mezi absolutní teplotou a plynovou teplotní stupnicí. Použijeme-li stavové rovnice ideálního plynu

$$PV = R\tau$$

a použijeme-li výsledku Jouleova experimentu (viz čl. 21)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = 0\,,$$

dostaneme pomocí (14,3) jednoduchou diferenciální rovnici

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = \frac{R}{V} : \frac{R\tau}{V} = \frac{1}{\tau}\,,$$

jejíž řešení

$$T \equiv T(\tau) = \text{konst} \,.\, \tau \tag{14,12}$$

ukazuje, že absolutní teplota je přímo úměrná plynové teplotě. Adekvátní volbou měřicích jednotek lze dosáhnout toho, aby obě teploty byly navzájem rovny:

$$T = \tau \,. \tag{14,12'}$$

Z tohoto výsledku je zřejmé, že nulový bod Kelvinovy stupnice leží 273,15° pod nulou podle Celsia.

Příležitostně se zmíníme o některých metodách určování absolutní teploty; zde pro úplnost pouze poznamenáme, že k měření absolutní teploty do 4 °K se využívá závislosti magnetických vlastností na teplotě (viz čl. 26), od 4° do 1500 °K plynových teploměrů a v oblasti vysokých teplot se užívá optických metod, založených na zákonech záření těles (viz kap. VIII).

Později uvidíme, že nulový bod Kelvinovy stupnice je asymptotickým bodem, jemuž se lze libovolně přiblížit, jehož však nelze dosáhnout konečným počtem konečných procesů. Nedosažitelnost absolutní nuly (konečným počtem procesů) velmi těsně souvisí s tzv. třetím termodynamickým principem, o němž pojednáme při jiné příležitosti (viz kap. VII).

Podle mezinárodní úmluvy je nulový bod absolutní teploty definován takto: trojnému bodu chemicky čisté vody (viz čl. 43) přísluší teplota 273,16 °K.

## 15. ENTROPIE A CLAUSIOVA ROVNICE PRO VRATNÉ PROCESY. GIBBSŮV PARADOX

Úplný diferenciál $\mathrm{d}S$ entropie je definován rovnicí

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{1}{T}\mathrm{d}W = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{1}{T}\sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i \,. \tag{15,1}$$

Podle předpokladu je entropie jednoznačnou ohraničenou a diferencovatelnou funkcí stavových proměnných. Je však třeba říci, že holonomnost Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$ ještě *nezaručuje* jednoznačnost entropie. Jednoznačnost entropie je tedy z hlediska Carathéodoryho axiomatiky *novým postulátem*. Tento požadavek je však nutný, má-li platit Clausiův, Thompsonův, popř. Planckův princip. Uvedeme zde alespoň jeden příklad, jenž znázorňuje význam jednoznačnosti entropie. O některých dalších příkladech se zmíníme příležitostně v dalším textu.

Z čl. 12 víme, že při vratném cyklickém izotermickém procesu musí platit rovnice

$$\oint \mathrm{d}Q = \oint \mathrm{d}W = 0 \,.$$



Použijeme-li zde vztahu $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, dostaneme ($T = \text{konst}$):

$$\oint T\,\mathrm{d}S = T \oint \mathrm{d}S = 0 \,.$$

Poslední rovnici lze však splnit pouze tehdy, je-li $\mathrm{d}S$ úplným diferenciálem *jednoznačné* a ohraničené funkce stavových proměnných.

Celková hodnota entropie systému v daném stavu je určena rovnicí

$$S = S_0 + \int \frac{1}{T}\left[\mathrm{d}U + \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i\right], \tag{15,2}$$

kde $S_0$ je libovolná aditivní integrační konstanta, *nezávislá* na stavových parametrech $T, a_1, \ldots, a_n$. Tato konstanta však může záviset na *množství hmoty* (počtu částic) daného systému. Nerespektování této závislosti vede ke známému Gibbsovu paradoxu, o němž pojednáme v závěru tohoto článku.

Poněvadž ve fenomenologické termodynamice je definován pouze úplný diferenciál $\mathrm{d}S$ entropie (a nikoli sama entropie), není možné určit konstantu $S_0$ z druhého termodynamického principu. Je však možné dokázat správnost tohoto tvrzení[26]): Aditivní konstanty energie a entropie jsou navzájem nezávislé, při dané hodnotě $U_0$ může $S_0$ nabývat libovolných hodnot a obráceně při daném $S_0$ je $U_0$ libovolné.

Ve značné části výpočtů potřebujeme znát pouze rozdíl entropií mezi dvěma stavy téhož systému. Nedochází-li v průběhu procesu ke změně počtu částic, pak znalost konstanty $S_0$ není bezprostředně nutná. Aditivní konstanta $S_0$ má však velký význam v podmínkách chemické a fázové rovnováhy. (Podrobněji viz kap. IV.) Příslušná měření pak umožňují tuto konstantu určit.

Statistická fyzika zavádí přímo entropii a nikoli její úplný diferenciál, takže entropie je určena jednoznačně včetně aditivní konstanty $S_0$ (popř. závislosti této konstanty na počtu částic).

Nedochází-li ke změně počtu částic, pak změna entropie při libovolném kvazistatickém procesu se rovná rozdílu entropií konečného a počátečního stavu

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}S = S_2 - S_1 \,. \tag{15,3}$$

(K výpočtu rozdílu $\Delta S$ není třeba znát aditivní konstantu $S_0$.)

Protože energie $U$ a vnější síly $A_i$ jsou ve všech fyzikálně možných stavech jednoznačnými spojitými a ohraničenými funkcemi stavových proměnných (a $U$ je navíc diferencovatelnou funkcí), je také entropie jednoznačnou, ohraničenou (a diferencovatelnou) funkcí stavových proměnných. (Z rovnice (15,2) však nelze tento závěr učinit při teplotách $T \to 0$; v kap. VII uvidíme, že entropie zůstává ohraničenou i při teplotách $T \to 0$.)

[26]) BENNEWITZ K.: Zs. f. Phys. Chem. *110* (1924), 748; viz též př. 18.

Vzhledem k těmto skutečnostem je změna entropie při vratném cyklickém procesu rovna nule:

$$\oint \mathrm{d}S = \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \oint \frac{1}{T}\left[\mathrm{d}U + \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i\right] = 0\,. \tag{15,4}$$

Tento důležitý vztah se nazývá CLAUSSIOVOU *rovnicí pro vratné (kvazistatické) procesy.*

Pomocí entropie lze velmi názorně charakterizovat vratný adiabatický proces. Pro vratné procesy je $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$; z podmínky adiabatičnosti pak plyne

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{ad}}^{\mathrm{rev}} = 0\,, \tag{15,5}$$

tj.

$$S(T, a_1, a_2, \ldots, a_n) = \text{konst}\,. \tag{15,5'}$$

Vratný adiabatický proces je tedy procesem *izentropickým*, tj. procesem probíhajícím při konstantní entropii. Rovnice (15,5′) představuje jednoparametrický svazek ploch v prostoru stavových proměnných $T, a_1, a_2, \ldots, a_n$. Vratný adiabatický proces je pak možno zobrazit jako pohyb bodu po jedné z ploch tohoto svazku. Dokud zůstane zachována adiabatičnost kvazistatického procesu, zůstane bod na dané ploše a všechny stavy, které nelze zobrazit bodem na této ploše, jsou (z bodů této plochy) neodsažitelné vratnou adiabatickou cestou.

Poněvadž vratný adiabatický proces je procesem izentropickým, budeme vratnou adiabatickou změnu nějaké veličiny označovat indexem $S$ u příslušného symbolu. Např. symbol $(\partial P/\partial V)_s$ značí změnu tlaku s objemem při vratném adiabatickém procesu.

Rovnice (15,4) a (15,5′) lze vyslovit takto: při *vratných* cyklických procesech a při *vratných* adiabatických procesech se entropie zachovává. *V tomto smyslu* se tedy entropie *podobá* energii. Je však užitečné připomenout, že „zákon zachování entropie" platí pouze pro uvedené druhy vratných procesů; při *nevratných* procesech (viz kap. III) entropie adiabaticky izolovaného systému *vzrůstá.* Entropie je tedy jistou mírou změn, které proběhly v daném systému. Odtud pochází také název této veličiny: řecké slovo ἡτροπή značí změnu.

Nyní si všimneme souvislosti entropie s jinými termodynamickými veličinami. Nejdříve vyjádříme tepelnou kapacitu $C_{(L)}$, příslušnou systému při kvazistatickém procesu. Položíme-li $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, pak (teplotu nyní měříme v absolutní stupnici)

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{(L)} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{(L)}, \tag{15,6}$$

kde derivaci $(\partial S/\partial T)$ je nutné počítat ve shodě s daným (kvazistatickým) procesem $(L)$. Izochorická a izobarická tepelná kapacita jsou tedy určeny rovnicemi

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{15,7}$$



Přepíšeme-li rovnici (9,6) pomocí absolutní teploty, dostaneme

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{15,8}$$

Výraz v hranaté závorce lze zjednodušit pomocí druhého termodynamického principu. Vyjádříme-li energii $U$ jako funkci proměnných $T, V$, dostaneme

$$\mathrm{d}U \equiv \mathrm{d}U(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{15,9}$$

Je tedy

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]_T \mathrm{d}V.$$

Z podmínky integrability

$$\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\right\}_V = \frac{\partial}{\partial V}\left\{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T$$

po snadné úpravě dostaneme

$$P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{15,10}$$

Pro rozdíl $C_P - C_V$ tedy platí

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{15,11}$$

Použijeme-li ještě rovnice (7,10), v níž místo $\tau$ píšeme $T$, dostaneme

$$C_P - C_V = -\,T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}, \tag{15,12}$$

popř.

$$C_P - C_V = -\,T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \tag{15,13}$$

Rozdíl $C_P - C_V$ je tedy možno určit pomocí stavové rovnice $P \equiv P(V, T)$, popř. $V \equiv V(P, T)$. To je jeden z jednoduchých důsledků druhého termodynamického principu.

Výraz $l_V = P + (\partial U/\partial V)_T$ představuje latentní teplo objemové změny; pomocí (15,10) můžeme tuto veličinu vyjádřit vztahem

$$l_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . \tag{15,14}$$

Latentní teplo $l_V$ je tedy opět určeno stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$. Pro ideální plyn $P = nRT/V$ tedy platí známé nám již rovnice

$$C_P - C_V = nR\,, \quad l_V = P\,.$$

($R$ je plynová konstanta pro jednu grammolekulu plynu.)

Analogické vztahy lze odvodit i pro složitější systémy. Je-li $U \equiv U(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)$, pak

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\mathrm{d}a_i\,.$$

(Pro stručnost nevypisujeme ty proměnné, které zůstávají při dané parciální derivaci konstantní.) Je tedy

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]\mathrm{d}a_i\,.$$

Z podmínek integrability

$$\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]\right\} = \frac{\partial}{\partial a_i}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)\right],$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left[A_j + \left(\frac{\partial U}{\partial a_j}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial a_j}\left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right].$$

po jednoduché úpravě dostaneme

$$A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right) = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right), \tag{15,15}$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_j} = \frac{\partial A_j}{\partial a_i}\,. \tag{15,16}$$

Je však nutné zdůraznit, že z poslední rovnice *neplyne*, že elementární práce $\mathrm{d}W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$ je úplným diferenciálem, poněvadž $A_i$ závisí *také* na teplotě $T$. Při *izotermických* procesech ($T$ = konst) je však soustava vztahů (15,16) nutnou a postačující podmínkou pro to, aby $\mathrm{d}W$ bylo úplným diferenciálem. V takovém případě je také $\oint \mathrm{d}W = 0$; o tomto vztahu jsme již pojednali v úvodu tohoto článku.



Levé strany rovnice (15,15) představují latentní teplo $l_{a_i}$. Pomocí druhého termodynamického principu (holonomnosti Pfaffovy formy $\mathrm{d}Q$) jsme tedy odvodili vztah

$$l_{a_i} = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_1 \ldots a_n}\,. \tag{15,17}$$

Z těchto několika příkladů je vidět, že z existence entropie (jako stavové funkce) plyne řada nových vztahů mezi termodynamickými veličinami. Další vztahy zde nebudeme odvozovat, poněvadž výpočet je většinou jednodušší pomocí jiných termodynamických funkcí, které s entropií jednoduše souvisí (viz čl. 20).

Závěrem se ještě stručně zmíníme o výpočtu entropie. Podle (9,24) je kvazistatická změna tepla určena rovnicí

$$\mathrm{d}Q = C_{a_1 \ldots a_n}\,\mathrm{d}T + \sum_i l_{a_i}\,\mathrm{d}a_i\,,$$

kde

$$C_{a_1 \ldots a_n} \equiv C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1 \ldots a_n}$$

a veličiny $l_{a_i}$ jsou nyní určeny rovnicemi (15,17). Úplný diferenciál $\mathrm{d}S$ je tedy určen rovnicí

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\mathrm{d}T}{T}\,C_a + \sum_i \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)\mathrm{d}a_i\,. \tag{15,17}$$

K určení entropie je tedy nutné znát závislosti

$$C_a \equiv C_a(T, a_1, \ldots, a_n)\,, \tag{15,18}$$

$$A_i \equiv A_i(T, a_1, \ldots, a_n)\,. \tag{15,19}$$

Tyto závislosti však *nemohou* být zcela nezávislé. Z podmínek integrability pro $\mathrm{d}S$ ve tvaru (15,17) plynou totiž vztahy

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left[\frac{1}{T}\,C_a\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right) = \frac{\partial^2 A_i}{\partial T^2}\,. \tag{15,20}$$

Integrací těchto rovnic je možno dostat závislost tepelné kapacity $C_a \equiv C_{a_1 \ldots a_n}$ na vnějších parametrech $a_1, \ldots, a_n$, nikoli však *závislost na teplotě*. Závislost $C_a$ na vnějších parametrech je tedy důsledkem stavové rovnice (a existence entropie); závislost $C_a$ na teplotě je však na stavové rovnici nezávislá.

Pro jednoduchý systém, popsaný stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$, rovnice (15,20) vede ke vztahu

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\,C_V\right]_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V\,. \tag{15,21}$$

Závislost tepelné kapacity $C_V$ na objemu je tedy důsledkem stavové rovnice $P \equiv \equiv P(V, T)$; závislost $C_V$ na teplotě však není stavovou rovnicí určena. Je-li tlak $P$ lineární funkcí teploty, pak tepelná kapacita $C_V$ nezávisí na objemu, poněvadž platí

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T} C_V\right]_T = 0\,, \quad (P = T\,\varphi(V))\,. \tag{15,22}$$

Ideální a Van der Waalsův plyn jsou popsány právě tímto typem rovnic ($R$ je plynová konstanta pro jeden mol):

$$PV = nRT,$$

popř.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT.$$

(Symbol $a$ v poslední rovnici značí Van der Waalsovu konstantu a nikoli vnější parametr.) Tepelná kapacita $C_V$ ideálního i Van der Waalsova plynu však mohou v obecném případě záviset na teplotě.

Vypočítáme nyní entropii ideálního plynu. Tento příklad nám poslouží také k vysvětlení podstaty Gibbsova paradoxu. Označíme-li

$$c_V = \frac{C_V}{n}$$

molární specifické teplo ideálního plynu, pak z rovnice (15,17) plyne ($C_{a_1 \ldots a_n} \equiv C_V$, $A_i \equiv P$)

$$\mathrm{d}S = \frac{nc_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = n\left[\frac{c_V}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V\right]. \tag{15,23}$$

Ze zkušenosti je známo, že při teplotách $T \gtrsim 300\ ^\circ\mathrm{K}$ specifické teplo $c_V$ ideálních plynů prakticky nezávisí na teplotě; rovnici (15,23) lze tedy ihned integrovat

$$S = n(c_V \ln T + R \ln V) + S_0 \tag{15,24}$$

Aditivní konstanta $S_0$ může záviset na počtu grammolekul $n$.

Vysvětlíme si nyní, k jakým důsledkům vede nerespektování této závislosti. Mějme ideální plyn, složený z *identických* molekul, uzavřený v objemu $V$. Neuvažujeme-li závislost $S_0$ na počtu částic, pak entropie $S$ je určena rovnicí

$$S = n(c_V \ln T + R \ln V)\,, \tag{15,25}$$

kde $T$ je teplota plynu. Rozdělíme nyní plyn na dvě části o objemu $V_1$ a $V_2$ a společné teplotě $T$ a společném tlaku $P$. (Přepážku lze zvolit tak tenkou, že se to neprojeví na makroskopických vlastnostech plynu; rozdělení plynu přepážkou může být pouze „myšlenkovým experimentem".) Označíme-li $n_1, n_2$ počet grammolekul plynu v příslušné části a $c_{V_1}$ a $c_{V_2}$ molekulární specifická tepla, pak entropie těchto částí je určena rovnicemi



$$S_1 = n_1(c_{V_1} \ln T + R \ln V_1)\,, \tag{15,26}$$

$$S_2 = n_2(c_{V_2} \ln T + R \ln V_2)\,.$$

Poněvadž

$$n_1 c_{V_1} + n_2 c_{V_2} = n c_V\,, \quad (V = V_1 + V_2;\, n = n_1 + n_2)\,, \tag{15,27}$$

pro součet $S_1 + S_2$ platí vztah

$$S_1 + S_2 = nc_V \ln T + R \ln (V_1^{n_1} V_2^{n_2})\,. \tag{15,28}$$

Odstraníme-li přepážku oddělující obě části plynu, pak molekuly těchto částí se navzájem promíchají. Výsledná entropie je určena rovnicí (15,28). Pro rozdíl „původní entropie" (15,25) a „výsledné entropie" (15,28) dostaneme vztah

$$\Delta S = S - (S_1 + S_2) = R \ln \frac{V^n}{V_1^{n_1} V_2^{n_2}} = R \ln \frac{(V_1 + V_2)^{n_1 + n_2}}{V_1^{n_1} V_2^{n_2}}\,.$$

Tento výraz lze dále upravit pomocí stavových rovnic

$$V_1 = n_1 \frac{RT}{P}\,, \quad V_2 = n_2 \frac{RT}{P}\,, \quad V_1 + V_2 = V = (n_1 + n_2)\frac{RT}{P}\,; \tag{15,29}$$

po jednoduché úpravě dostaneme

$$\Delta S = R[(n_1 + n_2)\ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]\,. \tag{15,30}$$

Při popsaném pokusu nedošlo k žádné *makroskopicky pozorovatelné* změně stavu a přesto jsme dostali nenulovou změnu entropie. V tom je právě podstata Gibbsova *paradoxu.*

Entropie je však makroskopickou stavovou veličinou, proto vzájemná výměna identických molekul (samodifúze) nemůže změnit makroskopický stav systému. Z toho plyne, že výchozí rovnice (15,25) a (15,26), v nichž jsme neuvažovali závislost integrační konstanty $S_0$ na počtu částic, nemohou být správné. Integrační konstanta $S_0$ musí tedy záviset na počtu částic tak, aby (při popsaném procesu) bylo $S = S_1 + + S_2$.

V uvedené argumentaci je však podstatné, že (kromě stejné teploty a tlaku) jsou v obou částech molekuly *téhož* plynu. Sloučení dvou *různých* plynů stejného tlaku a teploty je však makroskopická změna, která se nutně odrazí v makroskopických vlastnostech systému, a tedy také na změně entropie. Nenulový rozdíl $\Delta S = S - - (S_1 + S_2)$ představuje tzv. *entropii smíšování.*

Určíme nyní závislost $S_0 \equiv S_0(n)$ tak, aby nedocházelo ke Gibbsovu paradoxu. Poněvadž ve výrazu pro entropii (ideálního plynu), popř. změnu $\Delta S$ se vyskytují

výrazy typu $nR \ln n$, je výhodné uvažovat závislost $S_0 \equiv S_0(n)$ ve tvaru

$$S_0(n) = -nR \ln f(n), \tag{15,31}$$

kde $f(n)$ je hledaná funkce.

Použijeme-li v rovnici (15,24) posledního ze vztahů (15,29), dostaneme

$$S = nc_V \ln T + nR \ln \left(\frac{n\,RT}{P}\right) - nR \ln f(n). \tag{15,32}$$

Analogickými rovnicemi jsou určeny entropie $S_1$ a $S_2$. Pro rozdíl $\Delta S = S - (S_1 + S_2)$ dostaneme

$$\Delta S = R[n \ln n - n \ln f(n) + n_1 \ln n_1 - n_1 \ln f(n_1) + \\ + n_2 \ln n_2 - n_2 \ln f(n_2)].$$

Z podmínky $\Delta S = 0$ plyne pro $f(n)$ funkční rovnice $(n = n_1 + n_2)$:

$$(n_1 + n_2) \ln f(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2) \ln (n_1 + n_2) = \\ = n_1 \ln f(n_1) - n_1 \ln n_1 + n_2 \ln f(n_2) - n_2 \ln f(n_2). \tag{15,33}$$

Z této rovnice je ihned vidět, že $\ln f(n)$ je lineární funkcí proměnné $\ln n$; je tedy $\ln f(n) = \ln n + \text{konst}$, popř.

$$f(n) = \text{konst.}\, n \equiv \left(\frac{n}{\gamma}\right). \tag{15,34}$$

Závislost aditivní konstanty entropie $S_0(n)$ na počtu částic je tedy určena rovnicí

$$S_0 = -nR \ln f(n) = -nR \ln \left(\frac{n}{\gamma}\right), \tag{15,35}$$

kde nová konstanta $\gamma$ nezávisí ani na stavových parametrech, ani na množství hmoty (počtu částic). Pro entropii $S$ ideálního plynu tak dostáváme rovnici

$$S = n(R \ln \gamma + c_V \ln T + R \ln v), \tag{15,36}$$

kde $v = V/n$ je *molární objem* plynu. Zavedeme-li ještě entropii $s = S/n$, připadající na jeden mol plynu (tzv. *molární entropii*), pak

$$s = \frac{S}{n} = R \ln \gamma + c_V \ln T + R \ln v \equiv s(T, v). \tag{15,37}$$

Molární entropie ideálního plynu je tedy funkcí teploty $T$ a *molárního* objemu $v$. Tento výsledek je celkem přirozený a lze k němu dospět i následující úvahou. Aditivní (extenzívní; viz čl. 22) termodynamická veličina musí být totiž homogenní funkcí prvního stupně vzhledem k aditivním (extenzívním) proměnným. Poněvadž teplota $T$



je ve všech částech plynu stejná, celková entropie $S \equiv S(T, V) \equiv S(T, nv)$ musí mít (následkem aditivnosti) tento tvar:

$$S(T, V) \equiv S(T, nv) = ns(T, v). \tag{15,38}$$

Rovnice (15,37) je speciálním případem této závislosti.

Pořadí našich úvah o Gibbsově paradoxu bylo možno také obrátit: nejdříve vyjít z obecného tvaru (15,38) a pak „doplnit" výraz (15,25) pro entropii ideálního plynu členem $n[\ln \gamma - R \ln \gamma]$, aby vznikla závislost typu (15,38).

**POZNÁMKA**

V úvodu tohoto článku jsme poukázali na souvislost jednoznačnosti entropie se základními formulacemi druhého termodynamického principu. Později jsme odvodili některé vztahy, např. (15,15), (15,16) a (15,20), mezi termodynamickými veličinami; tyto vztahy představují nutné a postačující podmínky pro holonomnost Pfaffovy formy $dQ$ (existenci entropie) bez zřetele na eventuální jednoznačnost, popř. mnohoznačnost entropie. Podmínky holonomnosti Pfaffovy formy mají totiž čistě lokální charakter (tj. charakterizují chování systémů při malých změnách stavových parametrů), kdežto nejednoznačnost integrálu Pfaffovy formy je spojena se strukturou stavového prostoru jako celku. Entropii však vždy konstruujeme pomocí různých podmínek integrability (viz např. (15,17) a (15,20)) anebo jim ekvivalentních vztahů. Nelze tedy apriorně vyloučit existenci systémů s „obyčejnými" vlastnostmi (např. (15,15), (15,16) a (15,20)), jejichž struktura stavového prostoru je taková, že by pomocí těchto systémů bylo možno sestrojit perpetuum mobile druhého druhu. Clausiův, Thompsonův a Planckův princip však tuto možnost vylučují.

## 16. EXPERIMENTÁLNÍ URČENÍ VNITŘNÍ ENERGIE ENTROPIE A ABSOLUTNÍ TEPLOTY POMOCÍ IZOTERM A ADIABAT

V tomto odstavci si ukážeme, jak lze určit vnitřní energii, entropii a absolutní teplotu, jsou-li známy hodnoty vratných izoterm a vratných adiabat.

Budeme předpokládat, že jde o jednoduchý homogenní systém, takže adiabaty $\sigma$ a izotermy $\tau$ lze vyjádřit rovnicemi (počet částic $n$ = konst):

$$\left.\begin{aligned} \sigma(P, V) &\equiv \sigma, \\ \tau(P, V) &\equiv \tau. \end{aligned}\right\} \tag{16,1}$$

Odkud lze určit tlak $P$ a objem $V$:

$$\left.\begin{aligned} P &\equiv P(\sigma, \tau), \\ V &\equiv V(\sigma, \tau). \end{aligned}\right\} \tag{16,2}$$

Veličiny $\sigma$ a $\tau$ lze interpretovat jako stavové proměnné uvažovaného systému. Protože entropie $S$ je funkcí pouze $\sigma$, můžeme z druhého termodynamického principu dostat vztah

$$\mathrm{d}U = T(\tau)\,\mathrm{d}S(\sigma) - P(\sigma,\tau)\,\mathrm{d}V(\sigma,\tau) =$$

$$= \left[T(\tau)\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\sigma} - P\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_\tau\right]\mathrm{d}\sigma - P\,.\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_\sigma \mathrm{d}\tau\,. \tag{16,3}$$

Z podmínky integrability

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\left[T(\tau)\frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma} - P\,.\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_\tau\right] = \frac{\partial}{\partial \sigma}\left[-P\,.\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_\sigma\right]$$

po snadné úpravě plyne

$$\frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma}\,\frac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\partial V}{\partial \sigma}\,\frac{\partial P}{\partial \tau} - \frac{\partial V}{\partial \tau}\,\frac{\partial P}{\partial \sigma} = \frac{\partial(V,P)}{\partial(\sigma,\tau)}\,. \tag{16,4}$$

Přicházíme tak k důležitému výsledku, že Jacobiho determinant $\partial(V,P)/\partial(\sigma,\tau)$ je roven součinu dvou funkcí, z nichž první závisí pouze na $\sigma$ a druhá jen na $\tau$. Lze proto položit

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(\sigma,\tau)} = s(\sigma)\,.\,t(\tau)\,. \tag{16,5}$$

Funkce $s(\sigma)$ a $t(\tau)$ lze určit pomocí experimentálně známých hodnot (16,1), popř. (16,2). Dosadíme nyní z rovnice (16,5) do (16,4) a separujeme proměnné:

$$\frac{1}{s(\sigma)}\,\frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma} = \frac{t(\tau)}{\dfrac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau}}\,.$$

Protože na levé straně této rovnice jsou funkce pouze proměnné $\sigma$ a na pravé straně funkce pouze proměnné $\tau$, musí být obě strany rovny téže konstantě, kterou označíme $1/C$. Platí tedy

$$\frac{1}{s(\sigma)}\,\frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma} = \frac{1}{C}\,,$$

$$\frac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = C\,t(\tau)\,.$$

Integrací těchto rovnic pak dostaneme

$$S(\sigma) = \frac{1}{C}\int s(\sigma)\,\mathrm{d}\sigma + S_0\,, \tag{16,6}$$



$$T(\tau) = C\int t(\tau)\,\mathrm{d}\tau + T_0\,, \tag{16,7}$$

$$U \equiv U(\sigma,\tau) = f(\sigma,\tau) + U_0\,. \tag{16,8}$$

(Výraz pro energii dostaneme integrací rovnice (16,3).)

O volbě konstant $C$, $S_0$ a $U_0$ jsme se už zmínili (čl. 15, 14) a pro naše účely lze tyto konstanty normovat zcela libovolně. Protože absolutní teplota je určena jednoznačně až na multiplikační faktor $C$, který udává volbu měřicích jednotek teploty, je zřejmé, že konstanta $T_0$ nemůže být libovolná. (Při měření absolutní teploty pomocí kvazistatických izoterm zůstává však nulový bod absolutní teploty zcela neurčen[27]).

Abychom určili nulový bod absolutní teploty, je nutné uvažovat *nestatické* procesy. Vzhledem k univerzálnímu charakteru absolutní teploty je zcela postačující určit konstantu $T_0$ na základě nestatického procesu s libovolným systémem, např. ideálním plynem.

Správná normalizace nulového bodu absolutní teploty je nutná, jak je zřejmé z následující úvahy. Kdybychom místo teploty $T$ vzali jinou veličinu $T' = T + T_0$, pak bychom místo $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$ dostali

$$\mathrm{d}U' = T'\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(U + T_0 S)\,. \tag{16,9}$$

Integrací této rovnice plyne pro energii $U'$ hodnota

$$U' = U + T_0 S + U_0\,, \tag{16,10}$$

která se liší o stavovou funkci $T_0 S$ od hodnoty (16,8). Z této úvahy je zřejmé, že energie bude určena až na libovolnou aditivní konstantu pouze tehdy, je-li $T_0 = 0$. (V dalším textu dokážeme tento výsledek jinou cestou).

Demonstrujme nyní uvedenou metodu měření $U$, $S$, $T$ na jednoduchém příkladě. Budeme uvažovat ideální plyn, jehož izotermy $\tau$ a adiabaty $\sigma$ jsou určeny rovnicemi ($\gamma + 1 = C_p/C_V$):

$$\left.\begin{aligned} PV &= \tau\,,\\ PV^{\gamma+1} &= \sigma\,. \end{aligned}\right\} \tag{16,11}$$

Potřebný jakobián $\partial(V,P)/\partial(\sigma,\tau)$ je pak roven

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(\sigma,\tau)} = \left[\frac{\partial(\sigma,\tau)}{\partial(V,P)}\right]^{-1} = \frac{1}{\gamma\sigma} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau}\,\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\sigma}\,. \tag{16,12}$$

Integrací těchto rovnic pak plyne

$$T(\tau) = C\tau + T_0\,,\quad S(\sigma) = \frac{1}{\gamma C}\ln\sigma + S_0\,. \tag{16,13}$$

[27]) Nelze bez důkazu položit $T_0 = 0$, protože místo (16,7) by bylo možno uvažovat rovnici $T(\tau) = C[\int t(\tau)\,\mathrm{d}\tau + T_0']$, kde $T_0' = T_0/C$ je opět libovolná aditivní konstanta.

(V daném případě je tedy $t(\tau) = 1$, $s(\sigma) = 1/\gamma\sigma$.) Energii $U$ určíme pomocí rovnice (16,3) a (16,15). Po snadné úpravě přetransformujeme rovnici (16,13) na tvar

$$\mathrm{d}U = \frac{T_0}{\gamma C}\,\mathrm{d}(\ln\sigma) + \frac{1}{\gamma}\,\mathrm{d}\tau\,, \tag{16,14}$$

který lze snadno integrovat:

$$U = \frac{T_0}{\gamma C}\ln\sigma + \frac{\tau}{\gamma} + U_0 = \frac{T_0}{\gamma C}\ln(\tau V^\gamma) + \frac{\tau}{\gamma} + U_0\,. \tag{16,15}$$

Z Jouleových a Thompsonových experimentů je známo, že energie ideálního plynu nezávisí na objemu, proto musí být $T_0 = 0$. Dostáváme tak (volíme opět $C = 1$):

$$\left.\begin{aligned} U(\tau) &= \frac{\tau}{\gamma} + U_0\,,\\ S(\sigma) &= \frac{1}{\gamma}\ln\sigma + S_0\,,\\ T(\tau) &= \tau\,. \end{aligned}\right\} \tag{16,16}$$

Jako druhý příklad k znázornění uvedené metody vezmeme homogenní izotropní magnetikum. V čl. 24 dokážeme, že vnitřní energie takového systému je (při izochorických procesech $V =$ konst) určena rovnicí

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \mathscr{M}\,\mathrm{d}H_0\,, \tag{16,17}$$

kde $H_0$ je intenzita vnějšího magnetického pole a $\mathscr{M}$ je celková magnetizace (celkový magnetický moment).

Adiabaty $\sigma$ a izotermy $\tau$ lze vyjádřit rovnicemi

$$\left.\begin{aligned} \sigma(\mathscr{M}, H_0) &= \sigma\,,\\ \tau(\mathscr{M}, H_0) &= \tau\,. \end{aligned}\right\} \tag{16,18}$$

Tyto rovnice se liší od rovnic (16,1) pouze záměnou proměnných: $P \to \mathscr{M}$, $V \to H_0$. Místo rovnic (16,4) a (16,5) budeme mít vztahy

$$\frac{\partial(H_0, \mathscr{M})}{\partial(\sigma, \tau)} = \frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma}\,\frac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = s(\sigma)\,.\,t(\tau)\,. \tag{16,19}$$

Z těchto vztahů lze určit entropii a absolutní teplotu a pak z rovnice (16,17) vnitřní energii.

Obdobně lze postupovat i v případě složitějších systémů, jejichž stav je určen teplotou $\tau$ a libovolným počtem vnějších parametrů $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Výsledné vzorce jsou však málo přehledné, proto je zde nebudeme ani odvozovat, ani uvádět. Často je totiž výhodnější určovat veličiny $U$, $S$, $T$ jinak než pomocí izoterm a adiabat.



Absolutní teplotu $T$ lze realizovat pomocí stavové rovnice $A_i \equiv A_i(\tau, a_1, a_2, \ldots, a_n)$ a latentního tepla $l_{a_i} \equiv l_{a_i}(\tau, a_1, a_2, \ldots, a_n)$. Podle (14,11) a (9,22) totiž platí

$$\frac{1}{T}\,\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\left(\dfrac{\partial A_i}{\partial\tau}\right)}{l_{a_i}}\,. \tag{16,20}$$

Známe-li absolutní teplotu $T \equiv T(\tau)$, můžeme dosadit závislosti (15,18) a (15,19) do (15,17). Integrací rovnice (15,17) pak dostaneme entropii $S \equiv S(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)$. Vnitřní energii $U \equiv U(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)$ získáme z rovnice $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$.

Tento způsob určování veličin $S$, $T$, $U$ je však poměrně zdlouhavý. V dalších článcích odvodíme jisté vztahy, které umožňují schůdnější metody určování těchto veličin.

## 17. INVARIANTNOST ENERGIE, ENTROPIE A ABSOLUTNÍ TEPLOTY

Veličiny $U$, $S$, $T$, jak jsme je zavedli v čl. 16 pomocí libovolných stupnic $\tau$ a $\sigma$, budou mít obecný fyzikální smysl pouze v tom případě, zůstanou-li jejich hodnoty nezměněny při přechodu od stupnic $\tau$, $\sigma$ k novým stupnicím $\tau'$, $\sigma'$, které souvisí s původními stupnicemi vztahy

$$\tau \equiv \varphi(\tau')\,,\quad \sigma \equiv \psi(\sigma')\,. \tag{17,1}$$

Pomocí výsledků čl. 16 snadno dokážeme invariantní charakter veličin $U$, $S$, $T$ vzhledem k volbě izoterm a adiabat. (Opět předpokládáme, že počet částic se nemění).

Označíme $S'(\sigma')$ entropii a $T'(\tau')$ absolutní teplotu v nových stupních. Protože objem $V$ a tlak $P$ nezávisí na volbě těchto stupnic, můžeme místo rovnice (16,4) psát vztah

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(\sigma', \tau')} = \frac{\mathrm{d}S'(\sigma')}{\mathrm{d}\sigma'}\,\frac{\mathrm{d}T'(\tau')}{\mathrm{d}\tau'}\,. \tag{17,2}$$

Pomocí známých vlastností jakobiánů dostaneme

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(\sigma', \tau')} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(\sigma, \tau)}\,\frac{\partial(\sigma, \tau)}{\partial(\sigma', \tau')} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(\sigma, \tau)}\,\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\sigma'}\,\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\tau'}\,. \tag{17,3}$$

Dosadíme-li z rovnice (16,4)

$$\frac{\partial(V, P)}{\partial(\sigma, \tau)} = \frac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\,\frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma}$$

a porovnáme rovnice (17,2) a (17,3), dostaneme hledaný vztah mezi veličinami $S$ a $T$ v obou stupních:

$$\frac{\mathrm{d}S'(\sigma')}{\mathrm{d}\sigma'}\frac{\mathrm{d}T'(\tau')}{\mathrm{d}\tau'} = \frac{\mathrm{d}S(\sigma)}{\mathrm{d}\sigma}\frac{\mathrm{d}T(\tau)}{\mathrm{d}\tau}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\sigma'}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\tau'}. \tag{17,4}$$

Z této rovnice plyne, že mezi veličinami $S'$ a $S$, popř. $T'$ a $T$ musí platit vztahy

$$S'(\sigma') = \frac{1}{C}S(\sigma) + S_0\,, \quad T'(\tau') = C\,T(\tau) + T_0\,,$$

kde $C$ je libovolná konstanta. Protože nulový bod absolutní stupnice je určen jednoznačně (viz čl. 16), musí být $T_0 = 0$. Položíme-li $C = 1$, což odpovídá měření absolutní teploty $T'$ a $T$ ve stejně velikých jednotkách, dostaneme

$$S'(\sigma') = S(\sigma) + S_0\,, \quad T'(\tau') = T(\tau)\,.$$

Protože fenomenologická termodynamika určuje entropii pouze s přesností do libovolné aditivní konstanty, lze položit

$$S'(\sigma') = S(\sigma)\,, \quad T'(\tau') = T(\tau)\,. \tag{17,5}$$

Pomocí těchto vztahů je okamžitě zřejmý také invariantní charakter energie. Protože objem a tlak nezávisí na volbě stupnic $\tau$ a $\sigma$, musí platit

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V,$$

$$\mathrm{d}U' = T'\,\mathrm{d}S' - P\,\mathrm{d}V,$$

odkud plyne

$$\mathrm{d}U'(\sigma', \tau') = \mathrm{d}U(\sigma, \tau)\,,$$

popř. (s přesností do libovolné aditivní konstanty)

$$U'(\sigma', \tau') = U(\sigma, \tau)\,. \tag{17,5'}$$

Tím je dokázána invariantnost veličin $U$, $S$, $T$ k volbě stupnic $\tau$ a $\sigma$. K stejnému výsledku lze dospět i pro složitější systémy.

## 18. VRATNÝ CARNOTŮV CYKL

Na konci čl. 12 jsme si ukázali, že stavový diagram periodicky pracujícího tepelného stroje musí obsahovat alespoň dvě (různé, neprotínající se) adiabaty a dvě různé izotermy. Nejjednodušší případ takového diagramu (pro systém popsaný stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$) je na obr. 6 (str. 88).

Budeme zkoumat následující vratný cyklický proces. Na úseku $1 \to 2$ systém získá při teplotě $T = T_1$ množství tepla $Q_1$ (z tepelné lázně o téže teplotě $T_1$) a dojde k izotermické expanzi. Úsek $2 \to 3$ je adiabatická expanze, přičemž se systém ochladí na teplotu $T_2$. Při této teplotě začne další izotermický úsek pracovního cyklu (úsek $3 \to 4$): při izotermické kompresi ($T = T_2$) systém odevzdá druhé tepelné lázni (chladiči) teplo $-Q_2$ (minus $Q_2$). Na druhém adiabatickém úseku $4 \to 1$ se systém vrací do původního stavu. Uvedený proces se nazývá *vratným Carnotovým cyklem.*

Najdeme nyní účinnost tohoto stroje. Celkové teplo $\oint \mathrm{d}Q$, dodané do systému v průběhu jednoho cyklu, se rovná

$$\int \mathrm{d}Q = \int_{T_1=\mathrm{konst}} \mathrm{d}Q + \int_{T_2=\mathrm{konst}} \mathrm{d}Q = Q_1 - Q_2\,, \tag{18,1}$$

poněvadž na adiabatických úsecích je $\mathrm{d}Q = 0$. Práce $W$ vykonaná při jednom cyklu je určena rovnicí

$$W = \oint \mathrm{d}W. \tag{18,2}$$

V jednoduchém případě je $\mathrm{d}W = P\,\mathrm{d}V$, a tedy

$$W = \oint P\,\mathrm{d}V. \tag{18,2'}$$

Z prvního termodynamického principu $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W$ však plyne

$$W \equiv \oint \mathrm{d}W = \oint \mathrm{d}Q = Q_1 - Q_2\,. \tag{18,3}$$

Dodaná energie se rovná $Q_1$ a vykonaná práce je určena rovnicí (18,3). Účinkový koeficient stroje je tedy roven

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{18,4}$$

Pomocí Clausiovy rovnice (15,4) lze výraz (18,4) upravit tak, aby v něm vystupovaly teploty obou tepelných lázní. Poněvadž na adiabatických úsecích cyklu je $\mathrm{d}Q = 0$ (a tedy také $\mathrm{d}S = 0$), je

$$0 = \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T_1} + \int \frac{\mathrm{d}Q}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2},$$

odtud pak plyne

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}. \tag{18,5}$$

Účinkový koeficient $\eta$ vratného Carnotova stroje je tedy roven

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{18,6}$$

Při $T_1 > T_2$ je $\eta > 0$ a stroj tedy vykonává kladnou práci. V obráceném případě $T_1 < T_2$ je $\eta < 0$, tj. k přenosu tepla $Q_1$ z chladnějšího tělesa (o teplotě $T_1$) na teplejší (o teplotě $T_2 > T_1$) je tedy nutné *dodat* kladnou práci. Obrácený Carnotův cykl může tedy sloužit jako chladicí stroj.

O těchto skutečnostech jsme už mluvili v čl. 12 při formulaci druhého termodynamického principu. Historická situace byla však obrácená: druhý termodynamický princip byl objeven na základě rozboru pracovních cyklů tepelných strojů. Carnotův cykl představuje dostatečně věrné schéma práce starších parních strojů, kterých se používalo v minulém století. Pracovní schéma dnešních tepelných strojů je značně odlišné od Carnotova cyklu.

Vysvětlíme si ještě vliv teplot obou tepelných lázní na účinkový koeficient Carnotova stroje. Derivováním rovnice (18,6) dostaneme

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T_2} = -\frac{T_1}{T_1^2}. \tag{18,7}$$

Podle předpokladu je $T_1 > T_2$, takže platí

$$\left|\frac{\partial \eta}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial \eta}{\partial T_2}\right|. \tag{18,8}$$

Změna teploty chladiče má tedy na účinkový koeficient Carnotova cyklu větší vliv než změna teploty ohřívací lázně.

Účinkový koeficient (18,6) Carnotova cyklu se asymptoticky blíží jedné při poměru teplot $T_2 \ll T_1$, Kdybychom za chladič v Carnotově cyklu použili tepelné lázně s teplotou rovnou absolutní nule ($T_2 = 0$), měl by (vratný) Carnotův stroj maximálně možný účinkový koeficient $\eta = 1$. Třetí termodynamický princip (viz kap. VII). však nedovoluje této hodnoty dosáhnout.

Ze způsobu odvození výrazu (18,6) je zřejmé, že účinkový koeficient $\eta$ Carnotova cyklu nezávisí na pracovní látce a jeho hodnota je určena pouze teplotami ohřívací a chladicí lázně.

Jednoduchou úvahou (viz př. 11) lze dokázat, že žádný tepelný stroj pracující mezi dvěma zadanými hraničními teplotami ($T_1$ a $T_2$) nemůže mít účinkový koeficient $\eta$ větší, než je účinkový koeficient (18,6) Carnotova stroje. Při tomto tvrzení je však podstatné, že jde o stroj mezi dvěma danými teplotami $T_1$ a $T_2$. Pracuje-li tepelný stroj mezi dvěma danými hodnotami jiných stavových parametrů (např. objemu $V_1$, $V_2$), pak účinkový koeficient (18,6) nepředstavuje optimální hodnotu. Důležité příklady takových cyklů (Ottův a Dieselův) uvádíme v připojených úlohách (př. 12 a 13).

Doposud jsme se zabývali *vratným* Carnotovým cyklem a rozborem účinkového koeficientu tohoto cyklu. V následující kapitole ukážeme, že *nevratný* Carnotův cykl má účinkový koeficient menší, než určuje vzorec (18,6).



Podle způsobu určení se tepelné stroje dělí na tři základní kategorie: pracovní stroje, chladicí zařízení a tepelné pumpy. Pokládáme za užitečné zmínit se na tomto místě o omezení některých pracovních parametrů těchto strojů, které plynou z druhého termodynamického principu.

1. *Pracovní stroje* mění celkové dodané teplo na kladnou práci. Označíme-li $Q_1$ množství tepla, které stroj získá z tělesa s vyšší teplotou, a $-Q_2$ (minus $Q_2$) teplo odevzdané tělesu s nižší teplotou, pak z prvního termodynamického principu plyne vztah (18,3). Podle druhého termodynamického principu je účinkový koeficient

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

2. *Chladicí zařízení* pracuje v obráceném cyklu: z ochlazovaného tělesa odnímá teplo a přenáší je do teplejšího okolí. Podle Clausiova principu (viz čl. 12) se přitom nutně změní jistá část práce v teplo. Označme $Q_2$ teplo odebrané z ochlazovaného tělesa a $W'$ práci potřebnou k tomuto přenosu. Teplo $Q_1$ odevzdané okolí je určeno prvním termodynamickým principem:

$$Q_1 = Q_2 + W'.$$

Podle druhého termodynamického principu je

$$-W' \leqq Q_1. \tag{18,9}$$

Znaménko rovnosti nastává při $Q_2 = 0$; v takovém případě se mění v teplo pouze spotřebovaná práce. (Druhý termodynamický princip tuto možnost nevylučuje.) Poměr odebraného tepla $Q_2$ k spotřebované práci $W'$ se nazývá koeficientem chlazení $\delta$:

$$\delta = \frac{Q_2}{W'} = \frac{Q_1}{W'} - 1. \tag{18,10}$$

Z nerovnosti (18,9) plyne, že koeficient chlazení $\delta$ je kladný, přičemž může nabývat hodnot menších i větších než jedna. Hodnota $\delta$ závisí na tzv. koeficientu transformace

$$\vartheta = \frac{Q_1}{W'}. \tag{18,11}$$

3. *Tepelné pumpy* (čerpadla) ohřívají tělesa následkem tepla odebraného chladnějšímu prostředí a spotřebované práce. Vlastnosti tepelné pumpy jsou charakterizovány koeficientem transformace (18,11). Podle nerovnosti (18,9) je vždy

$$\vartheta \geqq 1. \tag{18,12}$$

Rovnost nastane v případě $Q_2 = 0$; v takovém případě dochází k ohřevu pouze na účet spotřebované práce a zařízení už není tepelnou pumpou ve vlastním smyslu.

Kombinací tepelného stroje (pracujícího v jednom intervalu teplot) s tepelnou pumpou (pracující v druhém intervalu teplot) dostaneme *tepelné měniče (termotransformátory)*. Jejich pracovní parametry závisí na koeficientech $\eta$ a $\vartheta$, o nichž jsme pojednali dříve.

## 19. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY PRO KVAZISTATICKÉ PROCESY

V druhém termodynamickém principu pro kvazistatické procesy

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i \tag{19,1}$$

vystupuje energie $U$ jako funkce entropie $S$ a vnějších parametrů $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Často je výhodnější přejít k jiným kombinacím nezávisle proměnných; v závislosti na volbě těchto proměnných dostáváme různé stavové funkce (tzv. *termodynamické potenciály*), které s veličinami $U$, $S$, $T$ jednoduše souvisí.

Je-li známa závislost $U \equiv U(S, a_1, a_2, \ldots, a_n)$, pak z rovnice (19,1) plynou vztahy

$$\left.\begin{aligned} T &\equiv T(S, a_1, a_2, \ldots, a_n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{a_1,\ldots,a_n}, \\ A_i &\equiv A_i(S, a_1, a_2, \ldots, a_n) = -\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{s,a_j\neq a_i}. \end{aligned}\right\} \tag{19,2}$$

V čl. 5 jsme použili experimentálního výsledku, který praví, že při adiabatických procesech je práce $\mathrm{d}W = \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i$ úplným diferenciálem. Je užitečné ukázat, jak je tento výsledek „zabudován" v rovnici (19,1).

Z rovnice (19,2), tj. z podmínek integrability $\mathrm{d}U$, plynou vztahy

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial a_i}\right)_{s,a_j\neq a_i} &= -\left(\frac{\partial A_i}{\partial S}\right)_{a_1,\ldots,a_n}, \\ \left(\frac{\partial A_i}{\partial a_j}\right)_{s,a_j\neq a_i} &= \left(\frac{\partial A_j}{\partial a_i}\right)_{s,a_i\neq a_i}. \end{aligned}\right\} \tag{19,3}$$

Při vratných adiabatických procesech ($S$ = konst) je druhá série těchto rovnic nutnou a postačující podmínkou pro to, aby výraz

$$(\mathrm{d}U)_S = -\left(\sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i\right)_S = -(\mathrm{d}W)_S \tag{19,4}$$

byl úplným diferenciálem funkce proměnných $a_1, a_2, \ldots, a_n$.



Rovnice (19,4) tedy vyjadřuje známý nám již výsledek: práce $(\mathrm{d}W)_S$, vykonaná systémem při (vratném) adiabatickém procesu, rovná se úbytku vnitřní energie tohoto systému.

Obdobný výsledek je znám z mechaniky: práce $\mathrm{d}W$ vykonaná systémem se rovná úbytku jisté funkce, zvané potenciální energie. Se zřetelem na tuto analogii můžeme nazvat vnitřní energii *termodynamickým potenciálem* (vzhledem k adiabatickým procesům). V této analogii lze dále pokračovat. V analytické mechanice se definují zobecněné síly jako záporně vzaté derivace energie (hamiltoniánu) podle příslušných zobecněných souřadnic. Nazveme-li entropii $S$ a vnější parametry $a_1, a_2, \ldots, a_n$ *zobecněnými termodynamickými souřadnicemi*[28]), pak rovnice (19,2) můžeme interpretovat takto: záporně vzatá absolutní teplota $(-T)$ je zobecněnou termodynamickou silou (intenzitou) příslušnou entropii a veličiny $A_i$ jsou zobecněné síly příslušné vnějším parametrům $a_i$. (Termodynamickým potenciálem je vnitřní energie $U$.)

Tato interpretace veličin $A_i$ není nová (viz čl. 3) a s podobnou interpretací teploty jsme se setkali už v čl. 6. Tam jsme si ukázali, že teplota je jistou mírou intenzity tepelných stavů. První z rovnic (19,2) vyjadřuje tuto skutečnost v explicitním tvaru. Poněvadž energie i entropie jsou přímo úměrné množství hmoty (jsou aditivní), derivace $(\partial U/\partial S)$ má v každé části systému stejnou hodnotu.

Z rovnice (15,16) plyne, že práce $\mathrm{d}W$ je úplným diferenciálem také při (vratných) *izotermických* procesech. Najdeme nyní *stavovou funkci* (termodynamický potenciál) $F \equiv F(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)$, která má tu vlastnost, že její izotermický úbytek $(-\mathrm{d}F)_T$ je roven práci $(\mathrm{d}W)_T$, vykonané systémem při vratném izotermickém procesu. K tomu je zřejmě třeba přetransformovat rovnici (19,1) tak, aby v ní vystupovala teplota $T$ jako nezávisle proměnná. Odečteme-li od rovnice

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \mathrm{d}W = T\mathrm{d}S - \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i$$

úplný diferenciál

$$\mathrm{d}(TS) = S\,\mathrm{d}T + T\mathrm{d}S,$$

dostaneme

$$\mathrm{d}(U - TS) = -S\,\mathrm{d}T - \mathrm{d}W = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i \,\mathrm{d}a_i. \tag{19,5}$$

Při $T$ = konst je

$$(\mathrm{d}W)_T = -\mathrm{d}(U - TS)_T. \tag{19,6}$$

Tím jsme nalezli hledanou funkci

$$F = U - TS, \tag{19,6'}$$

jejíž izotermický úbytek je roven práci $\mathrm{d}W$, vykonané při (vratném) izotermickém procesu. Poněvadž $U$, $S$, $T$ jsou stavové funkce, je také veličina $F$ stavovou funkcí,

[28]) Tato terminologie je vhodná především v termodynamice nevratných procesů (viz kap. IX).

a tedy výraz

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i \tag{19,7}$$

je úplným diferenciálem stavové funkce $F \equiv F(T, a_1, a_2, \ldots, a_n)$.

Funkce $F$ se nazývá *volnou energií neboli Helmholtzovou funkcí.* Znalost volné energie umožňuje určit entropii $S$ a vnější síly (stavové rovnice):

$$\left.\begin{aligned} S \equiv S(T, a_1, a_2, \ldots, a_n) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{a_1,\ldots,a_n}, \\ A_i \equiv A_i(T, a_1, a_2, \ldots, a_n) &= -\left(\frac{\partial F}{\partial a_i}\right)_{T, a_j \neq a_i}. \end{aligned}\right\} \tag{19,8}$$

Pro jednoduchý systém platí

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V; \tag{19,9}$$

odtud pak plyne

$$S \equiv S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P \equiv P(V, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{19,10}$$

Z předchozího výkladu je zřejmé, že při (vratných) izotermických procesech má volná energie analogický význam jako vnitřní energie při adiabatických procesech. Změna Helmholtzovy funkce $F = U - TS$ je tou energií, která se při vratném izotermickém procesu mění v práci:

$$(\mathrm{d}W)_T = -(\mathrm{d}F)_T = -\mathrm{d}(U - TS)_T = -(\mathrm{d}U)_T + T(\mathrm{d}S)_T. \tag{19,6″}$$

Při vratném izotermickém procesu systém vykonává práci nejen následkem úbytku $(-\mathrm{d}U)$ své *vnitřní* energie, ale také následkem *tepla* $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, získaného z termostatu. Funkce $F = U - TS$ tedy určuje jistou „nevázanou" energii, která se při izotermických procesech mění v práci. Právě pro tuto skutečnost nazval Helmholtz funkci $F = U - TS$ *volnou energií.*

Vnitřní energie některých systémů závisí pouze na teplotě. (Do této kategorie patří ideální plyny, na něž nepůsobí žádná vnější pole.) Při izotermických procesech se pak vnitřní energie těchto systémů nemění, takže práce $(\mathrm{d}W)_T$ se vykonává *pouze* následkem dodaného tepla $\mathrm{d}Q = T\,\mathrm{d}S$, ($T$ = konst). To ovšem není ve sporu s druhým termodynamickým principem, poněvadž při *vratném cyklickém procesu* je

$$\oint (\mathrm{d}W)_T = T \oint \mathrm{d}S = 0.$$

Volná energie $F$ je definována jako funkce zobecněných termodynamických souřadnic $T, a_1, a_2, \ldots, a_n$. Podle dříve uvedené terminologie lze entropii interpretovat



jako zobecněnou sílu, příslušnou absolutní teplotě $T$. (Vnější síly $A_i$ si zachovají „původní význam").

Při této interpretaci se tedy role zobecněné termodynamické souřadnice a zobecněné termodynamické síly navzájem vyměnily. Souvisí to s tím, že v rovnici (19,1) vystupuje absolutní teplota jako koeficient a entropie jako nezávisle proměnná, kdežto v rovnici (19,7) je tomu obráceně.

S podobnou situací se setkáváme i v analytické mechanice. Vhodnou kanonickou transformací

$$q_i' = f_i(p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f)$$
$$p_i' = g_i(p_1, \ldots, p_f, q_1, \ldots, q_f)$$

lze dosáhnout toho, aby zobecněné souřadnice $q_i$ přešly v zobecněné síly $p_i'$ a zobecněné síly $p_i$ přešly v zobecněné souřadnice $q_i'$. Transformace

$$q_i' = p_i, \quad p_i' = -q_i$$

vede totiž k rovnicím

$$-\dot{p}_i' = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_i'}, \quad \dot{q}_i' = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}.$$

Odečtení výrazu $TS$ od vnitřní energie $U$ je obdobnou „kanonickou transformací" (tzv. Legendreovou transformací), která vyměňuje úlohy veličin $S$ a $T$.

Pomocí vztahu $S = -(\partial F/\partial T)$ můžeme vyjádřit vnitřní energii $U$ takto:

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{a_1,\ldots,a_n} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{a_1,\ldots,a_n}, \tag{19,11}$$

popř.

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)_{a_1,\ldots,a_n}, \quad \left(\beta = \frac{1}{T}\right). \tag{19,11′}$$

Tento důležitý vztah se nazývá *první* GIBBSOVOU-HELMHOLTZOVOU *rovnicí.* Integrací této rovnice můžeme získat volnou energii $F$, je-li známa vnitřní energie $U$.

V úloze vnějšího parametru nejčastěji vystupuje objem $V$ daného systému. Zobecněnou silou je tlak $P$. Nepůsobí-li na systém jiné síly, pak práce $\mathrm{d}W$ je určena rovnicí $\mathrm{d}W = P\mathrm{d}V$ a druhý termodynamický princip vede k rovnici

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - P\,\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V. \tag{19,12}$$

Při izobarickém procesu ($P$ = konst) lze množství tepla $\mathrm{d}Q$ vyjádřit jako diferenciál $\mathrm{d}(U + PV)_P$ jisté funkce[29])

$$\mathsf{H} = U + PV, \tag{19,13}$$

$$(\mathrm{d}\mathsf{H})_P = \mathrm{d}(U + PV)_P = (\mathrm{d}Q)_P. \tag{19,14}$$

[29]) Upozorňujeme čtenáře na různý typ písma, jímž odlišujeme entalpii od intenzity magnetického pole.

Pro tuto vlastnost se funkce $\mathsf{H} = U + PV$ nazývá *tepelnou funkcí, tepelným obsahem neboli entalpií.* (Zde budeme užívat posledního z těchto názvů.)

Množství tepla $Q'_P$ *pohlcené* systémem při *izobarickém* procesu se rovná rozdílu entalpií konečného a počátečního stavu. *Vyloučené* teplo $Q_P = -Q'_P$ se tedy rovná úbytku entalpie:

$$Q_P = Q'_P = -(\mathsf{H}_2 - \mathsf{H}_1) = \mathsf{H}_1 - \mathsf{H}_2\,, \quad (P = \text{konst})\,, \tag{19,14'}$$

kde index 2 se vztahuje ke konečnému a index 1 k počátečnímu stavu. (Při *izobarických* procesech je tedy $\mathrm{d}Q$ *úplným* diferenciálem funkce $\mathsf{H} = U + PV$, takže množství tepla $Q$ lze vyjádřit jako rozdíl entalpií.)

Je-li proces nejen izobarický, ale také adiabatický, pak z rovnic (19,13) plyne

$$(\mathrm{d}\mathsf{H})_{P,S} = 0\,. \tag{19,15}$$

Při adiabaticko-izobarických procesech se zachovává entalpie (jednoduchého systému).

Poněvadž $U$, $P$, $V$ jsou stavové veličiny, je stavovou veličinou také entalpie $\mathsf{H} = U + PV$. Úplný diferenciál $\mathrm{d}\mathsf{H}$ entalpie je roven

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = \mathrm{d}(U + PV) = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P\,;$$

pomocí vztahu $\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S$ pak dostaneme

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P\,. \tag{19,16}$$

Z této rovnice pak plynou vztahy

$$T = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial S}\right)_P\,, \quad V = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_S. \tag{19,17}$$

Pro složitější systémy, které jsou kromě tlaku podrobeny ještě působení dalších sil, definuje se entalpie rovnicí (19,13). V takovém případě je výhodné oddělit tlak od ostatních sil a práci $\mathrm{d}W$ vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}W = P\,\mathrm{d}V + \mathrm{d}\mathscr{W}\,, \tag{19,18}$$

kde

$$\mathrm{d}\mathscr{W} = \sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j \tag{19,18'}$$

je práce vykonaná všemi ostatními silami kromě sil tlaku[30]). (Jde např. o práci elektrických a magnetických sil, práci vykonanou při chemických reakcích apod.)

[30]) Ve většině případů jde o skalární tlak. U anizotropních systémů má úlohu tlaku tzv. tenzor napětí (tenzor tlaku). V takovém případě je nutné výraz $P\mathrm{d}V$ nahradit rovnicí (3,4), jejíž odvození provedeme v čl. 27. Při povrchových jevech je nutné uvažovat práci povrchových sil (povrchového napětí).



Výraz $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - \mathrm{d}W$ pak nabude tvar

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - P\,\mathrm{d}V - \mathrm{d}\mathscr{W} = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V - \sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,. \tag{19,19}$$

Zavedeme-li entalpii rovnicí (19,13), pak

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P - \sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,. \tag{19,20}$$

Z této rovnice plynou vztahy

$$T = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial S}\right)_{P,\lambda_1,\ldots}\,, \quad V = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_{S,\lambda_1,\ldots}\,, \quad \Lambda_j = -\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial \lambda_j}\right)_{S,P,\lambda_i \neq \lambda_j}\,. \tag{19,21}$$

V entalpii vystupují jako nezávisle proměnné veličiny $S$, $P$, $\lambda_j$. Často bývá výhodné přejít k nezávisle proměnným $T$, $P$. Abychom dostali funkci, která je potenciálem vzhledem k nezávisle proměnným (zobecněným termodynamickým souřadnicím) $T$, $P$, $\lambda_j$, odečteme od (19,20) úplný diferenciál $\mathrm{d}(TS) = T\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T$; po jednoduché úpravě dostaneme

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - \sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,, \tag{19,22}$$

kde

$$G \equiv G(T, P, \lambda_1, \ldots) = \mathsf{H} - TS = U + PV - TS = F + PV \tag{19,23}$$

je tzv. GIBBSŮV *potenciál*, popř. GIBBSOVA *funkce.*

Někteří autoři nazývají funkci $G$ termodynamickým potenciálem v užším smyslu (LANDAU-LIFŠIC), Gibbsovou volnou energií (MEYER), anebo volnou entalpií (SOMMERFELD). V poslední době byl ustálen název Gibbsův potenciál, popř. Gibbsova funkce; tento název (včetně označení $G$) je také doporučen Mezinárodní unií pro čistou a aplikovanou fyziku (IUPAP). Upozorňujeme však čtenáře, že zvláště v anglosaské literatuře se funkce $G$ (a nikoli $F$) často nazývá nevhodně zkráceným výrazem „volná energie".

Z rovnice (19,22) plynou vztahy

$$\left.\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda_1,\ldots}\,, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda_1,\ldots}\,, \\ \Lambda_j &= -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_j}\right)_{T,P,\lambda_i \neq \lambda_j}\,. \end{aligned}\right\} \tag{19,24}$$

Fyzikální smysl Gibbsovy funkce lze najít touto úvahou: Součet $\sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j$ určuje práci $\mathrm{d}\mathscr{W}$, vykonanou všemi ostatními silami (kromě sil tlaku). Je tedy

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - \mathrm{d}\mathscr{W}\,. \tag{19,22'}$$

Při izobaricko-izotermických procesech ($P$ = konst, $T$ = konst) je

$$\mathrm{d}\mathcal{W} = -(\mathrm{d}G)_{P,T}\,; \quad \mathcal{W} = -(G_2 - G_1)\,. \tag{19,25}$$

Práce $\mathrm{d}\mathcal{W}$, kterou vykonají všechny ostatní síly (kromě tlaku), je tedy rovna úbytku Gibbsovy funkce $G$. Změna Gibbsovy funkce tedy představuje tu energii systému, která se spotřebuje na práci proti vnějším silám (kromě tlaku); tato energie se kompenzuje teplem tak, že teplota a tlak systému zůstávají konstantní.

Použijeme-li vztahu (19,24) pro entropii, můžeme entalpii $\mathsf{H} = G + TS$ vyjádřit rovnicí ($\beta = 1/T$)

$$\mathsf{H} = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda_1,\ldots} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{P,\lambda_1,\ldots} = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta G)\,. \tag{19,26}$$

Tímto vztahem, zvaným *druhá* GIBBSOVA-HELMHOLTZOVA rovnice, je vyjádřena entalpie pomocí Gibbsova potenciálu stejně jako vnitřní energie pomocí volné energie (viz rovnici (19,11)). O jisté modifikaci Gibbsových-Helmholtzových rovnic se zmíníme v závěru tohoto článku.

Druhý termodynamický princip (pro kvazistatické procesy) je vyjádřen rovnicí

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V - \sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,. \tag{19,27}$$

Při vytváření jiných termodynamických funkcích jsme nechávali veličiny $\lambda_j$ „nedotčeny". Je však možné provádět další transformace k jiným nezávisle proměnným (např. $S$, $V$, $\Lambda_j$). Zavedeme-li funkci

$$\tilde{U} = U + \sum_j \Lambda_j\lambda_j\,, \tag{19,28}$$

pak úplný diferenciál $\mathrm{d}\tilde{U}$ této funkce je určen rovnicí

$$\mathrm{d}\tilde{U} = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_j \lambda_j\,\mathrm{d}\Lambda_j\,. \tag{19,29}$$

Obdobně bychom mohli zavést funkci

$$\tilde{\mathsf{H}} = \mathsf{H} + \sum_j \Lambda_j\lambda_j = U + PV + \sum_j \Lambda_j\lambda_j = U + \sum_i A_i a_i\,, \tag{19,30}$$

pro níž pak platí

$$\mathrm{d}\tilde{\mathsf{H}} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_j \lambda_j\,\mathrm{d}\Lambda_j\,. \tag{19,31}$$

Místo Gibbsovy funkce $G$ lze zavést funkci

$$\tilde{G} = G + \sum_j \Lambda_j\lambda_j = \tilde{\mathsf{H}} - TS = U + \sum_i A_i a_i\,, \tag{19,32}$$

splňující rovnici

$$\mathrm{d}\tilde{G} = -S\mathrm{d}T + \sum_i a_i\,\mathrm{d}A_i\,. \tag{19,33}$$



Tyto transformace však většinou není třeba provádět, poněvadž při vhodné volbě veličin $\Lambda_j$, $\lambda_j$ a energie[31]) je vždy možné zachovat definiční vztahy (19,6), (19,13) a (19,23).

V řadě prací fyzikálně-chemických se místo volné energie a Gibbsova potenciálu používají tzv. MASSIEUOVY-PLANCKOVY *funkce*

$$\varphi = S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T}\,, \tag{19,34}$$

$$\psi = S - \frac{U}{T} - \frac{PV}{T} = -\frac{G}{T}\,, \tag{19,35}$$

splňující rovnice

$$\mathrm{d}\varphi = -U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V\,, \tag{19,36}$$

$$\mathrm{d}\psi = -U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) - V\mathrm{d}\left(\frac{P}{T}\right), \tag{19,37}$$

popř.

$$\mathrm{d}\varphi = -U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V + \frac{1}{T}\sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,, \tag{19,38}$$

$$\mathrm{d}\psi = -U\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) - V\mathrm{d}\left(\frac{p}{T}\right) + \frac{1}{T}\sum_j \Lambda_j\,\mathrm{d}\lambda_j\,. \tag{19,39}$$

Ve statistické fyzice je základní veličinou tzv. kanonický stavový součet $Z$, který souvisí s volnou energií $F$ vztahem $F = -kT\ln Z$, kde $k = 1{,}38\,.\,10^{-16}$ erg/grad je tzv. Boltzmannova konstanta. Massieurova-Planckova funkce $\varphi = -F/T$ se tedy až na multiplikační faktor rovná (přirozenému) logaritmu stavového součtu.

Předpokládejme nyní, že parametry $\lambda_j$ se mění pouze málo; v takovém případě jsou malé také změny funkcí $U$, $F$, $\mathsf{H}$, $G$. Změny $\delta U$, $\delta F$, $\delta\mathsf{H}$, $\delta G$ si budou zřejmě rovny, budeme-li každou z nich uvažovat při příslušné dvojici proměnných:

$$(\delta U)_{S,V} = (\delta F)_{T,V} = (\delta\mathsf{H})_{S,P} = (\delta G)_{T,P}\,. \tag{19,40}$$

Tyto vztahy jsou důsledkem té skutečnosti, že ve výrazech pro vnitřní energii, volnou energii, entalpii a Gibbsovu funkci vystupují parametry $\lambda_j$ ve stejném tvaru.

Pokládáme za užitečné upozornit čtenáře už na tomto místě na oblast použitelnosti vztahů mezi vykonanou prací a změnou termodynamických potenciálů. Při

[31]) Jde o volbu diferenciálu energie ve tvaru (19,27), popř. (19,29). Někdy se však nazývá entalpií výraz (19,30) a Gibbsovou funkcí se rozumí veličina $\tilde{G}$, definovaná rovnicí (19,33). Zde však budeme užívat veličin $\mathsf{H}$ a $G$.

*kvazistatických* (tj. *vratných*) procesech platí vztahy (viz dříve)

$$(\mathrm{d}W)_T = -\mathrm{d}F\,,$$
$$(\mathrm{d}\mathscr{W})_{T,P} = -\mathrm{d}G\,.$$

V kap. III si ukážeme, že při *nevratných* procesech je nutné tyto vztahy nahradit nerovnostmi

$$(\mathrm{d}W)_T < -\mathrm{d}F,$$
$$(\mathrm{d}W)_{T,P} < -\mathrm{d}G. \qquad (19{,}41)$$

To je důležitý rozdíl proti rovnici

$$(\mathrm{d}W)_{\mathrm{ad}} = (\mathrm{d}U)_{\mathrm{ad}}\,, \qquad (19{,}42)$$

která platí jak pro vratné, tak nevratné adiabatické procesy.

Se zřetelem na některé pozdější aplikace přepíšeme Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice tak, aby v nich vystupovaly pouze bezprostředně měřitelné veličiny.

Předpokládejme, že v systému probíhá kvazistatický izotermický proces při konstantním objemu. Nechť $U_1, F_1$ a $U_2, F_2$ jsou počáteční a konečné hodnoty vnitřní a volné energie. Tyto veličiny jsou spolu svázány první Gibbsovou-Helmholtzovou rovnicí (19,11):

$$U_1 = F_1 - T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V,$$
$$U_2 = F_2 - T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V.$$

Odečtením těchto dvou rovnic dostaneme

$$U_1 - U_2 = F_1 - F_2 - T\left[\frac{\partial}{\partial T}(F_1 - F_2)\right]_V. \qquad (19{,}43)$$

Veličina $U_1 - U_2$ představuje teplo $Q_V$, *vyloučené* systémem při uvedeném procesu. Podle Berthelota a Nernsta se veličina $Q_V$ nazývá *tepelným zabarvením procesu při konstantním objemu*. Tepelné zabarvení $Q_V$ je tedy definováno rovnicí

$$Q_V = U_1 - U_2 = -(U_2 - U_1)_V\,. \qquad (19{,}44)$$

Upozorňujeme čtenáře na to, že $Q_V$ značí teplo *vyloučené* a nikoli pohlcené. Podle této úmluvy je tepelné zabarvení *kladné*, jestliže systém při procesu *vylučuje* kladné množství tepla. (Tato úmluva o znaménku $Q_V$ je běžná prakticky ve všech fyzikálně-chemických pracích.)

Podle rovnice (19,6′) veličina $F_1 - F_2$ značí práci *vykonanou* systémem při přechodu $1 \to 2$. Tato veličina se obvykle značí symbolem $\mathsf{A}$; je tedy

$$F_1 - F_2 = -(F_2 - F_1) = \mathsf{A}\,. \qquad (19{,}45)$$



(Aby nedošlo k záměně s dřívějším označením $A_i$ pro vnější síly, označujeme práci $F_1 - F_2$ odlišným typem písma.)

Kombinací rovnic (19,43) až (19,45) pak dostaneme hledaný vztah

$$\mathsf{A} - Q_V = T\left(\frac{\partial \mathsf{A}}{\partial T}\right), \qquad (19{,}46)$$

popř.

$$Q_V = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta \mathsf{A})_V\,, \quad \left(\beta = \frac{1}{T}\right). \qquad (19{,}46')$$

Probíhá-li (vratný) izotermický proces při konstantním tlaku, je nutné použít druhé Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (19,26). Označíme-li $\mathsf{H}_1$, $\mathsf{H}_2$ a $G_1$, $G_2$ počáteční a konečné hodnoty entalpie a Gibbsovy funkce, pak z rovnice (19,26) plyne

$$\mathsf{H}_1 - \mathsf{H}_2 = G_1 - G_2 - T\left[\frac{\partial}{\partial T}(G_1 - G_2)\right]_P. \qquad (19{,}47)$$

Veličina

$$Q_P = \mathsf{H}_1 - \mathsf{H}_2 \qquad (19{,}48)$$

značí tepelné zabarvení při izobarickém procesu (úmluva o znaménku je stejná jako v případě $Q_V$) a

$$G_1 - G_2 = \mathscr{A} \qquad (19{,}49)$$

značí práci $\int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}W$, kterou systém vykoná následkem působení všech ostatních sil (kromě sil tlaku) na okolních tělesech (viz rovnici (19,25)).

Kombinací posledních tří rovnic dostaneme hledaný vztah

$$\mathscr{A} - Q_P = T\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial T}\right)_P, \qquad (19{,}50)$$

popř.

$$Q_P = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta \mathscr{A})_P\,, \quad \left(\beta = \frac{1}{T}\right). \qquad (19{,}50')$$

Výhodou rovnic (19,46) a (19,50) je, že sjednocují první a druhý termodynamický princip. Z toho důvodu navrhl Nernst považovat vztahy (19,46), popř. (19,50) za fundamentální termodynamické rovnice.[32]) Tato terminologie však není všeobecně přijatou, a proto jí zde nebudeme používat.

[32]) Rovnice (19,46) a (19,50) neobsahují entropii. (Je známo, že Nernst neměl entropii „v lásce" a snažil se ji z termodynamiky zcela vyloučit. Odtud také navržený název pro tyto rovnice.)

## 20. VZTAHY MEZI DERIVACEMI TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN

Z předešlého článku je zřejmé, že znalost kterékoli z funkcí $U$, H, $F$, $G$ umožňuje vyjádřit ostatní termodynamické veličiny pomocí parciálních derivací. Použití jednotlivých charakteristických funkcí závisí na druhu zkoumaného procesu (izotermický, izobarický apod.) anebo je diktováno formálně – matematickými důvody.

Termodynamické potenciály umožňují velmi rychlou transformaci různých derivací k novým proměnným. S některými jednoduchými transformacemi jsme se už seznámili (čl. 14 a 15); zde odvodíme některé další vztahy.

Předpokládejme, že jde o jednoduchý systém, popsaný stavovou rovnicí

$$P \equiv P(V, T), \quad \text{popř.} \quad V \equiv V(P, T). \tag{20,1}$$

Tepelné kapacity $C_P$ a $C_V$ jsou určeny známými vztahy (viz čl. 15)

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

Pomocí vztahů (19,10) a (19,24) můžeme vyjádřit entropii:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P. \tag{20,2}$$

Je tedy

$$C_P \equiv C_P(P, T) = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P, \quad C_V \equiv C_V(V, T) = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V. \tag{20,3}$$

Tepelnou kapacitu $C_V$ lze také vyjádřit pomocí vnitřní energie. Z rovnice $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}U$ totiž plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V. \tag{20,4}$$

Izobarickou tepelnou kapacitu $C_P$ je možno nejsnáze určit z entalpie. Z rovnice $\mathrm{d}\mathsf{H} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ totiž plyne

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P. \tag{20,5}$$

Závislost tepelné kapacity $C_V$ na objemu dostaneme pomocí druhé rovnice (20,3):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V\right]_T.$$



Přehodíme-li pořadí derivací a užijeme vztahu

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{20,6}$$

Závislost tepelné kapacity $C_V$ na objemu (*nikoli však na teplotě*) je tedy určena stavovou rovnicí. (Tento výsledek jsme odvodili v čl. 15 poněkud jinou cestou.)

Obdobně budeme postupovat i v případě tepelné kapacity $C_P$. Z první rovnice (20,3) plyne

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P\right]_T = -T\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_V.$$

Dosazením $(\partial G/\partial P)_T = V$ pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \tag{20,6}$$

Vypočteme nyní izotermickou změnu entropie s objemem: $(\partial S/\partial V)_T$. Poněvadž jde o kombinaci proměnných $V$, $T$, je výhodné použít volné energie $F \equiv F(V, T)$. Pomocí první rovnice (20,2) dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V.$$

Poněvadž $P = -(\partial F/\partial V)_T$, je také

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{20,7}$$

Tato rovnice dovoluje najít závislost entropie na objemu pomocí stavové rovnice $P \equiv P(V, T)$, popř. izochorické rozpínavosti.

Obdobně upravíme výraz $(\partial S/\partial P)_T$. Poněvadž jde o nezávisle proměnné $P$, $T$, užijeme Gibbsova potenciálu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P.$$

Se zřetelem na rovnice (19,24) pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{20,8}$$

Tento vztah umožňuje určit závislost entropie na tlaku pomocí stavové rovnice $V \equiv V(P, T)$, popř. izobarické roztažnosti $(\partial V/\partial T)_P$.

Objemovou závislost $(\partial U/\partial V)_T$ vnitřní energie určíme následující úvahou. Z rovnice $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P .$$

Použijeme-li rovnice (20,7), dostaneme vztah

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P , \tag{20,9}$$

který jsme už odvodili jinou cestou v čl. 14. Vztah (20,9) lze odvodit také pomocí první Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (19,11). Položíme-li

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V ,$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

Obdobně dokážeme platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T . \tag{20,10}$$

Z rovnice $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ totiž plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Použijeme-li vztahu (20,8), dostaneme rovnici (20,10).

Stejným postupem lze najít další vztahy. Důkaz následujících vztahů přenecháváme čtenáři ve formě jednoduchého cvičení:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \tag{20,11}$$

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V , \tag{20,12}$$

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T , \tag{20,13}$$

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{20,14}$$



K složitějším transformacím je výhodné užívat jakobiánů (viz dodatek I). Najdeme vztah mezi adiabatickým a izochorickým koeficientem rozpínavosti. Z vlastností jakobiánů plyne, že derivaci $(\partial P/\partial T)_S$ můžeme přepsat takto:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{\partial(P, S)}{\partial(T, S)} = \frac{\dfrac{\partial(P, S)}{\partial(T, V)}}{\dfrac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)}} . \tag{20,15}$$

Jmenovatele upravíme pomocí vztahu (20,7):

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

Rozepsáním čitatele a opětovným použitím rovnice (20,7) dostaneme

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

Platí tedy vztah

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{C_V}{T}\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V} .$$

Vzniklý výraz lze dále upravit pomocí vztahů

$$\frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{\dfrac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)}}{\dfrac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}} = -\frac{\dfrac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)}}{\dfrac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P . \tag{20,16}$$

(Při záměně proměnných u jakobiánů se mění znaménko). Výsledný vztah tedy zní

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P . \tag{20,17}$$

Převrácená hodnota levé strany této rovnice určuje změnu teploty s tlakem při adiabatickém procesu. Poslední veličinu lze převést na jednodušší tvar. Rozšířením výrazu $(\partial T/\partial P)_S$ pomocí Jacobiho determinantů dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\dfrac{\partial(T, S)}{\partial(T, P)}}{\dfrac{\partial(P, S)}{\partial(T, P)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P} .$$

Jmenovatele vyjádříme pomocí tepelné kapacity $C_P$ a čitatele upravíme pomocí vztahu (20,8). Dostaneme tak vztah

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{20,18}$$

Porovnáním vztahů (20,17) a (20,18) dostaneme rovnici (15,11).

Změnu teploty s objemem při adiabatickém procesu dostaneme obdobnou metodou:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\dfrac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)}}{\dfrac{\partial(V, S)}{\partial(T, V)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}.$$

Čitatele upravíme pomocí (20,7) a ve jmenovateli dosadíme tepelnou kapacitu $C_V$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{20,19}$$

Dělením rovnic (20,18) a (20,19) a jednoduchou úpravou, při níž použijeme vztahu (20,16), dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S. \tag{20,20}$$

V následující kapitole dokážeme, že při kvazistatických procesech musí být splněny nerovnosti

$$C_P > C_V > 0\,, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0\,. \tag{20,21}$$

Výrazy $(\partial T/\partial V)_S$ a $(\partial T/\partial P)_S$ mají tedy opačná znaménka. Je-li koeficient izobarické roztažnosti $(\partial V/\partial T)_P$ kladný, pak podle (20,18) je kladný také výraz $(\partial T/\partial P)_S$. Z rovnice (20,20) pak plyne, že v takovém případě při adiabatické expanzi klesá teplota:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0\,, \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0\,. \tag{20,22}$$

V případě $(\partial V/\partial T)_P < 0$ je situace obrácená:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0\,, \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S > 0\,. \tag{20,22'}$$



Najdeme ještě vztah mezi adiabatickou a izotermickou kompresibilitou. Postupnou úpravou dostaneme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\dfrac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}\dfrac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}}{\dfrac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;$$

hledaný vztah je tedy roven

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{20,23}$$

Podle nerovností (20,21) jsou obě kompresibility záporné, přičemž absolutní hodnota adiabatické kompresibility je vždy menší než absolutní hodnota izotermické kompresibility.

Použitím vzorců (15,12) a (15,13) můžeme z rovnice (20,23) odvodit tyto vztahy:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{20,24}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{20,25}$$

Zde jsme se vesměs zabývali odvozením různých vztahů pro jednoduchý systém, jenž je charakterizován jediným vnějším parametrem $V$. Obdobné vztahy lze odvozovat i pro systémy v elektrickém a magnetickém poli (viz čl. 23) a systémy s proměnným počtem částic (viz čl. 22). Řadu dalších vztahů nalezne čtenář v přiložených příkladech.

## 21. JOULEŮV-THOMPSONŮV PROCES

Pro moderní fyziku a techniku je neobyčejně důležité získávání kapalných plynů. Z molekulárního hlediska můžeme proces zkapalňování plynů popsat následujícím způsobem.

Molekuly plynů jsou takřka volné, čímž mají relativně velkou pohybovou energii[33]) a střední vzdálenost (nepříliš hustých plynů) značně převyšuje poloměr mezimolekulární interakce. Má-li dojít ke zkapalnění plynu, musíme zmenšit rychlost molekul plynu a dosáhnout jejich sblížení. Dostatečně vhodného sblížení molekul se dosahuje kompresí a snížení kinetické energie molekul (tj. teploty plynu) se dosahuje tím, že se plyn nechá adiabaticky rozepnout (viz rovnici (20,22)). Popíšeme zde jistý proces, který je dodnes jednou ze základních metod na zkapalňování plynů.

[33]) Z kinetické teorie plynů je známo, že střední kinetická energie molekul je závislá na teplotě: $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$, kde $k$ je Boltzmannova konstanta.

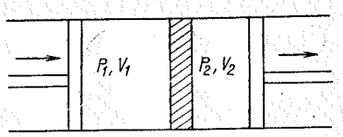
Budeme zkoumat stacionární proudění plynu v trubici, přičemž plyn přechází z objemu $V_1$ a tlaku $P_1$ přes pórovitou přepážku (umístěnou uvnitř trubice) do objemu $V_2$ a tlaku $P_2$. Stacionárnost proudění zde označuje, že na obou stranách pórovité přepážky je tlak konstantní: $P_1 = \text{konst}$, $P_2 = \text{konst}$. (Konstantní tlaky lze realizovat pomocí pohyblivých pístů, viz obr. 7.) Dále budeme předpokládat, že celý systém je adiabaticky izolován, takže jde o adiabatické proudění. Popsaný proces se nazývá *Jouleovým-Thompsonovým procesem.*

Předpokládejme, že $P_1 > P_2$, takže změna tlaku

$$\Delta P = P_2 - P_1 < 0 . \tag{21,1}$$

Při tomto poklesu tlaku dochází ke změně teploty

$$\Delta T = T_2 - T_1 . \tag{21,2}$$




Obr. 7.

Změnu teploty v závislosti na změně tlaku lze charakterizovat veličinou

$$\lambda = -\frac{\Delta T}{\Delta P}, \tag{21,3}$$

zvanou *Jouleův-Thompsonův koeficient.* Vypočteme nyní tento koeficient.

Předně si povšimneme, že následkem velkého odporu pórovité přepážky proti proudění bude rychlost proudění malá, takže kinetickou energii proudění není třeba uvažovat. Rovněž ztráty energie plynu vznikající třením jsou zanedbatelné, poněvadž velikost těchto ztrát je přímo úměrná druhé mocnině kvadrátu rychlosti proudění plynu (což je malá veličina). Přitom je však nutné mít na paměti, že následkem tření bude popsaný proces *nevratný.*

Nechť jisté množství plynu s tlakem $P_1$ přejde adiabaticky z objemu $V_1$ přes pórovitou přepážku do objemu $V_2$ s tlakem $P_2$. Poněvadž proces je adiabatický, je změna vnitřní energie určena rovnicí $\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V$. Uvědomíme-li si, že podle předpokladu je $P_1 = \text{konst}$, $P_2 = \text{konst}$, pak musí platit

$$\int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}U = U_2 - U_1 = -P_2V_2 - (-P_1V_1) ,$$

tj.

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 . \tag{21,4}$$

Z poslední rovnice plyne, že při Jouleově-Thompsonově procesu se zachovává entalpie plynu. Jouleův-Thompsonův proces je tedy procesem *izoentalpickým*:

$$\mathsf{H}_1 = \mathsf{H}_2 . \tag{21,5}$$

Tento výsledek je zřejmý také z toho, že jde o adiabaticko-izobarický proces (viz čl. 19).



Změna teploty při Jouleově-Thompsonově procesu je tedy určena derivací $(\partial T/\partial P)_{\mathsf{H}}$, vzatou při konstantní entalpii:

$$\lambda = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\mathsf{H}} . \tag{21,6}$$

Z rovnice

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = C_P\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$$

však plyne

$$0 = C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\mathsf{H}} + \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T ,$$

takže

$$\lambda = \frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T . \tag{21,7}$$

Užijeme-li rovnice (20,14), dostaneme

$$\lambda = \frac{1}{C_P}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]. \tag{21,8}$$

Poněvadž $C_P > 0$, je znaménko Jouleova-Thompsonova koeficientu určeno čitatelem pravé strany rovnice (21,8).

Při Jouleově-Thompsonově procesu s *ideálním plynem* bylo zjištěno, že koeficient $\lambda = 0$; podle vyjádření (21,7) tomu odpovídá rovnice

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_T = 0 . \tag{21,9}$$

Odtud lze jednoduchou úvahou usoudit, že energie ideálního plynu nezávisí na jeho objemu. V čl. 14 jsme však tohoto výsledku použili k nalezení vztahu $T = \text{konst}\,\tau$ mezi absolutní a plynovou teplotou. Aby tedy nešlo o důkaz kruhem[34]), musíme nyní vzít stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru $PV = R\tau$ a nikoli $PV = RT$. Poněvadž $T$ a $\tau$ jsou ve vzájemně jednoznačném vztahu, lze derivaci v rovnici (21,9) vzít při konstantním $\tau$. Z rovnice $\mathsf{H} = U + PV = U + R\tau$ pak plyne

$$\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\tau = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau = 0 .$$

[34]) Kdybychom totiž použili v rovnici (14,2) stavové rovnice $PV = RT$, dostali bychom nezávislost energie ideálního plynu na objemu. Tento postup však už předpokládá rovnici $T = \tau$.

Jelikož kompresibilita plynu je nenulová, musí být

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau = 0\,;$$

energie ideálního plynu tedy nezávisí na jeho objemu.

Vztah $T = \text{konst}\,\tau$ plyne také z vyjádření Jouleova-Thompsonova koeficientu (21,8). Položíme-li $\lambda = 0$, pak z rovnice

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T} = 0$$

po jednoduché úpravě dostaneme $T = \text{konst}\,\tau$. (Při adekvátní volbě měřicích jednotek je $T = \tau$.)

Pro neideální plyny existuje charakteristická teplota $\Theta$ zvaná *teplota inverze*, při níž Jouleův-Thompsonův koeficient mění znaménko. Je-li původní teplota $T_1$ plynu (do průchodu přes pórovitou přepážku) větší než teplota inverze ($T_1 > \Theta$), pak po průchodu přes pórovitou přepážku se plyn zahřívá ($T_2 > T_1$); při $T_1 < \Theta$ se plyn ochlazuje ($T_2 < T_1$). Na tomto principu je založen např. Lindeho stroj na zkapalňování plynů.

Pro objasnění vezmeme Van der Waalsovu stavovou rovnici

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\,.$$

Poněvadž je dána rovnice $P \equiv P(V, T)$ a nikoli $V \equiv V(P, T)$, je výhodné přetransformovat vztah (21,8) tak, aby v něm vystupovaly derivace tlaku. Použijeme-li vztahu (20,16), pak po jednoduché úpravě dostaneme

$$\lambda = \frac{1}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}\left[V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{21,10}$$

Poněvadž jmenovatel je vždy záporný (viz (20,21)), je znaménko koeficientu $\lambda$ určeno čitatelem rovnice (21,10). Elementárním výpočtem dostaneme

$$V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{2a}{V^2} - \frac{bRT}{(V-b)^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}\left[\frac{2a}{V^2} - \frac{RTV}{(V-b)^2}\right].$$

Při nepříliš velkých tlacích je $V \gg b$; v této aproximaci lze $\lambda$ vyjádřit vztahem

$$\lambda = \frac{1}{C_P}\left(b - \frac{2a}{RT}\right). \tag{21,11}$$



Při teplotě inverze

$$\Theta = \frac{2a}{bR} \tag{21,12}$$

je $\lambda = 0$. Teplotní závislost koeficientu $\lambda$ je tedy určena rovnicí

$$\lambda = -\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{b}{C_P}\left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \tag{21,13}$$

Podle předpokladu je $\Delta P < 0$, takže při teplotách $T < \Theta$ se plyn ochlazuje a při $T > \Theta$ dochází k jeho oteplování.

Je však třeba říci, že Van der Waalsova rovnice není přesnou stavovou rovnicí reálných (neideálních) plynů, nýbrž představuje jistou jednoduchou *interpolaci* mezi stavovou rovnicí ideálních a reálných plynů. Od takové interpolace nelze očekávat více než kvalitativní souhlas s experimentálními údaji. K přesnému výpočtu Jouleova-Thompsonova koeficientu (a teploty inverze) je nutné použít výsledků exaktní teorie neideálních plynů. (Touto teorií se budeme zabývat ve statistické fyzice.) Ve fenomenologické termodynamice je nutné určovat teplotu inverze experimentálně.

Teplota inverse vodíku $\Theta \cong 216°\,\mathrm{K} \cong -57°\,\mathrm{C}$. Nejnižší teplotu inverze má hélium: při atmosférickém tlaku je $\Theta \cong 33{,}6°\,\mathrm{K} \cong -239\,°\mathrm{C}$. Ke zkapalnění hélia pomocí Jouleova-Thompsonova procesu je nutné nejdříve ochladit hélium na teplotu $T \lesssim 33{,}6°\mathrm{K}$. (Tohoto předběžného ochlazení se obvykle dosahuje pomocí kapalného vodíku; bod varu kapalného vodíku je 33,2 °K.)

Existence teploty inverze je umožněna tím, že u všech plynů je

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0\,. \tag{21,14}$$

Proto existuje teplota $\Theta$, při níž je čitatel na pravé straně rovnice (21,8) roven nule. Je-li dána stavová rovnice $V \equiv V(T, P)$, pak teplota inverze $\Theta \equiv \Theta(P)$ je určena rovnicí

$$V(\Theta, P) = \Theta\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_P, \tag{21,15}$$

popř.

$$\frac{\partial}{\partial \Theta}\left[\frac{V(\Theta, P)}{\Theta}\right]_P = 0\,. \tag{21,15'}$$

Nerovnost (21,14) umožňuje také *vratné* adiabatické ochlazování plynů. Podle rovnice (20,18) je změna teploty $\Delta T$ při vratné adiabatické expanzi ($\Delta P < 0$) určena vztahem

$$\vartheta \equiv -\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0\,. \tag{21,16}$$

Při expanzi je $\Delta P < 0$, takže $\Delta T < 0$, plyn se tedy ochlazuje. Důležité je, že nerovnost (21,16) je splněna i pro ideální (tj. dostatečně zředěné) plyny. To umožňuje zkapalňování plynů při relativně nízkých tlacích (kolem 6 až 8 atmosfér). Na tomto principu pracuje Kapicův stroj (tzv. turbodetander) na zkapalňování plynů. Technická realizace vratné adiabatické expanze je však mnohem složitější, takže základem průmyslové výroby kapalných plynů v současné době zůstává metoda nevratné expanze plynů.

Pozorný čtenář si zajisté položil otázku, jakým způsobem jsme vlastně započetli nevratnost Jouleova-Thompsonova procesu, když jsme k výpočtu koeficientu $\lambda$ použili rovnic pro *kvazistatické* (*a tedy vratné*) procesy. Vysvětlení tohoto zdánlivého paradoxu je jednoduché. Izoentalpičnost Jouleova-Thompsonova procesu je důsledkem pouze prvního termodynamického principu, který platí jak pro vratné, tak pro nevratné procesy. Příslušné derivace $(\partial \mathsf{H}/\partial T)_P$ a $(\partial \mathsf{H}/\partial P)_T$ jsme však vyjádřili pomocí druhého termodynamického principu pro vratné procesy. To však nemá vliv na výsledek, poněvadž entalpie $\mathsf{H} = U + PV$ (obdobně i ostatní termodynamické potenciály) je jednoznačnou stavovou funkcí. Změna entalpie tedy nezávisí na charakteru procesu, nýbrž jen na počátečním a konečném stavu systému.

Jak uvidíme v následující kapitole, při *nevratných adiabatických* procesech entropie systému roste. Závislost změny entropie na změně tlaku nalezneme z rovnice $\mathrm{d}\mathsf{H} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P = 0$, z níž plyne

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{\mathsf{H}} = -\frac{V}{T},$$

tj.

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = -\frac{V}{T}\Delta P .$$

Poněvadž $\Delta P < 0$, je vždy $\Delta S > 0$, popř. $S_2 > S_1$. Jouleův-Thompsonův proces je tedy doprovázen vzrůstem entropie, a proto je nevratným procesem.

## 22. ZÁVISLOST TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN NA MNOŽSTVÍ HMOTY

Doposud jsme všude předpokládali, že množství hmoty (počet částic) jednotlivých složek daného systému se v průběhu procesu nemění. Existuje však řada procesů složek daného systému se v průběhu procesu nemění. Existuje však řada procesů (např. vlastní chemické reakce, disociační procesy, fázové přechody), kde tento předpoklad není splněn. Abychom mohli použít termodynamiky i na takové procesy, potřebujeme nejdříve vyjasnit závislost termodynamických veličin na množství hmoty.

Budeme zkoumat *homogenní*[35]) systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Pro

[35]) Zde užíváme terminologie zavedené v úvodu čl. 7.



snazší pochopení jednotlivých myšlenek budeme nejdříve předpokládat, že zkoumaný (homogenní) systém obsahuje látku (molekuly) pouze jednoho druhu.

Zobecnění na systémy obsahující více látek provedeme v další části tohoto článku. Množství hmoty příslušné látky budeme měřit v grammolekulách (molech). Počet grammolekul budeme označovat symbolem $n$.

Vlivem působení vnějších polí se systém zpravidla stává nehomogenním. Budeme proto předpokládat, že na systém žádná vnější pole nepůsobí. V takovém případě je systém charakterizován jediným vnějším parametrem – objemem $V$ (celého) systému.

Pokud jsme se nezajímali o procesy, v nichž se mění počet částic, užívali jsme pro energii $U$ vyjádření ve tvaru $U \equiv U(S, V)$, popř. $U \equiv U(V, T)$ a stavové rovnice $P \equiv P(V, T)$. Nyní však musíme uvažovat obecnější závislosti:

$$U \equiv U(S, V, n), \tag{22,1}$$

resp.

$$P \equiv P(V, T, n), \tag{22,2}$$

kde $U$, $S$, $V$, $P$ značí energii, entropii, objem a tlak systému obsahujícího $n$ grammolekul.

Poněvadž energie, entropie a objem jsou extenzívní (aditivní) veličiny, připadá na *stejné* množství hmoty daného (rovnovážného homogenního) systému *stejná energie, stejná entropie a stejný objem*. Veličiny $U$, $S$, $V$, vztažené na jisté jednotkové množství hmoty, nazýváme *specifickou energií, specifickou entropií a specifickým objemem*. Ve fenomenologické termodynamice se množství hmoty obvykle uvádí v grammolekulách a příslušné specifické veličiny se pak nazývají *molárními*. Molární energie $u$, molární entropie $s$ a molární objem $v$ jsou tedy definovány rovnicemi

$$u = \frac{U}{n}, \quad s = \frac{S}{n}, \quad v = \frac{V}{n}. \tag{22,3}$$

Z aditivnosti energie, entropie a objemu plyne, že molární veličiny $u$, $s$, $v$ *nezávisí* na množství hmoty a představují tedy *intenzívní parametry*.

Pomocí těchto veličin můžeme závislost (22,1) vyjádřit rovnicí

$$nu = U(ns, nv, n). \tag{22,4}$$

Při $n = 1$ dostaneme

$$u = U(s, v, 1) \equiv \varepsilon(s, v). \tag{22,5}$$

Aditivnost energie tedy vyžaduje, aby molární energie závisela *pouze* na *molární* entropii a *molárním* objemu daného systému. Tím je také určena závislost energie na počtu částic (množství hmoty):

$$U(S, V, n) = U(ns, nv, n) = n\,\varepsilon(s, v). \tag{22,6}$$

Energie je tedy homogenní funkcí prvního stupně vzhledem k aditivním proměnným. (Obdobný výsledek platí i pro ostatní aditivní veličiny, nejen energii.)

Dříve, než přejdeme k dalšímu výkladu, připomeneme si tzv. EULERŮV *teorém* o homogenních funkcích. Homogenní funkce $\lambda \equiv \lambda(x_1, x_2, \ldots x_r)$ $m$-tého stupně je definována rovnicí (identitou):

$$\lambda(kx_1, kx_2, \ldots, kx_r) = k^m \lambda(x_1, x_2, \ldots, x_r), \tag{22,7}$$

kde $k$ je konstantní faktor, násobící každou nezávisle proměnnou. Poněvadž vztah (22,7) je identitou, můžeme derivovat obě strany podle $k$:

$$x_1 \frac{\partial\lambda}{\partial(kx_1)} + x_2 \frac{\partial\lambda}{\partial(kx_2)} + \ldots + x_r \frac{\partial\lambda}{\partial(kx_r)} = mk^{m-1} \lambda(x_1, x_2, \ldots, x_r).$$

Položíme-li $k = 1$, dostaneme EULERŮV teorém

$$x_1 \frac{\partial\lambda}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial\lambda}{\partial x_2} + \ldots + x_r \frac{\partial\lambda}{\partial x_r} = m \lambda(x_1, x_2, \ldots, x_r). \tag{22,8}$$

Ve speciálním případě homogenní funkce *prvního stupně* ($m = 1$) dostaneme

$$x_1 \frac{\partial\lambda}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial\lambda}{\partial x_2} + \ldots + x_r \frac{\partial\lambda}{\partial x_r} = \lambda(x_1, x_2, \ldots, x_r). \tag{22,9}$$

Použijeme-li tohoto výsledku na rovnici (22,6), dostaneme ($\lambda = U$, $x_1 = S$, $x_2 = V$, $x_3 = n$):

$$S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} + n\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = U. \tag{22,10}$$

Vysvětlíme si smysl derivací vystupujících v této rovnici. Při $n$ = konst jsme měli rovnici

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V,$$

z níž plynou vztahy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P. \tag{22,11}$$

Diferenciál $\mathrm{d}U$ funkce $U \equiv U(S, V, n)$ je roven

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \mathrm{d}n. \tag{22,12}$$

Poněvadž teplota a tlak jsou *intenzívní* parametry (mají stejnou hodnotu v celém systému, popř. fázi), je třeba ztotožnit první dvě derivace v rovnici (22,12) s teplotou



a záporně vzatým tlakem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{S,n} = -P. \tag{22,13}$$

Třetí člen na pravé straně rovnice (22,12) určuje vlastní změnu energie v závislosti na počtu částic (při $S$ = konst, $V$ = konst). Změny energie tohoto druhu se vyskytují např. v chemických reakcích, proto se tento člen nazývá chemickým členem (viz pozn. 6 na str. 22). *Intenzívní* veličina

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \tag{22,14}$$

se nazývá *chemickým potenciálem* (vzhledem k energii).

Veličina $\mu$ určuje změnu energie nejen při vlastních chemických reakcích, ale také při fázových přechodech, disociačních a ionizačních procesech apod. Název chemický potenciál tedy nevystihuje v dostatečné míře význam a oblast použití této veličiny. Zavedená terminologie je však všeobecně přijatá, a proto jí budeme užívat.

Chemický potenciál je v jistém smyslu veličinou analogickou elektrickému ($\varphi$), popř. gravitačnímu potenciálu ($\Phi$): v elektrostatice určuje veličina $\varphi\,\delta e$ změnu elektrostatické energie následkem změny náboje („elektrického množství"), v gravitačním poli má analogický význam součin gravitačního potenciálu $\Phi$ a změny množství hmoty $\delta m$.

Pomocí rovnic (22,13) a (22,14) můžeme úplný diferenciál $\mathrm{d}U$ energie vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n. \tag{22,15}$$

Eulerův teorém (22,10) pak vede ke vztahu

$$U \equiv U(S, V, n) = TS - PV + n\mu. \tag{22,16}$$

Nyní přejdeme k nalezení závislosti ostatních termodynamických potenciálů na počtu částic. Volná energie $F$ je určena funkcí

$$F \equiv F(T, V, n). \tag{22,17}$$

Z definice $F = U - TS$ volné energie ihned plyne, že tato veličina je také aditivní (extenzívní), poněvadž při kvazistatických procesech je teplota v celém systému stejná a veličiny $U$, $S$ jsou aditivní. Volnou energii (22,17) lze tedy zredukovat na funkci tohoto tvaru:

$$F = n\,\varphi(T, v) \equiv n\,\varphi\left(T, \frac{V}{n}\right), \tag{22,18}$$

kde $\varphi(T, v) \equiv F(T, v, 1)$ je molární volná energie. Poněvadž volná energie (22,17) je aditivní veličinou, musí být funkce $F$ homogenní funkcí prvního stupně vzhledem k extenzívním parametrům:

$$V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} + n\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = F . \tag{22,19}$$

V této rovnici ovšem nevystupuje derivace volné energie podle teploty, poněvadž teplota není aditivní stavovou veličinou. Fyzikální význam derivací vyskytujících se v rovnici (22,19) najdeme obdobnou úvahou jako v případě vnitřní energie (22,10). Diferencováním rovnice (22,17) získáme vztah

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \mathrm{d}n . \tag{22,20}$$

Tato rovnice je obdobná rovnici (19,9) s tím důležitým rozdílem, že v (22,20) je také poslední člen, který určuje změnu volné energie, způsobenou změnou počtu částic při *izotermicko-izochorických* procesech. Položíme-li[36])

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -P , \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu , \tag{22,21}$$

dostaneme

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n . \tag{22,22}$$

Veličina $\mu$ se opět nazývá chemickým potenciálem (vzhledem k volné energii). Potenciál $\mu$ je nyní funkcí proměnných $T, V, n$.

Dosazením vztahů (22,21) do (22,19) dostaneme toto vyjádření volné energie:

$$F \equiv F(T, V, n) = -PV + n\mu . \tag{22,23}$$

Tuto rovnici bylo možno získat přímo ze vztahu (22,16), poněvadž $U - TS = F = -PV + n\mu$.

Entalpii $\mathsf{H} = U + PV$ vyjádříme obdobně. Poněvadž v závislosti

$$\mathsf{H} = \mathsf{H}(S, P, n) \tag{22,24}$$

vystupuje jeden intenzívní stavový parametr (tlak $P$), vyžaduje aditivnost entalpie, aby závislost (22,24) měla tvar ($\mathsf{H}$ je homogenní funkcí prvního stupně vzhledem k proměnným $S, n$):

$$\mathsf{H} = n\,\chi(s, P) , \tag{22,25}$$

[36]) Ztotožnění veličin $S$ a $P$ s entropií a tlakem je možné na základě obdobné úvahy, jakou jsme podrobně provedli v případě vnitřní energie.



kde $\chi(s, P)$ je molární entalpie (jako funkce molární entropie $s$ a tlaku $P$). Úplný diferenciál $\mathrm{d}\mathsf{H}$ entalpie je roven

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}n , \tag{22,26}$$

kde

$$T = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial S}\right)_{P,n} , \quad V = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial P}\right)_{S,n} , \quad \mu = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial n}\right)_{S,P} . \tag{22,27}$$

Použitím Eulerova teorému

$$S\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial S}\right)_{P,n} + n\left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial n}\right)_{S,P} = \mathsf{H} \tag{22,28}$$

dostaneme toto vyjádření entalpie:

$$\mathsf{H} = TS + n\mu , \tag{22,29}$$

což je přirozeně ve shodě s rovnicí (22,16).

V Gibbsově potenciálu

$$G \equiv G(T, P, n) \tag{22,30}$$

vystupuje jediná aditivní veličina (počet částic), což umožňuje zredukovat závislost (22,30) na velmi jednoduchý tvar

$$G \equiv G(T, P, n) = ng(T, P) . \tag{22,31}$$

Homogenita Gibbsova potenciálu vede tedy ke vztahu

$$n\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = G . \tag{22,32}$$

Úplný diferenciál $\mathrm{d}G$ je roven

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}n , \tag{22,23}$$

kde

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu . \tag{22,34}$$

Porovnáme-li poslední z těchto rovnic s rovnicí (22,32), dostaneme důležitý vztah

$$G \equiv G(T, P, n) = n\mu(T, P) = ng(T, P) . \tag{22,35}$$

Chemický potenciál $\mu$ v proměnných $T, P$ má tedy význam molárního Gibbsova potenciálu. (Protože molární energie $\varepsilon$, molární volná energie $\varphi$ a molární enthalpie $\chi$ obsahují počet částic prostřednictvím veličin $s = S/n$, $v = V/n$, *neexistuje* podobný jednoduchý vztah mezi chemickým potenciálem $\mu$ a veličinami $\varepsilon$, $\varphi$, $\chi$.)

Chemický potenciál $\mu$ lze vyjádřit jako derivaci vnitřní energie, volné energie, entalpie a Gibbsova potenciálu podle počtu grammolekul:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial n}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}. \tag{22,36}$$

Přitom je ovšem chemický potenciál $\mu$ pokaždé vyjádřen jako funkce *jiných* proměnných. Vzhledem k platnosti rovnice (22,35) je zpravidla nejvýhodnější užívat posledního vyjádření ze soustavy (22,36).

Položíme-li $\mathrm{d}G = \mathrm{d}(n\mu) = n\mathrm{d}\mu + \mu\mathrm{d}n$, pak rovnice (22,33) vede ke vztahu

$$\mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P. \tag{22,37}$$

Znalost chemického potenciálu $\mu \equiv \mu(T, P)$ umožňuje tedy jednoduše vyjádřit molární entropii $s$ a molární objem $v$:

$$s \equiv s(T, P) = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad v \equiv v(T, P) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T. \tag{22,38}$$

Často bývá užitečné (především ve statistické fyzice) zavést potenciál, který obsahuje chemický potenciál $\mu$ jako *nezávisle* proměnnou. Takový potenciál snadno najdeme tak, že na obou stranách rovnice (22,22) odečteme úplný diferenciál $\mathrm{d}(n\mu) = \mathrm{d}G = n\mathrm{d}\mu + \mu\mathrm{d}n$:

$$\mathrm{d}(F - n\mu) = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu.$$

Veličina

$$\Omega = F - n\mu = F - G = -PV \tag{22,39}$$

představuje hledaný potenciál, který má za nezávisle proměnné $T$, $V$, $\mu$. Úplný diferenciál $\mathrm{d}\Omega$ je tedy určen rovnicí

$$\mathrm{d}\Omega = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu, \tag{22,40}$$

z níž plyne

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad n = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{22,41}$$

Poslední z těchto rovnic určuje rovnovážný (tj. střední) počet grammolekul systému s teplotou $T$ a objemem $V$[37]).

Ve fenomenologické termodynamice se pro potenciál $\Omega$ obvykle nezavádí speciální název. Zde budeme většinou užívat termínu „potenciál $\Omega$". Ve statistické fyzice se $\Omega$ nazývá velkým kanonickým (grandkanonickým) potenciálem. Pomocí tohoto potenciálu lze velmi jednoduše určovat (rovnovážné) rozdělení částic podle energií: Maxwellovo-Boltzmannovo, Fermiovo-Diracovo, Boseovo-Einsteinovo rozdělení apod.

[37]) Příklady jiných potenciálů, v nichž vystupuje chemický potenciál $\mu$ jako nezávisle proměnná, se tvoří obdobně (viz též čl. 33).



Doposud jsme předpokládali, že zkoumaný systém obsahuje látku (fázi) pouze jednoho druhu. Zobecnění na libovolný počet látek (fází) je snadné a příslušné rovnice lze napsat okamžitě:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{\nu=1}^{r} \mu_\nu \mathrm{d}n_\nu, \tag{22,42}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \sum_{\nu=1}^{r} \mu_\nu \mathrm{d}n_\nu, \tag{22,43}$$

$$\mathrm{d}\mathsf{H} = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_{\nu=1}^{r} \mu_\nu \mathrm{d}n_\nu, \tag{22,44}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{\nu=1}^{r} \mu_\nu \mathrm{d}n_\nu. \tag{22,45}$$

Pro potenciál $\Omega$ bude platit

$$\Omega = F - G = F - \sum_{\nu=1}^{r} n_\nu \mu_\nu = -PV, \tag{22,46}$$

$$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - \sum_{\nu=1}^{r} n_\nu \mathrm{d}\mu_\nu. \tag{22,47}$$

Index $\nu = 1, 2, \ldots, r$ se vztahuje k příslušné látce, popř. fázi. Chemické potenciály $\mu_\nu$ jsou *intenzívními* veličinami: mohou tedy záviset na koncentracích $\mathsf{c}_\nu = n_\nu/n$, $(n = n_1 + n_2 + \ldots + n_r)$, nikoli však na celkovém počtu grammolekul $n_\nu$ jednotlivých látek (fází).

Jestliže kromě sil tlaku působí na systém ještě jiné síly $(A_i \neq P)$, pak místo rovnice (22,42) máme

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \sum_i A_i \mathrm{d}a_i + \sum_\nu \mu_\nu \mathrm{d}n_\nu \tag{22,48}$$

a obdobné rovnice pro funkce $F$, $\mathsf{H}$, $G$.

Poněvadž teplota a tlak jsou intenzívní parametry, je výhodné vyjádřit aditivní termodynamické veličiny (objem, energii, entropii, entalpii, volnou energii, Gibbsův potenciál a potenciál $\Omega$) jako funkce teploty, tlaku a počtu $n_\nu$ grammolekul jednotlivých látek (popř. fází). Nechť

$$V \equiv V(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_r) \tag{22,49}$$

je objem *celého* systému. Molární objem, tj. objem připadající na jednu grammolekulu hmoty *celého* systému, je definován rovnicí

$$v = \frac{V}{n}, \quad n = n_1 + n_2 + \ldots + n_r. \tag{22,50}$$

Obsahuje-li systém více látek (fází), pak je nutné znát také specifické objemy jednotlivých látek (fází). Tyto veličiny jsou definovány rovnicí[38])

$$v_\nu = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}. \tag{22,51}$$

Objem $v$ se nazývá *parciálním objemem* ($\nu$-té látky, popř. fáze). Tato veličina je (na rozdíl od celkového objemu $V$) *intenzívním* parametrem.

Poněvadž objem $V$ je aditivní, musí podle Eulerova teorému platit

$$V = \sum_{\nu=1}^{r} n_\nu \left(\frac{\partial V}{\partial n_\nu}\right)_{T,P} = \sum_{\nu=1}^{r} n_\nu v_\nu . \tag{22,52}$$

Obdobně definujeme ostatní parciální veličiny ($T, P, n_1, n_2, \ldots, n_r$ *nezávisle* proměnné):

$$\left.\begin{aligned} u_\nu &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}, \quad s_\nu = \left(\frac{\partial S}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}, \\ \mathsf{h}_\nu &= \left(\frac{\partial \mathsf{H}}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}, \quad f_\nu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}, \\ g_\nu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}, \quad \omega_\nu = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial n_\nu}\right)_{T,P}. \end{aligned}\right\} \tag{22,53}$$

Aby nedošlo k nežádoucí záměně, popř. přehlédnutí, upozorňujeme ještě jednou, že zde všechny veličiny $U$, $S$, H, $F$, $G$, a $\Omega$ pokládáme za funkce proměnných $T$, $P$, $n_1$, $n_2$, ..., $n_r$. Parciální veličiny tedy *nejsou* obecně totožné s chemickými potenciály $\mu_\nu$, poněvadž v rovnicích (22,36) jsou *jiné* derivace. Jedinou výjimkou je parciální Gibbsův potenciál, poněvadž G jsme volili jako funkci $G(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_r)$. Platí tedy

$$g_\nu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\nu}\right)_{T,P} = \mu_\nu . \tag{22,54}$$

Mezi parciálními veličinami platí obdobné vztahy jako mezi celkovými (aditivními) veličinami:

$$\left.\begin{aligned} f_\nu &= u_\nu - Ts_\nu , \\ \mathsf{h}_\nu &= u_\nu + Pv_\nu , \\ g_\nu &= f_\nu + Pv_\nu = \mathsf{h}_\nu - Ts_\nu = u_\nu + Pv_\nu - Ts_\nu , \\ \omega_\nu &= f_\nu - g_\nu = -Pv_\nu . \end{aligned}\right\} \tag{22,55}$$

Platí tedy také druhá Gibbsova-Helmholtzova rovnice pro parciální veličiny:

$$\mathsf{h}_\nu = g_\nu - T\left(\frac{\partial g_\nu}{\partial T}\right)_P = \mu_\nu - T\left(\frac{\partial \mu_\nu}{\partial T}\right)_P . \tag{22,56}$$

[38]) Při derivacích v rovnicích (22,51) až (22,53) pokládáme (kromě tlaku a teploty) za konstantní také všechna $n_\lambda + n_\nu$, což pro stručnost nevyznačujeme.



Můžeme také vyjádřit vztahy analogické rovnicím (22,38):

$$\left(\frac{\partial g_\nu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_\nu}{\partial T}\right)_P = -s_\nu , \quad \left(\frac{\partial g_\nu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_\nu}{\partial P}\right)_T = v_\nu . \tag{22,57}$$

Tyto vztahy se získají z podmínky pro úplný diferenciál v rovnicí (22,45).

Poněvadž každá aditivní veličina je (při daných $T, P, n_1, n_2, \ldots, n_r$) homogenní funkcí prvního stupně vzhledem k proměnným $n_1, n_2, \ldots, n_r$, musí platit vztahy

$$\left.\begin{aligned} U &= \sum_\nu n_\nu u_\nu , \quad S = \sum_\nu n_\nu s_\nu , \\ \mathsf{H} &= \sum_\nu n_\nu \mathsf{h}_\nu , \quad F = \sum_\nu n_\nu f_\nu , \\ G &= \sum_\nu n_\nu g_\nu , \quad \Omega = \sum_\nu n_\nu \omega_\nu . \end{aligned}\right\} \tag{22,58}$$

Nyní odvodíme důležitý vztah mezi počtem grammolekul a změnou chemického potenciálu. Diferencováním rovnice $G = \sum_\nu n_\nu \mu_\nu$ se zřetelem na (22,45) dostaneme tzv. GIBBSOVU-DUHEMOVU *rovnici*

$$S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + \sum_\nu n_\nu\,\mathrm{d}\mu_\nu = 0 , \tag{22,59}$$

popř.

$$\sum_\nu n_\nu (s_\nu\,\mathrm{d}T - v_\nu\,\mathrm{d}P + \mathrm{d}\mu_\nu) = 0 . \tag{22,59'}$$

Rovnice (22,59) se zpravidla užívá ve speciálním tvaru

$$\sum_\nu n_\nu\,\mathrm{d}\mu_\nu = 0 \quad (P = \text{konst}, T = \text{konst}) . \tag{22,60}$$

Často je výhodné pracovat s molárními veličinami. Zavedeme koncentrace $\mathsf{c}_\nu$ jednotlivých látek

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{c}_\nu &= \frac{n_\nu}{n}, \quad (n = n_1 + \ldots + n_r) , \\ \sum_\nu \mathsf{c}_\nu &= 1 . \end{aligned}\right\} \tag{22,61}$$

Molární objem (22,50) pak můžeme vyjádřit pomocí parciálních objemů $v_\nu$ a koncentrací $\mathsf{c}_\nu$:

$$v = \sum_\nu \mathsf{c}_\nu v_\nu . \tag{22,62}$$

Obdobně vyjádříme molární Gibbsův potenciál

$$g = \frac{G}{n} = \sum_\nu \mathsf{c}_\nu g_\nu = \sum_\nu \mathsf{c}_\nu \mu_\nu \tag{22,63}$$

a Gibbsovu-Duhemovu rovnici (22,59):

$$s\mathrm{d}T - v\mathrm{d}P + \sum_\nu c_\nu \,\mathrm{d}\mu_\nu = 0 \tag{22,64}$$

(kde $s = S/n$), popř.

$$\sum_\nu c_\nu \,\mathrm{d}\mu_\nu = 0 \quad (P = \text{konst}, T = \text{konst}) . \tag{22,65}$$

V čl. 19 jsme ukázali, že při vratných izobaricko-izotermických procesech je práce $\mathrm{d}\mathcal{W}$, vykonaná všemi ostatními silami (kromě tlaku), rovna úbytku Gibbsova potenciálu. Spojením rovnic (19,25) a (22,45) pak dostaneme pro práci $\mathrm{d}\mathcal{W}$ vyjádření

$$\mathrm{d}\mathcal{W} = -\sum_\nu \mu_\nu \,\mathrm{d}n_\nu \quad (P = \text{konst}, T = \text{konst}) . \tag{22,66}$$

Pomocí rovnic (22,42) až (22,45) lze získat řadu vztahů mezi derivacemi termodynamických veličin. Poněvadž postup je zcela shodný s tím, jehož jsme užili v čl. 20, nebudeme mu zde věnovat pozornost. Některé vztahy odvodíme podle potřeby v dalších článcích.

Zde jsme se vesměs zabývali termodynamickými potenciály pro vratné procesy a získaných výsledků jsme použili k odvození řady důležitých vztahů mezi termodynamickými veličinami. Tím se však oblast použití termodynamických potenciálů zdaleka nevyčerpává. V následující kapitole uvidíme, že termodynamické potenciály mají v rovnovážném stavu extremální vlastnosti. To nám umožní najít podmínky termodynamické rovnováhy; řadou aplikací těchto podmínek se budeme postupně zabývat v dalších kapitolách.

## 23. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY DIELEKTRIK

Jednou z důležitých aplikací termodynamiky je zkoumání elektrických a magnetických vlastností hmoty. Abychom mohli aplikovat termodynamiku na danou oblast jevů, potřebujeme především určit práci $\delta W$, kterou systém vykoná při změně pole o infinitezimální veličinu.

Dříve, než přejdeme k určení této práce, pokládáme za užitečné upozornit čtenáře na to, že termodynamické vlastnosti vodičů se v elektrickém poli nemění, poněvadž elektrické pole do vodičů neproniká. Tím se energie vodiče v elektrickém poli změní pouze o energii elektrostatického pole, vytvořeného vodičem v okolním prostoru. Energie tohoto pole však nezávisí na termodynamických vlastnostech vodičů, a proto elektrostatické pole nemění termodynamické vlastnosti vodičů.

U dielektrik je však situace podstatně jiná. Elektrické pole proniká do hloubi dielektrik a mění tím jejich termodynamické vlastnosti.

Nejdříve určíme práci, kterou systém vykoná při infinitezimální změně pole v adiabaticky izolovaném dielektriku. Všude v dalším textu budeme předpokládat, že pole



je časově konstantní, ne však nutně homogenní. (Dielektrikum předpokládáme elektricky neutrální.)

Elektrické pole, v němž je dielektrikum, nechť je vytvořeno soustavou vodičů (vně dielektrika) s náboji $e_i$ a potenciály $\varphi_i$. (Tento předpoklad zavádíme pouze pro větší názornost jednotlivých početních kroků. Výsledné vztahy nebudou záviset na způsobu vytvoření pole v dielektriku.) Změnu pole v dielektriku si pak můžeme představit jako následek změny nábojů vodičů o veličinu $\delta e_i$. Dielektrikum společně se soustavou vodičů budeme pokládat za jistý *rozšířený termodynamický systém*.

Z definice potenciálu ihned plyne, že práce $\delta W$, kterou *tento rozšířený systém* vykoná při změně nábojů vodičů o infinitezimální hodnoty $\delta e_i$, rovná se

$$\delta W = -\sum_i \varphi_i \,\delta e_i . \tag{23,1}$$

(Symbol $\delta$ volíme z toho důvodu, aby při integraci nedošlo k záměně v integrační proměnné.)

Změna nábojů bude mít za následek změnu pole v dielektriku a jeho okolí. Výraz (23,1) lze přetransformovat tak, aby v něm vystupovala elektrická intenzita $\boldsymbol{E}$ a elektrická indukce $\boldsymbol{D}$ v libovolném místě daného systému.

Pro jednoduchost zápisu a pro stručnější vyjadřování budeme předpokládat, že pole v dielektriku je vytvořeno jediným vodičem; místo (23,1) budeme mít vztah

$$\delta W = -\varphi \,\delta e . \tag{23,1'}$$

Označme $D_n$ projekci vektoru indukce $\boldsymbol{D}$ do směru vnější normály dielektrika (tj. vnitřní normály vzhledem k vodiči). Povrchová hustota $\sigma$ náboje na vodiči se pak rovná[39])

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi} D_n ,$$

takže náboj $e$ je roven

$$e = \oint \sigma \,\mathrm{d}f = -\frac{1}{4\pi}\oint D_n \,\mathrm{d}f = -\frac{1}{4\pi}\oint \boldsymbol{D}\,\mathrm{d}\boldsymbol{f} .$$

Změna $\delta e$ náboje je určena rovnicí

$$\delta e = -\frac{1}{4\pi}\oint \mathrm{d}\boldsymbol{f} . \,\delta\boldsymbol{D} .$$

Poněvadž na povrchu vodiče je potenciál $\varphi$ konstantní, práce $\delta W$ se rovná

$$\delta W = \frac{1}{4\pi}\oint \mathrm{d}\boldsymbol{f} . (\varphi\,\delta\boldsymbol{D}) .$$

[39]) Potřebné vztahy a transformace, jichž zde budeme užívat, nalezne čtenář v učebnici VOTRUBA V. — MUZIKAŘ Č.: Theorie elektromagnetického pole, NČSAV Praha, 1955.

V nekonečnu je $\varphi = 0$, $\boldsymbol{D} = 0$, $\delta\boldsymbol{D} = 0$, proto si můžeme poslední integrál rozdělit na dva plošné integrály: integrál přes povrch vodiče a integrál přes nekonečně vzdálenou plochu. Takový integrál lze (pomocí Gaussovy věty) převést na objemový integrál přes celý prostor *vně* vodiče. Platí tedy

$$\delta W = \frac{1}{4\pi}\int \operatorname{div}(\varphi\,\delta\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V,$$

kde se integruje přes celý prostor vně vodiče. Pomocí vektorové identity

$$\operatorname{div}(\varphi\,\delta\boldsymbol{D}) = \varphi\operatorname{div}(\delta\boldsymbol{D}) + (\delta\boldsymbol{D}\,.\,\nabla\varphi)$$

pak dostaneme ($\boldsymbol{E} = -\nabla\varphi$)

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V, \tag{23,2}$$

poněvadž vně vodičů je $\operatorname{div}\boldsymbol{D} = 0$, $\operatorname{div}(\delta\boldsymbol{D}) = 0$.

Je nutno znovu zdůraznit, že v rovnici (23,2) se integrace vztahuje na *celý prostor*, v němž je *elektrické pole*, a tedy i na oblast vakua (nezaplňuje-li dielektrikum celý prostor). Elektrická intenzita $\boldsymbol{E}$ představuje *skutečnou* hodnotu elektrického pole v daném objemovém elementu a *nikoli* „původní" vnější pole $\boldsymbol{E}_0$, které by existovalo v nepřítomnosti dielektrika. (Přítomnost dielektrika ovlivní původní hodnotu vnějšího pole.) Faktické pole $\boldsymbol{E}$ závisí na termodynamickém stavu dielektrika.

Výraz (23,2) představuje práci vykonanou rozšířeným (adiabaticky izolovaným) systémem. Tuto skutečnost je nejlépe vidět, zavedeme-li známý vztah mezi elektrickou intenzitou $\boldsymbol{E}$, polarizací $\mathscr{P}$ a indukcí $\boldsymbol{D}$:

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi\mathscr{P}\,. \tag{23,3}$$

Výraz (23,2) pro vykonanou práci je pak možno vyjádřit jako součet dvou členů:

$$\delta W = -\delta\int\frac{E^2}{8\pi}\,\mathrm{d}V - \int(\boldsymbol{E}\,\delta\mathscr{P})\,\mathrm{d}V. \tag{23,4}$$

První člen na pravé straně této rovnice představuje práci vykonanou při změně pole $\boldsymbol{E}$ o $\delta\boldsymbol{E}$. V literatuře se často nesprávně uvádí, že výraz

$$\mathscr{E} = \int\frac{E^2}{8\pi}\,\mathrm{d}V \tag{23,5}$$

představuje energii pole ve vakuu. Nesprávnost takové interpretace výrazu (23,5) je zřejmá už z toho, že integrace se vztahuje na celý prostor, v němž je elektrické pole (a tedy nejen na oblast vakua). Výraz (23,4) nelze také interpretovat jako energii původního (vnějšího) pole, poněvadž $\boldsymbol{E}$ je skutečné pole, ovlivněné přítomností dielektrika. (Vektor $\boldsymbol{E}$ je závislý na termodynamickém stavu dielektrika.) Energie $\mathscr{E}_0$



původního vnějšího pole $\boldsymbol{E}_0$, které by existovalo v nepřítomnosti dielektrika, je určena vztahem

$$\mathscr{E}_0 = \int\frac{E_0^2}{8\pi}\,\mathrm{d}V. \tag{23,5'}$$

(Předpokládáme, že dielektrikum je ve vakuu, jehož dielektrická konstanta je podle definice rovna jedné: $\varepsilon_0 = 1$.) Výraz (23,5') představuje konstantu *nezávislou na termodynamickém stavu dielektrika*.

Druhý člen na pravé straně rovnice (23,3) představuje práci $\delta W_{\mathscr{P}}$, vykonanou při změně polarizace $\mathscr{P}$ o $\delta\mathscr{P}$:

$$\delta W_{\mathscr{P}} = -\int(\boldsymbol{E}\,\delta\mathscr{P})\,\mathrm{d}V. \tag{23,6}$$

Celková změna $\delta U$ energie je určena vztahem

$$\delta U = T\delta S - \delta W = T\delta S + \frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V. \tag{23,7}$$

Zde nepíšeme obvyklý člen $-P\mathrm{d}V$, poněvadž dielektrikum se vlivem pole stává obecně *nehomogenním*, takže objem není stavovým parametrem. (Je-li pole homogenní, pak člen $-P\mathrm{d}V$ lze uvažovat.)

V rovnici (23,7) vystupují jako nezávisle proměnné $S$ a $\boldsymbol{D}$. Často je však výhodné přejít k jiné kombinaci proměnných. Odečteme-li na obou stranách rovnice (23,7) výraz[40])

$$\delta\int\frac{\boldsymbol{E}\boldsymbol{D}}{4\pi}\,\mathrm{d}V = \frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{D}\,\delta\boldsymbol{E})\,\mathrm{d}V, \tag{23,8}$$

dostaneme

$$\delta\tilde{U} = T\delta S - \frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{D}\,\delta\boldsymbol{E})\,\mathrm{d}V, \tag{23,9}$$

kde

$$\tilde{U} = U - \frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{E}\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V. \tag{23,10}$$

Integrál stojící na pravé straně poslední rovnice lze pomocí Maxwellových rovnic převést na tento tvar:

$$\frac{1}{4\pi}\int(\boldsymbol{E}\boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V = \sum_i e_i\varphi_i\,, \tag{23,11}$$

kde $e_i$ jsou náboje vodičů a $\varphi_i$ jejich elektrostatické potenciály. (Při výpočtu se užije vztahu $\boldsymbol{E} = -\nabla\varphi$ a pak se integruje per partes.) Platí tedy

$$\tilde{U} = U - \sum_i e_i\varphi_i\,. \tag{23,12}$$

[40]) Jde o transformaci typu (19,28).

Poněvadž

$$(\delta U)_S = \sum_i \varphi_i \, \delta e_i \,, \tag{23,13}$$

pro $(\delta \tilde{U})_S$ platí

$$(\delta \tilde{U})_S = - \sum_i e_i \, \delta \varphi_i \,. \tag{23,14}$$

Energii $U$ je tedy možno interpretovat jako termodynamický potenciál vzhledem k *nábojům* vodičů a $\tilde{U}$ jako termodynamický potenciál vzhledem k potenciálům vodičů. Použití veličin $U$, popř. $\tilde{U}$ závisí na povaze problému, popř. procesu (zdali jsou zadány náboje $e_i$, popř. potenciály $\varphi_i$).

Změna $\delta F$ volné energie

$$F = U - TS \tag{23,15}$$

je určena rovnicí

$$\delta F = - S \, \delta T + \frac{1}{4\pi} \int (\boldsymbol{E} \, \delta \boldsymbol{D}) \, \mathrm{d}V. \tag{23,16}$$

Platí tedy

$$(\delta F)_T = \sum_i \varphi_i \, \delta e_i \,. \tag{23,17}$$

Zavedeme-li veličinu

$$\tilde{F} = \tilde{U} - TS \,, \tag{23,18}$$

dostaneme

$$\delta \tilde{F} = - S \, \delta T - \frac{1}{4\pi} \int (\boldsymbol{D} \, \delta \boldsymbol{E}) \, \mathrm{d}V, \tag{23,18'}$$

$$(\delta \tilde{F})_T = - \sum_i e_i \, \delta \varphi_i \,. \tag{23,18''}$$

Interpretace veličin $F$ a $\tilde{F}$ je obdobná jako u $U$ a $\tilde{U}$ : $F$ je termodynamickým potenciálem (volnou energií) vzhledem k *nábojům* a $\tilde{F}$ vzhledem k *potenciálům*.

Při odvozování rovnic (23,7), (23,9), (23,16) a (23,18') jsme předpokládali, že počet částic (množství hmoty) systému se nemění. Označíme-li hustotu hmoty (hmotu objemové jednotky) symbolem $\varrho$, pak neměnnost celkového množství hmoty je vyjádřena vztahem

$$\int \varrho \, \mathrm{d}V = m = \text{konst} \,, \tag{23,19}$$

popř.

$$\int \delta \varrho \,.\, \mathrm{d}V = 0 \,. \tag{23,19'}$$

Chceme-li přejít k veličinám $U$, $\tilde{U}$, vztahujícím se k jednotkovému objemu, potřebujeme vedlejší podmínku (23,19') zahrnout do výchozích rovnic. Toto zahrnutí se provede metodou Lagrangeových multiplikátorů.



Zavedeme *objemovou* hustotu $u$ a vnitřní energie $U$ a *objemovou* hustotu $s$ entropie $S$:

$$U = \int u \, \mathrm{d}V, \quad S = \int s \, \mathrm{d}V. \tag{23,20}$$

Označíme-li Lagrangeův multiplikátor vedlejší podmínky (23,19') symbolem $\zeta$, pak rovnici (23,7) lze převést na tento tvar

$$\delta \int u \, \mathrm{d}V = T \delta \int s \, \mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi} \int (\boldsymbol{E} \, \delta \boldsymbol{D}) \, \mathrm{d}V + \zeta \int \delta \varrho \,.\, \mathrm{d}V.$$

Poněvadž $T$ a $\zeta$ jsou intenzívní parametry, můžeme psát

$$\int \left( \delta u - T \delta s - \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{E} \, \delta \boldsymbol{D} - \zeta \, \delta \varrho \right) \mathrm{d}V = 0 \,.$$

Tento vztah musí být splněn pro každý objem $V$, což vede k rovnici

$$\delta u - T \delta s - \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{E} \, \delta \boldsymbol{D} - \zeta \, \delta \varrho = 0 \,,$$

popř. (zavedeme-li opět symbol d pro diferenciál)

$$\mathrm{d}u = T \mathrm{d}s + \zeta \, \mathrm{d}\varrho + \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{E} \, \mathrm{d}\boldsymbol{D} \,. \tag{23,21}$$

Veličina $\zeta \, \mathrm{d}\varrho$ určuje (při daných $s$ a $\boldsymbol{D}$) změnu energie objemové jednotky následkem změny množství hmoty v objemové jednotce (tj. změny hustoty) o $\mathrm{d}\varrho$. Odtud plyne, že $\zeta$ značí chemický potenciál (vzhledem k energii) jednotkového množství hmoty (např. jednoho gramu).

Obdobné vztahy dostaneme pro veličiny $\tilde{u}, f, \tilde{f}$:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\tilde{u} &= T \mathrm{d}s + \zeta \, \mathrm{d}\varrho - \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{D} \, \mathrm{d}\boldsymbol{E} \,, \\ \mathrm{d}f &= - s \, \mathrm{d}T + \zeta \, \mathrm{d}\varrho + \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{E} \, \mathrm{d}\boldsymbol{D} \,, \\ \mathrm{d}\tilde{f} &= - s \, \mathrm{d}T + \zeta \, \mathrm{d}\varrho - \frac{1}{4\pi} \boldsymbol{D} \, \mathrm{d}\boldsymbol{E} \,, \end{aligned}\right\} \tag{23,22}$$

přičemž

$$\left.\begin{aligned} &\int \tilde{u} \, \mathrm{d}V = \tilde{U} \,, \quad \int f \, \mathrm{d}V = F \,, \quad \int \tilde{f} \, \mathrm{d}V = \tilde{F} \,, \\ &\tilde{u} = u - \frac{\boldsymbol{E}\boldsymbol{D}}{4\pi} \,, \quad \tilde{f} = f - \frac{\boldsymbol{E}\boldsymbol{D}}{4\pi} \,. \end{aligned}\right\} \tag{23,22'}$$

Jsou-li nezávislými proměnnými veličiny $s$, $\varrho$, $\boldsymbol{D}$, popř. $T$, $\varrho$, $\boldsymbol{D}$, pak z rovnic (23,21) a (23,22) je možno vyjádřit pole $\boldsymbol{E}$:

$$\boldsymbol{E} = 4\pi\left(\frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{D}}\right)_{s,\varrho} = 4\pi\left(\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{D}}\right)_{T,\varrho} . \tag{23,23}$$

Symbolem $\partial/\partial\boldsymbol{D}$ rozumíme vektor

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{D}} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial D_x}, \frac{\partial}{\partial D_y}, \frac{\partial}{\partial D_z}\right).$$

Obdobný význam budou mít symboly $\partial/\partial\boldsymbol{E}$ apod.

Při nezávisle proměnných $s$, $\varrho$, $\boldsymbol{E}$ je třeba užívat veličiny $\tilde{u}$ a při nezávisle proměnných $T$, $\varrho$, $\boldsymbol{E}$ volné energie $\tilde{f}$. Ze soustavy rovnic (23,22) pak plyne

$$\boldsymbol{D} = -4\pi\left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{s,\varrho} = -4\pi\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho} . \tag{23,23'}$$

Z rovnic (23,21) a (23,22) dostaneme čtyři různá vyjádření chemického potenciálu $\zeta$:

$$\zeta = \left(\frac{\partial u}{\partial \varrho}\right)_{s,\boldsymbol{D}} = \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \varrho}\right)_{s,\boldsymbol{E}} = \left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_{T,\boldsymbol{D}} = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \varrho}\right)_{T,\boldsymbol{E}} . \tag{23,24}$$

Objemová hustota entropie je určena vztahy

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\varrho,\boldsymbol{D}} = -\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial T}\right)_{\varrho,\boldsymbol{E}} . \tag{23,24'}$$

V prvním případě je $s \equiv s(T, \varrho, \boldsymbol{D})$ a v druhém $s \equiv s(T, \varrho, \boldsymbol{E})$.

*Tenzor $\varepsilon_{ik}$ dielektrické konstanty* (zkráceně dielektrický tenzor) je definován rovnicí

$$\varepsilon_{ik} = \frac{\partial D_i}{\partial E_k} . \tag{23,25}$$

Hodnoty této veličiny závisí na druhu procesu. Při konstantních $s$, $\varrho$ z první rovnice (23,30) plyne

$$(\varepsilon_{ik})_{s,\varrho} = -4\pi\left(\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial E_k\, \partial E_i}\right)_{s,\varrho} = (\varepsilon_{ki})_{s,\varrho} . \tag{23,25'}$$

Tenzor $\varepsilon_{ik}$ je symetrický, poněvadž $\mathrm{d}\tilde{u}$ je úplným diferenciálem. Při daných $T$, $\varrho$ je tenzor $\varepsilon_{ik}$ určen vztahem

$$(\varepsilon_{ik})_{T,\varrho} = -4\pi\left(\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial E_k\, \partial E_i}\right) = (\varepsilon_{ki})_{T,\varrho} . \tag{23,25''}$$



V obecném případě závisí komponenty $\varepsilon_{ik}$ dielektrického tenzoru na teplotě, hustotě a vnějším poli:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E}) . \tag{23,25'''}$$

Název dielektrická konstanta (popř. tenzor dielektrické konstanty) není příliš vhodný, poněvadž složky $\varepsilon_{ik}$ jsou obecně funkcemi termodynamických stavových parametrů. V poslední době se začíná užívat vhodnější terminologie: *dielektrická permitivita*, popř. *tenzor dielektrické permitivity*.

O důležitém speciálním případě *lineární závislosti*[41])

$$D_i = D_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k , \tag{23,26}$$

kde $\varepsilon_{ik}$ nezávisí na poli $\boldsymbol{E}$, pojednáme později.

Zavedeme-li v rovnicích (23,23') elektrickou polarizaci $\mathscr{P}$ vztahem (23,3), dostaneme

$$\mathscr{P} = -\frac{1}{4\pi}\boldsymbol{E} - \left(\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{s,\varrho} , \tag{23,27}$$

popř.

$$\mathscr{P} = -\frac{1}{4\pi}\boldsymbol{E} - \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho} . \tag{23,28}$$

Veličiny

$$\chi_{ik} = \frac{\partial \mathscr{P}_i}{\partial E_k} \tag{23,29}$$

představují komponenty *tenzoru dielektrické susceptibility*. Z rovnice (23,28) dostaneme pro závislost $\chi_{ik} \equiv \chi_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E})$ následující vyjádření ($\delta_{ik}$ je Kroneckerův symbol):

$$\chi_{ik} \equiv \chi_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E}) = -\frac{1}{4\pi}\delta_{ik} - \left(\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial E_k\, \partial E_i}\right)_{T,\varrho} = \chi_{ki} . \tag{23,30}$$

Tenzor $\chi_{ik}$ je tedy opět symetrický (vzhledem k záměně indexů $i$, $k$).

Tenzory $\varepsilon_{ik}$ a $\chi_{ik}$ (jako každý symetrický tenzor druhého řádu) lze redukovat k hlavním osám. Hlavní hodnoty $\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$, $\varepsilon^{(3)}$, popř. $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ jsou určeny kořeny kubické rovnice (symbol $|a_{ik}|$ značí determinant)

$$|\varepsilon_{ik} - \varepsilon\delta_{ik}| = 0 , \tag{23,31}$$

popř.

$$|\chi_{ik} - \chi\delta_{ik}| = 0 . \tag{23,31'}$$

Použijeme-li v rovnici (23,21) vztahu (23,3), dostaneme

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\mathscr{P} + \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{E}\mathrm{d}\boldsymbol{E} ,$$

[41]) Používáme sumační konvence.

popř.

$$\mathrm{d}u^* = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\mathscr{P}\,, \tag{23,32}$$

kde

$$u^* = u - \frac{E^2}{8\pi} = \tilde{u} + \frac{E^2}{8\pi} + \mathscr{P}\boldsymbol{E} \tag{23,32'}$$

V literatuře se veličina $u^*$ často nevhodně nazývá hustotou „vlastní vnitřní energie dielektrika". Tato terminologie souvisí s nesprávnou interpretací výrazu (23,5), a proto jí zde nebudeme používat. Aby nedošlo k nedorozumění, připomeneme ještě jednou, že $E^2/8\pi$ *není* hustotou energie elektrostatického pole v dielektriku.

Pro veličinu

$$f^* = f - \frac{E^2}{8\pi} = \tilde{f} + \frac{E^2}{8\pi} + \mathscr{P}\boldsymbol{E} \tag{23,33}$$

platí rovnice

$$\mathrm{d}f^* = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\mathscr{P}\,. \tag{23,33'}$$

V rovnicích (23,32), popř. (23,33') vystupuje jako jedna z nezávisle proměnných vektor $\mathscr{P}$ elektrické polarizace. Je snadné najít takové funkce $\bar{u}$ a $\bar{f}$, v nichž polarizace $\mathscr{P}$ vystupuje jako koeficient. Z rovnice (23,32) totiž plyne

$$\mathrm{d}\bar{u} = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \mathscr{P}\mathrm{d}\boldsymbol{E}\,, \tag{23,34}$$

kde

$$\bar{u} = u^* - \mathscr{P}\boldsymbol{E} = \tilde{u} + \frac{E^2}{8\pi}\,. \tag{23,34'}$$

Pro analogickou funkci

$$\bar{f} = f^* - \mathscr{P}\boldsymbol{E} = \tilde{f} + \frac{E^2}{8\pi} \tag{23,35}$$

platí rovnice

$$\mathrm{d}\bar{f} = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \mathscr{P}\mathrm{d}\boldsymbol{E}\,. \tag{23,35'}$$

Z poslední rovnice plyne pro $\mathscr{P}$ toto vyjádření:

$$\mathscr{P} = -\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial\boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho}\,,\quad \mathscr{P}_i = -\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial E_i}\right)_{T,\varrho}\,. \tag{23,36}$$

Tenzor $\chi_{ik} \equiv \chi_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E})$ je nyní roven

$$\chi_{ik} \equiv \chi_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E}) = \left(\frac{\partial\mathscr{P}_i}{\partial E_k}\right)_{T,\varrho} = -\left(\frac{\partial^2\bar{f}}{\partial E_k\,\partial E_i}\right)_{T,\varrho}\,. \tag{23,37}$$

V rovnicích pro $\tilde{u}, \tilde{f}, \bar{u}, \bar{f}$ vystupuje intenzita $\boldsymbol{E}$ elektrického pole jako jeden z nezávislých („vnějších") parametrů. V prvním případě je sdruženým parametrem vektor



indukce $\boldsymbol{D}$ (popř. $\boldsymbol{D}/4\pi$) a v druhém případě je to vektor polarizace $\mathscr{P}$. Podle analogie s výrazem $P\mathrm{d}V$ pro práci vykonanou systémem následkem sil tlaku lze výraz

$$\mathrm{d}W_D = \frac{1}{4\pi}\,\boldsymbol{D}\mathrm{d}\boldsymbol{E} \tag{23,38}$$

nazvat *indukční prací*; veličina

$$\mathrm{d}W_{\mathscr{P}} = +\,\mathscr{P}\mathrm{d}\boldsymbol{E} \tag{23,39}$$

představuje tzv. *polarizační práci*. (Někdy se oba výrazy $\mathrm{d}W_D$ a $\mathrm{d}W_{\mathscr{P}}$ označují jednotným názvem: polarizační práce.)

Předchozí výrazy pro energii $U$, $\tilde{U}$, popř. volnou energii $F$, $\tilde{F}$, obsahují také energii

$$\mathscr{E}_0 = \frac{1}{8\pi}\int E_0^2\,\mathrm{d}V$$

vnějšího elektrického pole, které by existovalo, kdyby do něho *nebylo* vloženo dielektrikum. (Dielektrickou konstantu okolí volíme $\varepsilon_0 = 1$.) Odečtením $\mathscr{E}_0$ od energie $U$ (popř. jiných veličin $\tilde{U}$, $F$, $\tilde{F}$) dostaneme veličinu, která se od $U$ liší o jistý výraz, *nezávislý na termodynamických vlastnostech dielektrika*. Z toho důvodu budou základní diferenciální vztahy pro obě veličiny stejné.

Označíme-li $f$ objemovou hustotu volné energie, pak veličina $\mathscr{F} = F - \mathscr{E}_0$ je definována vztahem

$$\mathscr{F} = \int\left(f - \frac{E_0^2}{8\pi}\right)\mathrm{d}V. \tag{23,40}$$

Obdobně zavedeme veličinu $\mathscr{U} = U - \mathscr{E}_0$:

$$\mathscr{U} = \int\left(u - \frac{E_0^2}{8\pi}\right)\mathrm{d}V. \tag{23,41}$$

Pro změnu $\delta\mathscr{F}$ volné energie $\mathscr{F}$ dielektrika lze odvodit vztah (viz dodatek II)

$$\delta\mathscr{F} = -S\,\delta T - \int(\mathscr{P}\,\delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V \tag{23,42}$$

a obdobný výraz pro $\delta\mathscr{U}$:

$$\delta\mathscr{U} = T\delta S - \int(\mathscr{P}\,\delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V. \tag{23,43}$$

Poněvadž (podle předpokladu) vně dielektrika je $\mathscr{P} = 0$, integrace v rovnicích (23,42) a (23,43) se vztahuje pouze na oblast prostoru zaplněnou dielektrikem. Na první pohled by se zdálo přirozené interpretovat výraz $-\mathscr{P}\,\delta\boldsymbol{E}_0$ jako změnu hustoty vnitřní, popř. volné energie dielektrika. Taková interpretace veličiny $-\mathscr{P}\,\delta\boldsymbol{E}_0$ je však v jistém smyslu *fiktivní*. Musíme si totiž uvědomit, že celkovou energetickou

bilanci dielektrika nelze oddělit od energetické bilance pole vytvořeného dielektrikem. Z toho důvodu je hustota (vnitřní i volné) energie nenulová i *vně* dielektrika (přítomnost dielektrika mění pole i v okolním prostoru). Proti uvedené interpretaci členu $-\mathscr{P}\,\delta\boldsymbol{E}_0$ mluví i tato skutečnost: hustota energie v libovolném objemovém elementu může záviset pouze na reálném poli a nikoli na poli, které by v tomto elementu existovalo v nepřítomnosti dielektrika.

Doposud jsme nečinili žádné speciální předpoklady o závislosti elektrické indukce $\boldsymbol{D}$, popř. polarizace $\mathscr{P}$ na intenzitě $\boldsymbol{E}$. Všimněme si nyní některých důležitých speciálních případů těchto závislostí.

V *izotropních* dielektrikách jsou vektory $\boldsymbol{D}$ a $\mathscr{P}$ paralelní s vektorem $E$. Platí tedy

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{D} &= \varepsilon\boldsymbol{E}\,, \quad \varepsilon = \left(\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho}\,, \\ \mathscr{P} &= \chi\boldsymbol{E}\,, \quad \chi = \left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho}\,. \end{aligned}\right\} \tag{23,44}$$

Dielektrická konstanta $\varepsilon$ a dielektrická susceptibilita $\chi$ mohou (kromě teploty a hustoty, popř. tlaku) záviset také na absolutní hodnotě $E$ pole $\boldsymbol{E}$. V takovém případě stačí uvažovat rovnice, v nichž vystupují pouze *absolutní hodnoty* vektorů $\boldsymbol{D}$, $\mathscr{P}$, $\boldsymbol{E}$. Tak např. místo (23,23) budeme mít

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \frac{1}{4\pi}E\,\mathrm{d}D\,. \tag{23,45}$$

Obdobné vztahy platí i pro veličiny $\tilde{u}$, $u^*$, $\bar{u}$, $f$, $\tilde{f}$, $f^*$, $\bar{f}$. V izotropním dielektriku jsou dielektrické vlastnosti určeny *skalární funkcí* $\varepsilon$ (dielektrickou konstantou), popř. $\chi$ (dielektrickou susceptibilitou). Místo (23,25″) a (23,37) budeme mít vztahy

$$\varepsilon \equiv \varepsilon(T, \varrho, E) = -4\pi\left(\frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial E^2}\right)_{T,\varrho}\,, \tag{23,46}$$

$$\chi \equiv \chi(T, \varrho, E) = -\left(\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial E^2}\right)_{T,\varrho}\,, \tag{23,47}$$

poněvadž (pro izotropní dielektrikum) platí

$$\mathrm{d}\tilde{f} = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \frac{1}{4\pi}D\,\mathrm{d}E\,, \tag{23,48}$$

$$\mathrm{d}\bar{f} = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \mathscr{P}\,\mathrm{d}E\,. \tag{23,49}$$

V případě *slabých polí* lze u většiny dielektrik pokládat vztah mezi $D$ a $E$ (popř. $\mathscr{P}$ a $E$) za *lineární*:

$$D = \varepsilon(\varrho, T)\,E\,, \quad \mathscr{P} = \chi(\varrho, T)\,E\,. \tag{23,50}$$



(Dielektrická konstanta a dielektrická susceptibilita nezávisí na poli $E$.) Předpokládejme, že hustota $\varrho$ = konst; z rovnice (23,45) pak plyne

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + \frac{1}{4\pi}E\,\mathrm{d}D\,, \quad (\varrho = \text{konst})\,. \tag{23,51}$$

Poněvadž nyní je $\varepsilon \equiv \varepsilon(T)$, $D = \varepsilon(T)\,E$, výraz $E\,\mathrm{d}D$ je roven

$$E\,\mathrm{d}D = E\,\mathrm{d}(\varepsilon E) = \varepsilon E\,\mathrm{d}E + E^2\,\mathrm{d}\varepsilon = \varepsilon E\,\mathrm{d}E + E^2\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\,\mathrm{d}T\,.$$

Vyjádříme-li ještě hustotu energie $u$ jako funkci proměnných $T$, $E$, tj. položíme-li

$$\mathrm{d}u \equiv \mathrm{d}u\,(T, E) = \frac{\partial u}{\partial T}\,\mathrm{d}T + \frac{\partial u}{\partial E}\,\mathrm{d}E\,,$$

pak z rovnice (23,51) dostaneme pro úplný diferenciál $\mathrm{d}s$ toto vyjádření:

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T} - \frac{E^2}{4\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial E} - \frac{\varepsilon E}{4\pi}\right)\mathrm{d}E\,. \tag{23,52}$$

Z podmínky pro úplný diferenciál

$$\frac{\partial}{\partial E}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T} - \frac{E^2}{4\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial E} - \frac{\varepsilon E}{4\pi}\right)\right]$$

po jednoduché úpravě plyne vztah

$$\frac{\partial u}{\partial E} = \frac{\varepsilon E}{4\pi} + \frac{TE}{4\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\,. \tag{23,53}$$

Integrací této rovnice dostaneme závislost hustoty energie na teplotě $T$ a poli $E$:

$$u \equiv u(T, E) = u_0(T) + \left[\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right]\frac{E^2}{8\pi}\,. \tag{23,54}$$

Funkce $u_0(T)$ zřejmě představuje hustotu energie při $E = 0$. Dosadíme-li výraz (23,54) do (23,52), dostaneme

$$\mathrm{d}s = \left[\frac{1}{T}\frac{\partial u_0}{\partial T} + \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2}\right]\mathrm{d}T + \frac{E}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\mathrm{d}E\,. \tag{23,55}$$

Jelikož $\mathrm{d}s$ je úplným diferenciálem, integrace této rovnice je triviální:

$$s = s_0(T) + \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = s_0(T) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = s_0(T) - \frac{D^2}{8\pi}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{23,56}$$

Pro hustotu volné energie $f = u - Ts$ pak plyne důležitý vztah

$$f \equiv f(T, E) = f_0(T) + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}, \tag{23,57}$$

popř.

$$f \equiv f(T, D) = f_0(T) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}, \tag{23,57'}$$

kde $f_0(T)$ je hustota volné energie při $E = 0$. Závislost (23,57) lze také získat řešením první Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice

$$u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{f}{T}\right)_E,$$

v níž za $u \equiv u(T, E)$ použijeme vyjádření (23,54).

Z rovnic (23,54) a (23,57) plyne, že při (vratném) *izotermickém* procesu je změna energie objemové jednotky dielektrika[42]) rovna $\varepsilon E^2/8\pi$. (Ve vakuu $\varepsilon = \varepsilon_0 = 1$ se tato změna rovná $E^2/8\pi$.) Z termodynamického hlediska je tedy nutné obvyklý výraz pro hustotu *elektrostatické* energie interpretovat jako změnu hustoty *volné* (a nikoli vnitřní) energie, způsobenou elektrostatickým polem $E$.

Uvedeme ještě další funkce pro dielektrika s lineární závislostí $D = \varepsilon E$. Použijeme-li v definičních rovnicích (23,22') vztahů (23,54) a (23,57), dostaneme

$$\tilde{u}(T, E) = u_0(T) - \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} + \frac{TE^2}{8\pi}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \tag{23,58}$$

$$\tilde{f}(T, E) = f_0(T) - \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}. \tag{23,59}$$

Příspěvky od pole se ve funkcích $f$ a $\tilde{f}$ liší pouze znaménkem. (Přitom je ovšem třeba mít na paměti, že ve funkci $f$ je nezávisle proměnnou indukce $D$ a ve funkci $\tilde{f}$ je nezávisle proměnnou intenzita $E$. Nerespektování této závažné skutečnosti vede často k závažným chybám.)

Obdobným postupem dostaneme funkce $u^*$ a $f^*$:

$$u^* \equiv u^*(T, E) = u_0(T) + \left[\varepsilon - 1 + T\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right]\frac{E^2}{8\pi}, \tag{23,60}$$

$$f^* \equiv f^*(T, E) = f_0(T) + \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \tag{23,61}$$

[42]) Máme stále na mysli případ dielektrika s lineární závislostí $D = \varepsilon E$. Při nelineární závislosti výraz $\varepsilon E^2/8\pi$ nemá význam hustoty elektrostatické energie.



Poněvadž $\varepsilon - 1 = 4\pi\chi$, $\mathscr{P} = \chi E$, je také

$$u^* \equiv u^*(T, \mathscr{P}) = u_0(T) + \frac{\mathscr{P}^2}{2\chi}\frac{\partial}{\partial T}(T\chi), \tag{23,60'}$$

$$f^* \equiv f^*(T, \mathscr{P}) = f_0(T) + \frac{\mathscr{P}^2}{2\chi}, \tag{23,61'}$$

$$u^* \equiv u^*(T, E) = u_0(T) + \frac{E^2}{2}\frac{\partial}{\partial T}(T\chi), \tag{23,60''}$$

$$f^* \equiv f^*(T, E) = f_0(T) + \tfrac{1}{2}\chi E^2. \tag{23,61''}$$

Z čl. 15 víme, že energie systémů, jejichž tlak je lineární funkcí (absolutní) teploty, nezávisí na objemu. Klade se otázka, zda mohou existovat taková dielektrika, jejichž hustota energie nezávisí na poli $E$ popř. polarizaci $\mathscr{P}$. Z rovnic (23,60), popř. (23,60') plyne, že dielektrická konstanta a dielektrická susceptibilita takových dielektrik musí vyhovovat rovnicím

$$\varepsilon - 1 + T\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial T}(T\chi) = 0, \tag{23,62}$$

z nichž plyne ($\mathsf{C}$ = konst)

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\mathsf{C}}{T}, \quad \chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \frac{\mathsf{C}}{T}. \tag{23,62'}$$

Tato závislost dielektrické susceptibility na teplotě je známá pod názvem *Curieův zákon*. Ukazuje se, že Curieův zákon je splněn (s výjimkou nejnižších teplot $T \to 0$) u všech polárních plynů. (Polární plyny jsou takové plyny, jejichž molekuly mají permanentní, na poli nezávislý, elektrický dipólový moment). V rovnici (23,62') vystupuje neurčitá integrační konstanta; ve fenomenologické termodynamice je nutno tuto konstantu určit empiricky. Ve statistické fyzice si ukážeme, že Curieova konstanta $\mathsf{C}$ je kladná a rovna

$$\mathsf{C} = \frac{np_0^2}{3k}, \tag{23,63}$$

kde $n$ je počet molekul v 1 cm$^3$, $p_0$ je (absolutní) hodnota dipólového momentu molekuly a $k$ je Boltzmannova konstanta.

Z rovnice (23,56) je vidět, že změna $\Delta s$ entropie dielektrika je rovna

$$\Delta s \equiv s - s_0(T) = \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \tag{23,56'}$$

Změna entropie tedy závisí na znaménku $\partial\varepsilon/\partial T$. Je-li $\partial\varepsilon/\partial T > 0$, pak entropie vzrůstá s rostoucí intenzitou $E$; v opačném případě ($\partial\varepsilon/\partial T < 0$) se entropie zmenšuje s rostoucím $E$. U dielektrik, vyhovujících Curieově zákonu (23,62′), je

$$\Delta s = -\frac{1}{2}\frac{CE^2}{T^2} = -\frac{\mathscr{P}^2}{2C}. \tag{23,64}$$

Při $T \to 0$ veličina $\Delta s \to -\infty$, což je ve sporu s třetím termodynamickým principem. Proto *nemůže* Curieův zákon (23,62′) platit i při nejnižších teplotách.

Ve statistické fyzice se entropie interpretuje jako jistá míra neuspořádanosti molekul (viz též čl. 59). Je-li $\varepsilon$ klesající funkcí teploty, pak podle (23,56′) se entropie (tj. míra neuspořádanosti molekul) zmenšuje. S touto situací se setkáváme u plynných a kapalných dielektrik (tzv. dipólových plynů a dipólových kapalin): v nepřítomnosti pole $\boldsymbol{E}$ jsou dipólové momenty orientovány chaoticky; pole $\boldsymbol{E}$ orientuje (alespoň některé) molekuly do jednoho směru. U některých tuhých (polárních) dielektrik se dielektrická konstanta s rostoucí teplotou zvětšuje. V takovém případě je $\Delta s > 0$. To znamená, že v nepřítomnosti pole jsou dipóly molekul orientovány a elektrické pole $\boldsymbol{E}$ tuto orientaci narušuje (natáčí některé z uspořádaných dipólů do různých směrů).

Rovnice (23,56′) umožňuje určit množství tepla, které se vyloučí při elektrizaci dielektrika. O této problematice se zmíníme v čl. 26.

V předchozím výpočtu jsme předpokládali, že hustota $\varrho$ dielektrika se nemění. Výpočet pro případ proměnné hustoty je obdobný, proto jej provedeme pouze v zestručněné formě. V rovnici (23,45) použijeme vztahů

$$D = \varepsilon(\varrho, T)\,E\,, \quad \mathrm{d}D = E\left[\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_T \mathrm{d}\varrho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho \mathrm{d}T\right] + \varepsilon(\varrho, T)\,\mathrm{d}E\,,$$

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{E,\varrho}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial \varrho}\right)_{E,T}\mathrm{d}\varrho + \left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{\varrho,T}\mathrm{d}E\,.$$

Po jednoduché úpravě dostaneme

$$\left.\begin{aligned}
\mathrm{d}s = {} & \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{E,\varrho} - \frac{E^2}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho\right]\mathrm{d}T + \\
& + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial \varrho}\right)_{E,T} - \zeta - \frac{E^2}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_T\right]\mathrm{d}\varrho + \\
& + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{\varrho,T} - \frac{\varepsilon E}{4\pi}\right]\mathrm{d}E\,.
\end{aligned}\right\} \tag{23,65}$$



Podmínky pro úplný diferenciál $\mathrm{d}s$ vedou ke třem rovnicím:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial u}{\partial E}\right)_{\varrho,T} &= \frac{\varepsilon E}{4\pi} + \frac{TE}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho, \\
\left(\frac{\partial u}{\partial \varrho}\right)_{E,T} &= \zeta + \frac{E^2}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_T - T\left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)_{E,\varrho}, \\
\left(\frac{\partial\zeta}{\partial E}\right)_{\varrho,T} &= -\frac{E}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_T.
\end{aligned}\right\} \tag{23,66}$$

Integrace první z těchto rovnic vede ke vztahu

$$u = u_0(\varrho, T) + \frac{E^2}{8\pi}\left[\varepsilon + T\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho\right] \tag{23,67}$$

a spojení posledních dvou rovnic soustavy (23,66) dá

$$\left(\frac{\partial u}{\partial\varrho}\right)_{E,T} = \zeta - E\left(\frac{\partial\zeta}{\partial E}\right)_{\varrho,T} - T\left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)_{E,\varrho}. \tag{23,68}$$

Použijeme-li v rovnici (23,65) vztahů (23,66) a (23,67), dostaneme

$$\mathrm{d}s = \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u_0}{\partial T}\right)_\varrho + \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2}\right)_\varrho\right]\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial\zeta}{\partial T}\right)_{E,\varrho}\mathrm{d}\varrho + \frac{E}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho \mathrm{d}E\,. \tag{23,69}$$

Závislost entropie $s$ na poli $E$ najdeme ze vztahu

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_{\varrho,T} = \frac{E}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho;$$

integrací dostaneme

$$s \equiv s(\varrho, T, E) = s_0(\varrho, T) + \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho, \tag{23,70}$$

popř.

$$s \equiv s(\varrho, T, D) = s_0(\varrho, T) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\varrho. \tag{23,70′}$$

Přitom $s_0 \equiv s_0(\varrho, T)$ je entropie dielektrika při $E = 0$. Pro hustotu volné energie pak platí

$$f \equiv f(\varrho, T, E) = u - Ts = f_0(\varrho, T) + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}, \tag{23,71}$$

popř.

$$f \equiv f(\varrho, T, E) = f_0(\varrho, T) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}. \tag{23,71′}$$

Chemický potenciál $\zeta$ je pak roven

$$\zeta \equiv \zeta(\varrho, T, E) = \left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_{D,T} = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)_T, \tag{23,72}$$

popř.

$$\zeta \equiv \zeta(\varrho, T, D) = \left(\frac{\partial f}{\partial \varrho}\right)_{D,T} = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)_T. \tag{23,72'}$$

V oblasti vakua je $s_0 = s = \zeta = \zeta_0 = 0$. (Hustota volné energie ve vakuu se rovná $E^2/8\pi$.)

V anizotropních dielektrikách nejsou vektory $\boldsymbol{D}$ a $\boldsymbol{E}$ paralelní. V slabých polích lze uvažovat lineární závislost (23,26). Je-li $D_{0i} \neq 0$, pak dielektrikum je spontánně polarizováno (pyroelektrický krystal). Integrací rovnice (opět užíváme sumační konvence)

$$-4\pi\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial E_i}\right)_{\varrho,T} = D_i = D_{0i} + \varepsilon_{ik}E_k$$

dostaneme

$$\tilde{f} = f_0 - \frac{1}{8\pi}\varepsilon_{ik}E_iE_k - \frac{1}{4\pi}E_iD_{0i}, \tag{23,73}$$

$$f = \tilde{f} + \frac{\boldsymbol{ED}}{4\pi} = \tilde{f} + \frac{1}{4\pi}E_iD_i = f_0 + \frac{1}{8\pi}\varepsilon_{ik}E_iE_k. \tag{23,74}$$

(Lineární člen $E_i$ se v poslední rovnici nevyskytuje!)

Nakonec si všimneme rovnice (23,42). Při lineární závislosti $\mathscr{P} = \chi\boldsymbol{E}$ jsou rovnice elektromagnetického pole (včetně okrajových podmínek) lineární, takže $\mathscr{P}$ bude záviset lineárně také na „původním poli" $\boldsymbol{E}_0$. Rovnice (23,42) se pak integruje elementárně:

$$\mathscr{F} = F_0(V, T) - \tfrac{1}{2}\int \mathscr{P}\boldsymbol{E}_0 \,\mathrm{d}V. \tag{23,75}$$

Je-li vnější pole $\boldsymbol{E}_0$ *homogenní*, pak

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}(V, T, \boldsymbol{E}_0) = F_0(V, T) - \tfrac{1}{2}\boldsymbol{p}\boldsymbol{E}_0, \tag{23,75'}$$

kde

$$\boldsymbol{p} = \int \mathscr{P}\mathrm{d}V = \mathscr{P}V$$

je celkový (elektrický) dipólový moment dielektrika.

## 24. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY MAGNETIK

Při výpočtu termodynamických potenciálů magnetik budeme postupovat obdobně jako v předešlém článku. Nejdříve určíme práci $\delta W$, kterou magnetikum vykoná při infinitezimální změně pole.



Pro větší názornost budeme předpokládat, že zdrojem (časově konstantního) magnetického pole $\boldsymbol{H}$ jsou (stacionární) elektrické proudy. Mezi vektorem proudové hustoty $\boldsymbol{J}$ a vektorem $\boldsymbol{H}$ platí Maxwellova rovnice

$$\boldsymbol{J} = \frac{c}{4\pi}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H}. \tag{24,1}$$

Magnetická složka síly působící na proud (popř. pohybující se náboj) je kolmá na vektor proudové hustoty $\boldsymbol{J}$ (popř. vektor $\boldsymbol{v}$ rychlosti náboje). Samo magnetické pole tedy nevykonává na pohybujících se nábojích (proudech) žádnou práci. Při změně magnetické indukce o $\delta\boldsymbol{B}$ však obecně vzniká indukovaná elektromotorická síla (jako následek časové změny indukčního toku). Elektrické pole $\boldsymbol{E}$ a magnetická indukce spolu souvisí Faradayovým indukčním zákonem

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t},$$

popř.

$$\delta\boldsymbol{B} \equiv \frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\delta t = -c\,\delta t\,.\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E}. \tag{24,2}$$

Indukované elektrické pole vykoná (za čas $\delta t$) na proudech práci

$$\delta W = +\,\delta t\,.\int \boldsymbol{JE}\,\mathrm{d}V. \tag{24,3}$$

Do této rovnice dosadíme za $\boldsymbol{J}$ z rovnice (24,1) a použijeme vektorové identity

$$\boldsymbol{E}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} - \mathrm{div}\,[\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}];$$

pomocí (24,2) pak dostaneme (integrace se vztahují na celý prostor):

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H}\,\delta\boldsymbol{B})\mathrm{d}V - \frac{c\,\delta t}{4\pi}\int \mathrm{div}\,[\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}]\,\mathrm{d}V.$$

Druhý integrál lze převést na povrchový integrál přes nekonečně vzdálenou plochu (povrch):

$$\int \mathrm{div}\,[\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}]\,\mathrm{d}V = \oint [\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}]\,\mathrm{d}\boldsymbol{f}.$$

Tento integrál je roven nule, takže práce $\delta W$, vykonaná při změně indukce o $\delta\boldsymbol{B}$, rovná se

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H}\,\delta\boldsymbol{B})\,\mathrm{d}V. \tag{24,4}$$

Integrace se zde vztahuje na celý prostor, v němž je magnetické pole (a tedy i *na oblast vakua*, nezaplňuje-li magnetikum celý prostor). Výraz (24,4) určuje práci

jistého rozšířeného systému (magnetikum + magnetické pole). Zavedeme-li magnetizaci $\boldsymbol{M}$ známým vztahem

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M}\,, \tag{24,5}$$

dostaneme

$$\delta W = -\,\delta \int \frac{H^2}{8\pi}\,\mathrm{d}V - \int (\boldsymbol{H}\,\delta\boldsymbol{M})\,\mathrm{d}V. \tag{24,6}$$

První člen určuje práci vykonanou při změně pole $\boldsymbol{H}$ o $\delta\boldsymbol{H}$ a druhý určuje práci vykonanou magnetikem při změně magnetizace o $\delta\boldsymbol{M}$.

Odvození dalších vztahů je zcela analogické jako pro dielektrikum v elektrickém poli, proto zde uvedeme pouze výsledky. (Označení termodynamických potenciálů volíme stejné jako v předešlém článku.)

Vnitřní energie $U$ a volná energie $F$ magnetika jsou určeny rovnicemi

$$\delta U = T\delta S + \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H}\,\delta\boldsymbol{B})\,\mathrm{d}V, \tag{24,7}$$

$$\delta F = -\,S\,\delta T + \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H}\,\delta\boldsymbol{B})\,\mathrm{d}V. \tag{24,8}$$

(Člen $-P\,\delta V$ se zde nevyskytuje ze stejných důvodů jako u dielektrik.)

Zavedeme-li funkce $\tilde{U}$ a $\tilde{F}$, definované vztahy

$$\tilde{U} = U - \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{HB})\,\mathrm{d}V, \tag{24,9}$$

$$\tilde{F} = F - \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{HB})\,\mathrm{d}V, \tag{24,10}$$

dostaneme

$$\delta\tilde{U} = T\delta S - \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{B}\,\delta\boldsymbol{H})\,\mathrm{d}V, \tag{24,11}$$

$$\delta\tilde{F} = -\,S\,\delta T - \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{B}\,\delta\boldsymbol{H})\,\mathrm{d}V. \tag{24,12}$$

Rozdílu $U - \tilde{U}$, popř. $F - \tilde{F}$ lze dát analogický význam jako u dielektrik. Zavedeme-li vektorový potenciál $\mathfrak{A}$ vztahem

$$\boldsymbol{B} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}\,, \tag{24,13}$$

dostaneme

$$\int \boldsymbol{HB}\,\mathrm{d}V = \int (\boldsymbol{H}\operatorname{rot}\mathfrak{A})\,\mathrm{d}V.$$

Poněvadž $\boldsymbol{H}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \mathfrak{A}\operatorname{rot}\boldsymbol{H} + \operatorname{div}[\mathfrak{A}\times\boldsymbol{H}]$, musí platit

$$\int \boldsymbol{HB}\,\mathrm{d}V = \int (\mathfrak{A}\operatorname{rot}\boldsymbol{H}\,\mathrm{d}V + \oint [\mathfrak{A}\times\boldsymbol{H}]\,\mathrm{d}\mathfrak{f})\,.$$



Povrchový integrál opět vymizí; se zřetelem na (24,1) pak dostaneme

$$\frac{1}{4\pi}\int \boldsymbol{HB}\,\mathrm{d}V = \frac{1}{c}\int \boldsymbol{J}\mathfrak{A}\,\mathrm{d}V. \tag{24,14}$$

(Na pravé straně se integruje pouze přes objem proudovodičů.) Získali jsme tak vztahy

$$\tilde{U} = U - \frac{1}{c}\int \boldsymbol{J}\mathfrak{A}\,\mathrm{d}V, \tag{24,9'}$$

$$\tilde{F} = F - \frac{1}{c}\int \boldsymbol{J}\mathfrak{A}\,\mathrm{d}V. \tag{24,10'}$$

Izotermická změna $(\delta F)_T$ volné energie $F$ se rovná

$$(\delta F)_T = \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H}\delta\boldsymbol{B})\,\mathrm{d}V. \tag{24,15}$$

Položíme-li $\delta\boldsymbol{B} = \operatorname{rot}(\delta\mathfrak{A})$ a provedeme stejné úpravy jako předešle, dostaneme

$$(\delta F)_T = \frac{1}{c}\int (\boldsymbol{J}\,\delta\mathfrak{A})\,\mathrm{d}V. \tag{24,16}$$

Obdobně upravíme výraz $(\delta\tilde{F})_T$:

$$(\delta\tilde{F})_T = -\,\frac{1}{c}\int (\mathfrak{A}\,\delta\boldsymbol{J})\,\mathrm{d}V. \tag{24,17}$$

Veličina $(\delta F)_T$ tedy určuje izotermickou změnu volné energie při daných proudech $\boldsymbol{J}$ a veličina $(\delta\tilde{F})_T$ určuje izotermickou změnu volné energie při daném vektorovém potenciálu $\mathfrak{A}$. Tento význam veličin $(\delta F)_T$ a $(\delta\tilde{F})_T$ je zřejmý také přímo z rovnic (24,1), (24,13) a (24,14).

Je zajímavé porovnat výrazy (24,16) a (24,17) s odpovídajícími výrazy (23,17) a (23,18″) pro dielektrika. U dielektrik bylo $F$ termodynamickým potenciálem vzhledem k nábojům (zdrojům elektrického pole) a $\tilde{F}$ vzhledem k elektrostatickým potenciálům. U magnetik je tomu obráceně: $F$ je termodynamickým potenciálem vzhledem k vektorovému potenciálu $\mathfrak{A}$ a $\tilde{F}$ vzhledem k proudům (zdrojům magnetického pole).

Od veličin $U$, $\tilde{U}$, $F$ a $\tilde{F}$ lze přejít k odpovídajícím hustotám (viz čl. 23):

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{H}\mathrm{d}\boldsymbol{B}\,, \tag{24,18}$$

$$\mathrm{d}\tilde{u} = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{B}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}\,, \tag{24,19}$$

$$\mathrm{d}f = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{B}\,, \tag{24,20}$$

$$\mathrm{d}\tilde{f} = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{B}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}\,. \tag{24,21}$$

Z poslední rovnice vyjádříme magnetickou indukci

$$\boldsymbol{B} = -4\pi\left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial\boldsymbol{H}}\right)_{\varrho,T}. \tag{24,22}$$

*Tenzor* $\lambda_{ik}$ *magnetické permeability* je pak roven

$$\lambda_{ik} \equiv \lambda_{ik}(\varrho, T, H) = -4\pi\left(\frac{\partial^2\tilde{f}}{\partial H_k\,\partial H_i}\right)_{\varrho,T} = \lambda_{ki}\,. \tag{24,23}$$

Tenzor $\lambda_{ik}$ je symetrický obdobně jako dielektrický tenzor $\varepsilon_{ik}$. Hlavní hodnoty $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $\lambda^{(3)}$ tohoto tenzoru jsou řešení kubické rovnice (srov. (23, 31))

$$|\lambda_{ik} - \lambda\delta_{ik}| = 0\,. \tag{24,24}$$

Při výpočtech se často potřebují rovnice pro veličiny

$$u^* = u - \frac{H^2}{8\pi} = \tilde{u} + \frac{H^2}{8\pi} + \boldsymbol{M}\boldsymbol{H}\,, \tag{24,25}$$

$$f^* = f - \frac{H^2}{8\pi} = \tilde{f} + \frac{H^2}{8\pi} + \boldsymbol{M}\boldsymbol{H}\,, \tag{24,26}$$

$$\bar{u} = u^* - \boldsymbol{M}\boldsymbol{H} = \tilde{u} + \frac{H^2}{8\pi}\,, \tag{24,27}$$

$$\bar{f} = f^* - \boldsymbol{M}\boldsymbol{H} = \tilde{f} + \frac{H^2}{8\pi}\,. \tag{24,28}$$

Pro tyto funkce platí rovnice (srov. čl. 23):

$$\mathrm{d}u^* = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \boldsymbol{H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{M}\,, \tag{24,25'}$$

$$\mathrm{d}f^* = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + \boldsymbol{H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{M}\,, \tag{24,26'}$$

$$\mathrm{d}\bar{u} = T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \boldsymbol{M}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}\,, \tag{24,27'}$$

$$\mathrm{d}\bar{f} = -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - \boldsymbol{M}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}\,, \tag{24,28'}$$

Výraz $\boldsymbol{B}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}/4\pi$, vyskytující se v (24,19) a (24,21), představuje *indukční práci*; veličinu $\boldsymbol{M}\,\mathrm{d}\boldsymbol{H}$, vystupující v (24,27') a (24,28'), nazýváme *magnetizační prací*. (Důvody pro tuto terminologii jsou obdobné jako u dielektrik.)



Z rovnice (24,28') lze vyjádřit magnetizaci $\boldsymbol{M}$ jako funkci teploty $T$, hustoty $\varrho$ a pole $\boldsymbol{H}$:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{M} \equiv \boldsymbol{M}(T, \varrho, \boldsymbol{H}) &= -\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial\boldsymbol{H}}\right)_{T,\varrho}, \\ M_i &= -\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial H_i}\right)_{T,\varrho}. \end{aligned}\right\} \tag{24,29}$$

Pro *tenzor* $\chi_{ik}$ *magnetické susceptibility* pak dostaneme vyjádření:

$$\chi_{ik} \equiv \chi_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{H}) = \left(\frac{\partial M_i}{\partial H_k}\right)_{T,\varrho} = -\left(\frac{\partial^2\bar{f}}{\partial H_k\,\partial H_i}\right)_{T,\varrho} = \chi_{ki}\,. \tag{24,30}$$

Nyní přejdeme k některým speciálním závislostem vektorů $\boldsymbol{B}$ a $\boldsymbol{H}$, popř. $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$. Nejdříve budeme uvažovat *izotropní* magnetikum:

$$B = \lambda H\,, \quad M = \chi H\,. \tag{24,31}$$

(Permeabilita $\lambda$ a magnetická susceptibilita mohou záviset také na absolutní hodnotě $H$ pole $\boldsymbol{H}$.) Je nutné rozlišovat dva případy: $\chi > 0$ a $\chi < 0$. První případ ($\chi > 0$) odpovídá feromagnetikám[43]) a paramagnetikám a druhý ($\chi < 0$) diamagnetikám. (Později v čl. 41 dokážeme, že v rovnovážném stavu musí být vždy $\lambda > 0$.)

V prvním případě (*fero-* a *paramagnetika*) tedy platí

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}u^* &= T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + H\,\mathrm{d}M\,, \\ \mathrm{d}f^* &= -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + H\,\mathrm{d}M\,, \end{aligned}\right\} \tag{24,32}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\bar{u} &= T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - M\,\mathrm{d}H\,, \\ \mathrm{d}\bar{f} &= -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - M\,\mathrm{d}H \end{aligned}\right\} \tag{24,33}$$

a u *diamagnetik* je

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}u^* &= T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - H\,\mathrm{d}M\,, \\ \mathrm{d}f^* &= -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho - H\,\mathrm{d}M\,, \end{aligned}\right\} \tag{24,32'}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\bar{u} &= T\mathrm{d}s + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + M\,\mathrm{d}H\,, \\ \mathrm{d}\bar{f} &= -s\,\mathrm{d}T + \zeta\,\mathrm{d}\varrho + M\,\mathrm{d}H\,; \end{aligned}\right\} \tag{24,33'}$$

magnetizace se tedy rovná

$$M \equiv M(T, \varrho, H) = \mp\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial H}\right)_{T,\varrho}, \tag{24,34}$$

přičemž horní znaménko se vztahuje na fero- a paramagnetika a dolní na diamagnetika. Magnetická susceptibilita $\chi \equiv \chi(T, \varrho, H)$ je pak určena rovnicí

$$\chi \equiv \chi(T, \varrho, H) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T,\varrho} = \mp\left(\frac{\partial^2\bar{f}}{\partial H^2}\right)_{T,\varrho}. \tag{24,34'}$$

[43]) Reálná feromagnetika jsou však anizotropní.

Pro izotropní měkká magnetika je závislost $\boldsymbol{B} \equiv \boldsymbol{B}(\boldsymbol{H})$ a $\boldsymbol{M} \equiv \boldsymbol{M}(\boldsymbol{H})$ lineární:

$$\boldsymbol{B} = \lambda(\varrho, T)\,\boldsymbol{H}\,, \quad \boldsymbol{M} = \chi(\varrho, T)\,\boldsymbol{H}\,.$$

V případě lineární závislosti lze rovnice pro $u, f, \ldots$, snadno integrovat. Po provedení stejných výpočtů jako u dielektrik dostaneme

$$u \equiv u(\varrho, T, H) = u_0(\varrho, T)) + \left[\lambda + T\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\varrho\right]\frac{H^2}{8\pi}, \tag{24,35}$$

$$u \equiv u(\varrho, T, B) = u_0(\varrho, T) + \left[\lambda + T\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\varrho\right]\frac{B^2}{8\pi\lambda^2}, \tag{24,35'}$$

$$s \equiv s(\varrho, T, H) = s_0(\varrho, T) + \frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\varrho, \tag{24,36}$$

$$s \equiv s(\varrho, T, B) = s_0(\varrho, T) + \frac{B^2}{8\pi\lambda^2}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\varrho, \tag{24,36'}$$

$$f \equiv f(\varrho, T, H) = f_0(\varrho, T) + \frac{\lambda H^2}{8\pi}, \tag{24,37}$$

$$f \equiv f(\varrho, T, B) = f_0(\varrho, T) + \frac{B^2}{8\pi\lambda}, \tag{24,37'}$$

$$\tilde{f} \equiv \tilde{f}(\varrho, T, H) = f_0(\varrho, T) - \frac{\lambda H^2}{8\pi}, \tag{24,38}$$

$$\tilde{f} \equiv \tilde{f}(\varrho, T, B) = f_0(\varrho, T) - \frac{B^2}{8\pi\lambda}, \tag{24,38'}$$

$$\zeta \equiv \zeta(\varrho, T, H) = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\varrho}\right)_T, \tag{24,39}$$

$$\zeta \equiv \zeta(\varrho, T, B) = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{B^2}{8\pi\lambda^2}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\varrho}\right)_T. \tag{24,39'}$$

Ve vakuu je $f_0 = 0$, $B = H$, takže

$$f_{\text{vak}} = \frac{H^2}{8\pi}\,\tilde{f}_{\text{vak}} = -\frac{H^2}{8\pi}. \tag{24,40}$$

Uvedeme ještě výrazy pro funkce $u^*$ a $f^*$:

$$u^* \equiv u^*(\varrho, T, H) = u_0(\varrho, T) + \tfrac{1}{2}H^2\frac{\partial}{\partial T}(T\chi), \tag{24,41}$$

$$f^* \equiv f^*(\varrho, T, H) = f_0(\varrho, T) + \tfrac{1}{2}\chi H^2, \tag{24,42}$$



$$f^* = f(\varrho, T, M) = f_0(\varrho, T) + \frac{M^2}{2\chi}. \tag{24,42'}$$

Hustota $u^*$ energie *ideálního paramagnetika* nezávisí na poli $H$. Magnetická susceptibilita pak vyhovuje *Curieovu zákonu*

$$\frac{\partial}{\partial T}(T\chi) = 0\,, \quad \chi = \frac{C}{T}. \tag{24,43}$$

(O ohraničenosti této závislosti platí totéž, co bylo uvedeno u dielektrik.)

Obdobně jako u dielektrik lze vyloučit energii

$$\mathscr{E}_0 = \frac{1}{8\pi}\int H_0^2\,\mathrm{d}V \tag{24,44}$$

vnějšího magnetického pole $\boldsymbol{H}_0$, které by existovalo v nepřítomnosti magnetika. (Přitom opět předpokládáme, že magnetikum je vloženo do vakua.) Poněvadž ve vakuu je

$$(\tilde{f}_0)_{\text{vak}} = -\frac{H_0^2}{8\pi},$$

volná energie $\mathscr{F}$ magnetika bude rovna[44])

$$\mathscr{F} = \int\left[\tilde{f} - \left(-\frac{H_0^2}{8\pi}\right)\right]\mathrm{d}V = \int\left(\tilde{f} + \frac{H_0^2}{8\pi}\right)\mathrm{d}V. \tag{24,45}$$

Poněvadž $\mathscr{F}$ a $\tilde{F}$ se liší o aditivní konstantu (nezávislou na termodynamickém stavu magnetika), budou pro obě veličiny platit obdobné diferenciální vztahy.

V dodatku II je ukázáno, že pro $\mathscr{F}$ platí rovnice

$$\delta\mathscr{F} = -S\,\delta T - \int(\boldsymbol{M}\,\delta\boldsymbol{H}_0)\,\mathrm{d}V. \tag{24,46}$$

Integrace se zde provádí pouze přes oblast zaplněnou magnetikem (kde je $\boldsymbol{M} \neq 0$).

Při *lineární* závislosti mezi $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ (a tedy také mezi $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}_0$) lze rovnici (24,46) integrovat:

$$\mathscr{F} = F_0(V, T) - \frac{1}{2}\int(\boldsymbol{M}\boldsymbol{H}_0)\,\mathrm{d}V. \tag{24,47}$$

Je-li pole $\boldsymbol{H}_0$ *homogenní*, pak z rovnice (24,47) plyne

$$\mathscr{F} = F_0(V, T) - \tfrac{1}{2}\mathscr{M}\boldsymbol{H}_0\,, \tag{24,48}$$

[44]) Proudy $\boldsymbol{J}$ budí pole $\boldsymbol{H}$ i $\boldsymbol{H}_0$. Poněvadž při daných proudech je izotermická změna volné energie určena výrazem $(\delta\tilde{F})_T$, je nutné vzít veličinu $\tilde{f}$ a nikoli $f$.

kde

$$\mathcal{M} = \int \boldsymbol{M}\,\mathrm{d}V = \boldsymbol{M}V \tag{24,48'}$$

je celkový magnetický moment.

## 25. ELEKTROSTRIKČNÍ A MAGNETOSTRIKČNÍ JEVY

Působením elektrických a magnetických polí se stává těleso obecně nehomogenním a anizotropním. Termodynamické vlastnosti těchto těles pak závisí nejen na jejich objemu, ale i tvaru. Kromě toho vznikají v nehomogenním a anizotropním prostředí pnutí (charakterizovaná tenzorem napětí $\sigma_{ik}$), která nelze zredukovat na působení skalárního tlaku $P$. V tenzoru napětí $\sigma_{ik}$ se obecně vyskytují jak členy pocházející od elastických vlastností těles (viz čl. 27), tak členy závislé na elektrických a magnetických polích (analogie Maxwellova tenzoru napětí). Výraz $P\mathrm{d}V$ pro práci sil tlaku je tedy nutné nahradit obecnějším výrazem, který představuje práci vykonanou všemi složkami tenzoru napětí. Určení této práce je úkolem značně složitým, poněvadž vyžaduje řešení problému teorie pružnosti společně s Maxwellovými rovnicemi.

Nedostatek místa nám nedovoluje zabývat se touto problematikou podrobněji, a proto se omezíme na jednoduchý případ (homogenních a izotropních) dielektrik, popř. magnetik v slabých homogenních polích.

V takovém případě lze použít rovnic (23,75'), popř. (24,48). Poněvadž objem $V$ je nyní stavovým parametrem, volná energie $\mathscr{F}$ dielektrika je určena rovnicí

$$\mathrm{d}\mathscr{F} = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - \boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{E}_0\,, \tag{25,1}$$

kde $P$ je (mechanický) tlak působící na dielektrikum ze strany okolních těles. Gibbsův potenciál $\mathscr{G}$ je určen rovnicemi

$$\mathscr{G} = \mathscr{F} + PV, \tag{25,2}$$

$$\mathrm{d}\mathscr{G} = -S\,\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - \boldsymbol{p}\,\mathrm{d}\boldsymbol{E}_0\,.$$

Za předpokladu lineární závislosti $\boldsymbol{p} = \chi V \boldsymbol{E}_0$ vede rovnice (23,75') ke vztahu

$$(\delta\mathscr{F})_{T,V} = -\tfrac{1}{2}\chi V E_0^2\,, \tag{25,3}$$

kde

$$(\delta\mathscr{F})_{T,V} = \mathscr{F}(T, V, \boldsymbol{E}_0) - F_0(T, V)\,. \tag{25,3'}$$

Ve slabých polích jsou změny $(\delta\mathscr{F})_{T,V}$ malé, takže změnu $(\delta\mathscr{G})_{T,P}$ Gibbsova potenciálu lze určit pomocí rovnice (19,40):

$$(\delta\mathscr{G})_{T,P} = (\delta\mathscr{F})_{T,V} = -\tfrac{1}{2}\chi V E_0^2\,, \tag{25,4}$$

$$\delta\mathscr{G} \equiv \mathscr{G}(T, P, \boldsymbol{E}_0) - G_0(T, P)\,.$$



Poněvadž pro $G_0$ platí ($S_0$ a $V_0$ značí entropii a objem před zapnutím pole $E_0$):

$$\mathrm{d}G_0 = -S_0\,\mathrm{d}T + V_0\,\mathrm{d}P\,, \tag{25,5}$$

změna objemu $V - V_0$ (tzv. *elektrostrikce*) je určena rovnicí

$$V - V_0 = \left[\frac{\partial(\delta\mathscr{G})}{\partial P}\right]_{T,E_0} = -\frac{1}{2}E_0^2\frac{\partial}{\partial P}(\chi V)_T\,, \tag{25,6}$$

popř.

$$\frac{V - V_0}{V} \cong \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{1}{2}E_0^2\left[K\chi - \left(\frac{\partial\chi}{\partial P}\right)_T\right], \tag{25,7}$$

kde

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cong -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_T \tag{25,8}$$

je koeficient izotermické kompresibility (viz čl. 7). Poněvadž při kvazistatických procesech je vždy $K > 0$ (viz čl. 34), závisí znaménko objemové změny (zvětšení, popř. zmenšení objemu) na znaménku veličiny

$$\Delta = K\chi - \left(\frac{\partial\chi}{\partial P}\right)_T. \tag{25,9}$$

Při $\Delta > 0$ se objem dielektrika zvětšuje a při $\Delta < 0$ dochází k zmenšování objemu dielektrika.

Analogicky postupujeme u magnetik umístěných v slabých homogenních polích $\boldsymbol{H}_0$. Položíme-li $\boldsymbol{M} = \chi\boldsymbol{H}_0$, pak rovnice (24,48) a (19,40) vedou ke vztahům

$$(\delta\mathscr{F})_{T,V} = \mathscr{F}(T, V, \boldsymbol{H}_0) - F_0(T, V) = -\tfrac{1}{2}\chi V H_0^2\,, \tag{25,10}$$

$$(\delta\mathscr{G})_{T,P} = \mathscr{G}(T, P, \boldsymbol{H}_0) - G_0(T, P) = -\tfrac{1}{2}\chi V H_0^2\,. \tag{25,11}$$

Odtud pak plyne pro *magnetostrikční jev* vyjádření

$$\frac{V - V_0}{V} \cong \frac{V - V_0}{V_0} = \tfrac{1}{2}H_0^2\Delta\,, \tag{25,12}$$

kde

$$\Delta = K\chi - \left(\frac{\partial\chi}{\partial P}\right)_T. \tag{25,13}$$

Magnetostrikční jev může mít obě znaménka (popř. být rovným nule) v závislosti na hodnotě $\Delta$.

Poznamenejme ještě, že elektrostrikce a magnetostrikce nezávisí na *směru* pole $\boldsymbol{E}_0$, $\boldsymbol{H}_0$, nýbrž jen na jeho absolutní velikosti, a to kvadraticky.

Rovnice (25,7) a (25,12) určují změnu objemu v závislosti na poli $\boldsymbol{E}_0$, popř. $\boldsymbol{H}_0$.

K těmto závislostem lze dospět i přímým použitím rovnice (25,2). Položíme-li $\boldsymbol{p} = V\boldsymbol{\mathscr{P}}$, dostaneme

$$\mathrm{d}\mathscr{G} = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - V\boldsymbol{\mathscr{P}}\,\mathrm{d}E_0\,. \tag{25,2'}$$

Poněvadž $\mathrm{d}\mathscr{G}$ je úplným diferenciálem, musí platit vztahy

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,E_0} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,E_0}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E_0}\right)_{T,P} = \frac{\partial}{\partial T}(V\boldsymbol{\mathscr{P}})_{T,P}\,, \tag{25,14}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E_0}\right)_{T,P} = -\frac{\partial}{\partial P}(V\boldsymbol{\mathscr{P}})_{T,E_0} \equiv -\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_{T,E_0}. \tag{25,15}$$

Pro (měkké, homogenní a izotropní) magnetikum platí obdobné vztahy:

$$\mathrm{d}\mathscr{G} = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P \mp VM\,\mathrm{d}H_0\,, \tag{25,16}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right), \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial H_0}\right) = \mp\frac{\partial}{\partial T}(VM), \tag{25,17}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H_0}\right) = \mp\frac{\partial}{\partial P}(VM). \tag{25,18}$$

(Horní znaménko se vztahuje na paramagnetika a dolní na diamagnetika.) Integrací rovnic (25,15) a (25,18) dostaneme (25,7) a (25,12).

Veličina $(\partial V/\partial E_0)$ představuje změnu objemu dielektrika způsobenou vnějším elektrickým polem a nazývá se *objemovou elektrostrikcí*. Obdobný člen $(\partial V/\partial H_0)$ představuje *objemovou magnetostrikci*.

Pravá strana rovnice (25,15) představuje tzv. *objemový*[45]) *piezoelektrický jev*: člen $(\partial p/\partial P)$ udává změnu celkové polarizace dielektrika, způsobenou změnou (vnějšího) tlaku působícího na dielektrikum. Objemový piezomagnetický jev je určen veličinou $[\partial(MV)/\partial P]$. Rovnice (25,15) určuje vztah mezi objemovou elektrostrikcí a objemovým piezoelektrickým jevem; rovnice (25,18) má obdobný význam pro objemovou magnetostrikci a objemový piezomagnetický jev.

Vlivem vnějšího elektrického pole $\boldsymbol{E}_0$, působícího na piezoelektrický krystal, se krystal deformuje, což vede k elastickým kmitům krystalu. Těchto vlastností piezoelektrických krystalů se široce využívá v radiotechnice, elektroakustice a ultrazvukové technice. (Jde o kmity vzbuzené periodickým vnějším polem.) Elektrostrikce a magnetostrikce je v jistém smyslu jev obrácený: vlivem (mechanických) deformací dochází k elektrické, popř. magnetické polarizaci krystalu.

Zde jsme se stručně zmínili pouze o příslušných objemových jevech. Jak jsme však

[45]) Přívlastek „objemový" vyjadřuje to, že jde o změnu elektrických vlastností způsobenou silou (tlakem), která vede pouze ke změně objemu a nikoli tvaru (není pnutí, nýbrž jen rovnoměrný tlak).



uvedli na začátku tohoto článku, reálná situace v krystalech je mnohem složitější následkem jejich anizotropie. Poněvadž nemáme možnost zabývat se touto problematikou podrobněji, odkazujeme čtenáře na speciální literaturu[46]).

## 26. ELEKTROKALORICKÉ A MAGNETOKALORICKÉ JEVY. DEBYEOVA METODA MAGNETICKÉHO OCHLAZOVÁNÍ

Proces elektrizace, popř. magnetizace přivádí nejen k objemovým a tvarovým změnám, ale i k některým tepelným jevům: vylučování (popř. pohlcování) tepla, změně teploty apod.

Nejdříve budeme předpokládat, že jde o (vratnou) *izotermickou* elektrizaci. Označíme-li $S_0$ entropii tělesa před zapnutím pole a $S$ po zapnutí pole, pak pohlcené teplo $Q$ se rovná

$$Q = \int T\,\mathrm{d}S = T(S - S_0)\,.$$

Je-li vnější pole $\boldsymbol{E}_0$ homogenní, pak změnu $S - S_0$ entropie lze vypočíst z rovnice (25,4). Platí totiž

$$S - S_0 = -\frac{\partial}{\partial T}(\mathscr{G} - G_0) = \frac{1}{2}E_0^2\frac{\partial}{\partial T}(\chi V)\,,$$

a tedy

$$Q = \frac{1}{2}TE_0^2\frac{\partial}{\partial T}(\chi V) \equiv \tfrac{1}{2}TE_0^2V\vartheta\,. \tag{26,1}$$

Kladná $Q$ odpovídají pohlcování a záporná $Q$ vylučování tepla při izotermicko-izobarické elektrizaci. Znaménko $Q$ nezávisí na směru pole, nýbrž na znaménku veličiny

$$\vartheta = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial T}(\chi V) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_P + \chi\beta\,,$$

kde

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

je koeficient (izobarické) objemové roztažnosti.

Pro (vratnou) izotermicko-izobarickou magnetizaci dostaneme obdobné vztahy:

$$Q = \tfrac{1}{2}TVH_0^2\vartheta\,, \tag{26,1'}$$

[46]) CADY, W. G.: Piezoelectricity, Mc Graw-Hill Book Comp., New York-London, 1946. PETRŽÍLKA, V. a kol.: Piezoelektřina a její technické použití, NČSAV, Praha 1960.

kde

$$\vartheta = \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_P + \beta .$$

U paramagnetik lze použít Curieova zákona

$$\chi = \frac{C}{T},$$

takže

$$\vartheta = -\frac{C}{T^2} + \beta .$$

V oblasti nízkých teplot je $\beta$ zanedbatelně malé, takže teplo $Q$ je rovno

$$Q = -\tfrac{1}{2} C T V H_0^2 T^{-2} = -\frac{C}{2T} V H_0^2 . \qquad (26{,}1'')$$

Při izotermicko-izobarické magnetizaci paramagnetik tedy dochází k vylučování tepla, přičemž množství tepla je nepřímo úměrné první mocnině absolutní teploty. Při izotermicko-izobarické demagnetizaci je naopak nutné dodávat do magnetika teplo, aby jeho teplota zůstala nezměněna. Nejlépe je to vidět, napíšeme-li diferenciál výrazu (26,1''):

$$(\mathrm{d}Q)_{T,H_0} = -\frac{C}{2T} V H_0 \, \mathrm{d}H_0 .$$

Při magnetizaci je $(H_0 \, \mathrm{d}H_0) > 0$, takže $(\mathrm{d}Q)_{T,H_0} < 0$; při demagnetizaci mají $H_0$ a $\mathrm{d}H_0$ opačná znaménka, což vede k $(\mathrm{d}Q)_{T,H_0} > 0$.

Je-li systém v procesu elektrizace, popř. magnetizace adiabaticky izolován, dochází ke změně jeho teploty. (Situace je zde obdobná jako u adiabatické expanze, popř. komprese.)

Se zřetelem na některé důležité praktické aplikace se zmíníme o adiabatické magnetizaci a demagnetizaci paramagnetik.

Podle (23,32) a (23,33) pro paramagnetika platí rovnice (zanedbáváme změnu hustoty)

$$\mathrm{d}u^* = T \mathrm{d}s + H \, \mathrm{d}M , \qquad (26{,}2)$$

$$\mathrm{d}\bar{u} = T \mathrm{d}s - M \, \mathrm{d}H . \qquad (26{,}2')$$

Změna teploty je určena veličinou $(\partial T/\partial H)_s$. Poněvadž $\mathrm{d}\bar{u}$ je úplný diferenciál, plyne z rovnice (26,2') vztah

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\left(\frac{\partial M}{\partial s}\right)_H . \qquad (26{,}3)$$



Změna teploty při adiabatické změně pole od $H_1$ do $H_2$ je tedy rovna

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial s}\right)_H \mathrm{d}H . \qquad (26{,}4)$$

Pravou stranu rovnice (26,3) upravíme pomocí Jacobiho determinantů metodou popsanou v čl. 20. Platí

$$\left(\frac{\partial M}{\partial s}\right)_H = \frac{\partial(M, H)}{\partial(s, H)} = \frac{\dfrac{\partial(M, H)}{\partial(T, H)}}{\dfrac{\partial(s, H)}{\partial(T, H)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial M}{\partial T}\right)_H}{\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_H} . \qquad (26{,}5)$$

Jmenovatele lze dále upravit, zavedeme-li specifické teplo $c_H$, odpovídající systému při konstantním poli $H$:

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H . \qquad (26{,}6)$$

Z rovnice (26,2') plyne pro $c_H$ vyjádření

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_H . \qquad (26{,}6')$$

Dosadíme-li (26,6) a (26,5) do (26,3), dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\left(\frac{\partial M}{\partial s}\right)_H = -\frac{T}{c_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H . \qquad (26{,}7)$$

Tato rovnice je „magnetickou obdobou" vztahu (20,19).

Poněvadž $c_H > 0$, změna teploty (ochlazování, popř. oteplování) závisí na tom, zda magnetizace s rostoucí teplotou klesá anebo roste. Pro paramagnetika je v širokém rozmezí teplot

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H < 0 , \qquad (26{,}8)$$

takže

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s > 0 . \qquad (26{,}9)$$

Při adiabatické *magnetizaci* se tedy paramagnetikum *zahřívá* a při adiabatické *demagnetizaci* dochází k jeho *ochlazování*. Pro ilustraci budeme uvažovat paramagnetikum vyhovující Curieovu zákonu

$$M = \frac{C}{T} H ;$$

v takovém případě dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = \frac{CH}{Tc_H}. \tag{26,10}$$

V oblasti nízkých teplot je (pro tuhá paramagnetika) tepelná kapacita $c_H$ přímo úměrná třetí mocnině absolutní teploty, takže změna teploty je *nepřímo* úměrná čtvrté mocnině absolutní teploty. To umožňuje dosažení velmi nízkých teplot. Uvedenou metodou bylo dosaženo teplot řádově 0,001 °K.

Z rovnice (26,7) je vidět, že ochlazování metodou adiabatické demagnetizace je možné pouze v oblasti teplot, při níž je splněna nerovnost (26,8). Kritická teplota $T = T_c$, při níž přestává možnost dalšího ochlazování, je určena rovnicí $(\partial M/\partial T) = 0$. Kritická hodnota $T_c$ závisí na použitém poli $H$. V demagnetizačních kryostatech se používá polí řádově desítky kilooerstedů. Ze zkušenosti je známo, že pro většinu paramagnetik je (při uvedené hodnotě použitého pole) kritická teplota $T_c$ řádově 0,001 °K, popř. vyšší. Tím je také určena spodní hranice teplot, jichž lze dosáhnout metodou adiabatické demagnetizace paramagnetik.

Z teorie magnetizmu je známo, že narušení nerovnosti (26,8) je způsobeno různými druhy interakce elementárních magnetů. (Jde především o interakci typu dipól-dipól a výměnnou interakci. Podrobné zdůvodnění těchto jevů zde nemůžeme uvádět.) Tím je také určena cesta k dosažení ještě nižších teplot: provést adiabatickou demagnetizaci takového systému, jehož elementární magnety jsou podstatně nižší než atomární magnety, způsobující „obyčejný" paramagnetizmus. Takovým vhodným objektem je systém jaderných magnetických momentů. (Magnetické momenty jader jsou o tři řády nižší než atomární magnetické momenty.) Nedávné pokusy[47]) s adiabatickou demagnetizací atomových jader umožnily dosáhnout teplot kolem jedné miliontiny Kelvinova stupně.

## 27. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY ELASTICKÝCH TĚLES

Vlivem působení vnějších sil dochází k deformacím tuhých těles. Při deformaci se obecně mění nejen objem, ale i tvar. Velikost a směr deformace lze charakterizovat vektorem deformace

$$\xi = r' - r, \tag{27,1}$$

kde $r$ je původní poloha vybraného bodu před deformací a $r'$ je jeho poloha po deformaci. V obecném případě závisí polohový vektor $r'$ na $r$ : $r' = f(r)$.

Dříve, než přejdeme k dalšímu výkladu, umluvíme si způsob zápisu jednotlivých vzorců. Souřadné osy budeme označovat symbolem $x_i (i = 1, 2, 3)$; složky vektorů

[47]) KURTI N., ROBINSON F., SIMON F.: Nature **178** (1956), 450.



a tenzorů budeme číslovat latinskými indexy, které mohou nabývat hodnot 1, 2, 3. Kromě toho budeme všude v tomto článku používat sumační konvence.

Vektor $\xi$ deformace budeme tedy označovat takto:

$$\xi_i = x'_i - x_i .$$

Při deformaci se mění vzdálenosti mezi jednotlivými body. Vzdálenost $dl$ dvou infinitezimálně blízkých bodů je před deformací určena rovnicí

$$(dl)^2 = (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2 = (dx_i)(dx_i) \equiv (dx_i)^2 . \tag{27,1}$$

Po deformaci je

$$(dl')^2 = (dx'_i)(dx'_i) \equiv (dx'_i)^2 . \tag{27,1'}$$

Položíme-li $dx'_i = dx_i + d\xi_i$, dostaneme

$$(dl')^2 = (dl)^2 + 2\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} dx_i\, dx_k + \frac{\partial \xi_l}{\partial x_i}\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} dx_i\, dx_k .$$

Poněvadž přes $i$, $k$ (a také $l$) se sečítá, lze přepsat výraz pro $(dl')^2$ takto:

$$(dl')^2 = (\delta_{ik} + 2\tau_{ik})\, dx_i\, dx_k , \tag{27,2}$$

kde

$$\tau_{ik} = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \xi_l}{\partial x_i}\frac{\partial \xi_l}{\partial x_k}\right] \tag{27,3}$$

je tzv. *tenzor deformace*. Poněvadž tenzor $\tau_{ik}$ je symetrický, je možno provést jeho redukci k hlavním osám[48]).

V takovém případě jsou nenulové pouze diagonální elementy (tzv. hlavní hodnoty)

$$\tau_{11} \equiv \tau_1 , \quad \tau_{22} \equiv \tau_2 , \quad \tau_{33} \equiv \tau_3 . \tag{27,4}$$

Z rovnice (27,2) pak plyne

$$(dl')^2 = (1 + 2\tau_1)(dx_1)^2 + (1 + 2\tau_2)(dx_2)^2 + (1 + 2\tau_3)(dx_3)^2 . \tag{27,5}$$

Je tedy

$$dx'_1 = (1 + 2\tau_1)^{1/2}\, dx_1, \ldots \tag{27,6}$$

Z rovnice (27,5) je vidět, že v každém objemovém elementu (okolí bodu) lze rozložit deformaci na tři nezávislé, vzájemně kolmé deformace. Tyto tři deformace představují lineární roztažení ve směru hlavních os tenzoru deformace $\tau_{ik}$.

Zde se budeme zabývat pouze malými relativními deformacemi. V takovém pří-

[48]) Poněvadž složky tenzoru deformace jsou funkcemi souřadnic, diagonalizaci tenzoru je nutné provádět v každém bodě. Je-li tenzor diagonalizován v jednom bodě, pak v jiném bodě je obecně nediagonální.

padě lze zanedbat kvadratický člen v tenzoru $\tau_{ik}$; tenzor $\tau_{ik}$ je pak možno vyjádřit rovnicí

$$\tau_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \xi_k}{\partial x_i}\right). \tag{27,7}$$

Při malých deformacích lze upravit odmocniny v (27,6) takto:

$$dx_1' = (1 + \tau_1)\,dx_1\,, \quad dx_2' = (1 + \tau_2)\,dx_2\,, \quad dx_3' = (1 + \tau_3)\,dx_3\,. \tag{27,8}$$

Odtud pak plyne fyzikální význam hlavních hodnot tenzoru $\tau_{ik}$. Např.

$$\tau_1 = \frac{dx_1' - dx_1}{dx_1} \tag{27,9}$$

představuje relativní změnu délky ve směru první hlavní osy tenzoru deformace. Obdobný význam mají členy $\tau_2$ a $\tau_3$.

Objemový element $dV$ před deformací je $dx_1\,dx_2\,dx_3$; po deformaci je $dV' = dx_1'\,dx_2'\,dx_3'$. Podle (27,8) pak platí

$$dV' = (1 + \tau_1 + \tau_2 + \tau_3)\,dV. \tag{27,10}$$

(Při malých deformacích uvažujeme pouze lineární členy.) Relativní objemová změna je tedy určena součtem hlavních hodnot tenzoru deformace

$$\frac{dV' - dV}{dV} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3\,. \tag{27,11}$$

Z tenzorové algebry je však známo, že součet hlavních hodnot tenzoru je invariant (hodnota tohoto součtu nezávisí na volbě souřadného systému), přičemž tento součet je (v libovolném souřadném systému) roven součtu diagonálních elementů tenzoru:

$$\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = \tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33} \equiv \tau_{ii}\,. \tag{27,12}$$

Rovnici (27,11) lze tedy přepsat v invariantním tvaru

$$\frac{dV' - dV}{dV} = \tau_{ii}\,. \tag{27,13}$$

Z rovnice (27,7) však plyne

$$\tau_{ii} = \frac{\partial \xi_i}{\partial x_i} \equiv \operatorname{div} \xi\,. \tag{27,14}$$

Součet diagonálních elementů $\tau_{ii}$ je tedy roven divergenci vektoru deformace. Tím je také určen vztah mezi vektorem deformace a relativní objemovou změnou.

Chceme-li používat termodynamických rovnic, musíme určit příslušný výraz $dW$ pro práci vykonanou systémem při deformaci. K tomu však nejdříve potřebujeme znát charakter sil působících v elastickém tělese.



Budeme předpokládat, že zkoumaný systém (elastické těleso) je ve stavu termodynamické rovnováhy. Nutnou podmínkou této rovnováhy je mechanická rovnováha. V našem případě to znamená, že výslednice všech sil, působících na vybraný objemový element ze strany všech ostatních částí tělesa, je rovna nule. Takové vyrovnání sil odpovídá zcela určité konfiguraci molekul elastického tělesa.

Při deformaci se naruší mechanická rovnováha (rovnovážná konfigurace molekul) a vznikají síly (napětí), které se snaží vrátit těleso do původního stavu. Je však známo, že mezimolekulární síly, způsobující vnitřní napětí v deformovaném tělese, mají krátký dosah, řádově rovný střední vzdálenosti mezi molekulami. Krátký dosah těchto sil vede k tomu, že elastické síly působící na některou část tělesa se budou projevovat pouze jako síly působící *přes povrch* ohraničující danou část tělesa. To znamená, že úhrnná síla

$$\mathfrak{K} = \int \mathfrak{k}\,dV, \tag{27,15}$$

působící na libovolný objem $V$ deformovaného tělesa, musí se dát vyjádřit jako integrál přes povrch ohraničující tento objem. Z toho ihned plyne, že složky $\mathfrak{k}_i$ síly $\mathfrak{k}$ musí být divergencí jistého tenzoru druhého řádu:

$$\mathfrak{k}_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}\,. \tag{27,16}$$

Z tenzorové analýzy je totiž známo, že objemový integrál ze skaláru lze obecně přetransformovat na plošný integrál (přes uzavřený povrch) jen tehdy, je-li skalár roven divergenci jistého vektoru. Analogické transformace objemového integrálu z vektoru vyžadují, aby složky tohoto vektoru byly divergencí jistého tenzoru druhého řádu.

Dosadíme-li (27,16) do (27,15) a použijeme-li Gaussovy věty, dostaneme

$$\mathfrak{K}_i = \int \mathfrak{k}_i\,dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}\,dV = \oint \sigma_{ik}\,df_k\,. \tag{27,17}$$

(Gaussovu větu lze vyjádřit jako symbolickou záměnu $dV(\partial/\partial x_k) \to df_k$, spojenou s přechodem od objemového k povrchovému integrálu.)

Fyzikální smysl veličiny $\sigma_{ik}$, zvané *tenzor napětí*, je zřejmý z rovnice (27,17). Veličina $\sigma_{ik}\,df_k$ je $i$-tá složka síly působící jako povrchový element $df$, a tedy $\sigma_{ik}$ je $i$-tou složkou síly působící na jednotkovou plošku kolmou k ose $x_k$. (Síla, jíž působí vybraný objem na ohraničující povrch, má opačné znaménko.)

Z požadavku, aby moment sil

$$\mathfrak{M}_{ik} = \int (\mathfrak{k}_i x_k - x_i \mathfrak{k}_k)\,dV \tag{27,18}$$

působících na objem $V$ byl dán také jen povrchovým integrálem dostaneme

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}\,. \tag{27,19}$$

Důkaz tohoto vztahu je snadný. Dosadíme-li (27,16) do (27,18) a prointegrujeme per partes, dostaneme

$$\mathfrak{M}_{ik} = \oint (\sigma_{il}\, x_k - \sigma_{kl} x_i)\, \mathrm{d}f_l + \int (\sigma_{ik} - \sigma_{ki})\, \mathrm{d}V .$$

Odtud pak plyne symetrie tenzoru $\sigma_{ik}$ vzhledem k záměně indexů $i$, $k$.

Nyní už můžeme vyjádřit ve vhodném tvaru práci $\delta W$, kterou vykoná těleso při infinitezimální deformaci $\delta\xi_i$. Vykonanou práci určíme obvyklým způsobem jako součin působících sil a příslušných posunutí. Označíme-li $\delta w$ práci, již vykonají síly vnitřního napětí v jednotkovém objemu, pak práce vykonaná celým tělesem se rovná

$$\mathrm{d}W = \int \delta w\, \mathrm{d}V = \int \mathfrak{k}_i\, \delta\xi_i\, \mathrm{d}V = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}\, \delta\xi_i\, \mathrm{d}V . \tag{27,20}$$

Pomocí identity

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}\, \delta\xi_i = \frac{\partial}{\partial x_k}(\sigma_{ik}\, \delta\xi_i) - \sigma_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k}(\delta\xi_i)$$

pak dostaneme

$$\int \delta w\, \mathrm{d}V = \int \frac{\partial}{\partial x_k}(\sigma_{ik}\, \delta\xi_i)\, \mathrm{d}V - \int \sigma_{ik} \frac{\partial(\delta\xi_i)}{\partial x_k}\, \mathrm{d}V .$$

První integrál na pravé straně této rovnice přetransformujeme na povrchový integrál. Zde se omezíme na neohraničené prostředí nedeformované v nekonečnu. V takovém případě povrchový integrál vymizí, takže práce je určena rovnicí

$$\int \delta w\, \mathrm{d}V = -\int \sigma_{ik} \frac{\partial(\delta\xi_i)}{\partial x_k}\, \mathrm{d}V . \tag{27,21}$$

Poněvadž $\sigma_{ik}$ je symetrickým tenzorem ($\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$), lze integrand upravit takto:

$$\sigma_{ik} \frac{\partial(\delta\xi_i)}{\partial x_k} = \frac{1}{2}(\sigma_{ik} + \sigma_{ki}) \cdot \left[\frac{\partial(\delta\xi_i)}{\partial x_k} + \frac{\partial(\delta\xi_k)}{\partial x_i}\right] = \sigma_{ik}\delta\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial\xi_k}{\partial x_i}\right)\right].$$

Je tedy

$$\sigma_{ik} \frac{\partial(\delta\xi_i)}{\partial x_k} = \sigma_{ik}\, \delta\tau_{ik} . \tag{27,22}$$

Spojením rovnic (27,21) a (27,22) pak dostaneme (po zavedení obvyklého znaku pro diferenciál):

$$\mathrm{d}w = -\sigma_{ik}\, \mathrm{d}\tau_{ik} . \tag{27,23}$$

Práce $\mathrm{d}w$ je tedy rovna záporně vzaté hodnotě skalárního součinu tenzoru napětí a diferenciálu tenzoru deformace.

Budeme předpokládat, že deformace je kvazistatickým (a tedy vratným) procesem.



(Tento předpoklad je splněn při malých deformacích elastických těles.) V takovém případě lze použít termodynamických rovnic pro kvazistatické procesy:

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - \mathrm{d}w = T\mathrm{d}s + \sigma_{ik}\, \mathrm{d}\tau_{ik} , \tag{27,24}$$

$$\mathrm{d}f = -s\, \mathrm{d}T - \mathrm{d}w = -s\, \mathrm{d}T + \sigma_{ik}\, \mathrm{d}\tau_{ik} , \tag{27,25}$$

kde $u$, $f$, $s$ značí vnitřní energii, volnou energii a entropii jednotkového objemu. Pro Gibbsův potenciál $g$ jednotkového objemu pak platí

$$\mathrm{d}g = -s\, \mathrm{d}T - \tau_{ik}\, \mathrm{d}\sigma_{ik} , \tag{27,26}$$

kde

$$g = u - Ts - \sigma_{ik}\tau_{ik} = f - \sigma_{ik}\tau_{ik} . \tag{27,26'}$$

Z rovnic (27,25) a (27,26) pak plynou vztahy

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\tau_{ik}} = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{\sigma_{ik}} , \tag{27,27}$$

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_{ik}}\right)_T , \tag{27,28}$$

$$\tau_{ik} = \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_{ik}}\right)_T . \tag{27,29}$$

Závislost tenzoru napětí $\sigma_{ik}$ na tenzoru deformace $\tau_{ik}$ je určena rovnicí (27,28). Potřebujeme proto určit závislost volné energie $f$ na tenzoru deformace. Poněvadž jde o malé deformace, lze použít rozvoje $f$ podle mocnin $\tau_{ik}$.

Dříve, než přejdeme k určení prvních členů tohoto rozvoje, potřebujeme provést jistá upřesnění. Při deformaci se v obecném případě mění teplota elastického tělesa. Budeme proto předpokládat izotermickou deformaci. (Tím vyloučíme vliv teplotní roztažnosti na deformaci.)

V nedeformovaném tělese (všechna $\tau_{ik} = 0$) jsou všechny komponenty $\sigma_{ik} = 0$. Odtud plyne, že volná energie $f$ nemůže obsahovat lineární člen $\tau_{ik}$, jelikož platí rovnice (27,28). Rozklad volné energie $f$ podle mocnin $\tau_{ik}$ může tedy začít kvadratickými členy $\tau_{ik}\tau_{jl}$. Pro malé deformace elastických těles stačí uvažovat pouze tyto kvadratické členy.

Poněvadž volná energie je skalárem (invariantem), musí mít také jednotlivé členy rozvoje invariantní charakter. Tím je jednoznačně určena matematická struktura rozkladu.

Zde se budeme zabývat pouze izotropními elastickými tělesy; o modifikaci výsledků pro anizotropní prostředí (krystaly) se zmíníme v závěru článku.

U izotropních prostředí není význačných směrů. Z toho plyne, že rozklad volné energie podle mocnin $\tau_{ik}$ musí být invariantní vzhledem k libovolné rotaci (a zrcad-

lení) souřadného systému. (U anizotropních prostředí je nutné volit rozvoj tak, aby jednotlivé členy rozvoje zachovávaly symetrii krystalu.)

Z komponent symetrického tenzoru $\tau_{ik}$ lze vytvořit právě dva nezávislé kvadratické skaláry. Prvním je kvadrát součtu diagonálních elementů

$$(\tau_{ii})^2 = \tau_{ii}\tau_{kk} \tag{27,30}$$

a druhým je součet kvadrátů všech komponent (absolutní hodnota tenzoru)

$$(\tau_{ik})^2 \equiv \tau_{ik}\tau_{ik} . \tag{27,30'}$$

První členy rozvoje volné energie mají tedy tvar

$$f = f_0 + \frac{\lambda}{2}(\tau_{ii})^2 + \mu . (\tau_{ik})^2 , \tag{27,31}$$

kde $f_0$ je volná energie nedeformovaného tělesa; veličiny $\lambda$, $\mu$ se nazývají *Lamèho koeficienty*.

Z předešlého výkladu víme, že $\tau_{ii}$ určuje relativní objemovou změnu. Je-li $\tau_{ii} = 0$, pak objem tělesa se při deformaci nemění (mění se pouze jeho tvar). Druhým případem je rovnoměrná komprese, při níž se mění objem, avšak zachovává se tvar. V takovém případě zřejmě platí

$$\tau_{ik} = \text{konst} . \delta_{ik} . \tag{27,32}$$

Při rovnoměrné kompresi (popř. expanzi) musí totiž platit $\mathrm{d}l' = \text{konst} . \mathrm{d}l$; z rovnice (27,2) pak plyne (27,32).

Každou deformaci lze představit jako superpozici objemové a tvarové změny. Platí totiž identita ($\delta_{ik}$ je Kroneckerův symbol)

$$\tau_{ik} = (\tau_{ik} - \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll}) + \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll} . \tag{27,33}$$

Poněvadž $\delta_{ii} = \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33} = 3$, je také

$$\tau_{ii} - \tfrac{1}{3}\delta_{ii}\tau_{ll} = \tau_{ii} - \tau_{ll} \equiv 0 .$$

Člen $\tau_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll}$ tedy představuje čistě tvarovou změnu (tzv. skluz) a druhý člen v rovnici (27,33) popisuje rovnoměrnou kompresi.

Je proto výhodné užít místo (27,31) tohoto vyjádření:

$$f = f_0 + \mu . (\tau_{ik} - \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll})^2 + \frac{1}{2K}(\tau_{ll})^2 . \tag{27,34}$$

Koeficienty $K$, $\lambda$ a $\mu$ spolu souvisí vztahem

$$\frac{1}{K} = \lambda + \frac{2}{3}\mu . \tag{27,35}$$



V následující kapitole uvidíme, že v rovnováze má volná energie minimální hodnotu. Odtud ihned plyne, že koeficienty $\mu$ a $K$ musí být kladné:

$$\mu > 0 , \quad K > 0 . \tag{27,36}$$

Z rovnice (27,34) po jednoduché úpravě dostaneme

$$\mathrm{d}f = \left[\frac{1}{K}\delta_{ik}\tau_{ll} + 2\mu . (\tau_{ik} - \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll})\right]\mathrm{d}\tau_{ik} . \tag{27,37}$$

Tenzor napětí je pak určen rovnicí

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial f}{\partial \tau_{ik}}\right)_T = \frac{1}{K}\delta_{ik}\tau_{ll} + 2\mu . (\tau_{ik} - \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\tau_{ll}) . \tag{27,38}$$

Tuto rovnici lze snadno řešit vzhledem k $\tau_{ik}$. Vezmeme-li součet diagonálních elementů, dostaneme

$$\sigma_{ii} = \frac{1}{K}\delta_{ii}\tau_{ll} = \frac{3}{K}\tau_{ll} , \tag{27,39}$$

popř.

$$\tau_{ll} = \tfrac{1}{3}K\sigma_{ll} . \tag{27,39'}$$

Dosazením tohoto vztahu do (27,38) dostaneme Hookeův zákon

$$\tau_{ik} = \frac{1}{9}K\delta_{ik}\sigma_{ll} + \frac{1}{2\mu}(\sigma_{ik} - \tfrac{1}{3}\delta_{ik}\sigma_{ll}) . \tag{27,40}$$

(Deformace je přímo úměrná působícím silám.)

Poněvadž $f - f_0$ je kvadratickou formou proměnných $\tau_{ik}$, vede Eulerův teorém (22,8) ke vztahu

$$\tau_{ik}\frac{\partial}{\partial \tau_{ik}}(f - f_0) = 2(f - f_0) .$$

Vyjádříme-li derivaci na levé straně pomocí rovnice (27,28), dostaneme

$$\sigma_{ik}\tau_{ik} = 2(f - f_0) ,$$

tj.

$$f = f_0 + \tfrac{1}{2}\sigma_{ik}\tau_{ik} . \tag{27,41}$$

Platnost tohoto vztahu je ohraničená oblastí použitelnosti Hookeova zákona. (Při odvození bylo podstatné, že jsme se ve volné energii omezili pouze na kvadratické členy. Proti tomu vztah (22,28) je obecnou termodynamickou rovnicí, nezávislou na velikosti deformací.)

Všimněme si nyní některých speciálních případů Hookeova zákona (27,40). Při rovnoměrné kompresi působí na každou jednotkovou plochu stejný tlak $P$. (Tato síla působí ve směru normály dovnitř zkoumaného objemu.) Musí tedy platit

$$\sigma_{ik}\,\mathrm{d}f_k = -P\,\mathrm{d}f_i = -P\delta_{ik}\,\mathrm{d}f_k\,.$$

Tenzor $\sigma_{ik}$, odpovídající rovnoměrné kompresi, je tedy roven

$$\sigma_{ik} = -P\delta_{ik}\,. \tag{27,42}$$

Použijeme-li tohoto vztahu v rovnici (27,39′), dostaneme

$$\tau_{ll} = -KP\,. \tag{27,43}$$

Levá strana představuje relativní objemovou změnu způsobenou rovnoměrným tlakem. Při malých deformacích (a tedy i malých tlacích) lze pokládat koeficient $K$ za nezávislý na tlaku. (Může však záviset na teplotě.) Je tedy možno položit (srov. (7,8)):

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

V teorii pružnosti se místo koeficientů $K$ a $\mu$ zavádí tzv. Youngův modul E a Poissonův koeficient $\sigma$. Podrobnosti lze najít v učebnicích teorie pružnosti[49]).

Nakonec se stručně zmíníme o výrazu pro volnou energii elastických anizotropních prostředí (krystalů). Obecný výraz (v kvadratickém přiblížení) lze vyjádřit takto:

$$f = f_0 + \tfrac{1}{2}\lambda_{ijkl}\tau_{ij}\tau_{kl}\,, \tag{27,44}$$

kde $\lambda_{ijkl}$ je tzv. tenzor modulů pružnosti. (Výraz $\lambda_{ijkl}\tau_{ij}\tau_{kl}$ je invariantní ke všem transformacím symetrie krystalu.) Tenzor napětí $\sigma_{ij}$ je pak roven

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl}\tau_{kl}\,. \tag{27,45}$$

Symetrie krystalu umožňuje zredukovat počet nezávislých komponent tenzoru $\lambda_{ijkl}$. Lze dokázat, že pro kubické monokrystaly jsou nezávislé pouze tři komponenty, pro hexagonální monokrystaly pouze pět, atd.

[49]) Viz např. Brdička M.: Mechanika kontinua, NČSAV Praha.



# KAPITOLA III. DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ PRINCIP PRO NESTATICKÉ PROCESY

## 28. NESTATICKÉ PROCESY A NEROVNOVÁŽNÉ STAVY

V termodynamické rovnováze je stav daného systému určen teplotou a vnějšími parametry; vnitřní parametry rovnovážného systému (při daném množství hmoty) závisí pouze na vnějších parametrech a teplotě. Obdobná situace je i v každém okamžiku kvazistatického procesu, poněvadž kvazistatický proces představuje spojitou posloupnost rovnovážných stavů (viz čl. 8).

Přechod mezi dvěma rovnovážnými stavy je však možno uskutečnit i *nestatickým* procesem. V průběhu nestatického procesu není stav systému jednoznačně určen pouze vnějšími parametry a teplotou: při týchž hodnotách vnějších parametrů a teploty může mít systém různé hodnoty vnitřních parametrů v závislosti na detailním průběhu nestatického procesu. (Podrobnosti viz v čl. 8.) To tedy znamená, že v nerovnovážném stavu je nutné (alespoň některé) vnitřní parametry pokládat za *nezávisle proměnné*. Dochází-li v průběhu procesu ke změně počtu částic (např. k chemickým reakcím), pak je třeba v každém okamžiku procesu udat také množství hmoty jednotlivých látek, které už spolu reagovalo; nejsou-li tlak, teplota a hustota všude stejné, je nutné udat ještě rozdělení těchto veličin v daném systému.

Po ukončení nestatického procesu nabudou vnitřní parametry (a spolu s nimi i množství hmot jednotlivých komponent) *zcela určitých* hodnot odpovídajících novým podmínkám.

Jak jsme ukázali již dříve, nelze nestatický proces obecně obrátit, tj. nelze dosáhnout toho, aby na zpáteční cestě systém prošel (za stejných podmínek) v obráceném pořadí všemi stavy jako při přímém procesu.

Nestatické procesy se vyznačují nejen tím, že jsou *nevratné*; tyto procesy jsou současně i *jednostranné*, tj. mohou probíhat pouze v jednom (*zcela určitém*) směru. Uvedeme několik názorných příkladů. Plyn se může spontánně rozepínat, nemůže se však spontánně stlačovat. Teplo může spontánně přecházet pouze z tělesa teplejšího na chladnější a nikdy nemůže dojít k obrácenému spontánnímu přechodu. (Přenos tepla z tělesa chladnějšího na teplejší není možný, aniž se jisté množství práce změní v teplo!) Při tření se kinetická energie makroskopického pohybu mění v teplo; obrácený přechod není možný, poněvadž teplo se nemůže měnit v práci, aniž se převede jisté množství tepla z tělesa teplejšího na chladnější.

Nestatické procesy se zpravidla rozdělují na *pomalé* a *rychlé* (*turbulentní*). Pomalé procesy jsou ty, při nichž jsou relaxační doby jednotlivých částí makroskopického systému mnohem menší, než je relaxační doba celého systému. To znamená, že při pomalých procesech se termodynamická rovnováha v jednotlivých částech ustaví mnohem dříve než termodynamická rovnováha v celém systému. V takovém případě lze jednotlivé *makroskopické* části pokládat za *rovnovážné* podsystémy. (Stav každé této části je tedy určen její teplotou a jejími vnějšími parametry.) Mezi pomalé procesy patří difúze, vedení tepla, většina chemických reakcí, fázových přechodů apod. Při turbulentních procesech nelze ani malým makroskopickým částem přiřadit rovnovážné stavové parametry, poněvadž relaxační doby těchto částí jsou srovnatelné s relaxační dobou celého systému. Příkladem turbulentního procesu mohou být prudké expanze plynu do vakua, procesy rychlého spalování, detonační procesy apod.

Je však nutné zdůraznit, že mezi pomalými a turbulentními procesy existuje rozdíl z hlediska jejich kinetiky; z hlediska obecných termodynamických změn není mezi nimi podstatný rozdíl. (V obou případech roste entropie systému.) Pomalé procesy lze snáze teoreticky zpracovat. (Turbulentními procesy se v této knize zabývat nebudeme.)

Termodynamika určuje jisté obecné zákonitosti, jimiž se řídí systémy při nestatických (pomalých i turbulentních) procesech: určuje směr průběhu nestatických procesů (ve směru vzrůstu entropie) a podmínky termodynamické rovnováhy (maximum entropie).

Matematickou formulaci druhého termodynamického principu pro kvazistatické procesy jsme založili na Carathéodoryho principu: v libovolném okolí libovolného stavu (termicky homogenního) systému existují stavy, jichž nelze z daného stavu dosáhnout kvazistatickou adiabatickou cestou. Odtud ihned plyne holonomnost Pfaffovy formy a existence entropie jako stavové funkce. Při kvazistatických adiabatických procesech se entropie systému nemění. Důležité je to, že konstantnost entropie při kvazistatických adiabatických procesech byla odvozena zcela nezávisle na eventuálním chování entropie při nestatických procesech (nezávisle na tom, zda při nestatických procesech entropie systému klesá, roste anebo se mění jiným způsobem). Nevratné procesy jsou však procesy nestatickými. To tedy znamená, že při nevratném adiabatickém procesu vždy existují „adiabaticky nedosažitelné" stavy. To plyne přímo z definice nevratných procesů. Přesto pojmy nedosažitelný a nevratný nelze zaměňovat popř. je ztotožňovat.

Pojem nedosažitelnosti – jak jsme ho vesměs použili v předešlé kapitole – se vztahoval na Pfaffovu formu $\mathrm{d}Q = X_1\,\mathrm{d}x_1 + \ldots + X_n\,\mathrm{d}x_n = 0$, která čas vůbec neobsahovala. Tato rovnice definuje pouze vztah mezi změnami stavových parametrů $x_1, \ldots, x_n$, jež odpovídají existujícím (a tedy možným) adiabatickým stavům. Z této rovnice lze tedy určit, jaké postupné rovnovážné stavy mohou ležet na adiabatickém přechodu mezi dvěma rovnovážnými stavy, nelze však z ní rozhodnout, v kterém směru (v jaké časové posloupnosti) bude (popř. může) proces probíhat – zda v obou směrech anebo pouze v jednom směru. Dva stavy, ležící na téže adiabatické cestě ze dvou různých stran daného stavu, budou vzhledem k této rovnici dosažitelné i tehdy, je-li tato cesta vzhledem k časové posloupnosti nevratnou.



Z toho plyne, že Carathèodoryho princip je nutno doplnit (popř. upřesnit) tak, aby bylo zřejmé, v kterém směru budou probíhat adiabatické procesy. V následujícím článku uvidíme, že při nestatických adiabatických procesech roste entropie systému. Odtud pak plyne tento závěr: adiabatické spojení dvou rovnovážných stavů (termicky homogenního) systému je možné pouze tehdy, jestliže entropie v konečném stavu není menší, než byla entropie v původním stavu.

## 29. MATEMATICKÁ FORMULACE DRUHÉHO TERMODYNAMICKÉHO PRINCIPU PRO NESTATICKÉ PROCESY

Mějme dva libovolné blízké rovnovážné stavy 1 a 2 nějakého makroskopického systému. (Stav 1 volíme za počáteční a stav 2 za konečný). Označíme-li symbolem $\mathrm{d}W$ veškerou ostatní změnu energie kromě tepla, pak první termodynamický princip lze vyjádřit rovnicí

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W. \tag{29,1}$$

Symbol $\mathrm{d}W$ zahrnuje tedy nejen práci vykonanou vnějšími silami (změnou vnějších parametrů), ale i práci vykonanou těmi silami, které způsobují změnu počtu částic (např. při chemických reakcích, disociaci, ionizaci).

Budeme rozlišovat dva případy přechodu $1 \to 2$: kvazistatický přechod a nestatický přechod. Změna $\mathrm{d}U$ je úplným diferenciálem, a tedy nezávisí na tom, zda je proces kvazistatickým anebo nestatickým. (Změna energie závisí pouze na konečném a počátečním stavu!) Proti tomu veličiny $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$ a $\mathrm{d}W^{(\mathrm{r})}$, příslušné kvazistatické (reverzibilní) změně, budou se lišit od odpovídajících nestatických (ireverzibilních) veličin $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}$ a $\mathrm{d}W^{(\mathrm{i})}$. (Veličiny $\mathrm{d}Q$ a $\mathrm{d}W$ nejsou úplnými diferenciály.)

Kvazistatický a nestatický přechod jsou tedy popsány rovnicemi

$$\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})}, \tag{29,2}$$

$$\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})}. \tag{29,2'}$$

Odečtení těchto rovnic vede ke vztahu

$$\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})}. \tag{29,3}$$

Tato rovnice popisuje tento cyklický proces: nestatický přechod $1 \to 2$, spojený se získáním tepla $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}$ a vykonáním práce $\mathrm{d}W^{(\mathrm{i})}$, a pak kvazistatický přechod $2 \to 1$, při němž systém odevzdá termostatu teplo $-\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$ (minus $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$) a vykoná práci $\mathrm{d}W^{(\mathrm{r})}$. Levá strana rovnice tedy představuje celkové teplo, které systém získal při

uvedeném cyklickém procesu, a pravá strana představuje práci vykonanou systémem při tomto cyklu.

Na základě druhého termodynamického principu lze snadno dokázat, že tyto rozdíly musí být záporné.

Předpokládejme nejdříve, že $\mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} = 0$. Z rovnice (29,3) pak plyne, že je také $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = 0$. To by však znamenalo, že *nevratný* proces $1 \to 2$ lze obrátit *kvazistatickou* cestou bez jakýchkoli změn v okolních tělesech. (Na zpáteční cestě by systém vrátil do termostatu teplo $-\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = -\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}$ a vykonal práci $\mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} = \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})}$.)

Obdobně dokážeme, že rozdíl $\mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})}$ nemůže být kladný. Kdyby totiž bylo $\mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} > 0$, pak by byl možný tento kruhový proces: systém získá od termostatu teplo $+\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}$ a přejde nestaticky do nového rovnovážného stavu; poté se systém vrátí kvazistaticky do původního stavu, přičemž odevzdá do termostatu teplo $-\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$. Kladného rozdílu $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$ by bylo možno použít k vykonání kladné práce, což je však v rozporu s druhým termodynamickým principem. (Není možné perpetuum mobile druhého druhu.)

Zbývá tedy poslední možnost:

$$\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} < 0\,. \tag{29,4}$$

V takovém případě je

$$\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} > \mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}\,, \tag{29,5}$$

$$\mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} > \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})}\,. \tag{29,6}$$

Cyklický proces popsaný vztahy (29,4) je podle druhého termodynamického principu možný. (Viz obě formulace Clausiova principu, uvedené v čl. 12.) Při cyklickém procesu (29,4) se část práce ($\mathrm{d}W^{(\mathrm{r})} - \mathrm{d}W^{(\mathrm{i})} > 0$) změní v teplo ($\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} - \mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} > 0$).

Jak jsme již uvedli dříve druhý termodynamický princip vylučuje takové cyklické procesy, při nichž by systém změnil v kladnou práci veškeré teplo získané z termostatu, aniž by přitom došlo k jakýmkoli změnám v okolních tělesech. Důležité je však to, že obrácené procesy (úplná přeměna práce v teplo) nejsou tímto principem vyloučeny. Mohou však také existovat procesy, při nichž se práce nemůže zcela změnit v teplo.

Poněvadž kvazistatický přírůstek tepla $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$ souvisí se změnou entropie vztahem $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = T\mathrm{d}S$, můžeme nerovnost (29,5) vyjádřit takto:

$$T\mathrm{d}S > \mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}\,. \tag{29,7}$$

(Změna entropie závisí pouze na počátečním a konečném rovnovážném stavu, a proto není třeba vyznačovat druh procesu.) Změna $\Delta S \equiv S_2 - S_1$ entropie při nestatickém přechodu $1 \to 2$ mezi dvěma rovnovážnými stavy se tedy rovná

$$S_2 - S_1 > \int_{(1)}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}}{T}\,. \tag{29,8}$$



Při nestatickém adiabatickém procesu je $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})} = 0$, a tedy

$$T(\mathrm{d}S)_{\mathrm{ad}} > 0\,. \tag{29,9}$$

Poněvadž absolutní teplotu $T$ jsme zvolili nezápornou, musí být

$$(\mathrm{d}S)_{\mathrm{ad}} > 0\,. \tag{29,10}$$

Nestatický adiabatický přechod mezi dvěma rovnovážnými stavy systému je tedy charakterizován *vzrůstem* entropie. (Entropie konečného stavu je větší než entropie stavu počátečního.) U *kvazistatických* adiabatických procesů bylo $\mathrm{d}S = 0$ (adiabata byla totožná s izentropou, viz čl. 15), kdežto u nestatických procesů je $\mathrm{d}S > 0$. Entropie může tedy sloužit jako *míra nevratnosti* adiabatických procesů.

Je ovšem třeba říci, že zákon vzrůstu entropie adiabatických izolovaných systémů obsahuje také jistý element konvence, spojený s volbou znaménka absolutní teploty. Kdybychom volili $T < 0$, měli bychom zákon poklesu entropie. Druhý termodynamický princip přivádí pouze k rovnici (29,9), v níž se $T$ a $\mathrm{d}S$ vyskytují v součinu; z toho důvodu znaménka $T$ a $\mathrm{d}S$ (popř. obráceně) navzájem souvisí.

Poněvadž entropie je jednoznačnou a ohraničenou funkcí stavových parametrů (viz čl. 15), musí platit při libovolném cyklickém procesu (vycházejícím z jistého rovnovážného stavu) nerovnost

$$0 > \oint \frac{\mathrm{d}Q^{(\mathrm{i})}}{T}\,. \tag{29,11}$$

(Při cyklickém procesu je $S_2 - S_1 = 0$.)

Vztah (29,11) se nazývá *Clausiovou nerovností*. Tato nerovnost platí pro libovolné cyklické nestatické procesy.

Pro kvazistatické cyklické procesy platí Clausiova rovnice (15,4), v níž $\mathrm{d}Q$ značí teplo $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})}$ získané kvazistaticky. Clausiovu rovnici (15,4) a Clausiovu nerovnost (29,11) můžeme tedy spojit takto:

$$0 \geqq \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T}\,, \tag{29,12}$$

kde se znaménko nerovnosti vztahuje na nestatické procesy a rovnost platí pro procesy kvazistatické. (Tohoto způsobu zápisu budeme i nadále užívat.)

Při libovolném kvazistatickém procesu bylo $\mathrm{d}Q^{(\mathrm{r})} = T\mathrm{d}S$; při nestatických procesech platí nerovnost (29,7). Podle uvedené úmluvy můžeme oba vztahy sjednotit takto:

$$T\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}Q\,. \tag{29,13}$$

V adiabaticky izolovaném systému je (podle definice) $\mathrm{d}Q = 0$ a tedy

$$(\mathrm{d}S)_{\mathrm{ad}} \geqq 0\,. \tag{29,14}$$

*Adiabatické spojení dvou rovnovážných stavů je možné pouze tehdy, není-li entropie v konečném stavu menší než entropie ve výchozím stavu.* Z daného rovnovážného stavu tedy nelze adiabaticky dosáhnout takových (rovnovážných) stavů, v nichž má systém menší entropii. Tento výsledek představuje upřesnění Carathèodoryho principu adiabatické nedosažitelnosti. (V čl. 12 nebylo možné použít této formulace, poněvadž jsme ještě neměli zaveden pojem entropie.)

Podle prvního termodynamického principu je $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W$, takže vztah (29,13) může být přepsán ve tvaru

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + \mathrm{d}W. \tag{29,15}$$

Položíme-li

$$\mathrm{d}W = \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i - \sum_\nu \mu_\nu\,\mathrm{d}n_\nu\,, \tag{29,16}$$

dostaneme

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i - \sum_\nu \mu_\nu\,\mathrm{d}n_\nu\,. \tag{29,17}$$

Pro izolovaný (uzavřený) systém je $U = \text{konst}$, $a_i = \text{konst}$, $n_\nu = \text{konst}$, takže

$$T\,\mathrm{d}S > 0\,, \quad (U = \text{konst},\ a_i = \text{konst},\ n_\nu = \text{konst})\,. \tag{29,18}$$

Je užitečné připomenout, že při *nestatických* procesech *nejsou* vnější síly $A_i$ a chemické potenciály $\mu_\nu$ jednoznačně určeny energií $U$ (popř. teplotou $T$), vnějšími parametry $a_i$ a množstvími $n_\nu$ jednotlivých látek (fází). Jinými slovy, kromě $U$, $a_i$, $n_\nu$ je nutné pokládat za nezávisle proměnné také $A_i$ a $\mu_\nu$.

Entropie izolovaného systému při nestatických procesech vzrůstá. Po ukončení nestatických procesů se vzrůst entropie zastaví a vznikne stav s maximální entropií. Podle prvního postulátu termodynamiky (viz čl. 2) však každý izolovaný systém dospěje do stavu termodynamické rovnováhy. *Maximum entropie tedy odpovídá stavu termodynamické rovnováhy izolovaného systému.*

Označme $S_{\max}$ maximální hodnotu entropie (tj. entropii v rovnovážném stavu) izolovaného systému; symbol $S$ nechť značí entropii libovolného nerovnovážného stavu téhož systému. Poněvadž $S_{\max} > S$, musí být

$$\delta S < 0\,, \tag{29,19}$$

kde

$$\delta S \equiv S - S_{\max}\,. \tag{29,19'}$$

Aby nedošlo k přehlédnutí, upozorňujeme čtenáře, že $\delta S$ značí odchylku entropie *od* její maximální (a tedy rovnovážné) hodnoty.

Nerovnosti (29,17), popř. (29,19) představují postačující podmínky pro vznik stavu termodynamické rovnováhy (izolovaného systému). Z těchto nerovností však nikterak neplyne, že každý myšlený proces, pro nějž jsou tyto nerovnosti splněny, musí ve skutečnosti probíhat. Je např. známo, že některé chemické reakce jsou termodynamicky možné (jsou pro ně splněny uvedené nerovnosti), avšak ve skutečnosti



tyto reakce probíhají pouze v přítomnosti vhodných katalyzátorů. Nerovnost $\delta S < 0$, popř. nerovnost (29,17), je tedy nutnou podmínkou jen tehdy, jsou-li splněny všechny podmínky pro vznik rovnovážného stavu. V dalším textu, nebude-li uvedeno jinak, budeme předpokládat, že tyto podmínky jsou splněny.

Ve fenomenologické termodynamice má zákon vzrůstu (popř. maxima) entropie charakter *absolutního tvrzení*, které nepřipouští výjimky. Ve skutečnosti však makroskopické veličiny fluktuují kolem středních (rovnovážných) hodnot a tyto fluktuace neustále vyvolávají procesy, při nichž entropie izolovaného systému klesá. (Entropie reálného rovnovážného stavu tedy musí mít nutně maximální hodnotu.) Ve statistické fyzice se dokazuje, že příspěvek fluktuací k poklesu entropie je mizivě malý vzhledem k procesům, jež vedou k vzrůstu entropie. Ve statistické interpretaci tedy představuje zákon vzrůstu entropie pouze *nejpravděpodobnější* proces, jehož pravděpodobnost je nesrovnatelně vyšší než pravděpodobnost jakéhokoli jiného průběhu entropie.

Maximum entropie je vyjádřeno vztahy:

$$\delta S = 0\,, \quad \delta^2 S < 0\,. \tag{29,20}$$

První z těchto podmínek vyjadřuje nutnou podmínku pro *extrém* a druhá vyjadřuje, že jde o *maximum*. (Je-li $\delta^2 S = 0$, je nutné zkoumat vyšší variace.)

Entropie může mít ne jedno, nýbrž několik maxim. Systém pak může být (za daných podmínek) v několika rovnovážných stavech. Rovnovážný stav, jemuž přísluší největší z maxim (*absolutní maximum*) entropie, nazýváme *absolutně stabilním stavem termodynamické rovnováhy*. Ostatní maxima entropie příslušejí tzv. *metastabilním* rovnovážným stavům. Za vhodných podmínek může systém přejít z metastabilního stavu do stavu absolutní rovnováhy. Takový přechod je pak doprovázen vzrůstem entropie.

## 30. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY NEROVNOVÁŽNÝCH SYSTÉMŮ

V předchozím článku jsme dokázali, že při nestatickém přechodu mezi dvěma rovnovážnými stavy vzroste entropie (izolovaného) systému. Matematickým vyjádřením této skutečnosti jsou vztahy (29,20), vyjadřující podmínky maxima entropie ve stavu termodynamické rovnováhy. Abychom mohli těchto vztahů používat k nalezení podmínek rovnováhy konkrétních systémů, potřebujeme si vysvětlit pojem entropie nerovnovážných systémů.

Jak jsme už uvedli dříve, budeme se v této knize zabývat pouze pomalými nestatickými procesy. V takovém případě lze v každém časovém okamžiku celý nerovnovážný systém rozdělit na makroskopické *rovnovážné* podsystémy; každý z těchto (rovnovážných) podsystémů je možno charakterizovat např. vnějšími parametry a teplotou[50]).

[50]) Každý podsystém je tedy v každém okamžiku ve své vnitřní rovnováze, není však v rovnováze s ostatními podsystémy (se svým okolím). Následkem toho je např. různá teplota jednotlivých podsystémů.

Kdyby byly jednotlivé podsystémy po celou dobu úplně izolovány, pak by se jejich stavové parametry neměnily. Vlivem vzájemného působení těchto podsystémů budou v nich probíhat procesy, které nakonec vedou ke vzniku termodynamické rovnováhy celého izolovaného systému. V průběhu těchto procesů se budou stavové parametry neustále měnit, až ve stavu termodynamické rovnováhy nabudou zcela určitých hodnot, určených rovnicí $\delta S = 0$.

Z uvedených úvah plyne, že změna $\mathrm{d}S_j$ entropie každého z podsystémů je v každém okamžiku pomalého procesu určena „kvazistatickou rovnicí"

$$\mathrm{d}S_j = \frac{1}{T_j}\,\mathrm{d}U_j + \frac{1}{T_j}\,\mathrm{d}W_j\,, \tag{30,1}$$

kde $T_j$, $U_j$, $W_j$ značí teplotu, (vnitřní) energii a vykonanou práci příslušného podsystému.

Entropií $S$ celého nerovnovážného systému v daném časovém okamžiku pomalého procesu rozumíme součet entropií jednotlivých podsystémů v témže časovém okamžiku:

$$S = \sum_j S_j\,. \tag{30,2}$$

Pro názornost uvedeme jednoduchý příklad. Mějme izolovaný systém, který se skládá z kapaliny a její páry. V takovém systému může probíhat fázový přechod kapalina → pára, popř. obráceně, tj. může docházet ke změně množství hmoty jednotlivých fází. Poněvadž platí

$$\mathrm{d}S_j = \frac{1}{T_j}\,\mathrm{d}U_j + \frac{P_j}{T_j}\,\mathrm{d}V_j - \frac{\mu_j}{T_j}\,\mathrm{d}n_j\,,\quad (j = 1, 2)\,,$$

budeme mít

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T_1}\,\mathrm{d}U_1 + \frac{1}{T_2}\,\mathrm{d}U_2 + \frac{P_1}{T_1}\,\mathrm{d}V_1 + \frac{P_2}{T_2}\,\mathrm{d}V_2 - \frac{\mu_1}{T_1}\,\mathrm{d}n_1 - \frac{\mu_2}{T_2}\,\mathrm{d}n_2\,. \tag{30,3}$$

Z podmínek izolace celého systému (kapalina + její pára) plyne

$$U_1 + U_2 = \mathrm{konst}\,,\quad V_1 + V_2 = \mathrm{konst}\,,\quad n_1 + n_2 = \mathrm{konst}\,, \tag{30,4}$$

popř.

$$\mathrm{d}U_2 = -\,\mathrm{d}U_1\,,\quad \mathrm{d}V_2 = -\,\mathrm{d}V_1\,,\quad \mathrm{d}n_2 = -\,\mathrm{d}n_1\,. \tag{30,4'}$$

Dosazením těchto vztahů do (30,3) dostaneme pro změnu entropie tento vztah:

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\mathrm{d}n_1\,. \tag{30,5}$$



V rovnováze je $\mathrm{d}S = 0$, a tedy

$$0 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)\mathrm{d}V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\mathrm{d}n_1\,. \tag{30,6}$$

Tato rovnice musí být splněna při libovolné změně energie $U_1$, objemu $V_1$ a množství hmoty $n_1$, takže koeficienty u $\mathrm{d}U_1$, $\mathrm{d}V_1$ a $\mathrm{d}n_1$ musí být rovny nule:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0\,,\quad \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0\,,\quad \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0\,. \tag{30,7}$$

Odtud plyne rovnost teplot, tlaků a chemických potenciálů obou fází:

$$T_1 = T_2\,,\quad P_1 = P_2\,,\quad \mu_1 = \mu_2\,. \tag{30,7'}$$

To jsou tedy nutné podmínky termodynamické rovnováhy. Z nerovnosti $\delta^2 S < 0$ pak plynou další důležitá omezení možných změn stavových parametrů ve stavu termodynamické rovnováhy.

Zde se spokojíme s tímto příkladem; podrobným zkoumáním podmínek termodynamické rovnováhy různých systémů se budeme zabývat v následující kapitole.

Obdobně definujeme (při pomalých procesech) i ostatní termodynamické potenciály nerovnovážných podsystémů. Volná energie $F$ celého systému se podle definice rovná

$$F = \sum_j F_j\,, \tag{30,8}$$

kde

$$F_j = U_j - T_j S_j\,. \tag{30,8'}$$

Pro entalpii H, Gibbsův potenciál $G$ a termodynamický potenciál $\Omega$ platí obdobné vztahy

$$\mathsf{H}_j = U_j + P_j V_j\,,\quad \mathsf{H} = \sum_j \mathsf{H}_j\,, \tag{30,9}$$

$$G_j = F_j + P_j V_j\,,\quad G = \sum_j G_j\,, \tag{30,10}$$

$$\Omega_j = -\,P_j V_j\,,\quad \Omega = \sum_j \Omega_j\,. \tag{30,11}$$

V dalších článcích si postupně ukážeme, že jednotlivé termodynamické potenciály nabývají ve stavu termodynamické rovnováhy extrémních hodnot (maxima, popř. minima).

## 31. NEVRATNÝ CARNOTŮV CYKL

Vratný Carnotův cykl se skládal ze dvou kvazistatických adiabatických a dvou (rovněž kvazistatických) izotermických procesů (viz čl. 18). Najdeme nyní účinkový koeficient $\eta$ nevratného Carnotova cyklu.

Nechť systém získá (při teplotě $T_1$) teplo $+Q_1$ a při teplotě $T_2$ odevzdá do termostatu teplo $-Q_2$ (minus $Q_2$). Při adiabatických částech cyklu je $\mathrm{d}Q = 0$, takže tato část cyklu nedá příspěvek v integrandu Clausiovy nerovnosti (29,12). Platí tedy

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0\,, \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geqq \frac{T_2}{T_1}\,. \tag{31,1}$$

Celková vykonaná práce $W = Q_1 - Q_2$, takže účinkový koeficient $\eta$ je omezen nerovností

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leqq 1 - \frac{T_2}{T_1}\,. \tag{31,2}$$

Znak rovnosti se vztahuje na vratný Carnotův cykl. Nevratný Carnotův cykl má účinkový koeficient menší než vratný Carnotův cykl při týchž pracovních teplotách $T_1$ a $T_2$.

## 32. MAXIMÁLNÍ PRÁCE VYKONANÁ TĚLESEM, KTERÉ JE VE VNĚJŠÍM PROSTŘEDÍ

Podmínkám (29,20) termodynamické rovnováhy lze dát jiný, ekvivalentní tvar, který je mnohem výhodnější pro konkrétní aplikace podmínek rovnováhy.

Budeme uvažovat izolovaný (uzavřený) systém, složený ze zkoumaného tělesa, prostředí a pracovního objektu. O pracovním objektu předpokládáme, že je adiabaticky izolován jak od zkoumaného tělesa, tak od prostředí.

Tlak a teplotu zkoumaného tělesa označíme $P$, $T$; symboly $P_0$, $T_0$ nechť mají stejný význam pro prostředí. (Indexem nula budeme označovat ty termodynamické veličiny, které se vztahují k prostředí.) Budeme předpokládat, že zkoumané těleso není v rovnováze s prostředím, takže $P \neq P_0$, $T \neq T_0$. O veličinách $P_0$, $T_0$ předpokládáme, že jsou během celého procesu konstantní[51]).

Naším cílem je najít podmínky, za nichž těleso vykoná na pracovním objektu maximální práci. Kdyby nebylo prostředí, pak by se vykonaná práce rovnala úbytku energie zkoumaného tělesa. (Pracovní objekt je adiabaticky izolován.) Přítomnost prostředí činí zisk práce nejednoznačným, poněvadž těleso může z prostředí získávat (v algebraickém smyslu) teplo i práci. Vyvstává tedy otázka, za jakých okolností (při daném počátečním a konečném stavu tělesa) vykoná těleso na pracovním objektu *maximální práci.*

[51]) Takový případ může nastat, je-li prostředí dostatečně veliké. Prakticky lze tento požadavek splnit pomocí automatických regulátorů tlaku a teploty.



Provedeme energetickou bilanci *zkoumaného tělesa.* (Z tohoto hlediska je také určena volba znamének tepla a práce, jež zkoumané těleso získá z prostředí.) Práci, již vykoná zkoumané těleso na pracovním objektu, označíme $\mathscr{W}$. (Jde o práci vykonanou všemi silami kromě sil tlaku.) Při změně objemu $V_0$ prostředí o $\Delta V_0$ vykoná prostředí na zkoumaném tělese práci $+P_0\,\Delta V_0$. (Podle předpokladu je $P_0 = \text{konst.}$) Celkové množství tepla, získané zkoumaným tělesem z prostředí, označíme $-\Delta Q_0$ (minus $\Delta Q_0$). Tyto tři veličiny ($\mathscr{W}$, $P_0\,\Delta V_0$, $-\Delta Q_0$) určují změnu $\Delta U$ energie $U$ zkoumaného tělesa:

$$\Delta U = -\mathscr{W} + P_0\,\Delta V_0 - \Delta Q_0\,. \tag{32,1}$$

Podle předpokladu se celkový objem $V + V_0$ tělesa + prostředí nemění, takže platí

$$\Delta V_0 = -\Delta V. \tag{32,2}$$

Označme $S_0$ entropii prostředí a $S'$ nechť značí entropii pracovního objektu. Pro tyto veličiny platí vztahy

$$\Delta Q_0 = T_0\,\Delta S_0\,, \quad 0 = \Delta S'\,,$$

popř.

$$\Delta Q_0 = T_0(\Delta S_0 + \Delta S')\,.$$

Ze zákona entropie $\Delta(S + S_0 + S') = \Delta S + \Delta S_0 + \Delta S' \geqq 0$ pak plyne

$$-\Delta Q_0 \geqq T_0\,\Delta S\,. \tag{32,3}$$

Spojením vztahů (32,1), (32,2) a (32,3) pak dostaneme

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta U + T_0\,\Delta S - P_0\,\Delta V. \tag{32,4}$$

Podle předpokladu jsou teplota $T_0$ a tlak $P_0$ prostředí konstantní, takže lze psát

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta(U - T_0 S + P_0 V)\,. \tag{32,5}$$

Vykonaná práce $\mathscr{W}$ tedy závisí na úbytku veličiny $U - T_0S + P_0V$. Práce $\mathscr{W}$ bude maximální, bude-li proces vratný; v takovém případě platí

$$\mathscr{W}_{\max} = -\Delta(U - T_0 S + P_0 V)\,. \tag{32,6}$$

Předpokládejme nyní, že zkoumané těleso je ponecháno ve vnějším prostředí tak, že nevykonává (v algebraickém smyslu) žádnou práci na pracovním objektu ($\mathscr{W} = 0$). V takovém případě budou v tělese probíhat spontánní (nestatické) procesy, které je přivedou do stavu termodynamické rovnováhy. Při přibližování zkoumaného tělesa *ke* stavu termodynamické rovnováhy bude splněna nerovnost

$$\Delta(U - T_0 S + P_0 V) \leqq 0\,. \tag{32,7}$$

Následkem nestatických procesů probíhajících ve zkoumaném tělese bude veličina $U - T_0S + P_0V$ klesat, až v rovnováze dosáhne minimální hodnoty. Zkoumání nerovnosti (32,7) odložíme do následujícího článku.

Nyní si všimněme některých speciálních případů nerovnosti (32,5). Je-li zkoumané těleso v každém okamžiku procesu ve stavu vnitřní termodynamické rovnováhy (nikoli však v rovnováze s prostředím), pak platí

$$\mathrm{d}\mathscr{W} \leqq (T_0 - T)\,\mathrm{d}S - (P_0 - P)\,\mathrm{d}V, \tag{32,8}$$

$$\mathrm{d}\mathscr{W}_{\max} = (T_0 - T)\,\mathrm{d}S - (P_0 - P)\,\mathrm{d}V. \tag{32,8'}$$

Nechť se teplota $T$ a tlak $P$ tělesa rovnají teplotě $T_0$ a tlaku $P_0$ prostředí:[52])

$$T = T_0 = \text{konst}, \quad P = P_0 = \text{konst}. \tag{32,9}$$

V takovém případě představuje veličina $U - T_0S + P_0V$ Gibbsův potenciál $G$ zkoumaného tělesa. Platí tedy

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta G, \quad (P = \text{konst}, T = \text{konst}). \tag{32,10}$$

Práce $\mathscr{W}$ vykonaná tělesem při izobaricko-izotermickém procesu se tedy nejvýše rovná úbytku Gibbsova potenciálu tohoto tělesa. Při vratných procesech je $\mathscr{W} = -\Delta G$, což je výsledek známý z čl. 19.

Převedeme-li člen $-P_0\,\Delta V$ na levou stranu nerovnosti, pak se zřetelem na předpoklad[53]) (32,9) dostaneme

$$\mathscr{W} + P_0\,\Delta V \leqq -\Delta F, \tag{32,11}$$

kde

$$F = U - T_0S = U - TS \tag{32,11'}$$

je volná energie zkoumaného tělesa. Levá strana nerovnosti (32,11) představuje celkovou práci

$$W = \mathscr{W} + P\,\Delta V \tag{32,12}$$

vykonanou všemi silami (*včetně* sil tlaku) při izotermickém procesu. Je tedy

$$W \leqq -\Delta F, \quad (T = T_0 = \text{konst}), \tag{32,13}$$

popř.

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta F, \quad (T = T_0 = \text{konst}, V = \text{konst}). \tag{32,14}$$

[52]) Tento předpoklad ještě neznamená, že zkoumané těleso je ve stavu úplné termodynamické rovnováhy: při dané teplotě a tlaku mohou v tělese probíhat chemické reakce, disociační procesy apod. Veličina $\mathscr{W}$ určuje práci vykonanou tělesem při těchto procesech.

[53]) Bez těchto předpokladů by nebylo možno ztotožnit veličinu $U - T_0S$ s volnou energií tělesa. Obdobně $U - T_0S + P_0V$ by nemělo význam Gibbsova potenciálu.



Celková práce $W$ vykonaná tělesem při izotermickém procesu se nejvýše rovná úbytku volné energie tělesa. Práce $\mathscr{W}$ vykonaná všemi ostatními silami kromě sil tlaku (tj. práce vykonaná tělesem při izotermicko-izochorickém procesu) se nejvýše rovná odpovídajícímu úbytku volné energie. Z čl. 19 víme, že znaménka rovnosti nastávají při kvazistatických (a tedy vratných) procesech. Znovu tak dospíváme k závěru, že těleso vykoná *maximální* práci při *vratných* procesech.

Na závěr tohoto článku si objasníme otázku, jak lze použít získaných výsledků, jestliže se žádné prostředí (v obvyklém smyslu tohoto slova) nevyskytuje.

Pro veškeré úvahy v tomto článku bylo podstatné, že prostředí mělo konstantní tlak a konstantní teplotu. Není-li reálné prostředí, pak si můžeme ze zkoumaného tělesa vybrat jistou (makroskopickou) část a zbytek tělesa pokládat za prostředí této vybrané části. Jsou-li teplota a tlak v celém tělese udržovány v průběhu celého procesu na konstantních hodnotách, pak tlak a teplota libovolné vybrané části tělesa jsou rovny tlaku a teplotě „prostředí". Pro každou část pak platí nerovnost (32,5). Poněvadž $U$, $S$, $V$ jsou aditivní veličiny, nerovnost (32,5) – a veškeré její důsledky – zůstanou v platnosti i pro celé těleso.

Předpokládejme nyní, že tlak a teplota jsou v průběhu procesu v celém tělese stejné, nikoli však konstantní. Změna $\Delta G$ Gibbsova potenciálu $G$ je pak určena rovnicí

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\,\Delta V - S\,\Delta T + V\Delta P. \tag{32,15}$$

Je-li po skončení procesu $\Delta T = 0$, $\Delta P = 0$, pak poslední dva členy v rovnici (32,15) vypadnou a práce $\mathscr{W}$ je opět určena nerovností (32,10). K obdobnému výsledku lze dospět i pro volnou energii $F$, popř. její změnu $\Delta F$.

Nerovnosti (32,10), popř. (32,14) zůstanou zachovány i tehdy, jestliže se teplota a tlak (popř. objem) tělesa mění tak, že teplota a tlak (popř. objem) jsou na konci procesu stejné jako na jeho počátku. (Toto tvrzení předpokládá, že teplota a tlak mají v každém okamžiku procesu stejné hodnoty v celém tělese.)

## 33. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY A PODMÍNKY ROVNOVÁHY

Jak jsme se už příležitostně zmínili na různých místech této kapitoly, nabývají termodynamické potenciály ve stavu termodynamické rovnováhy jistých extremálních hodnot.

V tomto článku si podrobněji vysvětlíme podmínky, za nichž nabývají termodynamické potenciály extrémálních hodnot; různými aplikacemi se budeme postupně zabývat v dalších kapitolách (především v kap. IV).

Základem dalších úvah budou výsledky, jež jsme získali v čl. 29 a 32; doporučujeme proto čtenáři, aby si tyto dva články zrekapituloval.

Z čl. 29 víme, že entropie adiabaticky izolovaného systému spěje k maximální hodnotě, jíž dosáhne ve stavu termodynamické rovnováhy. (Podle prvního postulátu

termodynamiky nemůže dojít k samovolnému narušení této rovnovážné hodnoty entropie). Stejný výsledek platí i pro úplně izolovaný (uzavřený) systém, jenž je charakterizován danou hodnotou energie, množstvím hmoty a danými hodnotami vnějších parametrů.

V úloze vnějšího parametru nejčastěji vystupuje objem $V$ celého systému. Předpokládejme nejdříve, že v průběhu adiabatického procesu nedochází ke změně počtu částic (chemickým reakcím apod.). V takovém případě podmínky izolace (uzavřenosti) $\mathrm{d}U = 0$, $\mathrm{d}V = 0$ implikují podmínku adiabatičnosti

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V = 0\,.$$

Při adiabatickém procesu platí nerovnost

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 \geqq 0\,.$$

(Indexem 1 označujeme počáteční a indexem 2 konečný stav.) Označíme-li $\delta S = S - S_{\max}$ odchylku entropie *od* rovnovážné hodnoty, pak maximum entropie je vyjádřeno vztahy (viz čl. 29):

$$\delta S = 0\,, \quad \delta^2 S < 0\,. \tag{29,20}$$

Je však třeba zdůraznit, že jde o tzv. *vázané maximum* (tj. maximum s vedlejšími podmínkami). V daném případě je tato vazba vyjádřena vedlejšími podmínkami

$$U = \text{konst}\,, \quad V = \text{konst}\,.$$

Při konkrétním výpočtu maxima entropie je nutno vzít v úvahu příslušné vedlejší podmínky, a to buď přímým dosazením do výrazu pro entropii, anebo zahrnutím těchto podmínek pomocí Lagrangeových multiplikátorů. (S jednoduchým příkladem jsme se už seznámili v čl. 30. O obecnějších případech pojednáme v následující kapitole.)

Dochází-li v průběhu procesu (v izolovaném systému) ke změně počtu částic, je nutno vhodným způsobem zahrnout zákon zachování hmoty. Tvar této vedlejší podmínky závisí na charakteru procesu.

Mějme systém složený z molekul pouze jednoho druhu. Takový systém může být v různých stavech (fázích): může se vyskytovat ve stavu tuhém, kapalném anebo plynném, může být ve feromagnetickém nebo paramagnetickém stavu, v různých krystalových modifikacích apod. Množství hmot jednotlivých fází se může měnit, přičemž v každém okamžiku procesu je počet částic celého (izolovaného) systému zachován:

$$n_1 + n_2 + \ldots = n = \text{konst}\,, \tag{33,1}$$

popř.

$$\delta n_1 + \delta n_2 + \ldots = 0\,. \tag{33,1'}$$

V daném případě může libovolné množství jedné fáze přejít v libovolné množství jiných fází (jediné ohraničení možných změn počtu částic v jednotlivých fázích je



dáno rovnicí (33,1').) Je-li $n_j = n$ (a všechna ostatní $n_k = 0$ pro $k \neq j$), pak říkáme, že systém je v $j$-té fázi.

Je-li systém složen z látek schopných chemické reakce, pak zachování celkového množství hmoty je nutno zahrnout jinak. Je známo, že chemické látky se slučují pouze v jistých vzájemných poměrech (tzv. stechiometrické poměry). Chemická reakce, při níž vzniká z vodíku a kyslíku voda, je popsána rovnicí

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O\,.$$

K vytvoření dvou grammolekul vody je tedy třeba dvou grammolekul vodíku a jedné grammolekuly kyslíku. (Obdobný výsledek platí i pro rozklad vody na kyslík a vodík.) Má-li dojít ke sloučení *veškerého* kyslíku a vodíku na vodu, musí být obě látky v poměru 2 : 1. Není-li tomu tak, pak další chemické slučování (změna počtu částic následkem dané chemické reakce) není možné.

Tyto známé skutečnosti jsme si zde připomněli proto, abychom mohli vhodným způsobem zapsat zákon chemické reakce.

Obecnou chemickou reakci lze vyjádřit rovnicí

$$\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \ldots = \nu_1' X_1' + \nu_2' X_2' + \ldots\,, \tag{33,2}$$

kde $X_1, X_2, \ldots$ jsou chemické vzorce látek vstupujících do reakce a $X_1', X_2', \ldots$ značí chemické vzorce látek vznikajících při reakci. Veličiny $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_1', \nu_2', \ldots$ jsou příslušné stechiometrické koeficienty. Je-li množství jednotlivých látek udáno v grammolekulách (molech), pak stechiometrické koeficienty jsou přirozená čísla. Zákon zachování hmoty lze pak vyjádřit rovnicí

$$\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2 + \ldots = \nu_1' n_1' + \nu_2' n_2' + \ldots \tag{33,3}$$

(Zde předpokládáme, že látky jsou smíchány právě v takových poměrech, jaký vyžaduje příslušná chemická reakce.)

Může-li mezi látkami probíhat několik různých chemických reakcí, pak je nutné uvažovat několik rovnic typu (33,2), popř. (33,3).

Ze zákona chemické reakce je zřejmé, že úbytek $-\,\mathrm{d}n_i/\nu_i$ jedné z látek má za následek odpovídající přírůstek $+\,\mathrm{d}n_k/\nu_k'$ látky jiné. Platí tedy

$$-\frac{\mathrm{d}n_1}{\nu_1} = \ldots = \frac{\mathrm{d}n_1'}{\nu_1'} = \ldots \equiv \mathrm{d}\mathsf{M}\,. \tag{33,4}$$

Veličina $\mathsf{M}$ se nazývá *extenzí* příslušné reakce.

Zákon chemické reakce se často píše ve tvaru

$$\sum_r \nu_r Z_r = 0\,. \tag{33,5}$$

Při tomto zápisu se berou kladné stechiometrické koeficienty látek vstupujících do reakce a látkám vznikajícím při reakci se přiřzují záporná $\nu_r$.

Z nerovnosti

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V - \sum_r \mu_r\,\mathrm{d}n_r$$

plyne, že při $U$ = konst, $V$ = konst se entropie mění podle zákona

$$T\,\mathrm{d}S \geqq -\sum_r \mu_r\,\mathrm{d}n_r\,. \tag{33,6}$$

Poněvadž $T\,\mathrm{d}S \geqq 0$, musí při přechodu *do* rovnovážného stavu platit

$$\sum_r \mu_r\,\mathrm{d}n_r \leqq 0\,. \tag{33,7}$$

Změny $\mathrm{d}n_r$ jsou navzájem svázány zákonem chemické reakce (33,4). V rovnováze je $\mathrm{d}S = 0$, takže v označení (33,5) platí

$$\sum_r \nu_r \mu_r = 0\,. \tag{33,8}$$

Podmínku chemické rovnováhy dostaneme tak, že v zákonu (33,5) chemické reakce nahradíme chemické vzorce jednotlivých látek jejich chemickými potenciály. Různými důsledky rovnice (33,8) se budeme zabývat v následující kapitole.

Odvození podmínek rovnováhy pomocí jiných termodynamických potenciálů ($U$, $F$, H atd.) je obdobné, proto je provedeme pouze velmi stručně.

Z nerovnosti

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V \tag{33,9}$$

plyne, že změna $\mathrm{d}\mathsf{H}$ entalpie $\mathsf{H} = U + PV$ je omezena nerovností

$$\mathrm{d}\mathsf{H} \leqq T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P\,. \tag{33,10}$$

Při $S$ = konst, $P$ = konst je[54])

$$\mathrm{d}\mathsf{H} \leqq 0\,, \quad (S = \text{konst}, P = \text{konst})\,. \tag{33,10'}$$

Probíhá-li proces $1 \to 2$ při dané entropii $S$ a daném tlaku $P$, pak *entalpie* H systému spěje k *minimu*. Je tedy

$$\Delta\mathsf{H} \equiv \mathsf{H}_2 - \mathsf{H}_1 \leqq 0\,. \tag{33,11}$$

Rovnost nastává ve stavu termodynamické rovnováhy. Označíme-li

$$\mathsf{H} = \mathsf{H} - \mathsf{H}_{\min} \tag{33,12}$$

odchylku entalpie *od* její rovnovážné hodnoty, pak minimum entalpie je vyjádřeno vztahy

$$\left.\begin{array}{c} \delta\mathsf{H} = 0\,, \quad \delta^2\mathsf{H} > 0\,. \\ (S = \text{konst}, P = \text{konst}) \end{array}\right\} \tag{33,13}$$

[54]) Připomeňme si, že při nestatických procesech izentropa ($S$ = konst) není identická s adiabatou ($\mathrm{d}Q = 0$).



Dochází-li ke změně počtu částic, pak kromě podmínek $S$ = konst, $P$ = konst je nutné zahrnout také příslušný zákon změny počtu částic.

Probíhá-li proces při dané *entropii* a daném *objemu* (izentropicko-izochorický proces), pak *vnitřní energie* systému spěje k *minimální hodnotě*. Z nerovnosti (33,9) totiž plyne

$$\mathrm{d}U \leqq T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V\,. \tag{33,14}$$

Odtud je ihned vidět správnost uvedeného tvrzení. Označíme-li

$$\delta U = U - U_{\min} \tag{33,15}$$

odchylku vnitřní energie *od* její minimální (tj. rovnovážné) hodnoty, pak minimum vnitřní energie je vyjádřeno vztahy

$$\left.\begin{array}{c} \delta U = 0\,, \quad \delta^2 U > 0\,, \\ (S = \text{konst}, V = \text{konst})\,. \end{array}\right\} \tag{33,16}$$

(Při změně počtu částic je nutné hledat minimum vnitřní energie také ve shodě se zákonem příslušné reakce.)

Přetransformujeme-li nerovnost (33,9) k nezávisle proměnným $V$, $T$ dostaneme

$$\mathrm{d}F \leqq -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V, \tag{33,17}$$

kde

$$F = U - TS\,. \tag{33,17'}$$

Při izotermicko-izochorických procesech spěje k minimu volná energie. Označíme-li

$$\delta F = F - F_{\min}\,, \tag{33,18}$$

pak rovnováha při izotermicko-izochorických procesech je vyjádřena vztahy

$$\left.\begin{array}{c} \delta F = 0\,, \quad \delta^2 F > 0\,, \\ (T = \text{konst}, V = \text{konst})\,. \end{array}\right\} \tag{33,19}$$

(V případě změny počtu částic je nutno opět uvažovat zákon příslušné reakce.)

Přidáme-li na obě strany nerovnosti (33,17) výraz

$$\mathrm{d}(PV) = P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P\,,$$

dostaneme

$$\mathrm{d}G \leqq -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P\,, \tag{33,20}$$

kde

$$G = F + PV = U - TS + PV \tag{33,20'}$$

je Gibbsův potenciál.

Při izotermicko-izobarických procesech ($T$ = konst, $P$ = konst) pak platí

$$\mathrm{d}G \leqq 0\,, \quad (T = \text{konst}, P = \text{konst})\,. \tag{33,21}$$

Při těchto procesech tedy *spěje Gibbsův potenciál k minimu*. Označíme-li

$$\delta G = G - G_{\min}\,, \tag{33,22}$$

pak rovnováha při izotermicko-izobarických procesech je vyjádřena vztahy

$$\left.\begin{aligned} &\delta G = 0\,, \quad \delta^2 G > 0\,. \\ &(T = \text{konst}, P = \text{konst})\,. \end{aligned}\right\} \tag{33,23}$$

V případě změny počtu částic platí stejné poznámky jako u funkcí $S$, H, $U$, $F$.

Uvedené extremální vlastnosti volné energie a Gibbsova potenciálu jsou pochopitelné z výsledků čl. 32. Je-li systém ponechán v prostředí s teplotou $T_0$ a tlakem $P_0$, pak pro veličinu $U - T_0 S$ platí

$$0 \leqq -\Delta(U - T_0 S)\,. \tag{33,24}$$

(Položili jsme $\mathscr{W} = 0$, $\Delta V = 0$.) Je-li $T = T_0$, pak z nerovnosti (33,24) plyne, že volná energie spěje k minimu. Obdobný výsledek platí i pro Gibbsův potenciál $G$. (Podrobnosti viz v čl. 29.)

Najdeme nyní termodynamický potenciál, který má ve stavu termodynamické rovnováhy minimum vzhledem k proměnným $T$, $V$, $\mu_r$ ($r = 1, 2, \ldots$). Přidáme-li na obě strany nerovnosti

$$\mathrm{d}U \leqq T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \sum_r \mu_r\,\mathrm{d}n_r$$

výraz

$$\mathrm{d}\Big(-TS - \sum_r n_r\mu_r\Big) = -T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T - \sum_r (n_r\,\mathrm{d}\mu_r + \mu_r\,\mathrm{d}n_r)\,,$$

dostaneme

$$\mathrm{d}\Omega \leqq -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V - \sum_r n_r\,\mathrm{d}\mu_r\,, \tag{33,25}$$

kde

$$\Omega = U - TS - \sum_r n_r\mu_r = F - \sum_r n_r\mu_r\,. \tag{33,25'}$$

Platí tedy

$$\mathrm{d}\Omega \leqq 0\,, \quad (T = \text{konst}, V = \text{konst}, \mu_r = \text{konst}.) \tag{33,26}$$

Ve stavu termodynamické rovnováhy však platí (viz čl. 22)

$$\sum_r n_r\mu_r = G = F + PV = U - TS + PV, \tag{33,27}$$

takže rovnovážná (minimální) hodnota potenciálu $\Omega$ se rovná

$$\Omega_{\min} = -PV\,. \tag{33,28}$$

(Hodnota tlaku $P$ a objemu $V$ se rovněž vztahuje na stav termodynamické rovnováhy.)

Podmínky minima potenciálu $\Omega$ jsou vyjádřeny vztahy

$$\left.\begin{aligned} &\delta\Omega = 0\,, \quad \delta^2\Omega > 0\,, \\ &(T = \text{konst}, V = \text{konst}, \mu_r = \text{konst})\,. \end{aligned}\right\} \tag{33,29}$$



Přitom $\delta\Omega$ značí odchylku potenciálu $\Omega$ *od* jeho rovnovážné hodnoty:

$$\delta\Omega = \Omega - \Omega_{\min} = \Omega + PV\,. \tag{33,30}$$

Obdobně najdeme potenciál, který má minimum vzhledem k nezávisle proměnným $T$, $P$, $\mu_r$. Přidáme k oběma stranám nerovnosti (33,25) výraz

$$\mathrm{d}(PV) = V\,\mathrm{d}P + P\,\mathrm{d}V\,.$$

Pro funkci

$$\Phi = \Omega + PV = F + PV - \sum_r n_r\mu_r = G - \sum_r n_r\mu_r \tag{33,31}$$

pak dostaneme

$$\mathrm{d}\Phi \leqq -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - \sum_r n_r\,\mathrm{d}\mu_r\,. \tag{33,31'}$$

Při $T = \text{konst}$, $P = \text{konst}$, $\mu_r = \text{konst}$ potenciál $\Phi$ spěje k minimu; platí tedy

$$\left.\begin{aligned} &\delta\Phi = 0\,, \quad \delta^2\Phi > 0\,, \\ &T = \text{konst}, P = \text{konst}, \mu_r = \text{konst}\,. \end{aligned}\right\} \tag{33,32}$$

Z rovnic (33,27), popř. (33,28) plyne, že minimum potenciálu $\Phi = \Omega + PV$ se rovná nule.

Stav termodynamické rovnováhy lze charakterizovat extremálními vlastnostmi různých stavových funkcí v závislosti na druhu (popř. charakteru) procesu, jímž byl rovnovážný stav vytvořen. V obecném případě jsou extremální vlastnosti těchto funkcí *postačujícími* podmínkami pro průběh procesů, popř. pro vznik termodynamické rovnováhy. Nalezené podmínky nejsou totiž *jedinými* podmínkami pro *průběh* procesů, popř. pro *vznik* termodynamické rovnováhy. Je např. známo, že některé chemické reakce jsou termodynamicky možné (volná energie, popř. Gibbsova funkce by při nich klesaly k minimu), avšak ve skutečnosti tyto reakce probíhají pouze v přítomnosti vhodných katalyzátorů. Jsou-li splněny všechny potřebné podmínky pro průběh procesů, pak extremální vlastnosti různých termodynamických potenciálů jsou *nutnými a postačujícími* podmínkami pro vznik stavu termodynamické rovnováhy.

Má-li termodynamický potenciál několik maxim, popř. minim (v závislosti na extremálních vlastnostech daného potenciálu), pak existuje několik rovnovážných stavů. O těchto stavech platí totéž, co jsme uvedli na konci čl. 29 o maximech entropie.

# KAPITOLA IV. NĚKTERÉ APLIKACE PODMÍNEK TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY

## 34. JEDNODUCHÝ HOMOGENNÍ SYSTÉM

Každá podmínka termodynamické rovnováhy se skládá z rovnice (např. $\delta S = 0$), která vyjadřuje nutnou podmínku pro extrém, a z jisté nerovnosti (např. $\delta^2 S < 0$), která zaručuje, že jde o extrém požadovaného druhu (v daném případě maximum entropie). Z nutné podmínky pro extrém lze získat jisté rovnosti (např. rovnost teplot, tlaků) a z druhé podmínky (pro extrém požadovaného druhu) se získají jisté nerovnosti, jimž musí vyhovovat termodynamické veličiny při rovnovážných procesech.

Základní metodický postup odvozování těchto vztahů lze nejlépe demonstrovat na jednoduchém homogenním systému. (V další části této kapitoly budeme často používat terminologie zavedené na začátku čl. 7.)

Abychom nemuseli při výpočtu extrému některého termodynamického potenciálu zvlášť započítávat vedlejší podmínky (např. $P = \text{konst}$, $T = \text{konst}$), je výhodné vyjít z takové podmínky rovnováhy, v níž jsou tyto podmínky vhodně zahrnuty.

Vybereme si jistou makroskopickou část jednoduchého systému; (vnitřní) energii, entropii a objem této části označíme $U$, $S$, $V$. Jsou-li teplota a tlak okolí rovny $T_0$, $P_0$, pak veličina $G = U - T_0 S + P_0 V$ bude klesat, až ve stavu termodynamické rovnováhy dosáhne minimální hodnoty (viz čl. 32). Označíme-li $\delta U$, $\delta S$, $\delta V$ odchylky od rovnovážných hodnot energie, entropie a objemu vybrané části, pak minimum veličiny $\mathcal{G} = U - T_0 S + P_0 V$ ve stavu termodynamické rovnováhy vyžaduje, aby (při libovolných hodnotách těchto odchylek) byla splněna nerovnost

$$\delta U - T_0\,\delta S + P_0\,\delta V > 0\,. \tag{34,1}$$

(Změna smyslu nerovnosti proti (32,7) souvisí s tím, že $\delta$ značí odchylku *od* rovnovážné hodnoty, kdežto symbol $\Delta$ označuje změnu veličiny při přibližování systému *k* rovnovážnému stavu.)

Při malých odchylkách $\delta S$, $\delta V$ lze pro změnu $\delta U$ použít rozvoje

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial S}\,\delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\,\delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2\right].$$



Hodnoty jednotlivých derivací vystupujících v tomto rozvoji se vztahují na stav termodynamické rovnováhy ($\delta S = 0$, $\delta V = 0$). Symbol $\delta S^2$ značí $(\delta S)^2$ a nikoli $\delta(S^2) = 2S\,\delta S$. (Obdobného způsobu zápisu budeme používat i pro ostatní veličiny.) V rovnováze však platí

$$\frac{\partial U}{\partial S} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P\,, \tag{34,2}$$

kde $T$ a $P$ značí teplotu a tlak vybrané části. Platí tedy

$$\left.\begin{aligned}(T - T_0)\,\delta S + (P_0 - P)\,\delta V + \\ + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2\right] > 0\,.\end{aligned}\right\} \tag{34,3}$$

První podmínkou pro extrém je $\delta\mathcal{G} = 0$, popř.

$$(T - T_0)\,\delta S + (P_0 - P)\,\delta V = 0\,.$$

Tento vztah bude obecně splněn pouze tehdy, bude-li platit

$$P = P_0\,, \quad T = T_0\,. \tag{34,4}$$

První z těchto podmínek vyjadřuje mechanickou rovnováhu mezi vybranou částí a jejím okolím; druhá podmínka je specifickou termodynamickou podmínkou a vyjadřuje tepelnou (správněji teplotní) rovnováhu vybrané části s jejím okolím.

Minimum funkce $\mathcal{G} = U - T_0 S + P_0 V = U - TS + PV = G$ tedy vyžaduje, aby platila nerovnost

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + 2\,\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\delta V^2 > 0\,. \tag{34,5}$$

Je užitečné poznamenat, že uvedeným postupem byla podmínka

$$\delta^2 G(P, T) > 0$$

převedena na podmínku pro minimum volné energie

$$\delta^2 U(S, V) > 0\,.$$

Levá strana nerovnosti (34,5) představuje kvadratickou formu v proměnných $\delta S$, $\delta V$. Poněvadž nerovnost (34,5) musí být splněna při libovolných virtuálních změnách $\delta S$, $\delta V$, musí být příslušná kvadratická forma *pozitivně definitní*.

Z algebry je známo, že kvadratická forma

$$\omega(x_1, x_2) = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2$$

je vždy pozitivně definitní, platí-li Sylvestrova podmínka ($a_{12} = a_{21}$):

$$a_{11} > 0\,, \quad \begin{vmatrix} a_{11}, & a_{12} \\ a_{21}, & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}^2 > 0\,. \tag{34,6}$$

Použití této podmínky na nerovnost (34,5) vede ke vztahům

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0\,, \tag{34,7}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0\,. \tag{34,8}$$

Použijeme-li v nerovnosti (34,7) prvního ze vztahů (34,2) dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0\,. \tag{34,9}$$

Poněvadž absolutní teplotu jsme volili kladnou, musí být

$$C_V > 0\,. \tag{34,10}$$

Je užitečné připomenout na tomto místě, že ani druhý termodynamický princip pro *nestatické* procesy neklade žádné omezení na znaménko absolutní teploty.

Pomocí vztahů (34,2) lze nerovnost (34,8) přepsat ve tvaru

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} < 0\,. \tag{34,11}$$

Rozšířením vzniklého jakobiánu dostaneme

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0\,. \tag{34,12}$$

Použijeme-li nerovnosti (34,9), dostaneme vztah

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0\,, \tag{34,13}$$

o němž jsme se často zmiňovali při různých příležitostech. Zavedeme-li hustotu $\varrho = M/V$, dostaneme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \varrho}\right)_T > 0\,. \tag{34,14}$$

Použijeme-li v rovnici (15,12), popř. (15,13) nerovností (34,13) a (34,10), dostaneme

$$C_P > C_V > 0\,. \tag{34,15}$$



Rovnost $C_P = C_V$ může nastat pouze v izolovaných bodech, např. tehdy, je-li izobarická roztažnost $(\partial V/\partial T)_P$ rovna nule.

V souvislosti s nerovností (34,15) je nutné zdůraznit, že tato nerovnost platí obecně pouze pro homogenní systémy. (Přechod od malé části k celému systému je možný pouze tehdy, je-li systém homogenní.) U nehomogenních systémů lze sice vždy najít libovolnou malou část systému, pro niž platí nerovnosti odvozené v tomto článku; tyto nerovnosti však obecně neplatí pro celý systém. Např. při daném objemu celého *nehomogenního* systému může být tepelná kapacita $C_V$ i záporná. V takovém případě se může systém oteplovat, i když vylučuje teplo. (Viz čl. 10.)

Kvadratická forma může být (za jistých podmínek) pozitivně definitní i tehdy, není-li některý z determinantů (34,6) roven nule.

Je ihned vidět, že ve vztahu (34,7) nemůže být rovnítko, poněvadž při

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = 0$$

by muselo být

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

Poslední nerovnost nemůže být splněna pro žádné reálné veličiny.

Z nerovnosti (34,8) vyplynula nerovnost (34,13). Je-li

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = 0\,,$$

je tato rovnice ekvivalentní rovnici

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0\,. \tag{34,16}$$

V čl. 51 si ukážeme, že platí-li rovnice (34,16), pak podmínky termodynamické rovnováhy vyžadují, aby kromě (34,16) platily ještě vztahy

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0\,. \tag{34,16'}$$

Poněvadž $P \equiv P(V, T)$, vztahy (34,16) a (34,16') mohou být splněny pouze v *izolovaných bodech* (tzv. *kritických bodech*).

K odvozeným nerovnostem je nutné připojit důležitou poznámku. Při $T = T_0$, $P = P_0$ představuje veličina $U - T_0S + P_0V$ Gibbsův potenciál vybrané části zkoumaného tělesa. Nerovnost (34,1) pak značí, že při libovolných odchylkách $U, S, V$ od rovnovážných hodnot bude Gibbsův potenciál větší než ve stavu rovnováhy. To však bude platit pouze tehdy, jde-li o *absolutní minimum* Gibbsova potenciálu, a tedy o stav *absolutní* termodynamické rovnováhy (viz konec čl. 29 a 33). V opačném

případě (u metastabilních stavů) mohou fluktuace termodynamických veličin (např. $\delta U$, $\delta S$, $\delta V$) způsobit další *pokles* Gibbsova potenciálu – a tím i přechod do stavu absolutní (stabilní) rovnováhy. Odvozené nerovnosti se tedy vztahují na stavy absolutní termodynamické rovnováhy. Z toho důvodu se těmto nerovnostem často říká *podmínky stability*. Odvozené nerovnosti se tedy nevztahují na metastabilní stavy. Totéž platí o různých nerovnostech odvozených v dalších článcích (čl. 35 a 41).

## 35. HOMOGENNÍ SMĚSI A HOMOGENNÍ ROZTOKY

Mějme homogenní směs, popř. homogenní roztok několika látek, mezi nimiž nemohou probíhat chemické reakce. (O chemické rovnováze pojednáme v následujícím článku.) Vybereme si jistou část tohoto systému; energii, teplotu, tlak a chemické potenciály a počet molů jednotlivých látek této části označíme $U$, $T$, $P$, $\mu_r$, $n_r$ $(r = 1, 2, \ldots, p)$. Symboly $U_0, T_0, P_0, \mu_r^{(0)}, n_r^{(0)}$ $(r = 1, 2, \ldots, p)$ mají stejný význam pro prostředí. O veličinách $T_0$, $P_0$, $\mu_r^{(0)}$ $(r = 1, 2, \ldots, p)$ předpokládáme, že mají v celém okolí konstantní hodnoty. (Veškeré veličiny vztahující se k prostředí budeme označovat indexem nula.)

Stejným postupem jako při odvození rovnice (30,7′) lze dokázat, že ve stavu termodynamické rovnováhy musí být

$$T = T_0\,, \quad P = P_0\,, \quad \mu_r = \mu_r^{(0)}\,, \quad (r = 1, 2, \ldots, p)\,. \tag{35,1}$$

Z toho ihned plyne, že v daném případě jde o potenciál $\Phi = \Omega + PV$, který má v rovnováze minimum vzhledem k proměnným $T$, $P$, $\mu_r$ (viz čl. 33).

Termodynamickému potenciálu $\Phi$ lze však dát jednoduchou interpretaci pomocí maximální práce, kterou vybraná část systému vykoná při změně (své) energie o $\Delta U$, objemu o $\Delta V$ a počtu molů jednotlivých látek o $\Delta n_r$ $(r = 1, 2, \ldots, p)$. Poněvadž postup je shodný s tím, jehož jsme užili v čl. 32, provedeme jednotlivé kroky velmi stručně.

Energie $U$ vybrané části se může měnit následkem vykonané práce $\mathscr{W}$, práce $P_0\,\Delta V_0$ získané od prostředí, získaného tepla $(-\Delta Q_0)$ a změny počtu částic prostředí. Místo rovnice (32,1) budeme mít

$$\Delta U = -\mathscr{W} + P_0\,\Delta V_0 - \Delta Q_0 - \sum_r \mu_r^{(0)}\,\Delta n_r^{(0)}\,. \tag{35,2}$$

Užijeme-li

$$\Delta(V + V_0) = \Delta V + \Delta V_0 = 0\,, \tag{35,3}$$

$$\Delta(n_r + n_r^{(0)}) = \Delta n_r + \Delta n_r^{(0)} = 0\,, \quad (r = 1, 2, \ldots, p)$$

a nerovnosti (32,3), dostaneme

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta(U - T_0 S + P_0 V - \sum_r \mu_r^{(0)} n_r)\,. \tag{35,4}$$



Je-li vybraná část ponechána sama sobě ($\mathscr{W} = 0$), pak veličina

$$\varphi = U - T_0 S + P_0 V - \sum_r \mu_r^{(0)} n_r \tag{35,5}$$

klesá až v rovnováze dosáhne (při daných $T_0$, $P_0$, $\mu_r^{(0)}$) minimální hodnoty.

Jsou-li teplota, tlak a chemické potenciály stejné v celém systému ($T = T_0$, $P = P_0$, $\mu_r = \mu_r^{(0)}$), pak veličina $\varphi$ je totožná s termodynamickým potenciálem

$$\Phi = U - TS + PV - \sum_r \mu_r n_r = \Omega + PV\,. \tag{35,6}$$

Práce $\mathscr{W}$ je pak ohraničena nerovností

$$\mathscr{W} \leqq -\Delta\Phi \quad (T = \text{konst}, P = \text{konst}, \mu_r = \text{konst})\,. \tag{35,7}$$

Při procesech, jež směřují ke stavu termodynamické rovnováhy (při přirozených procesech, viz čl. 8), se funkce $\Phi$ zmenšuje a v rovnováze dosáhne minimální hodnoty. (Z čl. 33 víme, že $\Phi_{\min} = 0$.)

Označíme-li symbolem $\delta$ odchylky termodynamických veličin *od* jejich rovnovážných hodnot, pak podmínky termodynamické rovnováhy lze vyjádřit nerovností

$$\delta U - T_0\,\delta S + P_0\,\delta V - \sum_r \mu_r^{(0)}\,\delta n_r > 0\,. \tag{35,8}$$

Vnitřní energii $U$ budeme pokládat za funkci proměnných $S$, $V$, $n_r$ $(r = 1, 2, \ldots, p)$:

$$U \equiv U(S, V, n_1, n_2, \ldots, n_p)\,. \tag{35,9}$$

Rozvedeme $\delta U$ v řadu a použijeme vztahů (srov. čl. 34):

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial U}{\partial S} = T = T_0\,, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P = -P_0\,, \\ &\frac{\partial U}{\partial n_r} = \mu_r = \mu_r^{(0)}\,, \quad (r = 1, 2, \ldots, p)\,. \end{aligned}\right\} \tag{35,10}$$

Při derivování pokládáme za konstantní všechny parametry kromě těch, podle nichž se derivuje a hodnoty derivací se vztahují na rovnovážný stav. (Z technických důvodů není možné všechny tyto skutečnosti vyznačovat.)

Omezíme-li se v rozvoji $\delta U$ na kvadratické členy a použijeme vztahů (35,10), pak z nerovnosti (35,8) dostaneme

$$\left.\begin{aligned} 0 < {} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\,\delta S^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\partial V^2 + \sum_r \frac{\partial^2 U}{\partial n_r^2}\,\delta n_r^2 + \\ & + 2\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\,\delta S\,\delta V + \sum_r \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial n_r}\,\delta S\,\delta n_r + \right. \\ & \left. + \sum_r \frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial n_r}\,\delta V\,\delta n_r + \sum_{r \neq s} \frac{\partial^2 U}{\partial n_r\,\partial n_s}\,\delta n_r\,\delta n_s\right]. \end{aligned}\right\} \tag{35,11}$$

Kvadratická forma (proměnných $\delta S$, $\delta V$, $\delta n_r$), stojící na pravé straně této nerovnosti, musí být tedy pozitivně definitní.

Z algebry je známa Sylvestrova podmínka pro pozitivní definitnost kvadratické formy ($a_{ik} = a_{ki}$)

$$\omega(x_1, x_2, \ldots, x_m) = \sum_{i,k=1}^{m} a_{ik} x_i x_k ; \tag{35,12}$$

tato podmínka má tvar

$$a_{11} > 0 , \quad \begin{vmatrix} a_{11}, & a_{12} \\ a_{21}, & a_{22} \end{vmatrix} > 0 , \ \ldots, \ \begin{vmatrix} a_{11}, & \ldots, & a_{1m} \\ \ldots\ldots & & \\ a_{m1}, & \ldots, & a_{mm} \end{vmatrix} > 0 . \tag{35,13}$$

Zvolíme-li $x_1 = \delta S$, $x_2 = \delta V$, $x_3 = \delta n_1, \ldots$, koeficienty $a_{ik}$ pozitivně definitní kvadratické formy (35,11) jsou pak rovny derivacím

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \, \partial x_k} = a_{ik} = a_{ki} . \tag{35,14}$$

Dosazením těchto vztahů do Sylvestrovy podmínky (35,13) dostaneme příslušné termodynamické nerovnosti. Vyjádříme-li derivace $(\partial U/\partial x_i)$ pomocí (35,10), můžeme tyto nerovnosti vyjádřit pomocí Jacobiho determinantů:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n_1,\ldots} > 0 , \tag{35,15}$$

$$\left[\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)}\right]_{n_1,\ldots} < 0 , \tag{35,15'}$$

$$\left[\frac{\partial(T, P, \mu_1)}{\partial(S, V, n_1)}\right]_{n_2,\ldots} < 0 , \tag{35,16}$$

$$\left[\frac{\partial(T, P, \mu_1, \mu_2)}{\partial(S, V, n_1, n_2)}\right]_{n_3,\ldots} < 0 , \tag{35,17}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{\partial(T, P, \mu_1, \ldots, \mu_p)}{\partial(S, V, n_1, \ldots, n_p)} < 0 . \tag{35,18}$$

Obrácení smyslu nerovnosti ve vztazích (35,15') až (35,18) souvisí s tím, že $P = -(\partial U/\partial V)$.

Zavedeme-li tepelnou kapacitu

$$C_{V,n_1,\ldots} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_1,\ldots} , \tag{35,19}$$



pak nerovnost (35,15) lze vyjádřit takto:

$$\frac{T}{C_{V,n_1,\ldots}} > 0 , \tag{35,20}$$

popř.

$$C_{V,n_1,\ldots} > 0 . \tag{35,20'}$$

poněvadž jsme volili $T > 0$.

Vynásobením jakobiánu v nerovnosti (35,15') kladným jakobiánem

$$\left[\frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)}\right]_{n_1,\ldots} = \frac{T}{C_{V,n_1,\ldots}} ,$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}\right)_{n_1,\ldots} < 0 ,$$

popř.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n_1,\ldots} < 0 . \tag{35,21}$$

Poslední vztah pro izotermickou kompresibilitu představuje zobecnění nerovnosti (34,13).

Nerovnost (35,16) upravíme pomocí jakobiánů:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial(T, P, \mu_1)}{\partial(S, V, n_1)} &= \frac{\partial(T, P, \mu_1)}{\partial(T, P, n_1)} \frac{\partial(T, P, n_1)}{\partial(S, V, n_1)} = \\ &= \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\ldots} \cdot \left[\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)}\right]_{n_1,\ldots} < 0 \end{aligned}\right\} .$$

Se zřetelem na nerovnost (35,15') pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\ldots} > 0 . \tag{35,22}$$

Poslední nerovnosti lze dát poněkud vhodnější tvar, zavedeme-li molární koncentrace jednotlivých látek:

$$\left.\begin{aligned} \mathsf{c}_r = \frac{n_r}{n}, \quad n = n_1 + n_2 + \ldots + n_p = \text{konst} . \\ \mathsf{c}_1 + \mathsf{c}_2 + \ldots + \mathsf{c}_p = 1 . \end{aligned}\right\} \tag{35,23}$$

Místo nerovnosti (35,22) pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mathsf{c}_1}\right)_{T,P,\ldots} > 0 . \tag{35,24}$$

Poněvadž látku 1 jsme vybrali zcela libovolně, platí obdobné nerovnosti pro kteroukoli z látek $r = 1, 2, \ldots, p$. Je-li

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mathsf{c}_1}\right)_{T,P,\ldots} = 0\,, \tag{35,25}$$

je nutné zkoumat vyšší variace (viz čl. 51).

Úpravou dalších nerovností lze získat nové termodynamické nerovnosti (podmínky stability). Rozšířením jakobiánů v (35,17) dostaneme

$$\frac{\partial(T, P, n_1, n_2)}{\partial(S, V, n_1, n_2)} \frac{\partial(T, P, \mu_1, \mu_2)}{\partial(T, P, n_1, n_2)} < 0\,. \tag{35,26}$$

Podle (35,15) je první jakobián v (35,26) záporný, takže musí být

$$\left[\frac{\partial(\mu_1, \mu_2)}{\partial(n_1, n_2)}\right]_{T,P,n_3,\ldots} > 0\,. \tag{35,27}$$

Z definice molárních koncentrací plyne vztah

$$\frac{\partial(\mathsf{c}_1, \mathsf{c}_2)}{\partial(n_1, n_2)} = \frac{1}{n^2}(1 - \mathsf{c}_1 - \mathsf{c}_2)\,. \tag{35,28}$$

Obsahuje-li systém pouze dvě látky ($\mathsf{c}_1 + \mathsf{c}_2 = 1$), pak jakobián (35,28) je roven nule (koncentrace jsou navzájem závislé).

Je-li $p > 2$, pak jakobián (35,28) je kladný a lze jím vynásobit nerovnost (35,27), aniž se změní smysl této nerovnosti. Platí tedy

$$\left[\frac{\partial(\mu_1, \mu_2)}{\partial(\mathsf{c}_1, \mathsf{c}_2)}\right]_{T,P,\ldots} > 0\,. \tag{35,29}$$

Zdůrazněme ještě jednou, že tato nerovnost platí pouze pro homogenní systémy, obsahující více než dvě látky ($p > 2$); proti tomu nerovnost (35,27) platí i pro případ $p = 2$.

Transformace nerovnosti (35,18) je obdobná jako v předešlých případech, proto uvedeme pouze výsledek:

$$\left[\frac{\partial(\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_p)}{\partial(n_1, n_2, \ldots, n_p)}\right]_{T,P} > 0\,. \tag{35,30}$$

## 36. CHEMICKÉ REAKCE

V homogenním systému mohou probíhat různé druhy procesů, při nichž se mění počet částic jednotlivých látek. Mohou to být vlastní chemické reakce, disociační, ionizační procesy, polymerizační procesy apod.



Všimněme si nejdříve vlastních chemických reakcí. Obecnou chemickou reakci můžeme vyjádřit rovnicí (33,5). Probíhá-li chemická reakce při konstantní teplotě a konstantním tlaku, je průběh reakce určen Gibbsovým potenciálem

$$\mathrm{d}G = \sum_r \mu_r\, \mathrm{d}n_r \leqq 0\,, \quad (T = \text{konst}, P = \text{konst})\,. \tag{36,1}$$

(Tato nerovnost se vztahuje na proces přibližování k rovnovážnému stavu.) Ve stavu termodynamické rovnováhy nabudou množství $n_r$ jednotlivých látek zcela určitých hodnot; po dosažení těchto hodnot se množství $n_r$ jednotlivých látek nemění.

V obecném případě mohou chemické reakce probíhat v obou směrech. Dříve, než je dosaženo rovnovážného stavu, převládá jeden směr nad druhým; v rovnovážném stavu probíhají obě reakce (přímá a obrácená) tak, že celkové množství každé z reagujících látek zůstává nezměněno.

Zavedeme-li v rovnici (36,1) tzv. stechiometrické koeficienty $\nu_r$ (viz čl. 33), můžeme podmínku chemické rovnováhy vyjádřit rovnicí

$$\sum_r \nu_r \mu_r = 0\,, \quad (T = \text{konst}, P = \text{konst})\,. \tag{36,2}$$

(Stechiometrické koeficienty látek vstupujících do reakce volíme kladné; látkám vznikajícím při reakci přiřazujeme záporná $\nu_r$). Mírou průběhu chemické reakce je veličina

$$\mathsf{A} = \sum \nu_r \mu_r \tag{36,3}$$

zvaná *afinita* reakce (procesu). Při přibližování k rovnovážnému stavu platí

$$\mathsf{A} \leqq 0\,. \tag{36,4}$$

Ve stavu termodynamické (popř. chemické) rovnováhy je afinita rovna nule.

Rovnice (36,2), popř. (36,4) řeší problém chemické rovnováhy. Dosadíme-li za chemické potenciály $\mu_r$ jednotlivých látek a stechiometrické koeficienty $\nu_r$, dostaneme vztah mezi rovnovážnými hodnotami teploty, tlaku a koncentracemi $\mathsf{c}_r$. (Chemické potenciály závisí na koncentracích $\mathsf{c}_r$, poněvadž $\mu_r$ jsou intenzívními veličinami; viz čl. 22.)

Je užitečné upozornit na souvislost aditivní konstanty entropie (viz čl. 15) s podmínkou chemické rovnováhy. Tato konstanta vystupuje také v chemickém potenciálu $\mu_r$, poněvadž podle (22,57) platí

$$\left(\frac{\partial \mu_r}{\partial T}\right)_P = -s_r\,.$$

Může-li mezi látkami probíhat několik různých reakcí, je nutné pro každou reakci sestavit rovnici typu (36,2).

Z podmínky rovnováhy (36,2) je vidět, že stav chemické rovnováhy nezávisí na tom, jak reakce probíhá; rovnovážný stav závisí pouze na těch podmínkách, v nichž je směs reagujících látek ve stavu rovnováhy.

## 37. ZÁKON PŮSOBÍCÍCH HMOT

V tomto článku použijeme obecné podmínky (36,2), chemické rovnováhy na reakce, které probíhají v plynné směsi. Všechny látky (před reakcí i po reakci) budeme pokládat za ideální plyny s konstantními tepelnými kapacitami.

Chemický potenciál ideálního plynu najdeme z rovnice (15,37) pro entropii. Konstanta $\gamma$ vystupující v této rovnici může záviset na druhu plynu, vnitřním stavu molekul apod. Jak jsme už uvedli, teoretické určení této konstanty je možné pouze v rámci statistické fyziky; ve fenomenologické termodynamice je nutné předpokládat, že konstanta $\gamma$ je známá z příslušných měření.

V čl. 15 jsme pro entropii ideálního plynu odvodili vztah

$$S = nR \ln \gamma + nc_V \ln T + nR \ln v ,$$

kde $R$ je plynová konstanta jedné grammolekuly, $v$ je molární objem a $C_V = nc_V$ je tepelná kapacita plynu.

Pro další účely je výhodné zavést entropii (a chemický potenciál) připadající na *jednu molekulu*. Označíme-li $N_A$ Avogadrovo číslo, pak plynová konstanta $R$ souvisí s Boltzmannovou konstantou $k$ takto:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \,.\, 10^{-16} \text{ erg/deg} = 1{,}38 \,.\, 10^{-23} \text{ J/deg} . \tag{37,1}$$

Počet molekul plynu budeme značit $N$, popř. $N_r$ (na rozdíl od počtu grammolekul $n$, popř. $n_r$). Specifické teplo $c_V$ připadající na jednu molekulu (tzv. molekulární specifické teplo) se rovná

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{C_V}{nN_A} .$$

Příslušný výraz pro entropii $s$ připadající na jednu molekulu plynu dostaneme tak, že jednotlivé molární veličiny nahradíme odpovídajícími veličinami molekulárními. Platí tedy

$$s = \frac{S}{N} = k \ln \gamma + c_V \ln T + k \ln \left(\frac{V}{N}\right) .$$

Ve statistické fyzice se poslední výraz obvykle píše ve tvaru

$$s = (k\zeta + c_V) + c_V \ln (kT) + k \ln (\mathrm{e}V/N) , \tag{37,2}$$

kde e je základ přirozených logaritmů a konstanta $\zeta$ souvisí s $\gamma$ takto:

$$k\zeta + c_V = -c_V \ln k + k \ln (\gamma/\mathrm{e}) . \tag{37,3}$$

Konstanta $\zeta$ se nazývá *chemickou konstantou*. (Tato konstanta opět závisí na druhu plynu a vlastnostech molekul; nezávisí však na počtu molekul ani na termodynamických stavových parametrech.)



Poněvadž jde o homogenní směs, mají všechny plyny touž teplotu $T$ a zabírají týž objem $V$. Pro entropii $r$-tého plynu ($S_r$) pak dostaneme

$$S_r = N_r(k\zeta_r + c_V^{(r)}) + N_r c_V^{(r)} \ln (kT) + N_r k \ln (\mathrm{e}V/N_r) . \tag{37,4}$$

Parciální tlak $P_r$ ($r$-tého plynu) je určen stavovou rovnicí

$$P_r = n_r \frac{RT}{V} = N_r \frac{kT}{V} . \tag{37,5}$$

Tlak $P$ celé směsi je dán obdobným vztahem

$$P = N \frac{kT}{V} , \tag{37,5'}$$

kde

$$N = N_1 + N_2 + \ldots \tag{37,5''}$$

je celkový počet molekul směsi. Mezi parciálními tlaky $P_r$ a tlakem $P$ platí vztahy

$$P_r = \frac{N_r}{N} P , \quad \sum_r P_r = P . \tag{37,6}$$

Vyjádříme-li podíl $V/N_r$ pomocí (37,5) a dosadíme jej do rovnice (37,4), dostaneme

$$S_r = -N_r k \ln P_r + N_r c_P^{(r)} \ln (kT) + (k\zeta_r c_P^{(r)}) N_r . \tag{37,7}$$

Při výpočtu jsme užili Mayerova vztahu $C_P - C_V = nR$, popř.

$$c_P - c_V = k . \tag{37,8}$$

Energie $U_r$ ideálního plynu s konstantním specifickým teplem se rovná

$$U_r = N_r \varepsilon_{0r} + N_r c_V^{(r)} T , \tag{37,9}$$

kde $\varepsilon_{0r}$ je energie vnitřních stupňů volnosti jedné molekuly. (Jde např. o energii elektronových termů.) Entalpie $\mathsf{H}_r$ tohoto plynu je pak určena rovnicí

$$\mathsf{H}_r = N_r \varepsilon_{0r} + N_r c_P^{(r)} T . \tag{37,10}$$

(Při výpočtu jsme použili stavové rovnice (37,5) a Mayerova vztahu (37,8).)

Z rovnic (37,7) a (37,10) můžeme určit Gibbsův potenciál $G_r = \mathsf{H}_r - TS_r$ a z něho chemický potenciál ($\mu_r = G_r/N_r$):

$$\mu_r = kT \ln P_r - c_P^{(r)} T \ln (kT) + \varepsilon_{0r} - kT\zeta_r . \tag{37,11}$$

Chemický potenciál $\mu_r$ plynu je tedy roven

$$\mu_r = kT \ln P_r + \mu_{0r}(T) , \tag{37,12}$$

kde

$$\mu_{0r} = -c_P^{(r)} T \ln(kT) - kT\zeta_r + \varepsilon_{0r} . \qquad (37{,}12')$$

Dosazením výrazu (37,12) do podmínky (36,2) chemické rovnováhy dostaneme

$$\sum_r \nu_r \ln P_{0r} = \ln \mathsf{K}_P(T) , \qquad (37{,}13)$$

popř.

$$\prod_r P_{0r}^{\nu_r} = \mathsf{K}_P(T) , \qquad (37{,}14)$$

kde

$$\mathsf{K}_P \equiv \mathsf{K}_P(T) = \exp\left[ -\frac{1}{kT} \sum_r \nu_r \mu_{0r}(T) \right] . \qquad (37{,}14')$$

(Hodnoty $P_r = P_{0r}$ parciálních tlaků se zde vztahují na stav rovnováhy).

Zavedeme-li koncentrace

$$\mathsf{c}_r = \frac{N_r}{N} , \quad (\sum_r \mathsf{c}_r = 1) \qquad (37{,}15)$$

jednotlivých látek (a obdobně $\mathsf{c}_{0r}$), pak parciální tlak $P_r$ je roven

$$P_r = P\mathsf{c}_r , \quad P_{0r} = \mathsf{c}_{0r} P . \qquad (37{,}16)$$

Dosazením tohoto vztahu do (37,14) dostaneme

$$\prod_r \mathsf{c}_{0r}^{\nu_r} = \mathsf{K}_c(P, T) , \qquad (37{,}17)$$

kde

$$\mathsf{K}_c(P, T) = P^{-\nu} \mathsf{K}_P(T) , \qquad (37{,}17')$$

$$\nu = \sum_r \nu_r .$$

Rovnice (37,17) určuje rovnovážné rozdělení koncentrací $\mathsf{c}_r = \mathsf{c}_{0r}$ v závislosti na teplotě a tlaku.

Použijeme-li v rovnici (37,17) vztahů (37,15) a (37,5'), pak podmínku chemické rovnováhy lze vyjádřit rovnicí

$$\prod_r N_{0r}^{\nu_r} = \mathsf{K}_V(T) , \qquad (37{,}18)$$

kde

$$\mathsf{K}_V(T) = V^{\nu} (kT)^{-\nu} \mathsf{K}_P(T) . \qquad (37{,}18')$$

Rovnice (37,14), (37,17) a (37,18) vyjadřují v různých formách tzv. zákon působících hmot[55]) (GULDBERG a WAAGE, 1864).

Při dané hodnotě teploty $T$ a tlaku $P$ (popř. objemu $V$) jsou (v rovnováze) veličiny $\mathsf{K}_c$, $\mathsf{K}_P$ a $\mathsf{K}_V$ konstantní a nazývají se *konstantami chemické rovnováhy*. (Tohoto názvu se obvykle používá pro veličinu $\mathsf{K}_c$.) Konstanty chemické rovnováhy nezávisí na původních množstvích (popř. koncentracích) reagujících látek.

[55]) Původ tohoto názvu je zřejmý z rovnic (37,13), popř. (37,18).



Závislost konstanty $\mathsf{K}_c$ chemické rovnováhy na tlaku (popř. $\mathsf{K}_V$ na objemu) je určena faktorem $P^{-\nu}$ (popř. $V^{\nu}$). Je-li reakce taková, že celkový počet molekul se při ní nemění ($\nu = 0$), pak $\mathsf{K}_c$ nezávisí na tlaku ($\mathsf{K}_V$ nezávisí na objemu). Jednoduchým příkladem může být reakce $H_2 + CO_2 \rightleftarrows H_2O + CO$.

Závislost konstanty chemické rovnováhy na teplotě je určena členy $\mu_{0r}(T)$ v chemickém potenciálu. Pro ideální plyny s konstantními specifickými teply dostaneme tuto závislost:

$$\mathsf{K}_P(T) = \eta (kT)^{\beta} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_0/kT)} , \qquad (37{,}19)$$

kde

$$\eta = \exp(\sum_r \nu_r \zeta_r) , \quad \beta = \frac{1}{k} \sum_r \nu_r c_P^{(r)} , \quad \varepsilon_0 = \sum \nu_r \varepsilon_{0r} . \qquad (37{,}19')$$

Pokud chemické reakce probíhají při pokojových (a vyšších) teplotách, lze s dobrou přesností pokládat $c_P^{(r)}$ za konstantní, a tedy vzít chemické potenciály $\mu_r$ ve tvaru (37,12). Je-li při reakci důležitá závislost tepelných kapacit na teplotě, pak konstanta chemické rovnováhy má složitější tvar, než jaký udává rovnice (37,19). Ve statistické fyzice se ukazuje, že chemický potenciál ideálních plynů má vždy tvar (37,12), přičemž funkce $\mu_{0r}(T)$ nejsou obecně určeny jednoduchou závislostí (37,12'). Poněvadž znalost $\mu_r$ předpokládá, že je známá aditivní konstanta entropie, nemůže být problém chemické rovnováhy teoreticky zcela vyřešen v rámci fenomenologické termodynamiky. Závislost konstanty chemické rovnováhy na teplotě však může být experimentálně určena pomocí tepelného efektu (tepelného zabarvení) příslušné reakce. Odvodíme si nyní příslušnou rovnici, z níž lze tuto závislost experimentálně určit.

Při chemických reakcích se vylučuje anebo pohlcuje jisté množství tepla. V prvním případě mluvíme o *exotermických* a v druhém o *endotermických* reakcích[56]). Podle úmluvy zavedené v čl. 19 je exotermická reakce charakterizována kladným tepelným efektem $Q_P > 0$; u endotermické reakce je $Q_P < 0$. (Upozorňujeme ještě jednou, že tato úmluva o znaménku $Q_P$ je opačná než u „obyčejného" tepla $Q$.) Při chemické reakci se vykoná jistá práce. Označíme-li symbolem $\mathscr{A}$ práci vykonanou při izobaricko-izotermické reakci ($P$ = konst, $T$ = konst), pak vyloučené teplo $Q_P$ (tepelný efekt reakce) je určeno rovnicí (viz 19,50')):

$$Q_P = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mathscr{A}}{T} \right)_P . \qquad (37{,}20)$$

Při vratných procesech se práce $\mathscr{A}$ rovná úbytku Gibbsova potenciálu

$$\mathscr{A} = -(\Delta G)_{T,P} = -\sum_r \mu_r \Delta N_r .$$

[56]) Je-li přímá reakce exotermickou, pak obrácená je endotermickou (a obráceně).

Označíme-li $\Delta\mathrm{M} > 0$ počet elementárních reakcí (tj. reakcí mezi jednotlivými molekulami podle zákona příslušné reakce), pak úbytky $-\Delta N_r$ počtu molekul jednotlivých látek jsou rovny

$$-\Delta N_r = \nu_r \Delta\mathrm{M} .$$

Pro práci $\mathscr{A}$ vykonanou následkem těchto reakcí tak dostaneme vyjádření

$$\mathscr{A} = \Delta M . \sum_r \nu_r \mu_r . \tag{37,21}$$

Veličina $-\mathscr{A}$ (minus $\mathscr{A}$) představuje práci, která je *potřebná* k tomu, aby (při $P =$ $=$ konst, $T =$ konst) proběhlo $\Delta\mathrm{M}$ elementárních reakcí. Kdyby systém nevykonával žádnou práci ($\mathscr{A} = 0$), pak by se součet v rovnici (37,21) rovnal nule, což představuje známou podmínku chemické rovnováhy (viz (36,2)).

Práce $\mathscr{A}$ vykonaná při $\Delta\mathrm{M}$ elementárních reakcích souvisí velmi jednoduše s afinitou A této reakce. Porovnáme-li (37,21) s (36,3), dostaneme vztah

$$\mathscr{A} = \mathrm{A}\,\Delta\mathrm{M} . \tag{37,22}$$

Chemická afinita A tedy představuje práci $\mathscr{A}$ vykonanou při jedné ($\Delta\mathrm{M} = 1$) elementární reakci.

Rovnicemi (37,20) a (37,21) je určena závislost konstanty chemické rovnováhy na teplotě. Použijeme-li pro $\mu_r$ vyjádření (37,12) a definičních vztahů (37,14′) a (37,17′), dostaneme

$$\mathscr{A} = (\Delta\mathrm{M})\, kT[-\ln \mathsf{K}_P(T) + \sum_r \nu_r \ln P_r] , \tag{37,23}$$

popř.

$$\mathscr{A} = (\Delta\mathrm{M})\, kT[-\ln \mathsf{K}_c(P, T) + \sum_r \nu_r \ln c_r] . \tag{37,23′}$$

Dosazením těchto výrazů do (37,20) dostaneme vztah mezi tepelným jevem reakce a konstantou chemické rovnováhy. (Van't Hoff, 1884):

$$\frac{Q_P}{kT^2} = (\Delta\mathrm{M}) \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_P(T) , \tag{37,24}$$

popř.

$$\frac{Q_P}{kT^2} = (\Delta\mathrm{M}) \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_c(P, T) . \tag{37,25}$$

Poněvadž tepelný efekt je přímo úměrný počtu $\Delta\mathrm{M}$ elementárních reakcí, jsou vzorce (37,24), popř. (37,24′) použitelné při libovolném (nikoli nutně malém) počtu elementárních reakcí. (Veličina $Q_P$ nezávisí na koncentracích v daném okamžiku procesu.) Při $\Delta\mathrm{M} = N_\mathrm{A}$ elementárních reakcích je tepelný efekt $Q_P$ určen rovnicí ($R = kN_\mathrm{A}$):

$$\frac{Q_p}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_P(T) , \tag{37,24′}$$



popř.

$$\frac{Q_P}{RT^2} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_c(P, T) . \tag{37,25′}$$

Van't Hoffovy rovnice (37,24), popř. (37,25) řeší daný problém. Je-li známa závislost tepelného efektu $Q_P$ na teplotě, pak integrací těchto rovnic dostaneme teplotní závislosti konstant chemické rovnováhy $\mathsf{K}_P$, popř. $\mathsf{K}_c$.

Pro exotermickou reakci ($Q_P > 0$) je

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_P(T) > 0 . \tag{37,26}$$

Konstanta chemické rovnováhy $\mathsf{K}_P(T)$ exotermických reakcí je tedy rostoucí funkcí teploty.

Je-li reakce endotermická ($Q_P < 0$), pak vzrůst teploty má za následek zmenšení konstanty $\mathsf{K}_P(T)$ chemické rovnováhy:

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \mathsf{K}_P(T) < 0 . \tag{37,27}$$

Při změně konstanty chemické rovnováhy dochází ke změně koncentrací, popř. parciálních tlaků (ve prospěch přímé, popř. obrácené reakce). Podle rovnice (37,17) má zvětšení rovnovážné konstanty $\mathsf{K}_c$ za následek i zvětšení příslušného součinu mocnin koncentrací. Původním látkám jsme přiřadili $\nu_r > 0$ a produktům přímé reakce $\nu_r < 0$. Vzrůst konstanty chemické rovnováhy tedy značí, že rostou koncentrace původních látek (klesají koncentrace produktů) přímé reakce. Jinými slovy, vzrůst konstanty chemické rovnováhy svědčí o tom, že reakce probíhá v obráceném směru. Pokles konstanty chemické rovnováhy zase svědčí o tom, že reakce probíhá v přímém směru. Tyto výsledky mají přímou souvislost se změnou konstanty chemické rovnováhy při exotermických, popř. endotermických reakcích: zahřívání posouvá chemickou rovnováhu[57]) v tu stranu reakce, která probíhá endotermicky a ochlazování posouvá rovnováhu na stranu exotermické reakce. (Viz čl. 42.)

Probíhá-li reakce při konstantním objemu $V$ (a konstantní teplotě $T$), pak pro tepelný efekt $Q_V$ lze odvodit vztah (viz př. 4)

$$Q_V = Q_P - kT(\Delta\mathrm{M}) \sum_r \nu_r = Q_P - kT\nu\,\Delta\mathrm{M} . \tag{37,28}$$

Pro reakce, při nichž se nemění počet částic ($\nu = 0$), je tedy $Q_V = Q_P$.

Změnu $(\Delta V)_{T,P}$ objemu lze určit přímo ze stavové rovnice

$$\Delta V \equiv (\Delta V)_{T,P} = \frac{kT}{P} \sum_r \Delta N_r = -\frac{\nu kT}{P} \Delta\mathrm{M} . \tag{37,28′}$$

Při $\nu = 0$ nedochází ke změně objemu.

[57]) Máme na mysli rovnovážné rozdělení koncentrací.

Experimentálně bylo zjištěno, že podmínku chemické rovnováhy je možno vyjádřit rovnicí (37,17) i tehdy, když reagující látky nejsou ideálními plyny[58]). (Jde např. o látky reagující ve formě roztoků.) Při daných $P$, $T$ je součin konstantní; v obecném případě však není konstanta chemické rovnováhy určena jednoduchou rovnicí (37,17′). Závislost konstanty chemické rovnováhy na teplotě je pak určena Van't Hoffovou rovnicí (37,25). K úplnému určení závislosti této konstanty na $T$, $P$ potřebujeme ještě odvodit rovnici pro její závislost na tlaku.

V daném případě můžeme pro změnu Gibbsova potenciálu (popř. práci $\mathscr{A}$) použít rovnice (37,23′), v níž však $\mathsf{K}_c(P, T)$ není obecně totožné s výrazem (37,17′). Derivací této rovnice podle tlaku $P$ (při $T$ = konst) dostaneme

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_T = (\Delta \mathsf{M})\, kT\left[\frac{\partial}{\partial P} \ln \mathsf{K}_c(P, T)\right]_T .$$

Poněvadž

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_T = \Delta V ,$$

je také

$$\frac{\Delta V}{kT\,\Delta \mathsf{M}} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \ln \mathsf{K}_c(P, T)\right]_T . \tag{37,29}$$

Pro ideální plyny je $\Delta V$ určeno rovnicí (37,28); dosazením této rovnice do (37,29) dostaneme závislost (37,17′).

Podle rovnice (37,29) je změna objemu při reakci spojena se závislostí konstanty chemické rovnováhy $\mathsf{K}_c$ na tlaku. Vliv této závislosti na rozdělení koncentrací reagujících látek je obdobný jako vliv teplotní závislosti (viz dříve).

V řadě prací se místo chemického potenciálu $\mu$ užívá tzv. *absolutní aktivity* $\lambda$, která souvisí s chemickým potenciálem $\mu$ takto:

$$\mu = kT \ln \lambda , \tag{37,30}$$
$$\mu_0 = kT \ln \lambda_0 .$$

Rozdíl $\mu - \mu_0$ lze pak vyjádřit ve tvaru

$$\mu - \mu_0 = kT \ln \mathsf{a} , \tag{37,31}$$

kde

$$\mathsf{a} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \tag{37,31′}$$

je tzv. *relativní aktivita* (C. N. Lewis).

Chemickou rovnováhu $\sum_r \nu_r \mu_r = 0$ lze vyjádřit pomocí absolutních aktivit takto:

$$\prod_r \lambda_r^{\nu_r} = 1 . \tag{37,32}$$

[58]) Exaktní zdůvodnění tohoto výsledku není možné v rámci fenomenologické termodynamiky.



## 38. DISOCIAČNÍ ROVNOVÁHA

Při rozpouštění látky v roztoku dochází k rozdělení molekul rozpouštěné látky na kladné a záporné ionty. Současně s tím probíhá i tzv. molizační proces, tj. spojování iontů v neutrální molekuly. Ve stavu termodynamické rovnováhy probíhají oba procesy tak, že celkový počet disociovaných molekul se nemění.

Disociační a ionizační proces lze považovat za speciální případ obecného chemického procesu. Označme symbolem $M$ celkový počet molekul rozpouštědla, $N$ celkový počet molekul rozpuštěné látky, $N_+$ počet kladných, $N_-$ počet záporných iontů ($N_+ = N_-$) a $N_0$ počet nedisociovaných molekul.

Stupeň disociace $\alpha$ je určen veličinou

$$\alpha = \frac{N_+}{N} = \frac{N_-}{N} . \tag{38,1}$$

Jednotlivé koncentrace $\mathsf{c}_+$, $\mathsf{c}_-$ a $\mathsf{c}_0$ jsou dány rovnicemi

$$\mathsf{c}_+ = \frac{N_+}{M} , \quad \mathsf{c}_- = \frac{N_-}{M} = \mathsf{c}_+ , \quad \mathsf{c}_0 = \frac{N_0}{M} = \frac{N - N_+}{M} . \tag{38,2}$$

V daném případě jde o reakci typu

$$A_+ + B_- \rightleftarrows C_0 .$$

Pro reakci zleva napravo (molizační reakci) tedy platí

$$\nu_+ = \nu_- = 1 , \quad \nu_0 = -1 .$$

Zákon působících hmot je pak možno vyjádřit rovnicí

$$\frac{\mathsf{c}_+ \mathsf{c}_-}{\mathsf{c}_0} = \mathsf{K} , \tag{38,3}$$

kde $\mathsf{K} \equiv \mathsf{K}(P, T)$ je konstanta disociační rovnováhy. Zavedeme-li koncentraci rozpuštěné látky

$$\mathsf{c} = \frac{N}{M} \tag{38,4}$$

a použijeme definičních rovnic (38,1) a (38,2), dostaneme po jednoduché algebraické úpravě tzv. Ostwaldův *zákon*:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}\, \mathsf{c} = \mathsf{K} . \tag{38,5}$$

Z Ostwaldova zákona je vidět, že při *poklesu* koncentrace $\mathsf{c}$ *vzroste* stupeň disociace. U velmi slabých roztoků ($\mathsf{c} \to 0$) se stupeň disociace blíží k jedné ($\alpha \to 1$); to znamená,

že ve slabých roztocích jsou disociovány prakticky všechny molekuly rozpuštěné látky.

Závislost konstanty disociační rovnováhy na teplotě a tlaku lze experimentálně určit z tepelného efektu $Q_P$ a objemové změny $\Delta V$ (viz rovnice (37,25) a (37,29)).

## 39. IONIZAČNÍ ROVNOVÁHA. PLAZMA

Při zvyšování teploty plynu roste i střední kinetická energie jednotlivých molekul. Následkem srážek jednotlivých molekul může pak docházet k jejich (tepelné) disociaci a ionizaci. Problém tepelné disociace může být řešen obdobně jako v předešlém článku, proto se jím zde zabývat nebudeme. Krom toho v okamžiku vzniku tepelné ionizace jsou obvyklé chemické sloučeniny úplně ionizovány. (Tepelná ionizace nastává v oblasti teplot řádově $10^4$ stupňů.) Při studiu tepelné ionizace (v oblasti vysokých teplot) se tedy stačí omezit na monoatomární plyny. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že jde o jediný (monoatomární) plyn.

Ionizační reakci lze popsat systémem rovnic

$$Z_0 = Z_1 + e\,, \quad Z_1 = Z_2 + e\,, \quad \ldots\,,$$

kde $Z_\nu$ ($\nu = 0, 1, 2, \ldots$) značí $\nu$-násobně ionizovaný atom (symbol $e$ označuje elektron).

Označíme-li $\mathsf{c}_\nu$ koncentrace $\nu$-násobně ionizovaných atomů, $\mathsf{c}_e \equiv \mathsf{c}$ koncentraci elektronů[59]), pak zákon působících hmot vede k systému rovnic

$$\frac{\mathsf{c}_{\nu-1}}{\mathsf{c}\mathsf{c}_\nu} = P\mathsf{K}_P^{(\nu)}(T)\,, \quad (\nu = 1, 2, \ldots)\,. \tag{39,1}$$

Poněvadž plyn je jako celek elektricky neutrální, lze zákon zachování elektrického náboje vyjádřit rovnicí

$$\mathsf{c} = \mathsf{c}_1 + 2\mathsf{c}_2 + \ldots \tag{39,2}$$

Platí tedy

$$\frac{\mathsf{c}_{\nu-1}}{(\mathsf{c}_1 + 2\mathsf{c}_2 + \ldots)\,\mathsf{c}_\nu} = P\mathsf{K}_P^{(\nu)}(T)\,, \quad (\nu = 1, 2, \ldots)\,. \tag{39,1'}$$

Závislost disociační konstanty na teplotě lze určit experimentálně pomocí Van't Hoffovy rovnice (37,25), popř. z rovnice (37,19).

Použijeme předešlých výsledků na tepelnou ionizaci vodíkového plynu. V takovém případě je možná pouze jednonásobná ionizace. Z rovnice (39,2) pak plyne

$$\mathsf{c} = \mathsf{c}_1\,;$$

[59]) Každá z těchto koncentrací je definována jako podíl částic daného druhu k celkovému počtu částic (včetně elektronů).



rovnice (39,1) pak vede ke vztahu

$$\frac{\mathsf{c}_0^2}{\mathsf{c}^2} = P\,\mathsf{K}_P(T)\,. \tag{39,3}$$

Označíme-li $N_0$ počet neutrálních atomů, $N_1$ počet ionizovaných atomů a $N_e = N_1$ počet elektronů, pak koncentrace jednotlivých částic (viz poznámku týkající se jejich definice) jsou určeny rovnicemi

$$\mathsf{c}_1 = \mathsf{c} = \frac{N_1}{N_0 + N_1 + N_e}\,, \quad \mathsf{c}_0 = \frac{N_0}{N_0 + N_1 + N_e}\,. \tag{39,4}$$

Stupeň ionizace $\lambda$ je definován jako podíl počtu ionizovaných atomů ($N_1$) k celkovému počtu atomů ($N_0 + N_1$):

$$\lambda = \frac{N_1}{N_0 + N_1} = \frac{N_1}{(N_0 + N_1 + N_e) - N_e}\,. \tag{39,5}$$

Srovnáním rovnic (39,4) a (39,5) dostaneme vztahy

$$\mathsf{c}_1 = \mathsf{c} = \frac{\lambda}{1 + \lambda}\,, \quad \mathsf{c}_0 = \frac{1 - \lambda}{1 + \lambda}\,. \tag{39,6}$$

Dosazením rovnic (39,6) do (39,3) dostaneme závislost stupně ionizace (vodíku, popř. deuteria) na teplotě a tlaku:

$$\frac{1 - \lambda^2}{\lambda^2} = P\,\mathsf{K}_P(T)\,, \tag{39,7}$$

popř.

$$\lambda = [1 + P\,\mathsf{K}_P(T)]^{-1/2}\,. \tag{39,7'}$$

V oblasti vysokých teplot lze specifická tepla jednotlivých druhů částic (elektronů, neutrálních a ionizovaných atomů) pokládat za konstantní. K výpočtu závislosti $\mathsf{K}_P(T)$ je pak možno použít rovnice (37,19).

Specifické teplo $c_V$, připadající na jednu částici, je rovno $\frac{3}{2}k$ ($k$ je Boltzmannova konstanta). Podle rovnice (39,8) se specifické teplo $c_P$ rovná $\frac{5}{2}k$. Veličiny $\beta$ a $\varepsilon_0$, vystupující v rovnicích (37,19'), jsou tedy rovny

$$\beta = \frac{1}{k}\left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \frac{5}{2}\right)k = -\frac{5}{2}\,, \quad \varepsilon_0 = \varepsilon_{00} - \varepsilon_{01} = -I\,. \tag{39,8}$$

Veličina $-\varepsilon_0$ (minus $\varepsilon_0$) má v daném případě význam ionizační energie $I$ vodíkového (popř. deuteriového) atomu. Dosadíme-li (39,8) do (37,19), dostaneme

$$\mathsf{K}_P = \eta I^{-5/2}\vartheta^{5/2}\mathrm{e}^{\vartheta}\,, \tag{39,9}$$

kde

$$\vartheta = \frac{I}{kT} . \qquad (39,9')$$

Rovnicí (39,9) je (až na multiplikativní faktor $\eta$) jednoznačně určena závislost konstanty ionizační rovnováhy na teplotě. Podmínka úplné ionizace je tedy vyjádřena zesílenou nerovností

$$PK_P = \eta P I^{-5/2} \vartheta^{5/2} e^{\vartheta} \ll 1 . \qquad (39,10)$$

Statistická fyzika umožňuje určit multiplikativní faktor $\eta$ (popř. chemické konstanty $\zeta_r$). Ukazuje se, že $\eta$ se rovná[60])

$$\eta = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2} , \qquad (39,11)$$

kde $m$ je hmota elektronu a $\hbar$ Planckova konstanta. Místo (39,10) pak dostaneme ($n = N/V$ je hustota):

$$n\vartheta^{3/2} e^{\vartheta} \ll \left(\frac{mI}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} . \qquad (39,12)$$

Na pravé straně této nerovnosti stojí vesměs univerzální matematické a fyzikální konstanty. Při dané teplotě $T$ (popř. $\vartheta = I/kT$) je nerovnost (39,12) splněna tím přesněji, čím menší je hustota částic. Z nerovnosti (39,12) lze usoudit, že už při teplotách $kT \ll I$ ($\vartheta \gg 1$) je plyn prakticky úplně ionizován, není-li hustota příliš vysoká.

Úplně ionizovaný plyn se pak skládá z atomových jader a elektronů. Takovou „směs" plynů (jaderného a elektronového) nazýváme *plazmatem*.

V poslední době se pro plazma zavádí název „čtvrté skupenství hmoty". V rovnovážném stavu lze sice považovat plazma za homogenní směs jaderného a elektronového plynu (a tedy plynné skupenství), avšak některé jeho vlastnosti se značně liší od vlastností „obyčejných" plynů. Např. vysoká elektrická vodivost plazmatu ukazuje spíše na jeho příbuznost s elektrolyty než s obyčejnými plyny. (To je právě následek ionizace.) Kromě toho jde o další „rozklad" molekul až na atomová jádra a elektrony. Všechny tyto skutečnosti ve větší nebo menší míře opravňují použití názvu „čtvrté skupenství".

Mezi částicemi plazmatu může docházet k řadě specifických interakčních procesů. Při velmi vysokých teplotách (řádově $10^8$ stupňů) stačí střední kinetická energie jader k tomu, aby jádra překonala coulombickou repulzi a přiblížila se na dosah působení jaderných sil. V takovém případě dojde k syntéze jader a vytvoření těžšího jádra (termonukleární reakci). Při sloučení jader se uvolní jistá energie, které se pak může využít k dalšímu zahřívání plazmatu a tím i k dalšímu průběhu termonukleárních reakcí. Kromě těchto příznivých faktorů existují i vlivy opačné, které způsobují energetické ztráty a tím i ochlazování plazmatu. Sem patří především ztráty zářením. Následkem interakce nabitých částic dochází k vyzařování elektromagnetické energie. Tato vyzářená energie uniká ze značné části ven z plazmatu a způsobuje jeho ochlazování[61]). Pokles teploty má pak za následek, že se zpomalí, popř. zcela zastaví průběh termonukleárních reakcí. Chceme-li udržet termonukleární reakci, musí výkon těchto reakcí převyšovat výkon elektromagnetické radiace. Rozbor ukazuje, že takový případ nastává při teplotách $T \gtrsim 10^8$ stupňů. (Přesná hodnota zápalné teploty závisí na druhu plazmatu.)

Všechny tyto otázky, o nichž jsme se zde pouze letmo zmínili, nabývají dnes aktuálního významu v souvislosti s pokusy o uskutečnění řízené termonukleární syntézy. Teoretický rozbor těchto problémů však vyžaduje použití metod statistické fyziky a kvantové teorie, a proto jej odložíme do druhého dílu této učebnice.

## 40. ROVNOVÁHA TĚLESA VE VNĚJŠÍM POLI

Budeme zkoumat těleso, které je v časově konstantním vnějším poli. Jednoduchými příklady takových těles mohou být plyny anebo kapaliny v gravitačním poli.

Jednou z podmínek termodynamické rovnováhy je opět rovnost teplot ve všech částech zkoumaného tělesa. (Důkaz se provede stejně jako v čl. 30.)

Ve vnějším poli se těleso stává nehomogenním. Proto nelze také považovat objem tělesa za stavový parametr; tím také odpadá vedlejší podmínka $V_1 + V_2 = V =$ = konst, která vede k rovnosti tlaků ($P_1 = P_2$) ve všech částech tělesa. (Podrobnosti viz v čl. 30.) To je zcela pochopitelné, poněvadž na různé části tělesa (ve vnějším poli) působí různé síly. Najdeme nyní příslušnou podmínku, která v daném případě nahrazuje rovnost tlaků.

Pro jednoduchost zápisu budeme předpokládat, že zkoumané těleso obsahuje částice pouze jednoho druhu. (Počet částic budeme značit symbolem $N$.) V nepřítomnosti pole (při $T =$ konst, $P =$ konst) je změna $\mathrm{d}G_0$ Gibbsova potenciálu vybrané malé části tělesa určena rovnicí

$$\mathrm{d}G_0 = \mu_0 \, \mathrm{d}N ,$$

popř.

$$G_0 = \int \mu_0 \, \mathrm{d}N = N\mu_0 .$$

Označíme-li symbolem $\varphi$ potenciální energii jedné částice, pak změna energie (a tedy

[60]) Přesná hodnota této konstanty závisí na některých vlastnostech (např. impulsmomentech) hladin atomů; tato přesná hodnota se může lišit od přibližného vztahu (39,11) o faktor řádově rovný jedné.

[61]) Pro názornost uvedeme, že výkon radiace 1 m$^3$ vodíkového plazmatu (při hustotě $n =$ = $10^{15}$ cm$^{-3}$ a teplotě $T = 10^9$ °K) je roven sedmi megawattům a je srovnatelný s výkonem termonukleárních reakcí (za týchž podmínek).

i Gibbsova potenciálu, viz (19,40)) následkem pole se rovná $\varphi\,\mathrm{d}N$. Pro Gibbsův potenciál $G$ pak platí

$$\mathrm{d}G = (\mu + \varphi)\,\mathrm{d}N\,, \quad \mu + \varphi = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}\,, \tag{40,1}$$

popř.

$$G = \int (\mu + \varphi)\,\mathrm{d}N\,. \tag{40,2}$$

(Chemický potenciál $\mu$ a potenciál $\varphi$ vnějšího pole závisí na souřadnicích, popř. i vnitřních vlastnostech molekul.)

Extrém $\delta G = 0$ ($T$ = konst, $P$ = konst) funkce $G$ je nutno hledat ve shodě s vedlejší podmínkou

$$\int \mathrm{d}N = \text{konst}\,,$$

popř.

$$\int \delta(\mathrm{d}N) = 0\,. \tag{40,3}$$

Označíme-li Lagrangeův multiplikátor této podmínky symbolem $-\lambda$, pak podmínka $\delta G = 0$ vede ke vztahu

$$\int (\mu + \varphi - \lambda)\,\delta(\mathrm{d}N) = 0\,.$$

Odtud pak plyne podmínka rovnováhy

$$\mu + \varphi = \lambda = \text{konst}\,, \tag{40,4}$$

popř.

$$\mu_1 + \varphi_1 = \mu_2 + \varphi_2\,. \tag{40,4'}$$

„Celkový potenciál" $\mu + \varphi$ je tedy ve všech částech tělesa stejný. Je-li $\varphi \equiv 0$, pak z rovnice (40,4') plyne obvyklá podmínka $\mu_1 = \mu_2$ (rovnost chemických potenciálů všech částí tělesa).

Ve slabých polích lze (v první aproximaci) nahradit $\mu$ chemickým potenciálem $\mu_0$; podmínka rovnováhy má pak tvar

$$\mu_0 + \varphi = \text{konst}\,, \tag{40,5}$$

kde $\mu_0$ je chemický potenciál v nepřítomnosti pole[62]).

Použijeme nyní rovnice (40,5) na těleso v gravitačním poli. Potenciální energie molekuly v gravitačním poli závisí pouze na poloze těžiště molekuly (a nikoli na vzájemné konfiguraci atomů molekuly). Označíme-li $m$ hmotu molekuly, pak $\varphi = mgz$ ($g$ je gravitační zrychlení, $z$ je vertikální souřadnice). Diferencováním rovnice

[62]) Konstanta $\lambda$ stojící na pravé straně rovnice není obecně totožná s $\mu_0$; tato konstanta má význam chemického potenciálu v místě, kde $\varphi = 0$ (a nikoli $\varphi \equiv 0$).



(40,5) při $T$ = konst dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + mg\,\mathrm{d}z = 0\,.$$

Derivaci chemického potenciálu $\mu_0$ vyjádříme pomocí rovnice (22,38). Zavedeme-li ještě hustotu $\varrho = m/v$, dostaneme obvyklou hydrostatickou rovnici (srv. čl. 10):

$$\mathrm{d}P = -\varrho g\,\mathrm{d}z\,. \tag{40,6}$$

Je-li možno hustotu $\varrho$ a gravitační zrychlení pokládat za konstantní, pak integrace rovnice (40,6) vede ke vztahu

$$P = P_0 - \varrho g z\,. \tag{40,6'}$$

## 41. DIELEKTRIKA A MAGNETIKA

Při odvozování podmínek termodynamické rovnováhy dielektrik a magnetik je výhodné vyjít z výrazu pro maximální práci.

Poněvadž postup, jehož zde užijeme, se v podstatě neliší od toho, jehož jsme použili v čl. 32, popř. 35, provedeme výklad jednotlivých kroků poněkud stručněji.

Zvolíme si jistou malou část dielektrika; zbytek dielektrika budeme pokládat za prostředí této vybrané části. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že dielektrikum je složeno z částic pouze jednoho druhu. Teplotu a chemický potenciál (jednotkového množství hmoty) okolí označíme $T_0$, $\zeta^{(0)}$. (Nezaměňovat symbol $\zeta^{(0)}$ s chemickým potenciálem $\zeta_0$ v nepřítomnosti pole!) Označíme-li $u$, $s$, $\varrho$ energii, entropii a hmotu objemové jednotky (vybrané části dielektrika), pak (při $\delta V = 0$) nerovnost (35,8) vede ke vztahu

$$\int (\delta u - T_0\,\delta s - \zeta^{(0)}\,\delta\varrho)\,\mathrm{d}V > 0\,. \tag{41,1}$$

Při rozvoji $\delta u$ podle mocnin $\delta s$, $\delta\varrho$, $\delta \boldsymbol{D}$ použijeme vztahů (viz rovnici (23,23))

$$\frac{\partial u}{\partial s} = T\,, \quad \frac{\partial u}{\partial \varrho} = \zeta\,, \quad \frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{D}} = \frac{\boldsymbol{E}}{4\pi}\,. \tag{41,2}$$

Lineární členy v integrandu (41,1) musí vypadnout (poněvadž by mohly měnit znaménko), což vede k podmínce

$$\int\left[(T - T_0)\,\delta s + (\zeta - \zeta^{(0)})\,\delta\varrho + \frac{1}{4\pi}\,\boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D}\right]\mathrm{d}V = 0\,. \tag{41,3}$$

Veličiny $\delta s$ a $\delta\varrho$ je nutno pokládat za nezávislé, poněvadž příslušné vazbové podmínky pro tyto veličiny jsou v rovnici (41,3), popř. nerovnosti (41,1) zahrnuty. (Srovnej

odvození rovnice (35,8). Platí proto

$$T = T_0\,, \quad \zeta = \zeta^{(0)}\,. \tag{41,4}$$

Možné změny $\delta \boldsymbol{D}$ jsou ohraničeny Maxwellovými rovnicemi:

$$\operatorname{div}(\delta \boldsymbol{D}) = 0 \quad \text{vně vodičů}\,, \tag{41,5}$$

$$\frac{1}{4\pi}\int \operatorname{div}(\delta \boldsymbol{D})\,\mathrm{d}V = \delta e \quad \text{na vodičích}\,. \tag{41,6}$$

Lagrangeův multiplikátor podmínky (41,5) označíme $-\varphi \equiv -\varphi(x, y, z)$ a multiplikátor podmínky (41,6) symbolem $\varphi_0 = \text{konst}$[63]).

Vezmeme-li v úvahu vztahy (41,4), (41,5) a (41,6), můžeme rovnici (41,3) vyjádřit takto:

$$\int [\boldsymbol{E}\,\delta \boldsymbol{D} - \varphi \operatorname{div}(\delta \boldsymbol{D}) + \varphi_0 \operatorname{div}(\delta \boldsymbol{D})]\,\mathrm{d}V = 0\,.$$

Poněvadž vazbové podmínky jsou zde už zahrnuty, lze $\delta \boldsymbol{D}$ pokládat za libovolné. Užijeme-li ještě vektorové identity

$$\varphi \operatorname{div}(\delta \boldsymbol{D}) = \operatorname{div}(\varphi\,\delta \boldsymbol{D}) - (\nabla\varphi\,.\,\delta \boldsymbol{D})$$

a Gaussovy věty, dostaneme

$$\int (\boldsymbol{E} + \nabla\varphi)\,\mathrm{d}V + \oint (\varphi_0 - \varphi)\,\delta \boldsymbol{D}\,\mathrm{d}f = 0\,. \tag{41,7}$$

Nutné podmínky rovnováhy tedy vyžadují, aby bylo $\boldsymbol{E} = -\nabla\varphi$ (pole $\boldsymbol{E}$ musí být potenciálním vektorem) a na povrchu vodičů musí být $\varphi = \varphi_0$. Tím je dán také fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů.

Nejsou-li vnější vodiče budící pole $\boldsymbol{E}$, pak rovnováha může nastat v případě $\boldsymbol{E} = 0$. To však ještě *neznamená*, že je také $\boldsymbol{D} = 0$, poněvadž látka může být pyroelektrická; viz rovnici (23,36).

Dalším krokem, který potřebujeme podniknout, je započítání kvadratických členů v rozvoji $\delta u$. Abychom nemuseli používat příliš složitých výrazů, zavedeme toto označení:

$$\xi_1 = \delta s\,, \quad \xi_2 = \delta\varrho\,, \quad \xi_3 = \delta D_1\,, \quad \xi_4 = \delta D_2\,, \quad \xi_5 = \delta D_3\,. \tag{41,8}$$

Koeficienty $a_{ik}$ kvadratické formy, která vznikne z (41,1), jsou tedy rovny:

$$a_{ik} = \frac{\partial^2 u}{\partial\xi_i\,\partial\xi_k} = a_{ki}\,.$$

[63]) Rovnice (41,5) zůstane splněna i po vynásobení libovolnou funkcí souřadnic, kdežto multiplikátor integrální podmínky (41,6) musí být konstantní faktor (nezávislý na souřadnicích).



Podmínku (41,1) termodynamické rovnováhy lze pak vyjádřit takto (srv. analogické úvahy v čl. 35):

$$\sum_{i,k} a_{ik}\xi_i\xi_k > 0\,, \tag{41,9}$$

popř.

$$\sum_{i,k} \frac{\partial^2 u}{\partial\xi_i\,\partial\xi_k}\,\xi_i\xi_k > 0\,. \tag{41,9'}$$

Nyní postupně použijeme Sylvestrových podmínek (35,13) pro pozitivní definitnost kvadratické formy.

Podmínka $a_{11} > 0$ vede k nerovnosti

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_{\varrho,\boldsymbol{D}} > 0\,. \tag{41,10}$$

Zavedeme-li specifické teplo (objemové jednotky)

$$\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\varrho,\boldsymbol{D}}\,,$$

pak (41,10) lze přepsat takto:

$$\frac{T}{\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}}} > 0\,. \tag{41,11}$$

Poněvadž $T > 0$, je také

$$\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}} > 0\,. \tag{41,11'}$$

Jednoduchou úvahou (viz př. II/24) lze dokázat, že mezi specifickým teplem

$$\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{E}} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\varrho,\boldsymbol{E}}\,, \tag{41,12}$$

a $\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}}$ platí nerovnost

$$\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{E}} > \mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}} > 0\,. \tag{41,13}$$

Podmínku

$$\begin{vmatrix} a_{11}, & a_{12} \\ a_{21}, & a_{22} \end{vmatrix} > 0$$

lze snadno převést na tvar

$$\left[\frac{\partial(T,\zeta)}{\partial(s,\varrho)}\right]_{D_1,D_2,D_3} \equiv \left[\frac{\partial(T,\zeta)}{\partial(s,\varrho)}\right]_{\boldsymbol{D}} > 0\,. \tag{41,14}$$

Rozšířením vzniklého jakobiánu pak dostaneme

$$\frac{\partial(T,\zeta)}{\partial(s,\varrho)} = \frac{\partial(T,\zeta)}{\partial(T,\varrho)}\,\frac{\partial(T,\varrho)}{\partial(s,\varrho)} = \frac{T}{\mathscr{C}_{\varrho,\boldsymbol{D}}}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\varrho}\right)_{T,\boldsymbol{D}} > 0\,.$$

Poněvadž platí nerovnost (41,11), je také

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\varrho}\right)_{T,\boldsymbol{D}} > 0\,. \tag{41,15}$$

V nepřítomnosti pole ($\zeta = \zeta_0$) je[64]) $\mathrm{d}\zeta_0 = (-s/\varrho)\,\mathrm{d}T + (1/\varrho)\,\mathrm{d}P$, takže

$$\left(\frac{\partial\zeta_0}{\partial\varrho}\right)_T = \frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial P}{\partial\varrho}\right)_T > 0\,. \tag{41,16}$$

Odtud pak plyne dřívější výsledek (34,14).

Další nerovnosti mají analogickou strukturu:

$$\left[\frac{\partial(T, \zeta, E_1)}{\partial(s, \varrho, D_1)}\right]_{D_2,D_3} > 0\,, \tag{41,17}$$

$$\left[\frac{\partial(T, \zeta, E_1, E_2)}{\partial(s, \varrho, D_1, D_2)}\right]_{D_3} > 0\,, \tag{41,18}$$

$$\frac{\partial(T, \zeta, E_1, E_2, E_3)}{\partial(s, \varrho, D_1, D_2, D_3)} \equiv \frac{\partial(T, \xi, \boldsymbol{E})}{\partial(s, \varrho, \boldsymbol{D})} > 0\,. \tag{41,19}$$

Tyto nerovnosti lze dále různě upravovat. Vydělením nerovností (41,17) a (41,14) dostaneme

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial D_1}\right)_{T,\zeta,D_2,D_3} > 0\,. \tag{41,20}$$

To znamená, že $D_1$ je monotónně rostoucí funkcí $E_1$. Je-li dielektrikum bez spontánní polarizace (tj. je-li $\boldsymbol{D} = 0$ při $\boldsymbol{E} = 0$), pak složky $D_1$ a $E_1$ mají souhlasný směr (nemohou být *antiparalelní*).

Obdobnými úpravami převedeme (41,17) a (41,18) na tento tvar:

$$\left[\frac{\partial(E_1, E_2)}{\partial(D_1, D_2)}\right]_{T,\zeta,D_3} > 0\,, \tag{41,21}$$

$$\left[\frac{\partial(\boldsymbol{E})}{\partial(\boldsymbol{D})}\right]_{T,\zeta} = \left[\frac{\partial(E_1, E_2, E_3)}{\partial(D_1, D_2, D_3)}\right]_{T,\zeta} > 0\,. \tag{41,22}$$

Zavedeme nyní tenzor $\varepsilon_{ik}$ dielektrické permitivity (dielektrické konstanty):

$$\varepsilon_{ik} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial E_k}\right)_{T,\zeta,E_j\neq E_k}\,. \tag{41,23}$$

[64]) U veličin $s$, $\varrho$, $T$, $P$ nepíšeme index nula, aby nedošlo k záměně s odpovídajícími veličinami pro prostředí.



Upozorňujeme čtenáře, že volíme $\varepsilon_{ik} \equiv \varepsilon_{ik}(T, \zeta, \boldsymbol{E})$. Je-li znám chemický potenciál $\zeta \equiv \zeta(T, \varrho, \boldsymbol{E})$, lze přejít k tenzoru $\varepsilon_{ik} \equiv \varepsilon_{ik}(T, \varrho, \boldsymbol{E})$.

Použijeme-li označení (41,23), pak nerovnosti (41,20) až (41,22) je možno přepsat takto:

$$\varepsilon_{11} > 0\,, \tag{41,24}$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11}, & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21}, & \varepsilon_{22} \end{vmatrix} = \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}^2 > 0\,, \tag{41,25}$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11}, & \varepsilon_{12}, & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21}, & \varepsilon_{22}, & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31}, & \varepsilon_{32}, & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} > 0\,. \tag{41,26}$$

Poněvadž $\varepsilon_{11} > 0$, $\varepsilon_{12}^2 \geqq 0$, je také

$$\varepsilon_{22} > 0\,. \tag{41,27}$$

Z nerovnosti (41,26) je vidět, že je také

$$\varepsilon_{33} > 0\,. \tag{41,28}$$

Poznamenejme však, že nerovnosti (41,27) a (41,28) jsou slabším omezením než původní nerovnosti (41,25) a (41,26).

Je-li tenzor $\varepsilon_{ik}$ redukován k hlavním osám, pak pro hlavní hodnoty $\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$, $\varepsilon^{(3)}$ platí

$$\varepsilon^{(1)} > 0\,, \quad \varepsilon^{(2)} > 0\,, \quad \varepsilon^{(3)} > 0\,. \tag{41,29}$$

Tyto tři nerovnosti společně s nerovnostmi (41,13) a (41,15) představují podmínky stability rovnovážného stavu dielektrika. Je-li některý z těchto výrazů roven nule, pak je nutno obvyklým způsobem zkoumat vyšší variace termodynamických potenciálů (viz čl. 51).

U izotropního dielektrika jsou všechny tři hlavní hodnoty tenzoru stejné[65]):

$$\varepsilon^{(1)} = \varepsilon^{(2)} = \varepsilon^{(3)} = \varepsilon\,. \tag{41,30}$$

Tenzor $\varepsilon_{ik}$ má pak tvar

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon\delta_{ik}\,, \tag{41,30'}$$

takže

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon\boldsymbol{E}\,. \tag{41,30''}$$

Přitom tato závislost nevylučuje, že $\varepsilon$ závisí *také* na absolutní hodnotě $E$ pole $\boldsymbol{E}$.

Podmínky termodynamické stability izotropního dielektrika je pak možno formulovat takto:

$$\mathscr{C}_{\varrho,E} > \mathscr{C}_{\varrho,D} > 0\,, \tag{41,31}$$

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\varrho}\right)_{T,D} > 0\,, \tag{41,32}$$

$$\varepsilon > 0\,. \tag{41,33}$$

[65]) Tento případ nastává např. u krystalů s kubickou mříží.

Je-li pole $E$ slabé, pak $\varepsilon$ lze pokládat za nezávislé na poli (lineární závislost). V takovém případě je chemický potenciál $\zeta$ určen rovnicemi (23,72), popř. (23,72'). Podmínku $\zeta = \zeta^{(0)} = \text{konst}$ lze pak vyjádřit rovnicí[66])

$$\zeta = \zeta_0(\varrho, T) - \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)_T = \text{konst}\,, \tag{41,34}$$

popř.

$$\zeta = \zeta_0(\varrho, T) + \frac{D^2}{8\pi}\frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_T = \text{konst}\,, \tag{41,34'}$$

kde $\zeta_0 \equiv \zeta_0(\varrho, T)$ je chemický potenciál při $E \equiv 0$, popř. $D \equiv 0$. Nerovnost (41,32) pak vede ke vztahu

$$\left(\frac{\partial \zeta_0}{\partial \varrho}\right)_T + \frac{D^2}{8\pi}\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_T > 0\,. \tag{41,35}$$

Touto nerovností je ohraničena závislost dielektrické konstanty na hustotě. Změny hustoty vlivem pole jsou většinou velmi malé, takže hustotu $\varrho$ lze ztotožnit s hustotou, která by v dielektriku existovala při $E = 0$. Použijeme-li ještě vztahu (41,16), dostaneme

$$\frac{\varepsilon^2 E^2}{8\pi}\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_T > -\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial P}{\partial \varrho}\right)_T. \tag{41,36}$$

Odvození termodynamických nerovností (podmínek stability) pro magnetika je obdobné, proto je zde nebudeme odvozovat a uvedeme pouze výsledky.

První dvě nerovnosti mají tvar

$$\mathscr{C}_{\varrho,H} > \mathscr{C}_{\varrho,B} > 0\,, \tag{41,37}$$

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varrho}\right)_{T,B} > 0\,. \tag{41,38}$$

Zavedeme-li tenzor $\lambda_{ik}$ magnetické permeability

$$\lambda_{ik} = \left(\frac{\partial B_i}{\partial H_k}\right)_{T,\zeta,H_j \neq H_k} = \lambda_{ki}\,, \tag{41,39}$$

pak místo nerovností (41,29) dostaneme

$$\lambda^{(1)} > 0\,, \quad \lambda^{(2)} > 0\,, \quad \lambda^{(3)} > 0\,. \tag{41,40}$$

Veličiny $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $\lambda^{(3)}$ jsou hlavní hodnoty tenzoru $\lambda_{ik}$.

[66]) Symbol konst označuje, že při daných hodnotách $\varrho$, $T$, $E$, popř. $\varrho$, $T$, $D$ je příslušný výraz konstantní (nezávislý na místě).



U izotropních magnetik je $\lambda_{ik} = \lambda\delta_{ik}$ ($\lambda$ je magnetická permeabilita), takže platí nerovnost

$$\lambda > 0\,. \tag{41,41}$$

Je-li pole $H$ slabé, pak také platí

$$\zeta_0(\varrho, T) - \frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \varrho}\right)_T = \text{konst}\,, \tag{41,42}$$

popř.

$$\zeta_0(\varrho, T) + \frac{B^2}{8\pi}\frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\frac{1}{\lambda}\right)_T = \text{konst}\,. \tag{41,42'}$$

Aby nedošlo k přehlédnutí, upozorňujeme na tomto místě ještě jednou, že všechny odvozené nerovnosti se vztahují na stav *absolutní* termodynamické rovnováhy (viz poznámku na konci čl. 34). V metastabilních stavech tyto nerovnosti obecně neplatí. Tak např. u metastabilních stavů může být některá z veličin $\varepsilon^{(i)}$, popř. $\lambda^{(i)}$ i *záporná*.

## 42. BRAUNŮV-Le CHATELIERŮV PRINCIP

Podmínkám termodynamické stability (viz čl. 34, 35 a 41) lze dát poněkud jiný tvar, jenž připomíná známé Lenzovo pravidlo z elektrodynamiky.

Představme si uzavřený (izolovaný) systém, skládající se ze zkoumaného tělesa a jeho okolí (prostředí). Pro jednoduchost zápisu budeme předpokládat, že chemické složení systému se nemění.

Celkovou entropii *systému* označíme symbolem $\mathscr{S}$. Nechť $y$ je jistý stavový parametr tělesa, který určuje vnitřní rovnováhu tohoto tělesa. Podmínka

$$\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial y} = 0 \tag{42,1}$$

pak vyjadřuje, že těleso je ve vnitřní rovnováze (ne však nutně v rovnováze s prostředím). Nechť dále $x$ je jiný stavový parametr tělesa, který má tu vlastnost, že platí-li kromě (42,1) také podmínka

$$\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial x} = 0\,, \tag{42,2}$$

těleso je také v rovnováze se svým prostředím.

Zavedeme veličiny (termodynamické síly)

$$X = -\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial x}\,, \quad Y = -\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial y}\,. \tag{42,3}$$

Podmínky pro maximum entropie lze pak vyjádřit takto:

$$\delta\mathscr{S} = -X\,\delta x - Y\delta y = 0\,, \tag{42,4}$$

$$0 > \delta^2 \mathscr{S} = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial X}{\partial x}\delta x^2 + 2\frac{\partial X}{\partial y}\delta x\,\delta y + \frac{\partial Y}{\partial y}\delta y^2\right], \tag{42,5}$$

popř. ($x$ a $y$ jsou nezávisle proměnné)

$$X = 0\,, \quad Y = 0\,, \tag{42,6}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0\,, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0\,, \tag{42,7}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0\,. \tag{42,8}$$

Druhá z nerovností (42,7) není nezávislá; budeme ji však potřebovat, proto ji explicitně uvádíme.

Upozorníme ještě čtenáře na následující skutečnost. Kdybychom v obvyklé podmínce

$$\frac{\partial^2 \mathscr{S}}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \mathscr{S}}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \mathscr{S}}{\partial x\,\partial y}\right)^2 < 0 \tag{42,9}$$

použili definičních vztahů (42,3), dostali bychom opačné (a tedy nesprávné) znaménko v nerovnosti (42,8). Příčina je v tom, že podmínka (42,9) je kvadratická a substituce (42,3) převádí negativně definitní formu $\delta^2 \mathscr{S} < 0$ na pozitivně definitní. Maximum funkce $\mathscr{S}$ je převedeno na minimum funkce $-\mathscr{S}$ (minus $\mathscr{S}$).

Nechť malým vnějším zásahem ($|\delta x| \ll |x|$) dojde k narušení rovnováhy tělesa s prostředím. Tím se také naruší platnost rovnice $X = 0$. O veličině $y$ předpokládáme, že *není* vnějším zásahem *bezprostředně* narušena. (Jde o rychlé, nestatické narušení rovnováhy.) Změnu $\delta X = (\delta X)_y$ veličiny $X$ (tj. její odchylku *od* rovnovážné hodnoty) lze pak vyjádřit rovnicí

$$(\delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \delta x\,. \tag{42,10}$$

Všechny veličiny v této rovnici se vztahují k *okamžiku narušení rovnováhy*, tj. k okamžiku působení vnějšího zásahu.

Předpoklad o tom, že veličina $y$ není bezprostředně narušena vnějším zásahem, však neznamená, že původní vnitřní rovnováha tělesa zůstane zachována. Změna veličiny $x$ o $\delta x$ (při konstantním $y$) způsobí dříve nebo později i narušení podmínky $Y = 0$. V tělese proběhnou nestatické (relaxační) procesy, které je přivedou k novému rovnovážnému stavu. Tento nový rovnovážný stav bude opět charakterizován rovnicí $Y = 0$. Poté, jakmile tato rovnováha nastane, bude se veličina $X$ lišit od původní hodnoty $X = 0$ o hodnotu

$$(\delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \delta x\,. \tag{42,11}$$



(Hodnoty veličin se berou v okamžiku rovnováhy, což vyznačujeme symbolem $Y = 0$.)

Porovnáme nyní veličinu $\delta X$ (změnu zobecněné termodynamické síly) v okamžiku narušení rovnováhy s odpovídající veličinou po vzniku rovnováhy tělesa. Potřebujeme tedy najít vztah mezi derivacemi v rovnicích (42,10) a (42,11). Pomocí Jacobiho determinantů dostaneme

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y = \frac{\dfrac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\dfrac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}. \tag{42,12}$$

Uvážíme-li nerovnosti (42,7) a (42,8), dostaneme

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0\,, \tag{42,13}$$

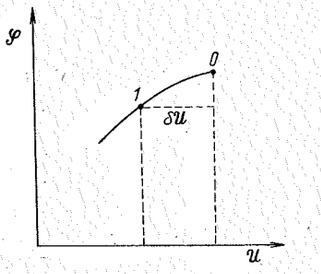
popř.

$$\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_{Y=0} > \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_y > 0\,. \tag{42,14}$$

Srovnání nerovností (42,13) s rovnicemi (42,10) a (42,11) vede k hledanému vztahu

$$|(\delta X)_y| > |(\delta X)_{Y=0}|\,. \tag{42,15}$$

(Absolutní hodnota je nutná z toho důvodu, že $\delta x$ může být záporné.)



Obr. 8.

Změnu $\delta x$ veličiny $x$ můžeme považovat za míru vnějšího zásahu na těleso v rovnováze a $\delta X$ za míru odchylky (změnu termodynamické síly) od původního rovnovážného stavu, který byl tímto zásahem narušen. Nerovnost (42,15) ukazuje, že po opětovném vzniku rovnováhy je $|\delta X|$ menší, než bylo v okamžiku narušení této rovnováhy.

Nerovnost (42,15) je matematickým vyjádřením Braunova-Le Chatelièrova *principu*: vnější zásah, jenž narušil rovnováhu tělesa (s prostředím), vyvolá v tomto tělese procesy, které oslabí vliv tohoto zásahu.

Abychom mohli bezpečně používat Braunova-Le Chatelièrova principu, potřebujeme znát výraz pro diferenciál $d\mathscr{S}$ entropie celého systému (těleso + prostředí). Tím budeme také znát veličiny $x$, $y$ a termodynamické síly $X$, $Y$.

Označme symbolem $\mathscr{U}$ energii celého systému. Grafické znázornění závislosti $\mathscr{S} \equiv \mathscr{S}(\mathscr{U})$ je na obr. 8. Rovnovážná (maximální) hodnota entropie je vyznačena bodem 0. Narušení rovnováhy odpovídá přechod $0 \to 1$. Při malých hodnotách $\delta\mathscr{S} = \mathscr{S}_1 - \mathscr{S}_0$ lze použít vztahu

$$\delta\mathscr{S} = \frac{\partial \mathscr{S}}{\partial \mathscr{U}}\delta\mathscr{U}\,.$$

Hodnotu derivace je nutno vzít v bodě 0, jenž odpovídá rovnovážnému stavu. V rovnováze však platí

$$\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial \mathscr{U}} = \frac{1}{T_0},$$

takže

$$\delta \mathscr{S} = \frac{1}{T_0} \delta \mathscr{U}.$$

Změna (pokles) $\delta \mathscr{U}$ energie $\mathscr{U}$ je na obr. 8 vyznačena přerušovanou horizontální úsečkou. Tato úsečka odpovídá určité konstantní hodnotě entropie. Pokles energie může pocházet pouze od vykonané práce. Poněvadž jde o práci při $\mathscr{S} = \text{konst}$, bude tato práce maximální. Užijeme-li (32,8), dostaneme

$$\delta \mathscr{S} = -\frac{1}{T_0}\left[(T - T_0)\,\delta S - (P - P_0)\,\delta V\right]. \tag{48,16}$$

Pro složitější systémy platí obdobný vztah

$$\delta \mathscr{S} = -\frac{1}{T_0}\left[(T - T_0)\,\delta S - (P - P_0)\,\delta V + \sum_r (\mu_r - \mu_r^{(0)})\,\delta n_r\right]. \tag{48,17}$$

Označení veličin je stejné jako v čl. 32, popř. 35. Symboly $S$, $P$, $\mu_r$ značí entropii, tlak a chemické potenciály zkoumaného tělesa; veličiny s indexem nula se vztahují k prostředí.

Nyní už můžeme uvést několik příkladů na použití Braunova-Le Chatelièrova principu. Zvolme za veličinu $x$ objem $V$ daného tělesa. Termodynamická síla $X$ se rovná

$$X = -\frac{1}{T_0}(P - P_0) = \frac{1}{T_0}(P_0 - P).$$

Zvolíme-li $y = S$, pak

$$Y = \frac{1}{T_0}(T - T_0).$$

Nerovnosti (42,13) a (42,15) pak vedou ke vztahům

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0, \tag{42,16}$$

$$|(\delta P)_S| > |(\delta P)_T|. \tag{42,17}$$

(Symbol $Y = 0$ nyní odpovídá $T = T_0 = \text{konst}$.)

Nerovnost (42,16) představuje známý nám již výsledek (viz čl. 34 a rovnici (20,33)). Nerovnost (42,17) můžeme interpretovat takto:

Nechť $\delta V$ značí rychlé stlačení tělesa. Toto stlačení tělesa má za následek změnu tlaku. Poněvadž jde o rychlou kompresi, lze pokládat tento proces za adiabatický



(viz konec čl. 8); odtud index $S$ u $\delta P$. Po dosažení rovnováhy se teploty tělesa a prostředí vyrovnají; změna tlaku se pak rovná $(\delta P)_T$. Nerovnost (42,17) pak můžeme interpretovat takto: zmenšení objemu tělesa (vzrůst tlaku) vyvolá v tělese procesy, které vedou k poklesu tlaku. Jde-li o narušení rovnováhy expanzí tělesa, je interpretace nerovnosti (42,17) obdobná.

Zvolíme-li $x = S$, $y = V$, veličiny $X$, $Y$ jsou rovny

$$X = \frac{1}{T_0}(T - T_0), \quad Y = -\frac{1}{T_0}(P - P_0).$$

Z nerovností (42,13) a (42,15) pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P > 0, \tag{42,18}$$

$$|(\delta T)_V| > |(\delta T)_P|. \tag{42,19}$$

Nerovnosti (42,18) jsou pouhým matematickým přepisem nerovností (34,15). Interpretace nerovnosti (42,19) je tato: Změna entropie $\delta x = \delta S$ značí jisté dodání nebo vyloučení tepla. Narušení rovnováhy se projeví (kromě jiných změn) ve změně teploty tělesa. Po vzniku rovnováhy je $P = P_0 = \text{konst}$. Z nerovnosti (42,19) pak plyne, že zahřátí tělesa v něm vyvolá takové procesy, které se snaží zmenšit jeho teplotu. (Ochlazení tělesa vyvolá procesy, které vedou k jeho oteplování.)

Uvedeme několik dalších příkladů na Braunův-Le Chatelièrův princip.

1. Při zvyšování vnějšího tlaku se zmenšuje objem tělesa. Přitom vzniká taková změna teploty, která se snaží znovu zvětšit objem tělesa. Z toho důvodu se ochlazují taková tělesa, která při zahřívání zmenšují svůj objem (např. voda při teplotách $\tau < 4\,^\circ\text{C}$). Matematickým vyjádřením těchto skutečností jsou vztahy (20,22) a (20,22′).

2. Dodáme-li do směsi vody a ledu kladné množství tepla, začne led tát. Tím se však zmenší (popř. zruší) původní oteplení.

3. Při průchodu elektrického proudu rozhraním dvou kovů se mění teplota na rozhraní; tím vzniká termoelektrický proud. Teplota se mění tak, že vznikající termoelektrický proud oslabuje proud procházející rozhraním. (Peltièrův jev; viz kap. IX.)

4. Zahřívání posouvá chemickou rovnováhu v tu stranu reakce, která probíhá endotermicky a ochlazování posouvá rovnováhu na stranu exotermické reakce (viz čl. 37.)

Obdobně lze interpretovat i ostatní nerovnosti (podmínky termodynamické stability), které jsme odvodili v čl. 35 a 41. Předpokládáme však, že několik uvedených příkladů stačí k tomu, aby si čtenář provedl bez obtíží příslušný rozbor.

## 43. HETEROGENNÍ SYSTÉM. GIBBSOVO PRAVIDLO FÁZÍ

Obecný termodynamický systém se může skládat z několika homogenních podsystémů (těles). Každý homogenní podsystém je charakterizován tím, že ve stavu termodynamické rovnováhy mají jeho stavové parametry ve všech částech stejnou hodnotu (stejnou teplotu, hustotu, chemické složení apod.). V homogenním systému mohou probíhat chemické reakce, disociační procesy apod. V předchozích článcích jsme nalezli podmínky termodynamické rovnováhy takových těles (homogenních systémů, popř. podsystémů).

Jednotlivé homogenní podsystémy, z nichž se skládá heterogenní systém, se mohou navzájem odlišovat svým chemickým složením, hustotou, magnetickými vlastnostmi apod. Na rozhraní homogenních systémů se mění (alespoň některé) termodynamické parametry skokem: specifický objem, specifická tepla, magnetizace apod. (Takové homogenní podsystémy (části heterogenního systému), které mohou existovat vedle sebe (v dotyku) v rovnováze, nazýváme *fázemi*. Je třeba zdůraznit, že pojem fáze není identický s pojmem skupenství (agregátního stavu). Skupenské stavy jsou pouze tři[67]) (tuhé, kapalné, plynné), kdežto počet fází může být libovolný. Mezi fáze patří nejen různé skupenské stavy, ale i různé krystalové modifikace téže chemické látky, různé magnetické stavy (např. paramagnetický a feromagnetický stav), normální a supravodivý stav apod. Kapalinu anebo plyn ve vnějším poli je možno rozdělit na řadu vrstev s konstantní hustotou a tyto vrstvy lze považovat za fáze daného systému. Nejsou-li nehomogenity příliš veliké, lze považovat přechod mezi jednotlivými vrstvami za spojitý. (Podrobnosti viz v čl. 23, 24, 40 a 41.)

Systém v dané fázi se může skládat z různých látek (v téže fázi). Počet látek, který může být zadán libovolně, nazývá se *počtem nezávislých komponent* (složek). Mohou-li mezi některými látkami probíhat chemické reakce, pak počet nezávislých komponent není identický s počtem látek. Označíme-li symbolem $M$ celkový počet látek (chemických sloučenin) a $m$ počet možných reakcí, pak počet nezávislých komponent $k = M - m$.

Systém ze dvou nezávislých komponent se nazývá *binární*, ze tří nezávislých komponent *ternární* apod.

Před obecnou teorií heterogenních systémů stojí dva základní problémy: nalézt podmínky termodynamické rovnováhy těchto systémů a podmínky pro přechody mezi jednotlivými fázemi. Zde se budeme zabývat pouze nalezením *podmínek rovnováhy*; o fázových přechodech pojednáme v následující kapitole.

Označme symbolem $p$ počet *fází*. Změna energie $\delta U^{(r)}$ každé z fází $(r = 1, \ldots, p)$ následkem změny její entropie $S^{(r)}$, objemu $V^{(r)}$ a množství hmot $n_j^{(r)}$ $(j = 1, \ldots, k)$ jednotlivých komponent je určena rovnicí

[67]) V poslední době se zavádí název „čtvrté skupenství" pro plazma (viz čl. 39).



$$\delta U^{(r)} = T^{(r)}\,\delta S^{(r)} - P^{(r)}\,\delta V^{(r)} + \sum_{j=1}^{k} \mu_j^{(r)}\,\delta n_j^{(r)}\,, \quad (r = 1, 2, \ldots, p)\,. \tag{43,1}$$

Horní index (v závorce) bude označovat příslušnou fázi a dolní index se bude vztahovat na příslušnou komponentu. O jednotlivých fázích předpokládáme, že jsou ve vnitřní rovnováze, takže jejich teplota a tlak má v celé fázi stejnou hodnotu. (Podmínkami chemické rovnováhy jsme se už zabývali.)

Budeme předpokládat, že se celková entropie a celkový objem systémů spolu s množstvími jednotlivých komponent nemění. V takovém případě jde o minimum celkové vnitřní energie heterogenního systému:

$$\delta U \equiv \delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \ldots + \delta U^{(p)} = 0\,. \tag{43,2}$$

Minimum vnitřní energie je tedy nutno hledat ve shodě s vedlejšími podmínkami.

$$\delta S^{(1)} + \delta S^{(2)} + \ldots + \delta S^{(p)} = 0\,, \tag{43,3}$$

$$\delta V^{(1)} + \delta V^{(2)} + \ldots + \delta V^{(p)} = 0\,, \tag{43,4}$$

$$\left.\begin{aligned} &\delta n_1^{(1)} + \delta n_1^{(2)} + \ldots + \delta n_1^{(p)} = 0\,,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &\delta n_k^{(1)} + \delta n_k^{(2)} + \ldots + \delta n_k^{(p)} = 0\,. \end{aligned}\right\} \tag{43,5}$$

Vazbové podmínky započítáme obvyklou metodou Lagrangeových multiplikátorů Lagrangeovy multiplikátory podmínek (43,3) až (43,5) postupně označíme symboly $-\lambda_S$, $+\lambda_V$, $-\lambda_1$, ..., $-\lambda_k$. Uvážíme-li rovnici (43,1) spolu s vazbovými podmínkami (43,3) až (43,5), pak podmínku minima (43,2) lze vyjádřit takto:

$$\left.\begin{aligned} &\left[T^{(1)} - \lambda_S\right]\delta S^{(1)} + \ldots + \left[T^{(p)} - \lambda_S\right]\delta S^{(p)} +\\ &+\left[-P^{(1)} + \lambda_V\right]\delta V^{(1)} + \ldots + \left[-P^{(p)} + \lambda_V\right]\delta V^{(p)} +\\ &+\left[\mu_1^{(1)} - \lambda_1\right]\delta n_1^{(1)} + \ldots + \left[\mu_1^{(p)} - \lambda_1\right]\delta n_1^{(p)} +\\ &\qquad\qquad + \ldots +\\ &+\left[\mu_k^{(1)} - \lambda_k\right]\delta n_k^{(1)} + \ldots + \left[\mu_k^{(p)} - \lambda_k\right]\delta n_k^{(p)} = 0\,. \end{aligned}\right\} \tag{43,6}$$

Nyní už máme vedlejší podmínky započítány, takže *všechny* variace $\delta S^{(r)}$, $\delta V^{(r)}$, $\delta n_j^{(r)}$ $(r = 1, \ldots, p;\ j = 1, \ldots, k)$ je nutno považovat za *nezávislé*. To má za následek, že ve stavu termodynamické rovnováhy (celého heterogenního systému) se musí rovnat nule všechny koeficienty na levé straně výrazu (43,6). Platí tedy

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \ldots = T^{(p)} = \lambda_S \equiv T\,, \tag{43,7}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \ldots = P^{(p)} = \lambda_V \equiv P\,, \tag{43,8}$$

$$\left.\begin{aligned} &\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(p)} = \lambda_1 \equiv \mu_1\,,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ &\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \ldots = \mu_k^{(p)} = \lambda_k \equiv \mu_k\,. \end{aligned}\right\} \tag{43,9}$$

Rovnice (43,7) a (43,8) vyjadřují tepelnou (přesněji teplotní) a mechanickou rovnováhu: teplota a tlak rovnovážného heterogenního systému mají ve všech jeho částech stejné hodnoty. (Při daných hodnotách stavových parametrů jsou teplota a tlak konstantní v celém systému.)

Při odvozování podmínek rovnováhy jsme předpokládali, že na těleso působí jediná síla (tlak $P$). Na rozhraní dvou fází však vzniká povrchové napětí, které způsobuje změnu (skok) tlaku na tomto rozhraní (tzv. Laplaceův tlak). V kap. VI si ukážeme, že tento skok tlaku je nepřímo úměrný poloměru křivosti stykové plochy, takže pro rovinná rozhraní vymizí. Soustava rovnic (43,8) tedy platí přesně pouze pro rovinná rozhraní. Skok tlaku na rozhraní je důležitý především při tvoření zárodků nové fáze (např. kapek ve Wilsonově mlžné komoře ).

Soustavu rovnic (43,9) lze interpretovat takto: chemický potenciál každé z nezávislých komponent má (v rovnovážném stavu) v celém heterogenním systému touž hodnotu. Tím je také určen fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů.

Každý chemický potenciál je funkcí teploty a tlaku (jež jsou společné pro všechny komponenty a fáze) a $k-1$ nezávislých koncentrací v každé fázi. Koncentrace $c_j^{(r)}$ jednotlivých komponent splňují totiž normovací podmínku

$$\sum_{j=1}^{k} c_j^{(r)} = 1\,, \quad (r = 1, \ldots, p)\,. \tag{43,10}$$

Celkový počet nezávisle proměnných stavových parametrů je tedy roven $2 + (k-1)\,p$. Soustava podmínek (43,9) představuje (při daných $P$, $T$) celkem $(p-1)\,k$ nezávislých rovnic. (Pro každou komponentu je $p-1$ nezávislých rovnic.)

Podmínku řešitelnosti soustavy (43,9) lze vyjádřit nerovností

$$(p-1)\,k \leqq 2 + (k-1)\,p\,,$$

popř.

$$p \leqq k + 2\,. \tag{43,11}$$

Tato nerovnost praví, že v heterogenním systému obsahujícím $k$ nezávislých komponent může být v rovnováze *nejvýše* $k+2$ fází. Tento výsledek je znám pod názvem Gibbsovo *pravidlo fází* (fázové pravidlo).

Je-li počet fází menší než $k+2$, pak v rovnicích (43,9) může mít $f = k + 2 - n$ proměnných libovolné hodnoty. Těchto $f$ proměnných lze měnit libovolně, aniž se naruší termodynamická rovnováha. Z toho důvodu se číslo $f$ nazývá *počtem termodynamických stupňů volnosti*. Gibbsovo pravidlo (43,11) je tedy možno vyjádřit takto:

$$f \equiv k + 2 - p \geqq 0\,. \tag{43,12}$$

Nyní přejdeme k některým důležitým speciálním případům Gibbsova pravidla fází.

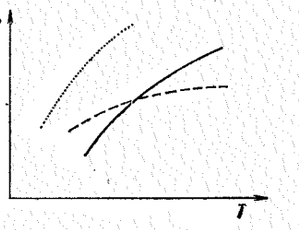


1. *Jednokomponentový systém.* Z nerovnosti (43,11) plyne, že jednokomponentový systém ($k = 1$) může obsahovat v rovnováze nejvýše tři různé fáze. Případ $p = 1$ odpovídá homogennímu systému. Je-li $p = 2$, pak počet stupňů volnosti $f = 1$. Vysvětlíme si, v čem záleží tento stupeň volnosti. Poněvadž jde o jednokomponentový systém, nezávisí chemické potenciály na koncentracích. Soustava rovnic (43,9) se tak redukuje na jedinou rovnici [68])

$$\mu^{(1)}(P, T) = \mu^{(2)}(P, T)\,. \tag{43,13}$$

(Index označující komponentu zde nepíšeme, poněvadž podle předpokladu jde o jednokomponentový systém.) Rovnice (43,13) spojuje teplotu a tlak v obou fázích. Rovnováhu dvou fází (jednokomponentového systému) lze na stavovém diagramu $P - T$ vyjádřit rovnicí (viz obr. 9)

$$P = P(T)\,. \tag{43,14}$$



Obr. 9.

Rovnováha je možná při všech bodech $(P, T)$, které leží *na* této křivce. Křivka (43,14) se obvykle nazývá *křivkou fázové rovnováhy*. Na obr. 9 je tato křivka znázorněna plnou čarou. Body ležící po obou stranách této křivky představují různé homogenní stavy (fáze) jednokomponentového systému (např. na jedné straně kapalina a na druhé straně její pára). Představme si nyní, že tlak a teplota se mění jinak, než to vyžaduje křivka fázové rovnováhy (43,14). Zde mohou nastat dva případy. Nedojde-li k protnutí obou křivek, pak systém existuje pouze v jedné fázi. (Na obr. 9 je tento případ vyznačen tečkovanou křivkou.) Dojde-li k protnutí této křivky s křivkou fázové rovnováhy (čárkovaná křivka), pak v průsečíku nastává rozdělení fází[69]) a při další změně přechází systém v druhou fázi. (Je-li na některém úseku přerušovaná křivka totožná s křivkou fázové rovnováhy, pak na tomto úseku existuje fázová rovnováha.) Z uvedeného je zřejmé, že křivka fázové rovnováhy (43,14) představuje *hranici stability* kterékoli z fází vzhledem ke (spojitým) změnám stavových parametrů.

V jednokomponentovém systému mohou být v rovnováze nejvýše tři různé fáze. Soustava rovnic (43,9) pak dá dvě nezávislé rovnice

$$\mu^{(1)}(P, T) = \mu^{(2)}(P, T) = \mu^{(3)}(P, T)\,. \tag{43,15}$$

Tato soustava má v obecném případě řešení pouze v *izolovaných* bodech $(P, T)$.

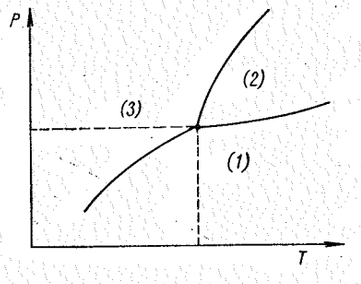
[68]) Touto rovnicí se budeme podrobněji zabývat v čl. 45.

[69]) Průsečík obou křivek představuje jeden z bodů $(P, T)$, při nichž je možná fázová rovnováha.

Průsečík křivek (43,15) se nazývá *trojným bodem* (viz obr. 10). Pro názornost uvedeme, že trojný bod (chemicky čisté) vody je charakterizován souřadnicemi

$$\tau = 0{,}0078\ ^\circ\mathrm{C}\,, \quad P = 0{,}006\ \mathrm{atm}\,. \tag{43,16}$$

Teploty $\tau$ trojného bodu chemicky čisté vody se často používá k realizaci absolutní stupnice. Teplota $T$ trojného bodu se volí definitoricky rovna 273,16 °K. (Velikost absolutního stupně je totožná se stupněm Celsiovým.) Nulový bod Kelvinovy stupnice tedy leží přesně 273,16 °K pod trojným bodem vody.



Obr. 10.

2. *Binární systémy.* Maximální počet fází dvoukomponentového systému ($k = 2$), které mohou existovat v rovnováze, je roven čtyřem (viz (43,11)).

Je-li $p = 4$, pak počet termodynamických stupňů volnosti se rovná nule ($f = 0$). To znamená, že všechny čtyři fáze mohou existovat v rovnováze pouze v izolovaných bodech. (Soustava rovnic (43,9) má řešení pouze v izolovaných bodech, má-li vůbec řešení.)

Je-li $p = 3$, pak $f = 1$. V takovém případě lze jeden parametr (např. tlak) měnit libovolně, aniž dojde k narušení fázové rovnováhy.

Prakticky nejdůležitější případ (především v chemii a metalurgii) je $p = 2$. Binární systém má pak dva termodynamické stupně volnosti ($f = 2$). V takovém případě lze libovolně měnit dva parametry (např. tlak a složení jedné z fází); fázová rovnováha je pak možná pouze při určitých hodnotách teploty.

Základní rovnici lineárních dvoufázových systémů ($k = 2$, $p = 2$) je možno najít z Gibbsovy-Duhemovy rovnice (22,59). Poněvadž teplota, tlak a chemické potenciály obou fází jsou stejné, budeme mít dvě rovnice (poněvadž $f = 2$):

$$\begin{aligned} S^{(1)}\,\mathrm{d}T - V^{(1)}\,\mathrm{d}P + n_1^{(1)}\,\mathrm{d}\mu_1 + n_2^{(1)}\,\mathrm{d}\mu_2 = 0\,, \\ S^{(2)}\,\mathrm{d}T - V^{(2)}\,\mathrm{d}P + n_1^{(2)}\,\mathrm{d}\mu_1 + n_2^{(2)}\,\mathrm{d}\mu_2 = 0\,. \end{aligned} \tag{43,17}$$

Vyloučíme-li z této soustavy rovnic $\mu_2$, dostaneme základní rovnici binárních dvoufázových systémů:

$$\begin{aligned} (S^{(2)} n_2^{(1)} - S^{(1)} n_2^{(2)})\,\mathrm{d}T - (V^{(2)} n_2^{(1)} - V^{(1)} n_2^{(2)})\,\mathrm{d}P + \\ + (n_1^{(2)} n_2^{(1)} - n_1^{(1)} n_2^{(2)})\,\mathrm{d}\mu_1 = 0\,. \end{aligned} \tag{43,18}$$

Některými aplikacemi této rovnice se budeme zabývat v čl. 46.

Gibbsovo pravidlo fází (43,11), popř. (43,12) jsme odvodili za předpokladu, že na systém působí jediná síla (tlak $P$). Působí-li na heterogenní systém $q$ zobecněných sil (je-li $q$ vnějších parametrů), pak Gibbsovo pravidlo fází lze vyjádřit nerovností

$$p < k + q + 1\,. \tag{43,19}$$

Počet termodynamických stupňů volnosti je pak určen vztahem

$$f \equiv k + q + 1 - p \geqq 0\,. \tag{43,20}$$

Odvození obou těchto vztahů je úplně stejné jako v předešlém případě, a proto je nebudeme provádět. Ze zobecněného Gibbsova pravidla (43,20) je možno získat informace o počtu fází dielektrik, magnetik apod. Poněvadž jde o elementární aritmetickou úvahu, nebudeme zde tento rozbor provádět.

# KAPITOLA V. FÁZOVÉ PŘECHODY A KRITICKÉ JEVY

## 44. KLASIFIKACE FÁZOVÝCH PŘECHODŮ

Z podmínek termodynamické rovnováhy heterogenního systému plyne (viz čl. 43), že (v rovnovážném stavu) jsou teplota, tlak a chemické potenciály jednotlivých komponent stejné v celém systému. (Co se týče rovnosti tlaků, viz příslušné poznámky v textu předešlého článku.) Má-li zůstat zachována rovnováha, pak při spojité změně proměnných $P$, $T$ se musí měnit spojitě také chemické potenciály, přičemž v každém okamžiku této změny zůstane v platnosti systém rovnic (43,9).

Podmínky termodynamické rovnováhy však nekladou žádná omezení na změny derivací chemického (popř. Gibbsova) potenciálu podle stavových proměnných $P$, $T$. Odtud plyne, že alespoň některé z těchto derivací chemického (popř. Gibbsova) potenciálu mohou mít v různých fázích různé hodnoty. Na rozhraní dvou fází (popř. při vzniku nové fáze) se tedy mohou měnit skokem ty termodynamické veličiny, které odpovídají příslušným (nespojitým) derivacím chemického (popř. Gibbsova) potenciálu.

Poněvadž každá fáze představuje jistý homogenní systém, musí se dvě různé fáze (jedné a téže látky) odlišovat alespoň některými svými vlastnostmi (např. hustotou, specifickým objemem, specifickým teplem, magnetizací, susceptibilitou). To nakonec znamená, že dvě různé fáze (jedné a téže látky) se musí navzájem odlišovat alespoň některou z derivací chemického potenciálu. Fázové přechody klasifikujeme právě podle nespojitostí těchto derivací.

Z teoretického i praktického hlediska jsou nejdůležitější fázové přechody v jednokomponentových systémech. Z toho důvodu provedeme klasifikaci fázových přechodů se zřetelem na tyto systémy[70]). (Dále uvedená klasifikace byla zavedena Ehrenfestem r. 1933.)

Gibbsův potenciál $G$ a chemický potenciál $\mu$ jednokomponentového systému se odlišují pouze o multiplikační faktor (počet částic, popř. grammolekul). Fázové přechody lze pak klasifikovat podle diskontinuit derivací Gibbsova potenciálu.

[70]) Fázovými přechody v binárních systémech se budeme zabývat pouze v čl. 47. V ostatních článcích této kapitoly budeme přívlastek „jednokomponentový" často vynechávat. (Jde v nich výhradně o jednokomponentové systémy.)



*Fázovými přechody prvního druhu* nazýváme takové přechody, při nichž (v bodě přechodu) existuje (konečný) skok prvních derivací Gibbsova potenciálu. Z rovnice[71]) $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$ pak plyne, že při fázových přechodech prvního druhu se mění nespojitě entropie $S$ a objem $V$, poněvadž

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S\,, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V\,. \tag{44,1}$$

Diskontinuity entropie ($\Delta S$) a objemu ($\Delta V$) při fázovém přechodu (1) → (2) jsou tedy určeny rovnicemi

$$\Delta S \equiv S^{(2)} - S^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial T}(G^{(2)} - G^{(1)})_P\,, \tag{44,2}$$

$$\Delta V \equiv V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\partial}{\partial P}(G^{(2)} - G^{(1)})_T\,.$$

Při fázových přechodech prvního druhu se tedy vylučuje (anebo pohlcuje) jisté množství tepla (latentní teplo)

$$\Delta Q = T\Delta S \neq 0\,. \tag{44,3}$$

Mezi fázové přechody prvního druhu patří např. tání, vypařování, sublimace, přechod z normálního do supravodivého stavu (za přítomnosti vnějšího magnetického pole, viz čl. 48).

*Fázové přechody druhého druhu* jsou ty, při nichž se mění spojitě první derivace Gibbsova potenciálu, avšak v bodě přechodu existuje konečný skok (diskontinuita) jeho druhých derivací. Při fázových přechodech druhého druhu se tedy mění spojitě např. entropie a objem, avšak v bodě fázového přechodu existují diskontinuity tepelné kapacity $C_P$, izobarické teplotní roztažnosti a izotermické kompresibility $K$ (izotermického modulu pružnosti):

$$\Delta C_P = -T\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = +T\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{44,4}$$

$$\Delta\gamma = \frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial P}\right) = \frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \tag{44,5}$$

$$\Delta K = -\frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \tag{44,6}$$

kde $v$ značí specifický objem jednotlivých fází. (Definice veličin $\gamma$ a $K$ je dána v čl. 7.)

[71]) Pro stručnost jednotlivých formulací předpokládáme, že každá z fází představuje jednoduchý homogenní systém. (Její stav je určen dvěma parametry, např. $P$, $T$.) Působí-li na systém (kromě tlaku) i jiné síly, je nutno Gibbsův potenciál každé z fází vzít ve tvaru (19,22). O derivacích Gibbsova potenciálu podle proměnných $\lambda_i$ platí totéž, co je dále řečeno o derivacích podle $P$ a $T$.

Bod fázového přechodu druhého druhu se zpravidla nazývá *Curieovým bodem*. Změna tepelné kapacity $C_P$, popř. jiných veličin (např. magnetické susceptibility) v okolí Curieova bodu má zpravidla tvar řeckého písmena $\lambda$; z toho důvodu se fázové přechody někdy nazývají $\lambda$-přechody. Je však třeba říci, že existence $\lambda$-křivky ještě nesvědčí o tom, že fázový přechod je přechodem druhého druhu. Proto nebudeme této terminologie používat.

Je-li jedním ze stavových parametrů intenzita magnetického pole $\boldsymbol{H}$, pak (při fázovém přechodu druhého druhu) magnetizace $\boldsymbol{M}$, popř. indukce $\boldsymbol{B}$ (jako první derivace Gibbsova potenciálu) se mění spojitě, avšak v bodě přechodu existuje konečný skok magnetické permeability a magnetické susceptibility (druhých derivací Gibbsova potenciálu; viz příslušné vztahy v čl. 24). Obdobná situace je také u „dielektrických" fázových přechodů druhého druhu.

Poněvadž při fázových přechodech druhého druhu se mění entropie a objem spojitě, nedochází při těchto přechodech k vylučování (popř. pohlcování) latentního tepla, ani k objemovým změnám. Poslední skutečnost lze vyslovit také jinak: stavové parametry (teplota, objem, tlak, magnetizace apod.) jsou v bodě přechodu druhého druhu (Curieově bodě) stejné, takže obě fáze v tomto bodě *splývají*. (Podrobněji viz čl. 49.) Mezi fázové přechody druhého druhu patří např. přechod z normálního do supravodivého stavu (v nepřítomnosti magnetického pole, viz čl. 48), přechod feromagnetické fáze v paramagnetickou (viz čl. 50).

Obdobně lze definovat fázové přechody vyšších druhů (řádů). Např. u fázových přechodů třetího druhu by se měnily spojitě první a druhé derivace Gibbsova potenciálu a třetí derivace by měly diskontinuity. Tyto přechody ($n > 2$) jsou sice principiálně možné, avšak nebyly doposud experimentálně nalezeny. (Experimentální detekce diskontinuit vyšších derivací je mimořádně obtížná.)

## 45. FÁZOVÉ PŘECHODY PRVNÍHO DRUHU V JEDNOKOMPONENTOVÝCH SYSTÉMECH. CLAUSIOVA-CLAPEYRONOVA ROVNICE

Rovnováha dvou fází (jednokomponentového systému) je vyjádřena rovnicí (43,13). Tato rovnice určuje jistou křivku $P \equiv P(T)$ fázové rovnováhy (hranici stability obou fází; viz čl. 43). Zderivujeme-li rovnici (43,13) podél křivky fázové rovnováhy $P \equiv P(T)$, dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}. \tag{45,1}$$

Derivace chemického potenciálu vyjádříme z rovnice (22,37):

$$\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P,$$



kde $s$ a $v$ značí specifickou entropii a specifický objem. (Zde budeme užívat molárních veličin). Po jednoduché algebraické upravě pak dostaneme[72])

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}. \tag{45,2}$$

Poněvadž teplota (a tlak) jsou v obou fázích stejné, veličina

$$q = \int_{(1)}^{(2)} T\,\mathrm{d}s = T(s^{(2)} - s^{(1)}) \tag{45,3}$$

představuje teplo (latentní teplo fázového přechodu), které je nutno dodat, aby jeden mol látky přešel z fáze (1) do fáze (2). Kladné teplo $q > 0$ odpovídá pohlcování tepla při přechodu (1) → (2); při obráceném přechodu (2) → (1) se pak teplo vylučuje.

Dosadíme-li (45,3) do (45,2), dostaneme CLAUSIOVU-CLAPEYRONOVU *rovnici*

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q}{T\Delta v}, \quad \Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}. \tag{45,4}$$

Tato rovnice určuje změnu tlaku s teplotou podél křivky fázové rovnováhy jednokomponentového systému (sklon křivky fázové rovnováhy).

Přepíšeme-li rovnici (45,4) ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P} = \frac{T\Delta v}{q}, \tag{45,4'}$$

dostaneme závislost teploty fázové rovnováhy (popř. fázového přechodu) na tlaku (např. změnu bodu varu anebo bodu tání s tlakem).

Causiova-Clapeyronova rovnice platí pro libovolný fázový přechod prvního druhu (jednokomponentového systému) mezi libovolnými dvěma fázemi.

Působí-li na systém nikoli tlak $P$, ale některá jiná zobecněná síla $A$, ($\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - A\mathrm{d}a$), pak Clausiova-Clapeyronova rovnice má tvar

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta a}, \tag{45,5}$$

kde $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$ je změna entropie a $\Delta a = a^{(2)} - a^{(1)}$ je změna parametru $a$, sdruženého se silou $A$.

Přejdeme nyní k některým důsledkům Clausiovy–Clapeyronovy rovnice (45,4'). Při přechodu kapalina → pára se teplo pohlcuje ($q > 0$) a specifický objem se zvětšuje ($v^{(2)} > v^{(1)}$). Z rovnice (45,4') pak plyne, že bod varu je rostoucí funkcí tlaku.

[72]) Při fázových přechodech prvního druhu se entropie a objem daného množství hmoty mění nespojitě (o konečný skok), takže není roven nule ani čitatel ani jmenovatel.

Při tání se specifický objem některých látek zvětšuje a u jiných látek dochází k zmenšování specifického objemu. (Při tom je vždy $q > 0$.) Je-li $\Delta v \equiv v^{(2)} - v^{(1)} > 0$, pak bod tání je rostoucí funkcí tlaku. Tento případ nastává u většiny látek. Je-li $\Delta v < 0$, pak se bod tání zmenšuje s rostoucím tlakem. Takový průběh tání se pozoruje např. u vody (ledu), litiny a vizmutu.

Použijeme nyní Clausiovy-Clapeyronovy rovnice pro proces vypařování, přičemž páru budeme považovat za ideální plyn. Objem plynu je zpravidla mnohem větší než objem (odpovídajícího množství) kapaliny anebo tuhé látky ($v^{(2)} \gg v^{(1)}$), takže lze položit

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q}{Tv^{(2)}}, \tag{45,6}$$

kde $v^{(2)}$ je molární objem páry. Dosadíme-li za $v^{(2)}$ ze stavové rovnice ($Pv^{(2)} = RT$, $R$ je plynová konstanta jednoho molu), pak

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{qP}{RT^2}, \tag{45,7}$$

popř.

$$P \equiv P(T) = \text{konst} \,.\, \exp\left[\frac{1}{R}\int \frac{q}{T^2}\,\mathrm{d}T\right]. \tag{45,8}$$

V rozsahu teplot, v němž lze pokládat latentní teplo za konstantní (nezávislé na teplotě), pak máme závislost

$$P \equiv P(T) = \text{konst} \,.\, \exp\left(-\frac{q}{RT}\right). \tag{45,9}$$

Analogicky najdeme změnu specifického objemu páry s teplotou podél křivky fázové rovnováhy. (Při tom opět položíme $v \equiv v^{(2)} \gg v^{(1)}$.) Z rovnic $v \equiv v(P, T)$, $P \equiv P(T)$ plyne

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}. \tag{45,10}$$

Použijeme-li (45,7) a stavové rovnice $v \equiv v^{(2)} = RT/P$, dostaneme hledaný vztah

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} = \frac{R}{P(T)}\left[1 - \frac{q}{RT}\right]. \tag{45,11}$$

Při teplotách $RT < q(T)$ se specifický objem páry zmenšuje s rostoucí teplotou; při $RT > q(T)$ dochází k zvětšování specifického objemu páry s rostoucí teplotou.

Při $q = \text{konst}$ je křivka fázové rovnováhy $P \equiv P(T)$ určena rovnicí (45,9). Dosazením tohoto vztahu do (45,11) dostaneme

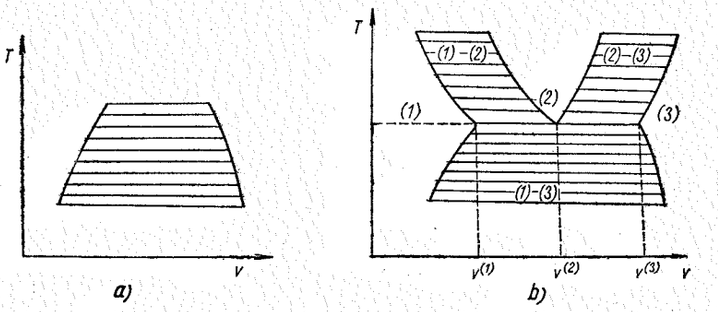
$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T} = \text{konst}\,(1 - \tau)\,\mathrm{e}^{\tau}, \tag{45,12}$$



kde

$$\tau = \frac{q}{RT}. \tag{45,12'}$$

V diagramu $P - T$ je fázová rovnováha znázorněna křivkou (viz obr. 9). Fázová rovnováha odpovídá všem bodům křivky na tomto diagramu. Budeme-li uvažovat diagram $v - T$ ($v$ je specifický objem), pak oblast fázové rovnováhy bude znázorněna jistou částí roviny $v - T$ (zašrafovaná oblast na obr. 11a). Tento rozdíl proti dia-

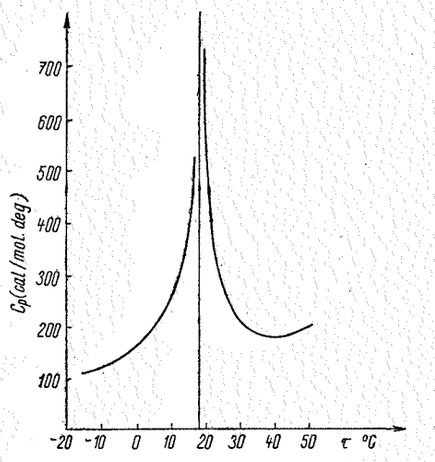



Obr. 11.

gramu $P - T$ je způsoben tím, že (specifický) objem obou fází je různý.

Rovnováha tří fází (v diagramu $P - T$) je znázorněna tzv. trojným bodem (viz čl. 43, kde je také uveden příslušný diagram). Okolí trojného bodu má na diagramu $v - T$ tvar znázorněný na obr. 11b. Zašrafované oblasti představují oblasti rovnováhy dvou fází (1) a (2), (1) a (3), (2) a (3). Specifické objemy fází jsou určeny body $v^{(1)}$, $v^{(2)}$, $v^{(3)}$.

Fenomenologická termodynamika interpretuje fázové přechody jako *bodové jevy*. (Na stavovém diagramu $P - T$ je fázový přechod znázorněn jistým bodem.) Všimněme si důsledků, k nimž vede tato interpretace.




Obr. 12.

Poněvadž v bodech přechodu je $P \equiv P(T)$, platí také $(\mathrm{d}T)_P = 0$. Při fázových přechodech prvního druhu se však vylučuje (anebo pohlcuje) jisté množství tepla $(\mathrm{d}Q)_P \neq 0$. Odtud plyne, že v bodě přechodu (fázového prvního druhu) musí být

tepelná kapacita $C_P$ nekonečně veliká:

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \infty \,. \tag{45,13}$$

Pro názornost uvádíme experimentální závislost (obr. 12) tepelné kapacity parafínu v okolí bodu tání ($\tau_0 \cong 18$ °C).

Ve skutečnosti fázový přechod není bodovým jevem. Dříve, než nastane „makroskopický přechod", začnou vznikat zárodky nové fáze (bubliny v kapalině, kapky v páře apod.), které ovlivňují průběh fázového přechodu. Budeme-li čistit danou fázi od zárodků nové fáze, můžeme tím podstatně ovlivnit fázový přechod. Je možno dosáhnout např. toho, aby existovala přehřátá kapalina, u níž nedochází k fázovému přechodu ani při teplotách značně vyšších, než je její bod varu. (Obdobně pro proces kondenzace par.) O tvoření zárodků nové fáze (při fázových přechodech prvního druhu) pojednáme v následující kapitole.

Při fázových přechodech druhého druhu je situace podstatně jiná: Při těchto přechodech nemohou existovat stavy přehřátí, přechlazení, přesycení apod. (viz čl. 49).

## 46. FÁZOVÉ PŘECHODY PRVNÍHO DRUHU V BINÁRNÍCH SYSTÉMECH. DUHEMOVA-MARGULESOVA ROVNICE

V řadě vědeckých a technických oborů (např. v chemii a metalurgii) má velký význam fázová rovnováha vícekomponentových systémů. Jde např. o fázovou rovnováhu různých kapalných roztoků s jejich parami (závislost bodu varu na koncentracích jednotlivých komponent) anebo o fázovou rovnováhu tuhých roztoků (slitin) s jejich kapalnou fází (změnu bodu tání v závislosti na koncentracích, popř. tlaku). Vlastností fázové rovnováhy těchto systémů se široce využívá v technice separace různých směsí.

Budeme uvažovat dvoufázový *binární* systém. Závislost chemického potenciálu $\mu_1$ první komponenty na teplotě $T$ a tlaku $P$ je v rovnovážném stavu určena rovnicí (43,18):

$$\left(S^{(2)}n_2^{(1)} - S^{(1)}n_2^{(2)}\right) \mathrm{d}T - \left(V^{(2)}n_2^{(1)} - V^{(1)}n_2^{(2)}\right) \mathrm{d}P + \\ + \left(n_1^{(2)}n_2^{(1)} - n_1^{(1)}n_2^{(2)}\right) \mathrm{d}\mu_1 = 0 \,. \tag{46,1}$$

Chemický potenciál $\mu_1$ lze vyjádřit jako funkci teploty $T$, tlaku $P$ a koncentrace $\mathrm{c}_1$. Rovnice (46,1) pak určuje závislost (rovnovážné) koncentrace $\mathrm{c}_1$ na teplotě a tlaku.

Budeme předpokládat, že fáze (2) představuje ideální plyn. Chemický potenciál pak závisí lineárně na logaritmu koncentrace, popř. logaritmu parciálního tlaku (viz čl. 37):

$$\mu_1 = \mu_{01}(T) + RT \ln P_1 \,, \tag{46,2}$$



popř.

$$\mu_1 = \mu_{01}(T) + RT \ln (\mathrm{c}_1 P) \,. \tag{46,2'}$$

Zde $\mu_1$ značí chemický potenciál jednoho molu příslušné komponenty a $\mathrm{c}_1$ je molární koncentrace.

Při *izotermickém* procesu ($\mathrm{d}T = 0$, $T = \mathrm{konst}$) dostaneme závislost tlaku $P$ na chemickém potenciálu $\mu_1$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_T = \frac{n_1^{(2)}n_2^{(1)} - n_1^{(1)}n_2^{(2)}}{V^{(2)}n_2^{(1)} - V^{(1)}n_2^{(2)}} \,. \tag{46,3}$$

Zavedeme-li molární objemy jednotlivých fází, pak objemy $V^{(1)}$ a $V^{(2)}$ jednotlivých fází lze vyjádřit takto (viz čl. 22):

$$\left.\begin{aligned} V^{(2)} &= v_1^{(2)}n_1^{(2)} + v_2^{(2)}n_2^{(2)} \,, \\ V^{(1)} &= v_1^{(1)}n_1^{(1)} + v_2^{(1)}n_2^{(1)} \,. \end{aligned}\right\} \tag{46,4}$$

Pomocí těchto vztahů se snadno předsvědčíme, že pro $v_1^{(2)} \gg v_1^{(1)}$, $v_2^{(2)} \gg v_2^{(1)}$ (srov. čl. 45) je

$$V^{(2)}n_2^{(1)} - V^{(1)}n_2^{(2)} > 0 \,. \tag{46,5}$$

Charakter průběhu $P = P(\mu_1)$ tedy závisí na znaménku čitatele.

Je-li

$$\frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}} > \frac{n_1^{(1)}}{n_2^{(1)}} \,, \tag{46,6}$$

pak

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_T > 0 \,. \tag{46,7}$$

Nerovnost (46,6) značí, že poměr počtu molů první a druhé komponenty v plynné fázi (fázi (2)) je větší než poměr počtu molů těchto komponent v kapalné fázi (fázi (1)). Jinými slovy, plynná fáze je bohatší na první komponentu.

Zavedeme nyní molární koncentrace $\mathrm{c}_i^{(r)}$ komponent v obou fázích:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{c}_1^{(1)} &= \frac{n_1^{(1)}}{n_1^{(1)} + n_2^{(1)}} \,, \quad \mathrm{c}_2^{(1)} = \frac{n_2^{(1)}}{n_1^{(1)} + n_2^{(1)}} \,, \\ \mathrm{c}_1^{(2)} &= \frac{n_1^{(2)}}{n_1^{(2)} + n_2^{(2)}} \,, \quad \mathrm{c}_2^{(2)} = \frac{n_2^{(2)}}{n_1^{(2)} + n_2^{(2)}} \,. \end{aligned}\right\} \tag{46,8}$$

Nerovnost (46,6) je pak možno vyjádřit takto:

$$\mathrm{c}_2^{(1)} > \mathrm{c}_2^{(2)} \,. \tag{46,6'}$$

Koncentrace druhé komponenty v kapalné fázi je tedy větší než koncentrace této komponenty v parní fázi. Poněvadž koncentrace splňují normovací podmínky

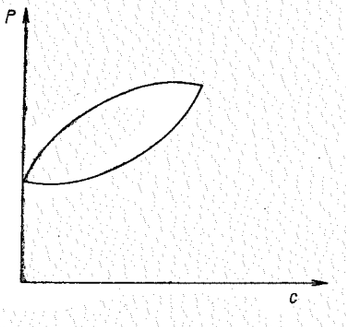
$$c_1^{(1)} + c_2^{(1)} = 1\,, \quad c_1^{(2)} + c_2^{(2)} = 1\,, \tag{46,9}$$

je také

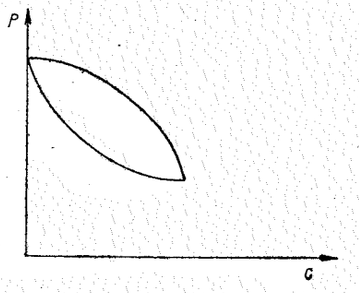
$$c_1^{(2)} > c_1^{(1)}\,. \tag{46,6''}$$

Koncentrace první komponenty v plynné fázi je větší než v kapalné fázi. (První komponenta se snáze vypařuje.)

Nerovnost (46,7), pak můžeme vyslovit takto: tlak (tenze) par binární směsi roste s koncentrací[73]) té komponenty, na níž jsou páry bohatší (ve smyslu molárních koncentrací).




Obr. 13.




Obr. 14.

Platí-li (46,6) pak zvýšení koncentrace první komponenty v kapalné fázi má za následek zvýšení koncentrace této komponenty i v první fázi. (Zvětšení $n_1^{(1)}$ vyžaduje[74]), aby se zvětšilo také $n_1^{(2)}$.) Chemické potenciály obou koexistujících fází (dané komponenty) jsou však v rovnováze stejné. To znamená, že rovnovážná hodnota tlaku roste také s koncentrací první komponenty v kapalné fázi. Jinými slovy, obě závislosti $P = P(c_1)$ (pro kapalinu i páru) představují rostoucí funkce koncentrace $c_1$.

Obě závislosti $P = P(c_1)$ lze znázornit na společném stavovém diagramu: na vodorovnou osu nanášíme koncentraci $c_1$ a na vertikální osu tlak $P$. Ve většině případů má tento diagram tvar znázorněný na obr. 13 (tzv. doutníkový diagram). Oblast odpovídající rozdělení systému na fáze leží uvnitř tohoto „doutníku". Průsečík vodorovné úsečky $P$ = konst určuje koncentrace $c_1^{(1)}$ a $c_1^{(2)}$ v obou fázích. Zvýšení koncentrace $c_1^{(1)}$ má za následek i zvýšení koncentrace $c_1^{(2)}$ (koncentrace první komponenty v plynné fázi).

[73]) Chemický potenciál je rostoucí funkcí koncentrace.

[74]) Zde se omezujeme na případ, kdy lze obě komponenty v obou fázích smíchat v libovolném poměru.



Je-li

$$\frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}} < \frac{n_1^{(1)}}{n_2^{(1)}}\,, \tag{46,10}$$

popř.

$$c_2^{(1)} < c_2^{(2)}\,, \quad c_1^{(2)} < c_1^{(1)}\,, \tag{46,10'}$$

pak páry jsou (ve srovnání s kapalinou) bohatší na druhou komponentu. V takovém případě platí nerovnost

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_T < 0\,. \tag{46,11}$$

Interpretace těchto nerovností je obdobná jako v předešlém případě. Stavový diagram (viz obr. 14) pak představuje „doutník" sklopený směrem k vodorovné ose.

Zbývá nám ještě vyšetřit případ

$$\frac{n_1^{(2)}}{n_2^{(2)}} = \frac{n_1^{(1)}}{n_2^{(1)}}\,, \tag{46,12}$$

popř.

$$c_1^{(2)} = c_1^{(1)}\,, \quad c_2^{(2)} = c_2^{(1)}\,. \tag{46,12'}$$

Molární koncentrace obou složek v plynné fázi jsou stejné jako v kapalné fázi. (Páry mají stejné složení jako kapalina, popř. obráceně.)

V bodě, v němž se složení par rovná složení kapaliny, musí derivace $(\partial P/\partial \mu)_T$ měnit znaménko[75]). Jinými slovy, v tomto bodě musí mít tlak jako funkce koncentrace (při $T$ = konst) extrémní hodnotu. Extrémní hodnota tlaku je určena podmínkou

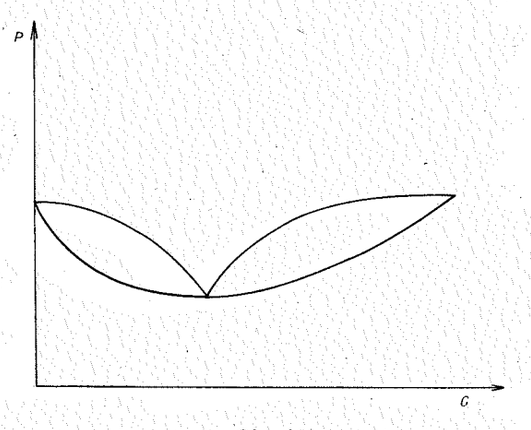
$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_T = 0\,. \tag{46,13}$$

Tato podmínka plyne také z rovnice (46,3), v níž užijeme vztahu (46,12). Zřejmě platí také obrácené tvrzení: prochází-li tlak extrémní hodnotou, pak v bodě tohoto extrému je složení par identické se složením kapaliny.

O tom, zda jde o maximum anebo minimum, rozhoduje chování stavového diagramu $P \equiv P(c_1)$ po obou stranách hodnoty určené podmínkou (46,13). Jde-li o maximum, pak nalevo od maxima (při dané hodnotě tlaku) je $c_1^{(2)} > c_1^{(1)}$ (koncentrace první komponenty je v plynné fázi větší než v kapalné; tlak roste s koncentrací) a napravo je $c_1^{(2)} < c_1^{(1)}$ (tlak klesá). Jde-li o minimum tlaku, pak nalevo od minima (při dané hodnotě tlaku) je $c_1^{(2)} < c_1^{(1)}$ (a tlak klesá s koncentrací) a napravo je $c_1^{(2)} > c_1^{(1)}$ (tlak roste). Pro názornost uvádíme oba případy na příslušných stavových diagramech (obr. 15 a 16).

[75]) Na jedné straně od tohoto bodu platí nerovnost (46,7) a na druhé nerovnost (46,11).

Získané výsledky jsou neobyčejně důležité pro techniku (izotermické) rafinace (popř. separace) jednotlivých komponent z různých roztoků. Znalost stavového diagramu umožňuje najít nejvhodnější podmínky pro rafinaci, popř. separaci. (Jde o podmínky, při nichž se koncentrace jedné komponenty v kapalné a plynné fázi co nejvíce odlišují. Viz příslušné stavové diagramy.)




Obr. 15.

Nyní budeme zkoumat *izobarické* procesy. Z rovnice (46,1) pak dostaneme závislost bodu varu $T$ na chemickém potenciálu $\mu_1$ (popř. koncentraci) první komponenty:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_P = -\frac{n_1^{(2)}n_2^{(1)} - n_1^{(1)}n_2^{(2)}}{S^{(2)}n_2^{(1)} - S^{(1)}n_2^{(2)}} \,. \quad (46{,}14)$$

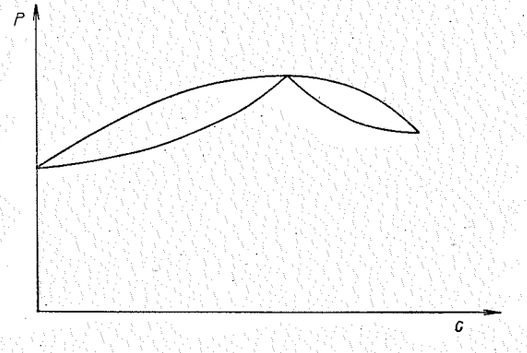
Pomocí vztahů ($s$ je molární entropie)

$$S^{(2)} = s_1^{(2)}n_1^{(2)} + s_2^{(2)}n_2^{(2)}, \quad (46{,}15)$$

$$S^{(1)} = s_1^{(1)}n_1^{(1)} + s_2^{(1)}s_2^{(1)}$$

se můžeme přesvědčit, že

$$S^{(2)}n_2^{(1)} - S^{(1)}n_2^{(2)} > 0 \,. \quad (46{,}16)$$




Obr. 16.

Znaménko zlomku (46,14) je tedy opět určeno čitatelem. Další postup je shodný s tím, jehož jsme užili dříve, a proto se v podstatě omezíme na shrnutí příslušných výsledků.

Je-li koncentrace první komponenty v plynné fázi větší než v kapalné fázi, tj. platí-li

$$n_1^{(2)}n_2^{(1)} - n_1^{(1)}n_2^{(2)} < 0 \,, \quad \text{popř.} \quad c_1^{(2)} > c_1^{(1)} \,,$$

pak

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_P < 0 \,, \quad (c_1^{(2)} > c_1^{(1)}) \,. \quad (46{,}17)$$

Bod varu směsi tedy klesá s růstem koncentrace té komponenty, na níž jsou páry bohatší (tj. s růstem koncentrace té komponenty, která se snáze vypařuje). Tento



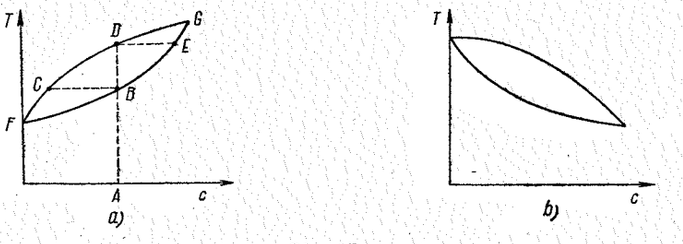
výsledek je snadno pochopitelný z Braunova-Le Chatelièrova principu (viz čl. 42).

Analogicky dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_P > 0 \,, \quad (c_1^{(2)} < c_1^{(1)}) \,. \quad (46{,}18)$$

Interpretace této nerovnosti je obdobná jako v předešlém případě.

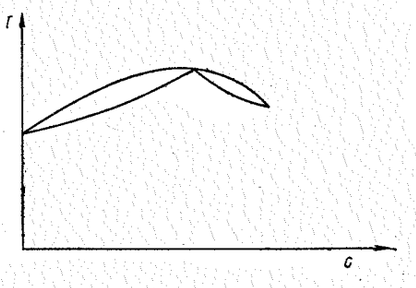
Z toho usuzujeme, že obě závislosti $c_1 = c_1(T)$ (pro kapalinu i její páru) jsou sou-



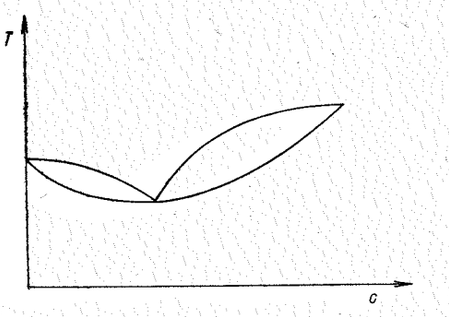

Obr. 17.

časně buď rostoucími, anebo klesajícími funkcemi bodu varu směsi. Typické příklady těchto stavových diagramů $T - c$ jsou na obr. 17.

Je-li složení par stejné jako v kapalné fázi, pak bod varu prochází extrémní hodnotou, a obráceně: prochází-li bod varu extrémní hodnotou, pak složení par a kapaliny je stejné; platí tedy




Obr. 18.




Obr. 19.

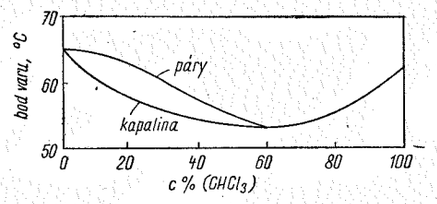
$$c_1^{(1)} = c_1^{(2)} \,, \quad c_2^{(1)} = c_2^{(2)} \,. \quad (46{,}19)$$

Schematické znázornění typických stavových diagramů tohoto druhu je na obr. 18 a 19.

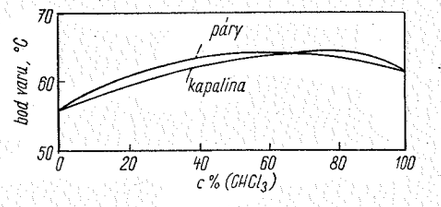
Provedeme nyní stručný rozbor alespoň jednoho ze stavových diagramů $c - T$ (diagramu na obr. 17a). Zvolíme si jistý bod A, odpovídající určité koncentraci v ka-

palné směsi. (Tím rozumíme koncentraci vybrané komponenty. Obdobný význam bude mít i termín „koncentrace par".) Bod varu kapaliny této koncentrace je určen bodem *B*. Koncentrace par vzniklých varem této směsi je určena bodem *C*. (Kapalina a její páry mají v rovnováze stejnou teplotu!) Vypaření jistého množství kapaliny má za následek vzrůst koncentrace v kapalné fázi. Tím se také zvýší bod varu směsi. Další vypařování (var kapalné směsi) bude tedy probíhat po linii *BE*, popř. *BG* (a odpovídajících koncentracích v obou fázích). Konečný bod varu závisí na tom, zda vypařování probíhá v otevřené anebo uzavřené nádobě.

Při varu v otevřené nádobě je v rovnováze s kapalinou pouze ta část plynné fáze, která se právě vypařila. (Vznikající páry unikají ven.) Poněvadž zkoumaný diagram




Obr. 20.




Obr. 21.

odpovídá případu (46,18), bude var kapaliny pokračovat do té doby, dokud zůstanou zachovány tyto nerovnosti. Na konci varu (v bodě *G*) je složení v obou fázích stejné. Tento bod (bod *G*) tedy odpovídá bodu varu čisté látky (látky stejného složení v kapalné i plynné fázi). Tohoto poznatku se využívá pro přípravu čistých éterických (lehce výparných) směsí.

Nastává-li var kapaliny v uzavřené nádobě, pak var kapaliny bude pokračovat do té doby, než koncentrace par dosáhne koncentrace původní kapalné směsi ($c_1^{(2)} = c_1^{(1)}$). Var kapaliny tedy skončí při teplotě $T$ určené bodem *D*. (Koncentrace kapalné směsi po skončení varu je určena bodem *E*.) Můžeme proto říci, že počátek a konec varu (v uzavřené nádobě) jsou určeny průsečíkem počáteční koncentrace se stavovými diagramy kapalné a plynné fáze.

Místo slovního doprovodu k podobným diagramům uvedeme další dva diagramy, na nichž jsou znázorněny experimentální závislosti bodu varu dvou směsí (roztoků) na koncentraci. Na prvním z nich (obr. 20) jde o roztok metylalkoholu ($CH_3OH$) a metyltrichloridu ($CHCl_3$); na druhém (obr. 21) je táž závislost pro roztok metyltrichloridu v acetonu ($C_6H_6O$).

Nakonec odvodíme ještě jeden jednoduchý důsledek obecné rovnice (46,1). Je-li složení v obou fázích stejné, člen u $d\mu_1$ vypadne a závislost tlaku na teplotě je určena rovnicí

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{(2)} - vS^{(1)}}{V^{(2)} - vV^{(1)}}, \tag{46,20}$$



kde

$$v = \frac{n_2^{(2)}}{n_2^{(1)}} = \frac{n_1^{(2)}}{n_1^{(1)}}. \tag{46,20'}$$

Při $v = 1$ však přejde rovnice (46,20) v Clausiovu-Clapeyronovu rovnici (45,2) pro fázovou rovnováhu jednokomponentového systému.

Při studiu fázové rovnováhy vícekomponentových systémů je často výhodné užívat parciálních tlaků. Je-li možno považovat páry za směs ideálních plynů, pak chemický potenciál jednoho molu $r$-té komponenty lze vyjádřit rovnicí (viz čl. 37)

$$\mu_r = \mu_{0r}(T) + RT \ln P_r .$$

Použijeme-li Gibbsovy-Duhemovy rovnice ve tvaru (22,65), dostaneme

$$\sum_r c_r \, d(\ln P_r) = 0 , \quad (P = \text{konst}, \, T = \text{konst}) . \tag{46,21}$$

Tento vztah se nazývá DUHEMOVOU-MARGULESOVOU *rovnicí*. Pokud je možno zanedbat vliv tlaku na kapalinu, lze tuto rovnici vyjádřit ve tvaru

$$\sum_r c_r \, d(\ln P_r) = 0 , \quad (T = \text{konst}) . \tag{46,21'}$$

Pro binární směs se zpravidla volí toto označení: koncentrace první komponenty v kapalné fázi se označuje $1 - x$; koncentrace druhé látky (v téže fázi) se pak rovná $x$. Rovnice (46,21') pak dostane tvar

$$(1 - x) \, d(\ln P_1) + x \, d(\ln P_2) = 0 , \quad (T = \text{konst}) . \tag{46,22}$$

Použití této rovnice vede ovšem k dříve odvozeným výsledkům.

Ve statistické fyzice se dokazuje, že závislost parciálních tlaků na koncentraci lze aproximovat rovnicemi

$$\left.\begin{aligned} \frac{P_1}{P_1^{(0)}} &= (1 - x) \exp(\alpha x^2) , \\ \frac{P_2}{P_2^{(0)}} &= x \exp[\alpha (1 - x)^2] , \end{aligned}\right\} \tag{46,23}$$

kde $\alpha$ je jistá funkce teploty. Smysl konstant $P_1^{(0)}$ a $P_2^{(0)}$ je zřejmý: $P_1^{(0)}$ a $P_2^{(0)}$ jsou hodnoty tlaku nasycených par dvou čistých kapalin (při dané teplotě).

Pro slabé roztoky ($x \ll 1$) odtud plyne

$$\frac{\Delta P}{P_1^{(0)}} \equiv \frac{P_1 - P_1^{(0)}}{P_1^{(0)}} = -x , \tag{46,24}$$

$$P_2 = \text{konst} \, . \, x . \tag{46,25}$$

Tyto vztahy jsou známy z úvodního kursu fyziky: představují RAOULTŮV a HENRIHO zákon.

V předešlém výkladu jsme převážně mluvili o vypařování binárních kapalin. Obdobně však lze analyzovat i kondenzaci (zkapalňování) binárních par, procesy tání, popř. tuhnutí binárních slitin apod.

## 47. FÁZOVÉ PŘECHODY DRUHÉHO DRUHU. EHRENFESTOVY ROVNICE

Jak jsme už uvedli v úvodním článku této kapitoly, budeme se zabývat pouze fázovými přechody druhého druhu v jednokomponentových systémech.

Předpokládejme, že stav každé z fází je určen stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$. Změna tlaku s teplotou (podél křivky fázové rovnováhy) je určena rovnicí (45,2). Poznamenejme, že tato rovnice musí platit i pro fázové přechody druhého druhu, poněvadž (45,2) je důsledkem jedné z obecných podmínek fázové rovnováhy (rovnosti chemických potenciálů obou fází). U fázových přechodů druhého druhu však jde o neurčitý výraz (typu 0/0), poněvadž entropie a objem se při nich nemění. Hodnotu tohoto neurčitého výrazu najdeme pomocí l'Hospitalova pravidla. Derivací čitatele i jmenovatele rovnice (45.2) podle $T$, popř. $P$ dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta c_P}{T\,\Delta(\partial v/\partial T)_P} \equiv \frac{\Delta c_P}{Tv\,\Delta\gamma}, \tag{47,1}$$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta(\partial v/\partial T)_P}{\Delta(\partial v/\partial P)_T} \equiv \frac{\Delta\gamma}{\Delta K}. \tag{47,2}$$

Při úpravě jsme použili vztahu $(\partial s/\partial P)_T = -(\partial v/\partial T)_P$, který plyne z rovnice $\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P$. Význam veličin $\gamma$ a $K$ byl vysvětlen v čl. 43.

Pro skok $\Delta c_P$ specifického tepla a skok $\Delta\gamma$ izobarické roztažnosti v bodě fázového přechodu druhého druhu (Curieově bodě) tedy platí rovnice (EHRENFEST, 1933):

$$\left.\begin{aligned} \Delta c_P &= -T\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \\ \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P &= -\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\,\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \end{aligned}\right\} \tag{47,3}$$

popř.

$$\left.\begin{aligned} \Delta c_P &= Tv\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)^2 \Delta K, \\ \Delta\gamma &= \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\,\Delta K. \end{aligned}\right\} \tag{47,3'}$$



Odtud je vidět, že při $\Delta K > 0$ je $\Delta c_P > 0$ a obráceně.

Obdobné rovnice lze odvodit i v tom případě, působí-li na systém kromě tlaku $P$ také jiné síly. (Vyjdeme z rovnice (45,5).) Příslušné rovnice (pro jednu sílu) pak zní

$$\left.\begin{aligned} \Delta c_A &= -T\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T, \\ \Delta\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A &= -\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\,\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T. \end{aligned}\right\} \tag{47,4}$$

Pro dielektrika, popř. magnetika lze odtud získat příslušné výrazy pro skok dielektrické, popř. magnetické susceptibility v Curieově bodě. S některými aplikacemi se seznámíme v dalších článcích.

## 48. SUPRAVODIVOST

Objev supravodivosti je spojen se jménem holandského fyzika Kammerlingha ONNESE, který r. 1911 zjistil, že některé kovy zcela ztrácejí svůj elektrický odpor, jsou-li ochlazeny na jistou dostatečně nízkou teplotu. (Tato teplota se obvykle rovná několika stupňům Kelvina.) Důležité je, že se toto vymizení elektrického odporu v bodě přechodu projevuje *skokem*. Lze proto očekávat, že vznik supravodivého stavu představuje fázový přechod.

Na první pohled se nabízí myšlenka ztotožnit supravodič s tzv. ideálním (neboli perfektním) vodičem elektrického proudu. (Tato „samozřejmá" představa se udržovala po více než dvě desetiletí po Onnesově objevu.)

Aby lépe vynikly rozdíly mezi supravodičem a ideálním vodičem, všimněme si nejdříve (velmi stručně) některých zvláštností elektrodynamiky *ideálního vodiče*.

Specifická elektrická vodivost ideálního vodiče je (podle definice) nekonečně velká ($\sigma = \infty$). Z Ohmova zákona $\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E}$ však plyne, že tento předpoklad ($\sigma = \infty$) je ekvivalentní předpokladu $\boldsymbol{E} = 0$. (Proudová hustota $\boldsymbol{J}$ musí pochopitelně zůstat konečnou!) Z Faradayova zákona

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = -c\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E}$$

pak plyne

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}^{(0)}. \tag{48,1}$$

Veličina $\boldsymbol{B}^{(0)}$ představuje hodnotu magnetické indukce, která existovala (uvnitř daného vzorku) v okamžiku vymizení elektrického odporu. Dokud má vodič nekonečně velikou specifickou vodivost ($\sigma = \infty$), pak změny vnějšího pole nemají vliv na pole uvnitř (ideálního) vodiče. Názorně lze říci, že v ideálním vodiči je pole „zamrzlé". Změny vnějšího magnetického pole indukují na povrchu ideálního vodiče

povrchové (plošné) proudy, přičemž magnetické pole těchto proudů zcela kompenzuje změny vnějšího pole. Následkem toho zůstává pole uvnitř ideálního vodiče konstantním („imunním" proti změnám vnějšího pole). Poněvadž odpor ideálního vodiče je nulový, povrchové proudy nemohou být tlumeny a pole uvnitř tohoto (ideálního) vodiče se nemůže měnit s časem.

Poněvadž $\boldsymbol{J}$ a $\boldsymbol{H}$ jsou pro kvazistacionární proudy svázány Maxwellovou rovnicí

$$\boldsymbol{J} = \frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \boldsymbol{H}\,, \tag{48,2}$$

v ideálním vodiči platí

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}^{(0)}\,, \tag{48,3}$$

kde $\boldsymbol{J}^{(0)}$ je vektor proudové hustoty v okamžiku ztráty odporu. Můžeme proto říci, že libovolné rozdělení proudové hustoty „zamrzá" v tom okamžiku, kdy vodič ztrácí elektrický odpor. (Vnější proudy změní pouze rozdělení povrchových proudů, nikoli však rozdělení proudů uvnitř ideálního vodiče.) Označíme-li $\boldsymbol{H}_e$ intenzitu pole vně vodiče, pak povrchové proudy $\boldsymbol{g}$ jsou určeny známým vzorcem ($\boldsymbol{n}$ je jednotkový vektor ve směru normály):

$$\boldsymbol{g} = \frac{c}{4\pi} [\boldsymbol{n}, \boldsymbol{H}_e - \boldsymbol{B}]\,. \tag{48,4}$$

(U ideálního vodiče je $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}^{(0)}$.)

Necháme-li v ideálním vodiči protékat elektrický proud, pak magnetické pole v okolí ideálního vodiče je dáno superpozicí polí vzbuzených proudy (48,3) a (48,4).

Z rozdělení magnetických polí v okolí supravodičů bylo zjištěno (MEISSNER a OCHSENFELD, 1933), že v *supravodičích* je vždy

$$\boldsymbol{B} = 0\,. \tag{48,5}$$

V okamžiku přechodu vodiče do supravodivého stavu je magnetické pole ze supravodiče vypuzeno a vnější pole nemůže do supravodiče proniknout. Je-li intenzita vnějšího magnetického pole dostatečně silná (rovna tzv. kritické hodnotě $H_c$), dochází k rozrušení supravodivého stavu: magnetické pole pronikne dovnitř vodiče a současně vzniká elektrický odpor. Velikost $H_c$ kritického pole závisí např. na teplotě a tlaku. Uvedeným magnetickým vlastnostem supravodičů se říká *Meissnerův-Ochsenfeldův jev*. (V literatuře se obvykle tento jev neprávem spojuje pouze se jménem Meissnerovým.)

Z rovnic (48,2) a (48,5) plyne, že v supravodiči je $\boldsymbol{J} = 0$. V okamžiku přechodu do supravodivého stavu objemové proudy $\boldsymbol{J}$ vymizí a změní se (okamžitě) na proudy povrchové. Zavedeme-li do supravodiče dostatečně velký proud, dojde k rozrušení supravodivého stavu; následkem toho se znovu objeví objemové proudy, elektrický odpor a obvyklé magnetické vlastnosti vodičů.



Vypuzení magnetického pole ze supravodičů (a s tím spojené vypuzení objemových proudů na povrchu supravodiče) lze dokázat řadou znamenitých pokusů. Pro nedostatek místa se zde stručně zmíníme pouze o proslulém pokusu Arkaděvově (1945). Miniaturní trvalý magnet je umístěn nad povrchem supravodiče. Poněvadž magnetické silové křivky nemohou proniknout dovnitř supravodiče, vzniká odpudivá síla, která je dostatečná i k překonání váhy tohoto magnetu.

Přesná měření ukázala, že magnetické pole proniká do hloubky řádově $\delta \cong 10^{-5}$ cm pod povrch supravodičů. (Obdobný výsledek platí i pro proudy.) Tento průnik magnetického pole je důležitý především u tenkých supravodivých vrstev. Poněvadž se omezíme pouze na masívní vodiče, jejichž rozměry mnohonásobně převyšují hloubku průniku $\delta$, není třeba k této modifikaci rovnice (48,5) přihlížet.

Z uvedených výsledků je snad dostatečně přesvědčivě vidět, že *supravodič není totožný s ideálním vodičem*. Meissnerův-Ochsenfeldův jev nelze pochopit *pouze* z nekonečné specifické vodivosti. Nekonečná specifická vodivost je však přímým důsledkem rovnic (48,4), vyjadřujících Meissnerův-Ochsenfeldův jev. Odtud plyne, že *magnetické vlastnosti supravodičů jsou primární a vymizení elektrického odporu je přímým následkem těchto (magnetických) vlastností.*

Zavedeme-li magnetizaci $\boldsymbol{M} = 1/(4\pi)(\boldsymbol{B} - \boldsymbol{H})$, pak z Meissnerova-Ochsenfeldova jevu ($\boldsymbol{B} = 0$) plyne

$$\boldsymbol{M} = -\frac{1}{4\pi} \boldsymbol{H}\,. \tag{48,5'}$$

Supravodič se tedy chová jako „absolutní diamagnetikum" s diamagnetickou susceptibilitou

$$\chi = -\frac{1}{4\pi} \cong -0{,}0795\,. \tag{48,5''}$$

Tato hodnota převyšuje o několik řádů magnetickou susceptibilitu obvyklých diamagnetik. (Magnetická susceptibilita obvyklých diamagnetik se řádově rovná $10^{-6}$ až $10^{-5}$.)

Budeme předpokládat, že vodič má válcovitý tvar, přičemž vnější magnetické pole $\boldsymbol{H}_e$ míří ve směru osy tohoto válce. Z okrajových podmínek pro pole $\boldsymbol{H}$ pak ihned plyne, že pole $\boldsymbol{H}$ uvnitř válce se rovná vnějšímu poli: $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_e$. Je-li vnější pole homogenní, pak volná energie $\mathscr{F}$ vodiče[76]) je určena rovnicí (24,48):

$$\mathscr{F} = \mathscr{F}_0(V, T) - \tfrac{1}{2} V \boldsymbol{M} \boldsymbol{H}\,.$$

Supravodič se chová jako magnetický dipól

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{M} V = -\frac{1}{4\pi} V \boldsymbol{H}\,. \tag{48,6}$$

[76]) Symbol $\mathscr{F}$ má stejný význam jako v čl. 24.

Pro volnou energii $\mathscr{F}_s$ *supravodiče* (válcovitého tvaru ve vnějším poli paralelním s osou válce) pak dostaneme

$$\mathscr{F}_s = \mathscr{F}_{0s}(V, T) + \frac{VH^2}{8\pi}, \tag{48,7}$$

kde $\mathscr{F}_{0s}$ je volná energie supravodiče, na nějž nepůsobí magnetické pole. Rovnice (48,7) tedy určuje změnu volné energie supravodiče, způsobenou vnějším magnetickým polem.

Při jisté kritické hodnotě $H_c$ vnějšího pole $H$ dochází k rozrušení supravodivosti. To znamená, že $\mathscr{F}_s(H_c)$ se rovná volné energii $\mathscr{F}_n$ normálního vodiče:

$$\mathscr{F}_n = \mathscr{F}_{0s} + \frac{VH_c^2}{8\pi}. \tag{48,8}$$

Tím máme odvozen vztah mezi volnou energií supravodiče a normálního vodiče v závislosti na kritickém poli $H_c$, které je (při dané teplotě) nutné k rozrušení supravodivého stavu. To nám umožňuje vyjádřit všechny ostatní změny termodynamických veličin (např. tlaku, entropie, tepelných kapacit) pomocí kritického pole.

V rovnici (48,7) jsou nezávislými proměnnými $V$, $T$, $H$. V teorii fázových přechodů však obvykle používáme Gibbsova potenciálu, který je v daném případě definován rovnicí

$$\mathscr{G}_s = \mathscr{F}_s + PV. \tag{48,9}$$

Tlak $P$ vypočteme z rovnice (48,7):

$$P = -\left(\frac{\partial \mathscr{F}_s}{\partial V}\right)_T = P_0(V, T) - \frac{H^2}{8\pi}, \tag{48,10}$$

kde $P_0$ je hodnota tlaku při $H = 0$. Platí tedy

$$\mathscr{G}_s = \mathscr{F}_{0s}(V, T) + P_0 V = \mathscr{F}_{0s}(V, T) + \left(P + \frac{H^2}{8\pi}\right)V.$$

Závislost objemu $V$ na teplotě $T$, tlaku $P$ a poli $H$ je určena rovnicí (48,10). Z rovnice (48,10) je vidět, že tato závislost má tvar

$$V = V\left(T, P + \frac{H^2}{8\pi}\right).$$

Gibbsův potenciál $\mathscr{G}_s$ supravodiče ve vnějším poli $H$ je určen rovnicí

$$\mathscr{G}_s(T, P) = \mathscr{G}_{0s}\left(T, P + \frac{H^2}{8\pi}\right), \tag{48,11}$$



kde $\mathscr{G}_{0s}$ je Gibbsův potenciál při $H = 0$. (Vztah mezi $P$ a $P_0$ je určen rovnicí (48,10).) Změna Gibbsova potenciálu následkem pole $H$ je obvykle malou veličinou, takže pravou stranu rovnice (48.11) lze rozvinout v řadu; přibližný vzorec pak zní (srov. čl. 25):

$$\mathscr{G}_s(T, P) = \mathscr{G}_{0s}(T, P) + \frac{V_{0s} H^2}{8\pi}, \tag{48,12}$$

kde

$$V_{0s} \equiv V_{0s}(T, P) = \left(\frac{\partial \mathscr{G}_{0s}}{\partial P}\right)_{H=0} \tag{48,13}$$

je objem supravodiče při $H = 0$. V tomto přiblížení se zanedbává rozdíl mezi objemy $V_s$ a $V_{0s}$.

Rovnice (48,11), popř. (48,12) jsou základními vztahy pro termodynamiku supravodičů. Ve většině případů stačí použít přibližné rovnice (48,12). Pro snazší pochopení jednotlivých kroků vyjdeme nejdříve z této přibližné rovnice.

Označme $H_c = H_c(T, P)$ hodnotu kritického pole (při dané teplotě $T$ a daném tlaku $P$). Symbol $T_c$ nechť značí teplotu fázového přechodu v nepřítomnosti vnějšího pole. (Vnější pole má vliv na teplotu přechodu!) Při teplotě $T = T_c$ není třeba rozrušujícího pole, takže hraniční podmínka pro pole $H_c$ má tvar

$$H_c = 0 \quad \text{při} \quad T = T_c. \tag{48,14}$$

V bodech přechodu se Gibbsův potenciál $\mathscr{G}$ mění spojitě. Potenciál $\mathscr{G}_s$ při $H = H_c$ je roven potenciálu $\mathscr{G}_n$ normálního vodiče. Z rovnice (48,12) pak plyne

$$\mathscr{G}_n(T, P) = \mathscr{G}_{0s}(T, P) + \frac{V_{0s} H_c^2}{8\pi}. \tag{48,15}$$

V oblasti nízkých teplot jsou teplotní změny objemu zanedbatelně malé, takže v daném přiblížení lze pokládat $V_{0s}$ za nezávislé na teplotě. (Podrobněji viz kap. VII.) Derivováním rovnice (48,15) podle teploty $T$ pak dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mathscr{G}_n}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mathscr{G}_{0s}}{\partial T}\right)_P + V_{0s}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)_P, \tag{48,16}$$

popř.

$$-S_n = -S_{0s} + V_{0s}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)_P. \tag{48,16'}$$

V daném přiblížení je rozdíl mezi $S_s$ a $S_{0s}$ nepodstatný, takže je možno psát

$$S_n - S_s = -V_{0s}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)_P = -\frac{V_{0s} H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P. \tag{48,17}$$

Poněvadž přechod n → s (popř. obráceně) je izotermický, latentní teplo $Q$ se rovná

$$Q = T.(S_n - S_s) = -TV_{0s}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)_P = -\frac{1}{4\pi}TV_{0s}H_c\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P. \quad (48,18)$$

*V nepřítomnosti vnějšího pole* je teplota přechodu rovna $T_c$. V tomto bodě je však $H_c = 0$, takže i $Q = 0$. Jde tedy o fázový přechod *druhého* druhu (viz čl. 44).

Přechod n → s *v magnetickém poli* nastává při teplotách $T < T_c$. V takovém případě je $Q \neq 0$, takže tento přechod je fázovým přechodem *prvního* druhu (viz čl. 44).

Rovnice (48,17) vyjadřuje rozdíl entropií normálního a supravodivého stavu pomocí kritického pole $H_c$, které je (při dané teplotě a tlaku) potřebné k rozrušení supravodivého stavu. Obdobné vztahy lze najít i pro ostatní termodynamické veličiny.

Označíme-li

$$\Delta C = C_s - C_n = T\frac{\partial}{\partial T}(S_s - S_n)_P \quad (48,19)$$

rozdíl tepelných kapacit supravodiče a normálního vodiče, pak z rovnice (48,17) dostaneme

$$\Delta C = \frac{TV_{0s}}{4\pi}\left[H_c\left(\frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P^2\right]. \quad (48,20)$$

Tato rovnice určuje rozdíl tepelných kapacit $C_s - C_n$ při libovolné teplotě $T \leqq T_c$.

Při fázovém přechodu *druhého* druhu (viz výše) je první člen v hranaté závorce roven nule, takže skok $\Delta C$ tepelných kapacit je roven (A. J. RUTGERS, 1933):

$$\Delta C = \frac{T_c V_{0s}}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P^2. \quad (48,21)$$

(Hodnotu derivace je nutno vzít v bodě $T = T_c$.)

Z experimentů plyne, že teplotní závislost $H_c$ kritického pole lze s dostatečnou přesností vyjádřit závislostí

$$\left.\begin{aligned} H_c &= H_{0c}.(1 - T^2/T_c^2), \quad T \leqq T_c. \\ H_c &= 0, \qquad\qquad\quad T \geqq T_c. \end{aligned}\right\} \quad (48,22)$$

Veličina $H_{0c}$ představuje hodnotu kritického pole při absolutní nule teploty ($T = 0$).

Rovnici (48,22) lze odvodit z teplotních závislostí tepelných kapacit $C_s$ a $C_n$. V oblasti nízkých teplot je tepelná kapacita $C_n$ určena superpozicí lineárního a kubického členu

$$C_n = (aT + bT^3)V, \quad (48,23)$$

kde $a$, $b$ jsou jisté (známé) konstanty. Ve statistické fyzice si ukážeme, že lineární člen pochází od elektronů a kubický člen je způsoben kmity krystalové mříže. Dá se



očekávat, že u supravodičů bude vliv lineárního (tj. elektronového členu potlačen), takže $C_s$ se rovná

$$C_s = \beta VT^3. \quad (48,24)$$

(Tento předpoklad, jehož teoretickou oprávněnost zde nemůžeme dokazovat, je potvrzen příslušnými experimenty.)

Rovnice (48,23) a (48,24) nám dovolují určit entropii

$$S = \int_0^T \frac{C}{T}\,dT.$$

(Při $T = 0$ je $S = 0$; viz kap. VII.)

Elementárním výpočtem dostaneme

$$S_s - S_n = \tfrac{1}{3}V(\beta - b)T^3 - aVT. \quad (48,25)$$

Ze spojitosti entropie v bodě $T = T_c$ (fázový přechod druhého druhu) pak plyne

$$\tfrac{1}{3}(\beta - b)T_c^2 = a, \quad (48,26)$$

popř.

$$C_s = (3a + bT_c^2)\frac{VT^3}{T_c^2}. \quad (48,27)$$

Tepelná kapacita $C_s$ je tak vyjádřena pomocí parametrů $a$, $b$, (určujících tepelnou kapacitu v normálním stavu) a kritické teploty $T_c$ fázového přechodu.

Použijeme-li vztahu (48,26), pak z rovnice (48,25) dostaneme

$$\frac{1}{V}(S_n - S_s) = aT\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right). \quad (48,28)$$

Poněvadž neuvažujeme objemové změny ($V = V_{0s}$), lze srovnat výrazy (48,28) a (48,17):

$$-\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right) = aT\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right).$$

Integrace této rovnice vede ke vztahu

$$H_c^2 = 4\pi a\left(\frac{T^4}{2T_c^2} - T^2\right) + \text{konst}.$$

Aditivní konstanta se zřejmě rovná $H_{0c}^2$. Použijeme-li ještě podmínky $H_c = 0$ při $T = T_c$, dostaneme vztah

$$a = \frac{H_{0c}^2}{2\pi T_c^2}, \quad (48,29)$$

takže

$$H_c = H_{0c} \cdot \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right). \tag{48,30}$$

V oblasti teplot blízkých $T_c$ lze použít přibližného vztahu

$$H_c = H_{0c}\left(1 + \frac{T}{T_c}\right)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \cong 2H_{0c}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \tag{48,31}$$

Rovnice (48,29) vyjadřuje lineární (elektronový) člen v tepelné kapacitě $C_n$ pouze pomocí veličin $H_{0c}$ a $T_c$, charakterizujících supravodivý stav. Ve statistické fyzice se dokazuje, že koeficient $a$ je roven

$$a = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{mk^2}{\hbar^2} n^{1/3}, \tag{48,32}$$

kde $m$ je hmota elektronu, $n = N/V$ hustota volných elektronů, $k$ Boltzmannova a $\hbar$ Planckova konstanta.

Vyjádříme-li derivace v rovnici (48,20) pomocí (48,30), dostaneme

$$\frac{\Delta C}{V} \equiv \Delta c = \frac{H_{0c}^2}{2\pi T_c}\left[3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 - \frac{T}{T_c}\right]. \tag{48,33}$$

Skok tepelných kapacit mění znaménko při teplotě

$$\Theta = \frac{T_c}{\sqrt{3}}. \tag{48,34}$$

Souvisí to s tím, že v tomto bodě je $S_n - S_s$ maximální:

$$\frac{\partial}{\partial T}(S_n - S_s) = -V_{0s}\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right) = 0, \quad (T = \Theta).$$

V bodě fázového přechodu ($n \to s$) druhého druhu je vždy $\Delta C > 0$, což je okamžitě vidět z rovnice (48,21). Vyjádříme-li $H_c$ pomocí (48,30), dostaneme

$$\Delta c = \frac{H_{0c}^2}{\pi T_c}. \tag{48,35}$$

Jde tedy o *kladný přírůstek* specifického tepla.

Přesný výpočet termodynamických změn v supravodiči je založen na rovnici (48,11). Poněvadž jednotlivé kroky jsou obdobné jako při přibližném výpočtu, provedeme výklad mnohem stručněji.



Ze vztahu (48,11) plyne, že entropie a objem supravodiče ve vnějším poli $H$ jsou určeny rovnicemi

$$S_s(T, P) = S_{0s}\left(T, P + \frac{H^2}{8\pi}\right), \tag{48,36}$$

$$V_s(T, P) = V_{0s}\left(T, P + \frac{H^2}{8\pi}\right). \tag{48,37}$$

Obdobné vztahy platí i při kritickém poli $H = H_c$.

Gibbsův potenciál $\mathcal{G}_n$ normálního vodiče (v poli $H_c$) je určen rovnicí

$$\mathcal{G}_n(T, P) = \mathcal{G}_{0s}\left(T, P + \frac{H_c^2}{8\pi}\right). \tag{48,38}$$

Kritické pole $H_c$ je funkcí teploty a tlaku. Derivací rovnice (48,38) podle teploty (při $P$ = konst) dostaneme

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}_n}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{0s}}{\partial T}\right)_P + V_{0s}\left(T, P + \frac{H_c^2}{8\pi}\right)\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right). \tag{48,39}$$

(Derivaci $\mathcal{G}_{0s}$ podle $P + H_c^2/8\pi$ jsme vyjádřili pomocí objemu $V_{0s}$.) Veličina

$$V_s = V_{0s}\left(T, P + \frac{H_c^2}{8\pi}\right) \tag{48,40}$$

vyjadřuje objem supravodivosti v poli $H_c$ (při dané teplotě $T$). Derivace Gibbsova potenciálu podle teploty lze vyjádřit takto:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}_n}{\partial T}\right)_{H=H_c} = -S_n, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{G}_{0s}}{\partial T}\right)_{H=H_c} = -S_s = -S_{0s}\left(T, P + \frac{H_c^2}{8\pi}\right). \tag{48,41}$$

Všechny veličiny $V_s$, $S_n$ a $S_s$, jichž budeme dále používat, vztahují se *k okamžiku přechodu* (tj. k poli $H = H_c$). Abychom jednotlivé symboly nepřetěžovali množstvím znaků, nebudeme tyto skutečnosti explicitně vyznačovat.

Použijeme-li rovnic (48,40) a (48,41), pak z rovnice (48,39) vyjádříme rozdíl entropií

$$S_n - S_s = -V_s\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right) \tag{48,42}$$

a latentní teplo

$$Q = T(S_n - S_s) = -\frac{1}{4\pi} T V_s H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P. \tag{48,43}$$

Interpretace těchto vztahů je stejná jako u rovnic (48,17) a (48,18). Derivováním rovnice (48,42) podle teploty dostaneme vztah mezi tepelnými kapacitami $C_n$ a $C_s$.

V bodě $T = T_c$ fázového přechodu druhého druhu dostaneme

$$C_s - C_n = \frac{T_c V_s}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P^2 . \tag{48,44}$$

Vztah mezi objemy $V_n$ a $V_s$ dostaneme tak, že rovnici (48,38) zderivujeme podle tlaku (při konstantní teplotě):

$$V_n = V_s \frac{\partial}{\partial P}\left(P + \frac{H_c^2}{8\pi}\right),$$

popř.

$$V_n - V_s = \frac{V_s H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T . \tag{48,45}$$

Při fázovém přechodu *druhého* druhu je $V_n - V_s = 0$. Změna objemu se rovná nule, avšak skok izotermické kompresibility a izobarické roztažnosti se nule nerovná. Po jednoduchém výpočtu dostaneme ($V = V_n = V_s$):

$$\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V_n}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial V_s}{\partial T}\right)_P\right] = \gamma_n - \gamma_s = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right),$$

$$\frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V_n}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V_s}{\partial P}\right)_T\right] = -K_n + K_s = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)^2 . \tag{48,46}$$

V těchto výrazech jsou zanedbány kvadratické členy. Všechny veličiny se vztahují na fázový přechod druhého druhu (teplotu $T = T_c$, $H_c(T_c) = 0$).

Vydělením rovnic (48,46) dostaneme

$$\frac{K_n - K_s}{\gamma_n - \gamma_s} = -\frac{\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P} . \tag{48,47}$$

Pravou stranu této rovnice lze upravit pomocí jakobiánů anebo jednoduše z rovnice $\mathrm{d}H_c(T, P) = 0$, z níž plyne ($T = T_c \equiv T_c(P)$):

$$\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_c} = 0 .$$

Platí tedy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_c} = \frac{\gamma_n - \gamma_s}{K_n - K_s} . \tag{48,48}$$



Vydělíme-li první z rovnic (48,46) rovnicí (48,44), pak v bodě fázového přechodu druhého druhu ($T = T_c$) dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H_c} = \frac{(\gamma_n - \gamma_s)\, T_c}{c_n - c_s} . \tag{48,49}$$

Vztahy (48,48) a (48,49) představují Ehrenfestovy rovnice (viz čl. 47) pro fázový přechod (druhého druhu) vodiče do supravodivého stavu.

Vydělením rovnic (48,43) a (48,45) dostaneme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_c} = \frac{Q}{T(V_n - V_s)} = \frac{S_n - S_s}{V_n - V_s} . \tag{48,50}$$

Derivace $(\partial P/\partial T)_{H_c}$ určuje rychlost změny tlaku, která je nutná k tomu, aby vnější pole mělo stále kritickou hodnotu (při proměnné teplotě). Ve vnějším poli jde o fázový přechod prvního druhu, takže čitatel i jmenovatel v (48,50) nejsou rovny nule. Vztah (48,50) představuje Clausiovu-Clapeyronovu rovnici (viz čl. 45) pro tento přechod.

Obdobně lze analyzovat i změny ostatních vlastností (např. tepelné vodivosti, termoelektrických jevů) při přechodu vodiče do supravodivého stavu. Pro nedostatek místa se však nemůžeme touto problematikou blíže zabývat.

V předchozím výkladu jsme všude předpokládali, že vodič má válcovitý tvar, je dostatečně velikých rozměrů (aby nebylo třeba uvažovat průnik magnetického pole) a že vnější magnetické pole míří ve směru osy válce. Poslední z těchto předpokladů vede k tomu, že je-li vnější pole homogenní, pak i pole uvnitř vodiče má všude stejnou hodnotu (rovnou hodnotě vnějšího pole). Je-li vnější pole nehomogenní, pak i pole uvnitř vodiče má v různých místech různou hodnotu. V některých částech válce může být pole nad kritickou hodnotou (je tedy rozrušen supravodivý stav), kdežto v jiných částech je $H < H_c$ (a tedy při $T < T_c$ existuje supravodivý stav). Úplné rozrušení supravodivosti v celém válci pak nenastává při jisté hodnotě $H_c$, nýbrž v jistém intervalu kritických hodnot vnějšího pole. Tím vzniká specifická struktura, kterou lze interpretovat jako směs normálních a supravodivých vrstev. (Tato směs se obvykle nazývá *intermediálním stavem*.) K obdobnému výsledku je možno dospět i pro vodiče jiných geometrických tvarů (sférických, elipsoidálních apod.) Teorii intermediálního stavu vypracoval L. Landau (1937). Poněvadž výklad této teorie vyžaduje určité speciální znalosti z elektrodynamiky (teorie demagnetizačních faktorů), nebudeme se zde touto problematikou blíže zabývat.

Mikroskopický (atomární) původ supravodivosti byl po dlouhou dobu naprosto nepochopitelný. Fyzikální podstata tohoto jevu byla vysvětlena zcela nedávno (Bardeen, Cooper, Schriffer a Bogoljubov, 1957). Možnost vzniku supravodivosti je založena na tzv. Cooperově jevu. Následkem interakce elektronů s kmity krystalové mříže dochází k vytvoření vázaných (korelovaných) dvojic elektronů. Tyto korelované

dvojice mají celočíselný spin a představují tedy bosony. Energie korelované a nekorelované dvojice se liší o hodnotu vazbové energie. Ve spektru elektronů tak vzniká energetická mezera, rovná velikosti této vazbové energie. Ani jedna korelovaná dvojice elektronů nemůže být rozrušena bez dodání jisté (konečné) energie (práce). Jinými slovy, k excitaci jedné částice je třeba jisté konečné (byť malé) energie. Energetická štěrbina ve spektru elektronů tak vylučuje některé jednočásticové přechody, např. srážky elektronů s ionty krystalové mříže a tím i elektrický odpor, který je důsledkem těchto jednočásticových přechodů. V normálním vodiči není korelovaných dvojic elektronů; tyto korelované dvojice existují pouze v supravodivé fázi. V supravodivé fázi se elektrony pohybují bez odporu (ztráty energie). Můžeme proto říci, že supravodivost je vlastně supratekutostí korelovaných elektronů.

Vysvětlení mikroskopického mechanismu supravodivosti je nepochybně jedním z největších úspěchů teoretické fyziky v posledních letech. Teorie umožňuje vysvětlit nejen vznik supravodivosti, ale i předpovídat závislost parametrů supravodivého stavu (např. kritické teploty, kritického pole, hloubku průniku magnetického pole) na vlastnostech jednotlivých látek. To nakonec umožňuje vytváření supravodivých slitin vhodných parametrů. V dnešní době (polovina roku 1963) existují supravodivé slitiny s kritickým polem několik desítek tisíc gaussů. Tím vzniká zcela nová oblast techniky silných magnetických polí, která má dalekosáhlé perspektivy především v jaderné fyzice a fyzice plazmatu.

## 49. LANDAUOVA TEORIE FÁZOVÝCH PŘECHODŮ DRUHÉHO DRUHU

Při fázových přechodech druhého druhu je v bodě přechodu spojitý nejen Gibbsův potenciál, ale i (všechny) jeho první derivace. (V bodě přechodu existuje konečná diskontinuita druhých derivací Gibbsova potenciálu.) V bodě fázového přechodu druhého druhu se tedy mění spojitě ty stavové proměnné, které jsou rovny prvním derivacím Gibbsova potenciálu: objem, entropie, magnetizace apod. Tím se v bodě přechodu mění spojitě také energie a ostatní termodynamické potenciály. Můžeme proto říci, že v bodě fázového přechodu druhého druhu jsou stavové parametry (např. $P$, $T$, $V$, $M$) a stavové funkce z nich vytvořené (např. $U$, $S$, $F$) stejné, takže (v bodě přechodu) obě fáze *splývají*. To je důležitý rozdíl proti fázovým přechodům *prvního* druhu, při nichž (v bodě přechodu) existuje vedle sebe několik různých fází.

Označme $G^{(1)}$ a $G^{(2)}$ Gibbsovy potenciály obou fází. V bodě přechodu je $G^{(1)} = G^{(2)}$ (popř. $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$). Jde-li o fázový přechod *prvního* druhu, pak každá z funkcí $G^{(1)}$ a $G^{(2)}$ existuje *po obou stranách* bodu přechodu a popisuje jistý rovnovážný (i když třeba nestabilní) stav. S tím souvisí existence přehřáté kapaliny, v níž nedochází k fázovému přechodu ani při teplotách značně vyšších než je bod varu, existence přechlazené páry apod. O těchto skutečnostech jsme už zmínili (konec čl. 45) a v dalším výkladu (čl. 51 a kap. VI.) se k nim ještě vrátíme.



U fázových přechodů *druhého* druhu je situace podstatně jiná. Ze zkušenosti je známo, že přehřáté, popř. přechlazené stavy při těchto přechodech neexistují. Tyto stavy tedy nemohou odpovídat žádnému minimu Gibbsova potenciálu. Každá z fází tedy nemůže existovat na druhé straně bodu fázového přechodu druhého druhu. (Souvisí to s tím, že v bodě přechodu existuje skok prvních derivací entropie, kdežto entropie sama zůstává v bodě přechodu spojitou. Podrobnosti lépe vysvitnou z dalšího výkladu.)

Z uvedeného chování Gibbsova potenciálu $G$ lze usoudit, že v bodě fázového přechodu druhého druhu má $G$ jistou singularitu, která způsobuje nejen skok jeho druhých derivací, ale i různé chování po obou stranách fázového přechodu. Vyjasnění matematického charakteru této singularity je však mimořádně složité a nebylo doposud provedeno. Nevyjasněná je např. otázka derivací tepelných kapacit v okolí bodu přechodu (třetích derivací Gibbsova potenciálu). Je např. možné, že v bodě přechodu jsou tyto derivace nekonečně veliké, přestože skok tepelných kapacit je konečný. (Je např. známo, že na jedné straně přechodu tepelná kapacita prudce roste a na druhé prudce klesá.)

L. LANDAU (1937) ukázal, že za jistých rozumných předpokladů lze vybudovat obecnou teorii fázových přechodů i bez detailní znalosti singularity termodynamického potenciálu $G$. Landau navrhl použít rozkladu Gibbsova potenciálu podle *celých* (!) mocnin jisté charakteristické veličiny $\eta$; z obvyklých podmínek rovnováhy pak vyplynou jisté požadavky na vlastnosti koeficientů rozkladu po obou stranách přechodu. Fyzikální smysl veličiny $\eta$ je pro různé druhy procesů různý; může to být veličina charakterizující uspořádanost krystalu, spontánní magnetizace, elektrická indukce anebo jiná veličina charakteristická pro daný přechod. Ze spojitosti změny stavu při fázovém přechodu druhého druhu plyne, že v okolí bodu přechodu může $\eta$ nabývat libovolně malých hodnot, přičemž v bodě přechodu je $\eta = 0$.

Pro jednoduchost zápisu budeme předpokládat, že na zkoumaný systém působí jediná síla (tlak $P$). Gibbsův potenciál $G$ budeme považovat za funkci proměnných $T$, $P$, a $\eta$. V okolí bodu přechodu lze použít rozvoje

$$G(T, P, \eta) = G_0(T, P) + \gamma_1\eta + \gamma_2\eta^2 + \gamma_3\eta^3 + \gamma_4\eta^4 + \dots, \qquad (49,1)$$

kde $\gamma_1, \dots$ jsou jednoznačné, spojité a diferencovatelné funkce (proměnných $T$, $P$). Z dřívějších úvah je zřejmé, že rozklad funkce $G$ do členů s *libovolnou* mocninou $\eta$ není možný, poněvadž v okolí bodu přechodu nelze funkci $G$ pokládat za regulární. Z dalšího výkladu vyplyne, že omezení rozkladu na členy do čtvrtého řádu včetně nevede nikde ke sporu a správně vystihuje základní vlastnosti fázových přechodů druhého druhu.

Veličinu $\eta$, podle níž se rozklad provádí, najdeme z obvyklých podmínek termodynamické rovnováhy (viz kap. IV).

Poněvadž v okolí přechodu je $G$ spojitou funkcí a $|\eta|$ může nabývat libovolných malých hodnot, musí se jedno z rovnovážných řešení $\eta$ rovnat nule. Má-li tomu být

tak při libovolných hodnotách $P$, $T$, musí být $\gamma_1$ rovno nule *identicky*[77]):

$$\gamma_1(T, P) \equiv 0 . \tag{49,2}$$

(Tento vztah okamžitě plyne z podmínek $\delta G = 0$ při $\eta = 0$.) Poněvadž jde o identitu, neplyne z tohoto vztahu žádná závislost typu $P = P(T)$.

Rozvoj $G$ podle mocniny $\eta$ lze pak vyjádřit takto:

$$G(T, P, \eta) = G_0(T, P) + \gamma_2\eta^2 + \gamma_3\eta^3 + \gamma_4\eta^4 . \tag{49,3}$$

Podmínky minima Gibbsova potenciálu pak vedou ke vztahům

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{T,P} = (2\gamma_2 + 3\gamma_3\eta + 4\gamma_4\eta^2)\,\eta = 0 , \tag{49,4}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{T,P} = 2\gamma_2 + 6\gamma_3\eta + 12\gamma_4\eta^2 > 0 . \tag{49,4'}$$

První z těchto vztahů ukazuje, že v rovnováze existují řešení

$$\eta = 0 , \quad \eta = \tfrac{1}{8}[-3\gamma_3 \pm (9\gamma_3^2 - 32\gamma_2\gamma_4)^{1/2}] . \tag{49,5}$$

Na jedné straně přechodu (kde $\eta = 0$) musí být $\gamma_2 > 0$. Na druhé straně přechodu je $\eta \neq 0$; pro nenulové hodnoty $\eta$ platí vztahy

$$2\gamma_2 + 3\gamma_3\eta + 4\gamma_4\eta^2 = 0 ,$$
$$2\gamma_2 + 6\gamma_3\eta + 12\gamma_4\eta^2 > 0 .$$

Vyloučením lineárního členu dostaneme

$$-2\gamma_2 + 4\gamma_4\eta^2 > 0 .$$

Tato nerovnost má být splněna pro libovolné hodnoty $P$, $T$ na té straně přechodu, kde $\eta \neq 0$. Na této straně přechodu tedy musí být $\gamma_2 < 0$ a $\gamma_4 > 0$. Poněvadž na jedné straně přechodu je $\gamma_2 > 0$ a na druhé $\gamma_2 < 0$, musí být v bodě přechodu $\gamma_2$ rovno nule:

$$(\gamma_2)_c \equiv \gamma_2(T_c, P_c) = 0 . \tag{49,6}$$

(Připomeňme si, že podle předpokladu je $\gamma_2$ spojitou funkcí.) Tím máme nalezenou první podmínku, jíž musí koeficienty $\gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ vyhovovat v bodě přechodu. Vlastnosti dalších koeficientů najdeme následující úvahou.

Přechod od $\eta \neq 0$ k $\eta = 0$ (popř. obráceně) musí být spojitý. (První derivace Gibbsova potenciálu jsou spojité.) Víme, že v bodě přechodu obě fáze splývají

[77]) Pomocí teorie grup lze dokázat, že tato situace nastává u takových přechodů, při nichž se fáze s $\eta = 0$ a $\eta \neq 0$ odlišují svou symetrií.



(v obou je $\eta = 0$). Poněvadž v bodě přechodu je $\gamma_2 = 0$, musí být také $\gamma_3 = 0$; jinak by druhé řešení (49,5) nemohlo být v bodě přechodu rovno nule. Položíme-li v bodě přechodu $\gamma_2 = \gamma_3 = 0$, pak z nerovnosti (49,4') plyne, že (v tomto bodě) je $\gamma_4 > 0$. V bodě přechodu musí být tedy splněny podmínky

$$\gamma_2(T_c, P_c) = 0 , \quad \gamma_3(T_c\, P_c) = 0 , \quad \gamma_4(T_c\, P_c) > 0 . \tag{49,7}$$

Pokud vůbec má tato soustava podmínek nějaké řešení, pak to mohou být pouze izolované body $T_c$, $P_c$ (a tedy nikoli křivka fázové rovnováhy $P = P(T)$). Tato situace nepřekvapuje, poněvadž v bodě přechodu jde fakticky o rovnováhu (popř. splynutí) tří různých fází, jejichž možné hodnoty $\eta$ jsou určeny rovnicemi (49,5); při každé z těchto hodnot $\eta$ má Gibbsův potenciál *různou* hodnotu. (Toto řešení může také souviset s kritickými stavy, viz čl. 51.)

Jiná situace nastane, je-li $\gamma_3$ rovno nule *identicky* pro všechny hodnoty $P$, $T$. V takovém případě platí

$$\gamma_2(T_c, P_c) = 0 , \quad \gamma_4(T_c, P_c) > 0 . \tag{49,8}$$

První z těchto vztahů určuje spojitou křivku fázových přechodů $P_c = P_c(T_c)$. V dalším výkladu se budeme vesměs zabývat pouze tímto druhem fázových přechodů.

Závislost Gibbsova potenciálu $G$ na parametru $\eta$ má tedy tvar

$$G \equiv G(T, P, \eta) = G_0(T, P) + \tfrac{1}{2}\beta(T, P)\,\eta^2 + \tfrac{1}{4}\gamma(T, P)\,\eta^4 . \tag{49,9}$$

(Zavedli jsme nové označení $\gamma_2 = \frac{1}{2}\beta$, $\gamma_4 = \frac{1}{4}\gamma$.) Na jedné straně přechodu je $\beta > 0$ a na druhé je $\beta < 0$; v bodě přechodu platí podmínky (49,8).

Jak jsme už uvedli, při $\gamma_3 \not\equiv 0$ neexistuje spojitá křivka fázových přechodů. Kvantová mechanika a teorie grup (teorie symetrie) dovolují najít podmínky, za nichž je $\gamma_3 \equiv 0$ (a tedy neexistuje spojitá křivka fázových přechodů). Poněvadž tato problematika přesahuje rámec fenomenologické termodynamiky, nemůžeme se jí zabývat. Uvedeme zde (bez důkazu) pouze jeden důležitý výsledek (LANDAU): při fázovém přechodu mezi kapalinou a tuhým tělesem (např. při krystalizaci kapaliny) je $\gamma_3$ nenulové, takže tento přechod nemůže být fázovým přechodem druhého druhu (v dříve uvedeném smyslu).

Závislost (49,9) plyne i z toho přirozeného požadavku, aby $G(T, P, \eta)$ nezáviselo na znaménku $\eta$. Je ovšem třeba říci, že z hlediska *fenomenologické* termodynamiky neexistuje žádný apriorní argument ve prospěch tohoto předpokladu. Kromě toho postup, jehož jsme zde užili, je vhodný k vysvětlení různých vlastností koeficientů rozkladu.

Při dané hodnotě tlaku jsou koeficienty $\beta$ a $\gamma$ funkcemi teploty. Poněvadž v bodě přechodu je $\beta(T_c) = 0$, lze v okolí bodu $T = T_c$ použít rozvoje

$$\beta(T) = \beta(T_c) + (T - T_c)\left(\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}\right)_{T=T_c} ,$$

popř.

$$\beta(T) = \alpha \,.\, (T - T_c)\,, \tag{49,10}$$

kde $\alpha = (\mathrm{d}\beta/\mathrm{d}T)_{T=T_c}$. Pro určitost budeme předpokládat, že $\alpha$ je *kladné*. V bezprostředním okolí bodu $T = T_c$ lze funkci $\gamma(T)$ nahradit její hodnotou v bodě $T_c$. Z podmínky (49,8) pak plyne, že $\gamma \cong \gamma(T_c) > 0$.

Závislost $\eta$ na teplotě je určena minimem funkce (49,9). Z rovnice $\delta\, G(\eta) = 0$ dostaneme řešení

$$\eta = 0\,, \quad \eta^2 = -\frac{\beta}{\gamma} = \frac{\alpha}{\gamma}(T_c - T)\,. \tag{49,11}$$

Vezmeme nejdříve řešení $\eta = 0$. Z podmínky $(\partial^2 G/\partial\eta^2)_{\eta=0} > 0$ pak plyne

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=0} = \beta(T) = \alpha \,.\, (T - T_c) > 0\,, \tag{49,12}$$

popř. $T > T_c$. Fáze, v níž je $\eta = 0$, tedy existuje (je stabilní) *nad* teplotou $T_c$. Při teplotách $T < T_c$ je druhá derivace Gibbsova potenciálu *záporná*, takže tato oblast odpovídá *maximu* termodynamického potenciálu $G$. V tom se obráží nemožnost existence přechlazených stavů (při fázových přechodech druhého druhu).

Pro *nenulové* řešení (49,11) dostaneme

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = \beta + 3\gamma\eta^2 = -2\beta > 0\,, \tag{49,13}$$

popř. $T < T_c$. Fáze s *nenulovou* hodnotou $\eta$ tedy existuje *pod* teplotou přechodu (Curieovou teplotou). Při teplotách $T > T_c$ (popř. $\beta > 0$) by tato fáze odpovídala *maximu* Gibbsova potenciálu. Kromě toho by při těchto teplotách bylo $\eta$ imaginární, což nemůže odpovídat žádnému stavu. (Neexistují tedy přehřáté stavy.) V bodě přechodu $T = T_c$ je v obou fázích $\eta = 0$, takže obě fáze splývají.

Z této ilustrace je vidět, že rozvoj (49,9) spolu s podmínkami (49,8) správně popisuje vlastnosti fázových přechodů druhého druhu a jejich rozdílnost od fázových přechodů prvního druhu. Jednoduchým výpočtem se můžeme přesvědčit, že v tomto rozvoji je také obsažen skok druhých derivací.

Naznačíme zde velmi stručně příslušný postup výpočtu skoku tepelných kapacit. V okolí bodu přechodu je závislost $\gamma_4 \equiv \gamma$ na teplotě malá, takže ji lze nahradit konstantou. Při velmi malých hodnotách $\eta^2$ je pak možno bikvadratický člen vynechat; pro entropii pak dostaneme

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\eta} = -\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{2}\frac{\partial \beta}{\partial T}\eta^2 = S_0 - \frac{1}{2}\frac{\partial \beta}{\partial T}\eta^2\,.$$



Veličina $S_0$ odpovídá entropii fáze, v níž $\eta = 0$ (tj. teplotám $T > T_c$). Vyjádříme-li $\beta$ pomocí (49,10) a za $\eta^2$ užijeme druhé rovnice (49,11), dostaneme

$$\Delta S \equiv S - S_0 = \frac{\alpha^2}{2\gamma}(T - T_c)\,. \tag{49,14}$$

V bodě přechodu je $\Delta S = 0$. Pro skok tepelných kapacit (v bodě přechodu $T = T_c$) pak dostaneme

$$\Delta C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{\partial S_0}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha^2 T_c}{2\gamma}\,. \tag{49,15}$$

Přechod z fáze $\eta = 0$ do fáze $\eta \neq 0$ je tedy (v bodě přechodu) doprovázen konečným přírůstkem tepelné kapacity. S touto situací jsme se už setkali v předešlém článku. V normálním vodiči je hodnota kritického pole ($H_c = \eta$) rovna nule, kdežto v supravodivé fázi je $H_c = \eta \neq 0$. Skok tepelných kapacit je určen rovnicí (48,35).

Obdobně lze počítat i diskontinuity objemové roztažnosti a modulu kompresibility. Poněvadž $V = (\partial G/\partial P)$, je objemová roztažnost $(\partial V/\partial T)$ určena druhou derivací $(\partial^2 G/\partial T\,\partial P)$. Izotermický modul kompresibility je určen derivací $(\partial^2 G/\partial P^2)$. Z rovnice (49,9) je pak možno vyjádřit příslušné diskontinuity pomocí funkce $\beta$ a $\gamma$, popř. jejich derivací. (Při výpočtu je nutno uvažovat závislost, $\beta$ a $\gamma$ na tlaku.) Porovnání těchto diskontinuit pak vede k Ehrenfestovým rovnicím (viz čl. 47). Provedení těchto jednoduchých výpočtů přenecháme čtenáři.

Nakonec si řekneme několik slov o významu Landauovy obecné teorie fázových přechodů druhého druhu. Především je vidět, že jde o *fenomenologickou* teorii, která využívá některých *empirických* poznatků o fázových přechodech druhého druhu a na tomto základě určuje obecné vlastnosti Gibbsova potenciálu v okolí bodu přechodu. Koeficienty rozkladu $\beta$ a $\gamma$ (a jejich vlastnosti) představují jisté fenomenologické parametry teorie. Další informace o těchto koeficientech může poskytnout mikroskopická teorie, která je založena na známých představách o struktuře hmoty.

## 50. FÁZOVÝ PŘECHOD Z FEROMAGNETICKÉ DO PARAMAGNETICKÉ FÁZE

Feromagnetické látky (např. železo, nikl, kobalt a řada slitin) se vyznačují tím, že mají vlastní (spontánní) magnetizaci, která s růstem teploty postupně klesá, až v jistém bodě (tzv. Curieově teplotě) vymizí; oblast nad Curieovou teplotou představuje paramagnetickou fázi. Ze zkušenosti je také známo, že tento přechod probíhá bez vylučování (popř. pohlcování) latentního tepla, takže jde o fázový přechod *druhého* druhu.

Teorie feromagnetismu tvoří dnes samostatnou fyzikální disciplínu s velmi širokou problematikou a mnohostrannými aplikacemi. Našim cílem zde není výklad této

teorie, jejíž základy se probírají ve speciálních kursech, nýbrž jen stručné vyjasnění těch zákonitostí, jimiž se řídí uvedený přechod z feromagnetické do paramagnetické fáze.

K vysvětlení těchto zákonitostí použijeme Landauovy teorie fázových přechodů druhého druhu (viz čl. 49). Přitom se příležitostně *zmíníme* i o některých dalších důsledcích, k nimž vede použití této teorie na feromagnetické látky (např. doménové struktuře).

Magnetizaci $\boldsymbol{M}$ budeme pokládat za novou nezávisle proměnnou, jejíž hodnoty jsou určeny podmínkami termodynamické rovnováhy. Abychom mohli aplikovat obecnou teorii fázových přechodů druhého druhu, potřebujeme nejdříve najít tvar Gibbsova potenciálu.

Označíme-li $\tilde{f}$ (objemovou) hustotu volné energie, pak pro indukci $\boldsymbol{B}$ platí vztah (viz (24,21)):

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \boldsymbol{H}} = -\frac{\boldsymbol{B}}{4\pi} = -\frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{H} + 4\pi \boldsymbol{M}).$$

(Potenciály označené vlnovkou mají stejný význam jako v čl. 24.) Obdobný vztah platí i pro (objemovou) hustotu $\tilde{g}$ Gibbsova potenciálu:

$$\left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial \boldsymbol{H}}\right)_{T,P} = -\frac{1}{4\pi}(\boldsymbol{H} + 4\pi \boldsymbol{M}). \tag{50,1}$$

V dalším výkladu budeme všude předpokládat, že tlak $P$ (popř. hustota $\varrho$) je konstantní; závislost na tlaku tedy nebudeme uvažovat.

Jak jsme už uvedli, magnetizaci $\boldsymbol{M}$ budeme pokládat za nezávisle proměnnou. Integrace rovnice (50,1) pak vede ke vztahu

$$\tilde{g} = g_0(\boldsymbol{M}, T) - \boldsymbol{M}\boldsymbol{H} - \frac{H^2}{8\pi}. \tag{50,2}$$

Funkce $g_0 = g_0(\boldsymbol{M}, T)$ představuje hodnotu potenciálu $\tilde{g}$ při $\boldsymbol{H} = 0$. Poznamenejme ještě, že platnost rovnice (50,2) *není* závislá na velikosti a směru vektorů $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$. (Jde o *exaktní* termodynamický vztah.)

Nejdříve budeme předpokládat, že vektory $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ jsou *paralelní*. (Vliv magnetické anizotropie započítáme později.) V takovém případě budeme mít vztah

$$\tilde{g} \equiv \tilde{g}(M, H, T) = g_0(M, T) - MH - \frac{H^2}{8\pi}, \tag{50,3}$$

kde $M = |\boldsymbol{M}|$ je absolutní hodnota magnetizace.

V okolí Curieovy teploty je magnetizace $M$ velmi malá, takže funkci $g_0(M, T)$ lze rozvinout v řadu podle mocnin $M$. Ve shodě s výsledky předešlého článku použijeme vyjádření[78])

$$g_0(M, T) = g_{00}(T) + \tfrac{1}{2}\beta(T) M^2 + \tfrac{1}{4}\gamma(T) M^4, \tag{50,4}$$

popř.

$$\tilde{g} = g_{00}(T) + \tfrac{1}{2}\beta(T) M^2 + \tfrac{1}{4}\gamma(T) M^4 - MH - \frac{H^2}{8\pi}. \tag{50,5}$$

V okolí Curieova bodu $T_c \equiv \Theta$ položíme (viz čl. 49):

$$\beta(T) = \alpha(T - \Theta), \quad \gamma = \text{konst} > 0. \tag{50,6}$$

Je-li $\alpha > 0$, pak $M = \eta = 0$ při teplotách $T > T_c \equiv \Theta$; při $\alpha < 0$ by bylo $M = \eta = 0$ při $T < \Theta$. U známých feromagnetik se vyskytuje první z těchto možností, proto budeme považovat $\alpha$ za *kladné* (stejně jako v čl. 49). Je však třeba říci, že takové rozdělení fází *není* následek obecných termodynamických zákonů (např. podmínek rovnováhy).

Rovnovážné hodnoty magnetizace najdeme minimalizací funkce (50,5). Nejdříve budeme předpokládat, že pole $H$ se rovná nule. Z rovnice (50,5) pak plyne

$$\frac{\partial \tilde{g}}{\partial M} = M(\beta + \gamma M^2) = 0, \tag{50,7}$$

popř.

$$\frac{\partial \tilde{g}}{\partial M} = M[\alpha(T - \Theta) + \gamma M^2] = 0. \tag{50,7'}$$

Řešení $M = 0$ odpovídá minimu potenciálu $\tilde{g}$ při teplotách $T > \Theta$. *Pod* Curieovou teplotou ($T < \Theta$) je $\tilde{g}$ minimální při

$$M^2 = -\frac{\beta}{\gamma} = \frac{\alpha}{\gamma}(\Theta - T). \tag{50,8}$$

Fáze, v níž je $M \neq 0$, představuje feromagnetickou fázi. Teplotní závislost magnetizace ve feromagnetické fázi (fázi pod Curieovou teplotou) je tedy určena rovnicí

$$M = \left[\frac{\alpha}{\gamma}(\Theta - T)\right]^{1/2}, \quad (T < \Theta, H = 0). \tag{50,9}$$

V bodě přechodu je spontánní magnetizace rovna nule:

$$M(\Theta) = 0. \tag{50,9'}$$

[78]) V dalším výkladu budeme často používat výsledků předešlého článku, aniž bychom pokaždé odkazovali na příslušné vztahy. (Jde fakticky o záměnu symbolu $\eta$ symbolem $M$.)

Derivací rovnice (50,5) při $H = 0$ dostaneme vztah mezi entropiemi obou fází

$$s - s_{00} = \frac{\alpha^2}{2\gamma}(T - \Theta), \tag{50,10}$$

kde $s$ je hustota entropie ve feromagnetické fázi (při $H = 0$) a $s_{00}$ značí hustotu entropie paramagnetické fáze (při $M = H = 0$).

Skok specifických tepel v bodě přechodu je určen rovnicí

$$\Delta c \equiv c_{00} - c = -\frac{\alpha^2\Theta}{2\gamma}. \tag{50,11}$$

Přechod z feromagnetické ($M \neq 0$) do paramagnetické fáze ($M = 0$) je (v bodě přechodu) doprovázen *poklesem* specifického tepla.

Nyní budeme uvažovat případ, kdy je intenzita $H$ *nenulová* ($H \neq 0$). Minimalizací funkce (50,5) dostaneme

$$\frac{\partial\tilde{g}}{\partial M} = \beta M + \gamma M^3 - H = 0,$$

popř.

$$\alpha(T - \Theta)M + \gamma M^3 = H. \tag{50,12}$$

Závislost magnetizace $M$ na poli $H$ a teplotě $T$ je určena řešením této kubické rovnice. Rovnici (50,12) lze považovat za vyjádření obrácené závislosti $H \equiv H(M, T)$. Budeme předpokládat, že pole $H$ je slabé ($H \to 0$). Zavedeme-li magnetickou susceptibilitu $\chi$ (pro slabé pole)

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}, \tag{50,13}$$

pak derivací rovnice (50,12) dostaneme

$$\chi[\alpha(T - \Theta) + 3\gamma M^2] = 1. \tag{50,14}$$

Nad Curieovou teplotou (při $H = 0$) je $M = 0$, takže závislost magnetické susceptibility paramagnetické fáze je určena rovnicí (P. Curie, P. Weiss 1907):

$$\chi = \frac{1}{\alpha(T - \Theta)}, \quad (T > \Theta). \tag{50,15}$$

Tato (původně empirická) závislost představuje známý *Curieův-Weissův zákon*, který se obvykle píše ve tvaru

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}. \tag{50,15'}$$

Curieova-Weissova konstanta $C$ tak jednoduše souvisí s fenomenologickým parametrem $\alpha$ Landauovy teorie: $C = 1/\alpha$.



Pod Curieovou teplotou ($T < \Theta$) je $M$ (při $H = 0$) určeno rovnicí (50,8), takže magnetická susceptibilita paramagnetické fáze se rovná

$$\chi = \frac{1}{2\alpha(\Theta - T)} = -\frac{C}{2(T - \Theta)}, \quad (T < \Theta). \tag{50,16}$$

Závislost (50,15) a (50,16) jsme odvodili za předpokladu magnetické izotropie ($\boldsymbol{MH} = MH$); tento předpoklad je splněn u krystalů s kubickou mříží. U jiných typů feromagnetických krystalů je nutno uvažovat magnetickou anizotropii, což ovlivní i obě závislosti.

Předpoklad magnetické izotropie se obráží v tom, že potenciál $\tilde{g}$ závisí (kromě teploty a tlaku) pouze na *absolutních hodnotách* magnetizace $\boldsymbol{M}$ a intenzity $\boldsymbol{H}$. Započítání magnetické anizotropie se projeví v tom, že potenciál $\tilde{g}$ bude kromě absolutních hodnot $M$, $H$ záviset také na jednotlivých složkách vektorů $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$, popř. úhlu $\psi$ mezi oběma vektory.

Započítání magnetické anizotropie provedeme ve dvou krocích. Poněvadž našim cílem je pouze *nástin* základních myšlenek, nebudeme zabíhat do podrobností.

Budeme předpokládat, že jde o jednoosý krystal (např. hexagonální kobalt). Souřadný systém zvolíme tak, aby osa symetrie splývala s osou $z$; rovinu vytvořenou touto osou a vektorem $\boldsymbol{H}$ nazveme rovinou $x$, $z$. Skalární součin $\boldsymbol{MH}$ je pak roven

$$\boldsymbol{MH} = MH\cos\psi = M_xH_x + M_zH_z. \tag{50,17}$$

Člen $g_0(\boldsymbol{M}, T)$, vystupující v rovnici (50,2), rozdělíme na izotropní část (kterou opět označíme $g_0$) a část anizotropní $g_a$. Izotropní část $g_0$ obsahuje pouze absolutní hodnotu magnetizace ($g_0 = g_0(M, T)$), kdežto anizotropní část závisí na jednotlivých komponentách vektoru $\boldsymbol{M}$:

$$g_a \equiv g_a(M_x, M_y, M_z, T). \tag{50,18}$$

Mikroskopický původ magnetické anizotropie je v tom, že jednotlivé elementární (atomární) momenty interagují mezi sebou (a nejen s polem $\boldsymbol{H}$). Z elektrodynamiky je známo, že interakce dvou magnetických dipólů je necentrální a v prvním přiblížení je kvadratickou funkcí komponent obou magnetických momentů. Poněvadž jde o relativně slabou interakci, omezíme se (v našich orientačních úvahách) na kvadratické přiblížení. Anizotropní část $g_a$ Gibbsova potenciálu budeme považovat za kvadratickou formu komponent magnetizace $\boldsymbol{M}$. Pro redukci této formy na diagonální tvar dostaneme

$$g_a \equiv g_a(M_x, M_y, M_z, T) = k_1M_x^2 + k_2M_y^2 + k_3M_z^2; \tag{50,19}$$

koeficienty $k_i$ ($i = 1, 2, 3$) mohou záviset na teplotě (popř. tlaku). Absolutní hodnotu magnetizace považujeme za nezávislou na orientaci vektoru $\boldsymbol{H}$; změna vektoru $\boldsymbol{H}$ se tedy projeví pouze v *natočení* vektoru magnetizace. Veličina $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ nezávisí na orientaci vektorů $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$. Ve výrazu (50,19) se tedy vyskytuje ještě

izotropní člen (např. $k_3M^2$), poněvadž platí:

$$g_a = (k_1 - k_3)\, M_x^2 + (k_2 - k_3)\, M_y^2 + k_3 M^2 .$$

Izotropní člen lze zahrnout do $g_0$, takže $g_a$ má (v daném přiblížení) tento tvar:

$$g_a = a_1 M_x^2 + a_2 M_y^2 .$$

Jednotlivé fyzikální veličiny krystalů se nemohou změnit při transformacích symetrie těchto krystalů. (Jednotlivé termodynamické veličiny musí mít stejnou symetrii jako krystal.) Pro jednoosé krystaly to znamená, že $g_a$ se nemůže změnit při pootočení o jisté úhly kolem osy symetrie (osy $z$). Jinými slovy, $g_a$ může záviset pouze na (absolutní hodnotě) průmětu vektoru $\boldsymbol{M}$ do roviny $x$, $y$. Musí tedy být $a_1 = a_2 = \frac{1}{2}a$, takže

$$g_a = a\,.\,(M_x^2 + M_y^2) = aM^2 \sin^2 \vartheta\,. \tag{50,20}$$

Při úpravě posledního vztahu jsme použili $M_x = M \sin\vartheta \cos\varphi$, $M_y = M \sin\vartheta \sin\varphi$ ($\vartheta$ je úhel mezi $\boldsymbol{M}$ a osou $z$, $\varphi$ je azimutální úhel).

Veličina $g_a$ může být jak kladnou, tak zápornou, popř. může se rovnat nule v závislosti na hodnotě parametru $a$ (parametr $a$ závisí na teplotě). Z měření plyne, že pro hexagonální kobalt při teplotách $T > 300$ °K je $a = 4{,}2$. (V dalším rozboru budeme všude předpokládat $a > 0$.)

V daném přiblížení výraz $g_a$ nezávisí na úhlu $\varphi$. Ve stejném přiblížení vezmeme i skalární součin (50,17). To znamená, že oba vektory $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ budou (v daném přiblížení) ležet v jedné rovině (rovině $x$, $z$). Magnetická anizotropie se pak projeví pouze vychýlením (natočením) vektoru magnetizace $\boldsymbol{M}$ v rovině vytvořené osou symetrie krystalu a vektorem $\boldsymbol{H}$ (v rovině $x$, $z$). Je tedy $\varphi = 0$, $M_x = M \sin\vartheta$, $M_z = M \cos\vartheta$, popř.

$$\boldsymbol{MH} = M\,.\,(H_x \sin\vartheta + H_z \cos\vartheta)\,. \tag{50,21}$$

Použijeme-li ještě

$$g_0(\boldsymbol{M}, T) = g_0(M) + \tfrac{1}{2}aM^2 \sin^2\vartheta\,, \tag{50,22}$$

pak rovnice (50,2) vede k tomuto vyjádření Gibbsova potenciálu:

$$\tilde{g} = g_0(M) + \tfrac{1}{2}aM^2 \sin^2\vartheta - M\,.\,(H_x \sin\vartheta + H_z \cos\vartheta) - \frac{H^2}{8\pi}\,. \tag{50,23}$$

Při odvození této rovnice jsme nečinili žádné předpoklady o velikosti *magnetizace*, nýbrž jen o velikosti magnetické *anizotropie*. U masívních feromagnetik je anizotropie relativně malá, takže platnost rovnice (50,23) je mnohem širší, než tomu bylo např. u rovnice (50,5), která se vztahovala pouze na *okolí* Curieova bodu ($M \to 0$). Rovnice (50,23) může tedy poskytnout další informace o magnetických vlastnostech feromagnetik.



Rovnovážnou orientaci vektoru $\boldsymbol{M}$ vzhledem k ose symetrie dostaneme minimalizací Gibbsova potenciálu:

$$\frac{\partial\tilde{g}}{\partial\vartheta} = 0\,, \quad \frac{\partial^2\tilde{g}}{\partial\vartheta^2} > 0\,. \tag{50,24}$$

Z rovnice (50,23) pak plyne tato rovnice pro úhel $\vartheta$:

$$M\,.\,[aM \sin\vartheta \cos\vartheta - (H_x \cos\vartheta - H_z \sin\vartheta)] = 0\,.$$

Ve feromagnetické fázi ($M \neq 0$) tedy platí

$$H_x \cos\vartheta - H_z \sin\vartheta = aM \sin\vartheta \cos\vartheta\,, \tag{50,25}$$

popř.

$$(aM \sin\vartheta - H_x)^2 (1 - \sin^2\vartheta) = H_z \sin^2\vartheta\,, \tag{50,25'}$$

přičemž řešení musí vyhovovat nerovnosti (podmínce minima)

$$H_x \sin\vartheta + H_z \cos\vartheta + aM(\cos^2\vartheta - \sin^2\vartheta) > 0\,. \tag{50,26}$$

Rozbor vlastností řešení trigonometrické rovnice (50,25), popř. (50,25') je elementární, proto jej nebudeme podrobně provádět a omezíme se v podstatě na shrnutí výsledků. Substitucí $\xi = \sin\vartheta$ totiž dostaneme polynom čtvrtého stupně, jehož průběh je znám z úvodního kursu matematiky. V závislosti na hodnotách koeficientů tohoto polynomu mohou nastat dva základní případy.

1. Rovnice (50,25) má *dva* reálné kořeny $|\sin\vartheta| \leqq 1$. V takovém případě má funkce $\tilde{g}(\vartheta)$ jedno maximum a jedno minimum. (Všude v další části tohoto článku budeme mít na mysli extremální vlastnosti funkce $\tilde{g}$ vzhledem k orientaci vektoru magnetizace, tj. úhlu $\vartheta$.) Z těchto dvou extrémů pouze minimum odpovídá stavu termodynamické rovnováhy. Jinými slovy, v tomto případě zadanému vektoru $\boldsymbol{H}$ odpovídá *jedna* orientace vektoru magnetizace.

2. Rovnice (50,25) má *čtyři* reálné kořeny $|\sin\vartheta| \leqq 1$. Dva z těchto kořenů příslušejí maximům Gibbsova potenciálu (a tedy nepříslušejí rovnovážným stavům) a dva odpovídají minimálním hodnotám. Pokud jsou obě tato minima funkce $\tilde{g}(\vartheta)$ různá, existuje jedna stabilní a jedna metastabilní orientace vektoru $\boldsymbol{M}$. (Stabilní orientace odpovídá absolutnímu minimu Gibbsova potenciálu. Případ, kdy obě minima splývají, rozebereme později.)

S existencí těchto *metastabilních stavů* souvisí *hysterezní jevy* při magnetizaci. Jednoduchou úvahou lze najít křivku, uvnitř níž leží oblast metastabilních stavů.

Při vhodné změně složek $H_x$, $H_z$ pole $\boldsymbol{H}$ se bude rozdíl mezi maximem a minimem zmenšovat, až při jistých hodnotách $H_x$, $H_z$ splyne maximum s minimem. V tomto případě má funkce $\tilde{g}(\vartheta)$ inflexní bod; její druhá derivace se pak rovná nule, což vede k podmínce

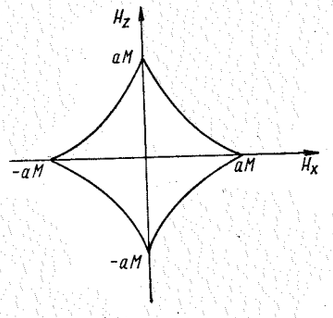
$$H_x \sin\vartheta + H_z \cos\vartheta + aM(\cos^2\vartheta - \sin^2\vartheta) = 0\,. \tag{50,27}$$

Rovnice (50,25) a (50,27) určují (v parametrickém tvaru) hledanou oblast metastabilních stavů. Úhel $\vartheta$ lze vyloučit elementární algebraickou úpravou. Nejdříve vynásobíme rovnici (50,25) výrazem $\cos\vartheta$, rovnici (50,27) výrazem $\sin\vartheta$. Sečtením obou takto vzniklých rovnic dostaneme

$$H_x = aM \sin^3 \vartheta . \tag{50,28}$$

Vyloučením $H_x$ z rovnic (50,25) a (50,27) dospějeme ke vztahu

$$H_y = -aM \cos^3 \vartheta . \tag{50,29}$$



Obr. 22.

Rovnice (50,28) a (50,29) určují (v parametrickém tvaru) uzavřenou křivku, zvanou *asteroida*. Povýšíme-li každou z těchto rovnic na 2/3 a sečteme vzniklé rovnice, dostaneme obvyklý tvar této křivky (viz obr. 22):

$$H_x^{2/3} + H_z^{2/3} = (aM)^{2/3} . \tag{50,30}$$

Při změně pole uvnitř této křivky může docházet k přechodu z metastabilních do stabilních stavů (a tedy nevratným procesům). V tom je *jedna z příčin* magnetické hystereze[79]). (Další příčiny mohou být v různých napětích ve zkoumaném vzorku, v defektech krystalu apod.).

Nyní přejdeme k některým speciálním řešením rovnice (50,25). Je-li pole $\boldsymbol{H}$ *kolmé* k ose symetrie ($H_z = 0$, $H_x = H$), pak z této rovnice dostaneme dvě řešení

$$\cos\vartheta = 0 , \quad \sin\vartheta = \frac{H}{aM} .$$

Při $H > aM$ existuje pouze jedno řešení, a to $\cos\vartheta = 0$, $\vartheta = \pi/2$. V tomto případě má tedy magnetizace $\boldsymbol{M}$ směr pole $\boldsymbol{H}$. (Dosazením řešení $\cos\vartheta = 0$ do nerovnosti (50,26) se snadno přesvědčíme, že jde o minimum $\tilde{g}$, a tedy stabilní orientaci.) Je-li $H < aM$, pak $\tilde{g}$ má minimum při

$$\sin\vartheta = \frac{H}{aM} . \tag{50,31}$$

Tato rovnice má dvě řešení $\vartheta$ a $\pi - \vartheta$, takže existují dvě rovnovážné orientace vektoru $\boldsymbol{M}$ vzhledem k ose symetrie. Složka $M_x = M \sin\vartheta$ je určena rovnicí

$$M_x = \frac{H}{a} . \tag{50,32}$$

[79]) Viz konec čl. 8.



Pro obě řešení (50,31) má Gibbsův potenciál (50,23) *stejnou hodnotu*:

$$\tilde{g} = g_0(M) - \frac{H^2}{2a} - \frac{H^2}{8\pi} = g_0(M) - \tfrac{1}{2}aM_x^2 - \frac{a^2M_x^2}{8\pi} . \tag{50,33}$$

To znamená, že obě orientace ($\vartheta$ a $\pi - \vartheta$) jsou *stejně stabilní*. Takové orientace jsou velmi výhodné, poněvadž vedou ke zmenšení Gibbsova potenciálu celého magnetika a tím i k vytvoření nejstabilnějšího stavu termodynamické rovnováhy. Poněvadž obě orientace vektoru magnetizace jsou stejně stabilní, mohou existovat vedle sebe v rovnováze. Feromagnetikum se tak rozpadne na oblasti, v nichž je intenzita $\boldsymbol{H}$ *stejná*, avšak magnetizace $\boldsymbol{M}$ (popř. indukce $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M}$) je *různá*. Objem feromagnetika je tak možno rozdělit na oblasti (tzv. *domény*), v nichž má magnetizace jednu ze svých možných orientací ($\vartheta$ anebo $\pi - \vartheta$). Existence těchto domén postuloval už r. 1907 francouzský fyzik P. Weiss. Termodynamickou teorii Weissových domén vytvořili sovětští fyzikové L. Landau a E. Lifšic (1935), jejichž postupu jsme zde (v zjednodušené formě) použili. Přesný výpočet tvaru domén vyžaduje zahrnutí řady faktorů (např. velikosti a tvaru feromagnetika, vlivu nehomogenit), které jsme zde neuvažovali. Rozbor těchto otázek je však předmětem speciálních kursů fyziky pevných látek, a proto se jím zde nebudeme zabývat.

## 51. KRITICKÉ JEVY

V tomto článku si všimněme některých speciálních případů, jež mohou nastat u fázových přechodů. Pro jednoduchost jednotlivých formulací budeme předpokládat, že každý homogenní systém (fáze) je popsán proměnnými $P$, $V$, $T$.

Křivka $P = P(T)$ fázové rovnováhy dvou fází je určena průsečíkem chemických potenciálů $\mu^{(1)} \equiv \mu^{(1)}(P, T)$ a $\mu^{(2)} \equiv \mu^{(2)}(P, T)$ obou fází: $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$. Při všech teplotách a tlacích, jež leží na této křivce, je možná fázová rovnováha. Body $P$, $T$ ležící vně této křivky příslušejí pouze jedné z fází. Křivka fázové rovnováhy tedy představuje jistou hranici rozdělení systému na fáze. (Podrobnosti viz v čl. 43.)

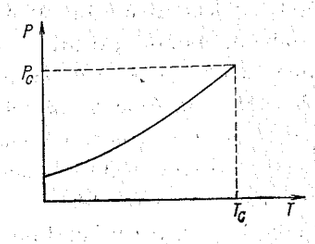
Budeme se zajímat o přechod mezi dvěma body $P^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $P^{(2)}$, $T^{(2)}$, jež leží na *různých* stranách od křivky fázové rovnováhy. Zde je nutno rozeznávat dva základní případy.

1) Křivka fázové rovnováhy je neohraničená. (Jednoznačnost vztahu $P = P(T)$ vylučuje případ uzavřené křivky.) V takovém případě lze spojit body $P^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $P^{(2)}$, $T^{(2)}$ pouze tak, že spojnice těchto dvou bodů *protne* křivku fázové rovnováhy. V tomto bodě dochází k rozdělení systému na fáze.

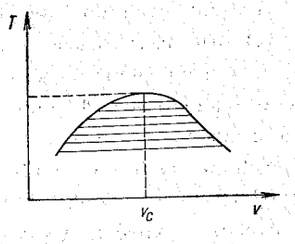
2) Křivka fázové rovnováhy končí v jistém bodě $P_c$, $T_c$ (viz obr. 23). Souřadnice tohoto bodu se nazývají *kritickým tlakem* a *kritickou teplotou*. Při teplotách $T > T_c$ a tlacích $P > P_c$ neexistují různé fáze a systém je homogenní. Kritický bod $P_c$, $T_c$ je tedy takovým bodem, v němž *mizí rozdíl mezi oběma fázemi*. Existuje-li kritický

bod, pak mezi libovolnými dvěma stavy $P^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $P^{(2)}$, $T^{(2)}$ je možný *spojitý* přechod, při němž v žádném okamžiku nedochází k rozdělení na fáze. Takový přechod vyžaduje, aby spojnice bodů $P^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $P^{(2)}$, $T^{(2)}$ „obalovala" křivku fázové rovnováhy v kritickém bodě a nikde ji neprotínala.

Všimněme si nyní některých důsledků, k nimž přivádí existence kritického bodu. Křivka fázové rovnováhy v diagramu $T - v$ (při existenci kritického bodu) má



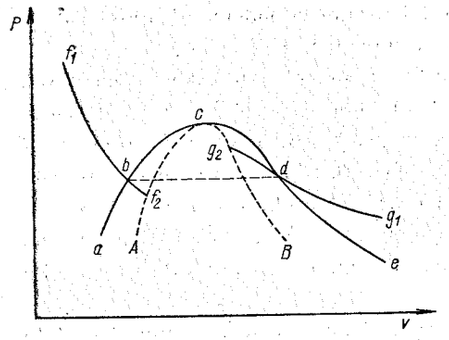

Obr. 23.




Obr. 24.

tvar znázorněný na obr. 24. (Zašrafovaná oblast odpovídá fázové rovnováze stejně jako na obr. 11a v čl. 45. Doporučujeme čtenáři porovnat oba diagramy.) Blíží-li se stav systému ke kritickému bodu $T_c$, $v_c$, pak rozdíl mezi specifickými objemy obou fází se zmenšuje, až v kritickém bodě tento rozdíl *vymizí*.

Analogický tvar má křivka fázové rovnováhy (s kritickým bodem) i v diagramu $P - v$ (obr. 25). Fázová rovnováha odpovídá oblasti *abcdea* uvnitř této křivky. (Aby nebyl diagram příliš nepřehledný, není tato oblast zašrafována. V kritickém bodě $c$ mizí rozdíl mezi oběma fázemi.) V každé z fází je tlak klesající funkcí objemu; platí tedy podmínka stability (viz čl. 34):




Obr. 25.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0\,. \qquad (51,1)$$

Křivka $f_1f_2$ představuje izotermu *kapalné* fáze a křivka $g_1g_2$ touž izotermu *plynné* fáze. Platnost nerovnosti (51,1) zůstane obecně zachována i v jisté oblasti za průsečíkem izotermy $f_1f_2$, popř. $g_1g_2$ s křivkou fázové rovnováhy. S tím souvisí oblast existence přehřáté kapaliny (úsek $bf_2$), popř. přechlazené páry (úsek $dg_2$). V souvislosti s oblastí přehřátých a přechlazených stavů je však nutno poznamenat toto: i když jsou v těchto stavech splněny podmínky stability (51,1), nemohou být tyto stavy zcela stabilní, poněvadž v nich může docházet k vytváření zárodků nových fází. (Podrobněji viz kap. VI.) *Úplně stabilní* izotermická změna je znázorněna



úsekem *bd*, jenž odpovídá fázové rovnováze (při dané teplotě a tlaku). Tyto skutečnosti poukazují na *metastabilnost* homogenního systému uvnitř křivky fázové rovnováhy. Body $f_2$, popř. $g_2$ odpovídají koncovým bodům, v nichž dochází k narušení nerovnosti (51,1). Sestrojíme-li různé izotermy $f_1f_2$, $g_1g_2$, dostaneme geometrické místo bodů (křivku *AcB*), v nichž dochází k narušení termodynamické nerovnosti (51,1), jíž musí vyhovovat homogenní systém. Vnitřek křivky *AcB* tedy představuje oblast, v níž neexistují *žádné* rovnovážné (byť metastabilní) stavy *homogenního* systému. Oblast *acAa* vymezuje tu část stavů, při nichž může existovat přehřátá kapalina; *ecBe* je oblastí, v níž může existovat přechlazená pára. Z definice kritického bodu *c* je zřejmé, že křivka *AcB* se dotýká křivky fázové rovnováhy v kritickém bodě. (V kritickém bodě splývá jedna z izoterm kapaliny s izotermou plynné fáze.)

Kritický bod je tedy jedním z bodů, v němž je nerovnost (51,1) narušena a nahrazena rovnicí $(\partial P/\partial v)_T = 0$, popř.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0\,. \qquad (51,2)$$

Mají-li být stavy, v nichž je splněna rovnice (51,2), stabilními stavy, pak kromě rovnice (51,2) musí být splněny i některé další podmínky (pro vyšší derivace). Najdeme nyní tyto podmínky.

Obecnou podmínku stability v kritickém bodě $P_c$, $T_c$ najdeme z nerovnosti (34,1):

$$\delta U - T\delta S + P\,\delta V > 0\,, \qquad (51,3)$$

$$(T = T_0 = T_c,\ P = P_0 = P_c)\,.$$

Rozvedením $\delta U$ podle mocnin $\delta S$, $\delta V$ (do druhého řádu včetně) jsme dostali pozitivně definitní kvadratickou formu (34,5), z níž jsme pak určili podmínky stability (34,13) a (34,15). Z čl. 34 víme, že rovnice (51,2) je ekvivalentní rovnici

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = 0\,. \qquad (51,3')$$

To znamená, že jeden ze Sylvestrových minorů kvadratické formy (34,5) je roven nule. Rovnice (51,4) představuje jistý vztah mezi proměnnými $S$, $V$ (a tedy i $\delta S$, $\delta V$). Kvadratická forma (34,5) pak může být (v závislosti na $\delta S$, $\delta V$) kladnou nebo rovnou nule. Vztah mezi $\delta S$ a $\delta V$ dostaneme anulováním kvadratické formy (34,5). Použijeme-li v anulované formě (34,5) vztahu (51,3'), pak po jednoduché úpravě dostaneme

$$\frac{1}{(\partial^2 U/\partial S^2)}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta V\right]^2 = 0\,,$$

popř.

$$\frac{T}{C_V}\left[\delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\right]^2 = \frac{T}{C_V}(\delta T)^2 = 0\,.$$

Anulování kvadratické formy však značí, že je nutné zkoumat *izotermické*[80]) odchylky od rovnovážného stavu ($\delta T = 0$), poněvadž tepelná kapacita $C_V$ nemůže být nekonečnou. (O konečnosti $C_V$ jsme už mluvili v čl. 34 a v dalším výkladu se k této otázce ještě vrátíme.) Nerovnost (51,3) lze pak vyjádřit takto:

$$\delta F + P\,\delta V > 0\,, \tag{51,4}$$

kde $F = U - TS$ je volná energie. Rozvedením $\delta F$ podle mocnin $\delta V$ dostaneme ($\delta T = 0$):

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \delta V^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 + \ldots < 0\,. \tag{51,4'}$$

Při výpočtu jsme použili vztahu $(\partial F/\partial V) = -P$. (S tím také souvisí obrácení smyslu nerovnosti.) V kritickém bodě však platí (51,2), takže nerovnost (51,4′) má tvar

$$4\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 < 0\,. \tag{51,4''}$$

Odchylka $\delta V$ však může mít obě znaménka, takže první člen nerovnosti (51,4″) musí být roven nule a druhý musí být záporný:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0\,. \tag{51,5}$$

Tím máme úplnou soustavu podmínek, jimž musí vyhovovat homogenní systém, aby kritický stav byl *stabilním stavem*. Podmínky (51,5) lze splnit pouze v izolovaných bodech, takže stabilní kritické stavy jednoduchého homogenního systému musí být *izolovanými stavy*.

Najdeme nyní vlastnosti systému v kritickém bodě. Především si připomeneme, že nerovnost (34,7) nemůže být nahrazena rovnicí $(\partial^2 U/\partial S^2)_V = 0$, popř. $C_V = \infty$. V takovém případě nemůže být splněna (viz čl. 34) ani nerovnost (34,8). Bylo by tedy nutné nahradit obě nerovnosti (34,7) a (34,8) příslušnými rovnostmi

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = 0\,, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2 = 0\,,$$

popř.

$$\frac{T}{C_V} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0\,. \tag{51,6}$$

Tyto dvě rovnice představují dvě podmínky pro dvě nezávisle proměnné (např. $V$, $T$). Podmínky stability však vyžadují, aby kromě (51,6) platily ještě další vztahy

[80]) Tento výsledek je pochopitelný, poněvadž podmínka (51,2) se rovněž vztahuje na izotermickou změnu.



(51,5), jež se získají z vyšších variací. Pro dvě nezávisle proměnné však nelze všechny tyto podmínky splnit. Z toho usuzujeme, že tepelná kapacita $C_V$ je vždy (i v kritickém bodě) *konečná*.

Izochorická rozpínavost $(\partial P/\partial T)_V$ je rovněž konečná. Kdyby totiž platilo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0\,, \quad \text{popř.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 0\,,$$

pak by nebylo možno současně splnit také podmínky (51,5).

Nyní už známe vlastnosti všech veličin, které jsou potřebné k nalezení hodnoty $C_P$ v kritickém bodě. Provedeme-li v rovnici (15,12) limitní přechod

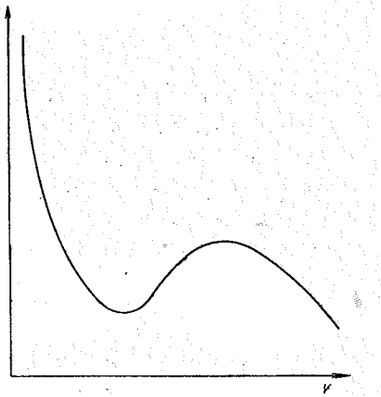
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -0\,,$$

dostaneme

$$C_P = \infty\,. \tag{51,7}$$

Adiabatickou kompresibilitu $(\partial P/\partial V)_S$ v kritickém bodě určíme z rovnice (20,25). Použijeme-li v ní podmínky (51,2), dostaneme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\,. \tag{51,7'}$$



Obr. 26.

Uvedeme nyní několik názorných příkladů.

Izoterma Van der Waalsova plynu je určena rovnicí (pro jeden mol $V = v$)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT\,, \tag{51,8}$$

popř.

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0\,. \tag{51,8'}$$

Grafická závislost Van der Waalsovy izotermy je znázorněna na obr. 26. Použijeme-li podmínek (51,5), pak po jednoduchém výpočtu dostaneme

$$P_c = \frac{a}{27b^2}\,, \quad v_c = 3b\,, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}\,. \tag{51,9}$$

Kritický koeficient $\sigma$ Van der Waalsova plynu je tedy roven

$$\sigma \equiv \frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3} \cong 2{,}67\,. \tag{51,10}$$

U reálných plynů je tato hodnota vyšší: $\sigma \cong 3{,}7$. Tento nesouhlas nepřekvapuje, poněvadž Van der Waalsova rovnice *není* přesnou stavovou rovnicí reálných plynů, nýbrž jen jednoduchou interpolační rovnicí mezi rovnicemi reálných a ideálních plynů.

Zavedeme redukovaný tlak $\mathsf{p}$, redukovaný objem $\mathsf{v}$ a redukovanou teplotu $\mathsf{t}$:

$$\mathsf{p} = \frac{P}{P_c}, \quad \mathsf{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \mathsf{t} = \frac{T}{T_c}. \tag{51,11}$$

Rovnici (51,8) je pak možno vyjádřit takto:

$$\left(\mathsf{p} + \frac{3}{\mathsf{v}^2}\right)(3\mathsf{v} - 1) = 8\mathsf{t}\,. \tag{51,12}$$

*Redukované izotermy* $\mathsf{t} = \text{konst}$ všech Van der Waalsových plynů jsou *stejné*. Z rovnice (51,12) pak plyne, že látky, které mají stejné dvě ze tří veličin $\mathsf{p}$, $\mathsf{v}$, $\mathsf{t}$, mají stejnou i třetí. Rovnice (51,12) tak vyjadřuje známý *zákon souhlasných stavů*. Je však třeba říci, že platnost tohoto zákona bezprostředně souvisí s tím, že stavová rovnice obsahuje *dva* parametry $a$, $b$ : $P \equiv P(v, T, a, b)$. Podmínky (51,5) umožňují tyto parametry vyloučit a získat tak redukovanou stavovou rovnici

$$\mathsf{p} \equiv \mathsf{p}(\mathsf{v}, \mathsf{t})\,, \tag{51,13}$$

jejíž tvar nezávisí na vlastnostech dané látky. (Parametry $a$, $b$ však mohou být různé!) Obsahuje-li stavová rovnice více než dva nezávislé parametry (charakteristické pro danou látku), pak redukovaná stavová rovnice *neexistuje* (a neplatí tedy ani zákon souhlasných stavů).

Poznamenejme ještě, že hodnoty (51,9) lze získat i následující elementární úvahou. Rovnice (51,8′) určuje tři hodnoty molárních objemů (při daných $P$, $T$), což obecně odpovídá třem možným fázím. V kritickém bodě $P_c, v_c, T_c$ musí mít tato rovnice tvar $(v - v_c)^3 = 0$. Porovnáním koeficientů v rovnicích

$$v^3 - \left(\frac{RT_c}{v_c} + b\right)v^2 + \frac{a}{P_c}v - \frac{ab}{P_c} = 0\,,$$

$$(v - v_c)^3 = v^3 - 3v^2v_c + 3vv_c^2 - v_c^3 = 0$$

dostaneme

$$3v_c = b + \frac{RT_c}{P_c}, \quad 3v_c^2 = \frac{a}{P}, \quad v_c^3 = \frac{ab}{P_c}.$$

Odtud pak plynou hodnoty (51,9).

Chování reálných plynů lze s dostatečnou přesností popsat rovnicemi

$$P(v - b) = RT\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right), \tag{51,14}$$



$$\left(P + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT, \tag{51,15}$$

kde $a$, $b$ jsou empirické parametry, jejichž hodnoty jsou různé pro různé plyny. (Tyto parametry *nejsou* totožné s parametry $a$, $b$ Van der Waalsova plynu. Je však zvykem označovat je stejnými symboly.) Rovnice (51,14) a (51,15) se nazývají *první a druhou rovnicí Dietriciho*.

Z rovnic (51,14), (51,15) a podmínek (51,5) lze určit kritické hodnoty $P_c$, $v_c$, $T_c$ a kritický koeficient $\sigma$.

Pro první a druhou Dietriciho rovnici dostaneme

$$\left.\begin{aligned} P_c = \frac{a}{4b^2\mathrm{e}^2}, \quad v_c = 2b, \quad T_c = \frac{a}{4bR}, \\ \sigma \equiv \frac{RT_c}{P_cv_c} = \tfrac{1}{2}\mathrm{e}^2 \cong 3{,}695\,, \\ \mathsf{p}(2\mathsf{v} - 1) = \mathrm{e}^2\mathsf{t}\exp\left(-\frac{1}{\mathsf{tv}}\right). \end{aligned}\right\} \tag{51,16}$$

$$\left.\begin{aligned} P_c = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}, \quad v_c = 4b\,, \quad T_c = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}}, \\ \sigma \equiv \frac{RT_c}{P_cv_c} = \frac{15}{4} = 3{,}75\,, \\ \left(\mathsf{p} + \frac{4}{\mathsf{v}^{5/3}}\right)(4\mathsf{v} - 1) = 15\mathsf{t}\,. \end{aligned}\right\} \tag{51,17}$$

Obě rovnice dávají podstatně lepší souhlas s experimentální hodnotou kritického koeficientu $\sigma$ než Van der Waalsova rovnice.

Doposud jsme se zabývali kritickými stavy jednoduchého homogenního systému, jenž je popsán stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$.

Kritickými stavy nazýváme takové stavy, v nichž je narušena některá z termodynamických nerovností. (O termodynamických nerovnostech různých systémů jsme pojednali v kap. IV.)

Budeme předpokládat, že kritické stavy jsou ty, při nichž se rovná nule derivace chemického potenciálu jedné z látek homogenní směsi, popř. homogenního roztoku:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2}\right)_{T,P,n_2,\ldots} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\ldots} = 0\,, \quad \text{popř.} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mathsf{c}_1}\right)_{T,P,n_2,\ldots} = 0\,. \tag{51,18}$$

Označení veličin je stejné jako v čl. 35. Místo nerovnosti (35,22), uvažujeme rovnici (35,25), která odpovídá jistým kritickým stavům.

Odchylky od rovnovážných hodnot je nutno zkoumat při konstantních hodnotách $T, P, n_2, \ldots$ Nerovnost (35,8) pak vede k podmínce

$$\delta U - T_0\,\delta S + P_0\,\delta V - \mu_1\,\delta n_1 > 0\,, \tag{51,19}$$

popř.

$$(\delta G)_{T,P,n_2,\ldots} - \mu_1\,\delta n_1 > 0\,, \tag{51,19'}$$

kde $G = U - TS + PV$ je Gibbsův potenciál směsi (roztoku). Rozvedeme-li $(\delta G)_{T,P,\ldots}$ podle mocnin $\delta n_1$ a užijeme $\mu_1 = (\partial G/\partial n_1)$, dostaneme

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)\delta n_1^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1^2}\right)\delta n_1^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial n_1^3}\right)\delta n_1^4 > 0\,.$$

V kritickém bodě je roven nule první člen. Nerovnost pak může být splněna pouze tehdy, platí-li

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2,\ldots} = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1^2}\right)_{T,P,n_2,\ldots} &= 0\,,\\ \left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial n_1^3}\right)_{T,P,n_2,\ldots} &> 0\,.\end{aligned}\right\} \tag{51,20}$$

(Obdobné vztahy lze psát i pro derivace $\mu_1$ podle koncentrace $c_1$.)

Při daném celkovém množství hmoty $n_1 + n_2 + \ldots + n_k = \text{konst}$ je nezávislých $k - 1$ komponent. Teplota $T$ a tlak $P$ jsou společné, takže máme $k + 1$ nezávisle proměnných. Z podmínek (51,20) je možno dvě proměnné vyloučit, takže podmínky (51,20) určují jistou $k - 1$ rozměrnou plochu, na níž mohou ležet kritické stavy (tzv. *kritickou plochu*). Pro *dvě* nezávislé komponenty (např. roztok, popř. směs dvou nereagujících látek) dostaneme kritickou křivku, která je určena podmínkami

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial c^2}\right)_{T,P} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu}{\partial c^3}\right)_{T,P} > 0\,. \tag{51,21}$$

Odtud pak plyne závislost kritické koncentrace na teplotě $T$, popř. na tlaku $P$ (kritická křivka koncentrace).

Mějme dielektrikum (s hustotou $\varrho$, teplotou $T$) v elektrostatickém poli $\boldsymbol{E}$. Termodynamická nerovnost (41,15) je narušena v bodech, pro něž platí

$$\frac{\partial(\zeta, T, \boldsymbol{D})}{\partial(\varrho, T, \boldsymbol{D})} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varrho}\right)_{T,\boldsymbol{D}} = 0\,. \tag{51,22}$$

Vynásobíme-li tento vztah nenulovým jakobiánem

$$J = \frac{\partial(\boldsymbol{D}, T, \varrho)}{\partial(\boldsymbol{E}, T, \varrho)} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial \boldsymbol{E}}\right)_{T,\varrho},$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varrho}\right)_{T,\boldsymbol{E}} = 0\,. \tag{51,23}$$



Stabilita kritických stavů pak vede k dalším podmínkám

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial \varrho}\right)_{T,\boldsymbol{E}} = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \varrho^2}\right)_{T,\boldsymbol{E}} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial \varrho^3}\right)_{T,\boldsymbol{E}} > 0\,. \tag{51,24}$$

Při výpočtu je třeba vyjít z nerovnosti (41,1); další postup je obdobný jako v předešlých dvou případech, a proto jej přenecháváme čtenáři (viz př. 8).

V rozboru kritických stavů lze dále pokračovat. Je možno uvažovat libovolný systém s nezávisle proměnnými $x_i$ a termodynamickými silami $X_i$ $(i = 1, 2, \ldots, N)$, v němž je některá z termodynamických nerovností nahrazena rovností. Zkoumání vyšších variací dovoluje najít počet stupňů volnosti v kritických stavech (dimenzi kritické plochy). Další důležitou součástí teorie kritických stavů je zkoumání vlastností systémů v okolí kritického bodu, popř. při přechodu systému přes kritickou plochu. Nedostatek místa nám však nedovoluje zabývat se touto problematikou podrobněji.

Nakonec se stručně zmíníme o předpokladech teorie kritických stavů. Rovnice (51,2) vyjadřuje tu skutečnost, že v kritickém bodě nastává *nekonečná* diskontinuita izotermického modulu pružnosti

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Rovněž skok $\Delta C_P$ tepelné kapacity je nekonečně veliký. Obě veličiny $K$ a $C_P$ jsou však určeny druhými derivacemi Gibbsova potenciálu. Je proto možno říci, že druhé derivace Gibbsova potenciálu mají v kritickém bodě *nekonečnou* diskontinuitu. Tím se odlišují kritické jevy od fázových přechodů druhého druhu, při nichž existuje (v bodě přechodu) *konečná* diskontinuita druhých derivací Gibbsova potenciálu.

K obdobným závěrům lze dojít i pro jiné případy kritických jevů, např. (51,20) a (51,24).

Pro teorii kritických jevů (v té formě, v jaké jsme se jí zde zabývali) je podstatným předpoklad o konečnosti některých vyšších derivací Gibbsova potenciálu. Experimentální údaje dosti přesvědčivě ukazují, že (v kritickém bodě) jsou obě derivace $(\partial P/\partial V)_T$ a $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ rovny nule; o konečnosti *třetí* derivace $(\partial^3 P/\partial V^3)_T$ však nemáme stejně spolehlivé informace.

V úvodu čl. 49 jsme se zmínili o tom, že (konečné) diskontinuity druhých derivací Gibbsova potenciálu (u fázových přechodů druhého druhu) jsou pravděpodobně důsledkem singularity Gibbsova potenciálu v bodě přechodu. U kritických jevů jsou tyto diskontinuity nekonečné, což činí předpoklad existence singularity Gibbsova potenciálu ještě pravděpodobnějším. V současné době však není známo, zda singularity Gibbsova potenciálu (při fázových přechodech druhého druhu a při kritických jevech) *skutečně existují*; tím méně lze říci něco určitého o matematickém charakteru této (eventuální) singularity. Problém singularit Gibbsova potenciálu je tedy zcela otevřen.

# KAPITOLA VI. POVRCHOVÉ JEVY

## 52. POVRCHOVÉ NAPĚTÍ A LAPLACEŮV TLAK

Při odvozování podmínek fázové rovnováhy (viz čl. 43) jsme předpokládali, že energie (a spolu s ní i ostatní termodynamické potenciály) heterogenního systému je aditivní veličinou. Tento předpoklad je ekvivalentní úplnému zanedbání interakce mezi jednotlivými fázemi. Takový předpoklad je ve většině případů oprávněn, poněvadž interakce mezi koexistujícími fázemi se projevuje pouze v oblasti dosahu mezimolekulární interakce. Je proto možno říci, že interakce mezi koexistujícími fázemi se projeví pouze přes stykovou plochu daných fází. Následkem této interakce vznikne na rozhraní fází jistá blána (mezivrstva – řádově 10 až 100 Å), která se svými vlastnostmi odlišuje od obou fází. Pokud je počet částic v každé z fází mnohem větší než počet částic v této mezivrstvě, lze pokládat mezivrstvu za geometrickou plochu a nepřihlížet k její fyzikální struktuře. (O termodynamických vlastnostech mezivrstvy stručně pojednáme v čl. 55.) Velikost této plochy je nutno pokládat za nový termodynamický parametr, jímž charakterizujeme (kromě jiných parametrů, např. objemu a teploty) stav heterogenního systému.

Mírou interakce dvou fází je tzv. povrchové napětí $\sigma$. Tato veličina ($\sigma$) je definována jako práce, kterou je nutno dodat k zvětšení stykové plochy $s$ o jednotkovou veličinu. Práce $\mathrm{d}W$ vykonaná silami povrchového napětí při změně plochy o $\mathrm{d}s$ je tedy rovna

$$\mathrm{d}W_s = -\sigma\,\mathrm{d}s\,. \tag{52,1}$$

Práci sil povrchového napětí je nutno zahrnout do celkové energetické bilance heterogenního systému.

Pro dvě fáze (1) a (2) dostaneme

$$\mathrm{d}U = T^{(1)}\,\mathrm{d}S^{(1)} - P^{(1)}\,\mathrm{d}V^{(1)} + \mu^{(1)}\,\mathrm{d}n^{(1)} + T^{(2)}\,\mathrm{d}S^{(2)} - P^{(2)}\,\mathrm{d}V^{(2)} + \\ + \mu^{(2)}\,\mathrm{d}n^{(2)} + \sigma\,\mathrm{d}s\,.$$

Při $S^{(1)} + S^{(2)} = S = \text{konst}$, $V^{(1)} + V^{(2)} = V = \text{konst}$, $n^{(1)} + n^{(2)} = n = \text{konst}$ má vnitřní energie minimální hodnotu. Z podmínky $\mathrm{d}U = 0$ pak plyne

$$(T^{(1)} - T^{(2)})\,\mathrm{d}S^{(1)} - \left(P^{(1)} - P^{(2)} + \frac{\sigma\,\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V^{(1)}}\right)\mathrm{d}V^{(1)} + (\mu^{(1)} - \mu^{(2)})\,\mathrm{d}n^{(1)} = 0\,.$$



V rovnováze tedy platí

$$T^{(1)} = T^{(2)} \equiv T\,, \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \equiv \mu\,, \tag{52,2}$$

$$P^{(1)} - P^{(2)} + \sigma\,\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V^{(1)}} = 0\,. \tag{52,3}$$

První dvě podmínky vyjadřují rovnost teplot a chemických potenciálů, tj. známé nám již podmínky fázové rovnováhy.

Mechanická rovnováha (vyrovnání sil) nebude nyní vyjádřena rovností tlaků, poněvadž povrchové napětí způsobí, že tlaky budou v obou fázích různé. Vztah mezi tlaky $P^{(1)}$ a $P^{(2)}$ obou fází je určen rovnicí (52,3). Z diferenciální geometrie je známo, že $\mathrm{d}s/\mathrm{d}V$ souvisí s hlavními poloměry ($R_1$ a $R_2$) křivosti v daném místě stykové plochy:

$$\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}V^{(1)}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\,. \tag{52,4}$$

Přitom $R_1$ a $R_2$ pokládáme za kladné, směřují-li dovnitř první fáze.

Rozdíl tlaků $P^{(1)} - P^{(2)}$ v libovolném bodě (elementu) stykové plochy obou fází je tedy určen rovnicí

$$P^{(1)} - P^{(2)} = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{52,5}$$

Tento vztah se nazývá LAPLACEOVOU *rovnicí* a výraz $P^{(1)} - P^{(2)}$ představuje tzv. LAPLACEŮV *tlak*.

Pro další účely odvodíme dva speciální případy Laplaceovy rovnice (52,5). Je-li rozhraní obou fází rovinné, pak $R_1 = R_2 = \infty$; podmínka mechanické rovnováhy má pak obvyklý tvar

$$P^{(1)} = P^{(2)}\,, \quad (R_1 = R_2 = \infty)\,. \tag{52,6}$$

Při sférickém rozhraní je $R_1 = R_2 \equiv R$, takže rozdíl tlaků je roven

$$P^{(1)} - P^{(2)} = \frac{2\sigma}{R}\,, \quad (R_1 = R_2 \equiv R)\,. \tag{52,7}$$

Odtud je vidět, že rozdíl tlaků je důležitý především tehdy, je-li jedna z fází složena z drobných částeček (např. kapek, bublin). S touto situací se setkáváme při tvoření zárodků nové fáze v přechlazené páře, přehřáté kapalině apod. (viz čl. 53 a 54).

Povrchové napětí $\sigma$ – jak zde bylo zavedeno – se vztahuje na stav fázové rovnováhy. Odtud pak plyne, že funkce $\sigma \equiv \sigma(P, T)$, popř. $\sigma \equiv \sigma(P, T, \mathrm{c}_v)$ je definována pouze na křivce (popř. ploše) fázové rovnováhy. Funkce $\sigma$ nemůže být zápornou, poněvadž síly povrchového napětí by vedly k vzrůstu povrchu $s$ a tím i k promíchání obou fází. Musí tedy být $\sigma \geqq 0$, přičemž hodnoty $\sigma = 0$ je dosaženo v kritickém bodě, v němž mizí rozdíl mezi fázemi.

Vztah mezi teplotou $T$ (společnou v obou fázích) a tlaky $P^{(1)}$, $P^{(2)}$ je určen rovnicí

$$\mu^{(1)}(P^{(1)}, T) = \mu^{(2)}(P^{(2)}, T) . \tag{52,8}$$

Při rovinném rozhraní je $P^{(1)} = P^{(2)} \equiv P$, takže rovnice (52,8) definuje křivku $P \equiv P(T)$ fázové rovnováhy.

Předpokládejme, že objem každé z fází zůstává konstantní. Poněvadž $T$ a $\mu$ mají v obou fázích stejnou hodnotu, bude základní termodynamický vztah

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \mu\,\mathrm{d}n + \sigma\,\mathrm{d}s , \tag{52,9}$$

kde $U$, $S$, $n$ značí energii, entropii a počet částic celého systému. Rovnice (52,9) se vztahuje na jednokomponentový systém. Zobecnění na vícekomponentové systémy je elementární.

Poněvadž $T$ a $\mu$ mají v obou fázích stejnou hodnotu, je výhodné vzít takový termodynamický potenciál, v němž vystupují $T$ a $\mu$ jako nezávisle proměnné. Takovým potenciálem (při zanedbání povrchového napětí) je funkce $-PV$ (viz čl. 22). Nyní potřebujeme přidat k rovnici (22,40) člen $\sigma\,\mathrm{d}s$. Platí tedy (při $V^{(1)} = \mathrm{konst}$, $V^{(2)} = \mathrm{konst}$):

$$\mathrm{d}\Omega = -S\,\mathrm{d}T - n\,\mathrm{d}\mu + \sigma\,\mathrm{d}s . \tag{52,10}$$

Při konstantních $T$ a $\mu$ je $\mathrm{d}\Omega = \sigma\,\mathrm{d}s$, popř.

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega^{(s)} , \quad \Omega^{(s)} = \sigma s . \tag{52,11}$$

Veličina $\Omega^{(s)}$ představuje změnu potenciálu $\Omega$ vlivem povrchového napětí. (Veličina $\Omega_0$ je „objemová část" potenciálu $\Omega$.)

Z rovnice (52,10) a (52,11) lze určit změny ostatních termodynamických veličin. Povrchová část $S^{(s)}$ entropie $S$ se rovná

$$S^{(s)} = -\left(\frac{\partial\Omega^{(s)}}{\partial T}\right)_{\mu,s} = -s\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right). \tag{52,12}$$

Poněvadž povrchovou vrstvu pokládáme za bezrozměrnou, je počet částic $n^{(s)}$ (v této vrstvě) roven nule:

$$n^{(s)} = -\left(\frac{\partial\Omega^{(s)}}{\partial\mu}\right)_{T,s} = 0 . \tag{52,13}$$

Povrchová část $F^{(s)}$ volné energie je tak totožná s povrchovou částí $\Omega^{(s)}$ potenciálu $\Omega$:

$$F^{(s)} = \Omega^{(s)} + \mu n^{(s)} = \Omega^{(s)} = \sigma s . \tag{52,14}$$

Pro povrchovou energii $U^{(s)} = F^{(s)} + TS^{(s)}$ tak dostaneme

$$U^{(s)} = \left(\sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)s . \tag{52,15}$$



Množství tepla $Q^{(s)}$ pohlcené při vratné izotermické změně povrchu z $s_1$ na $s_2$ se rovná

$$Q^{(s)} = T[S_2^{(s)} - S_1^{(s)}] = -T\frac{\partial\sigma}{\partial T}(s_2 - s_1) . \tag{52,16}$$

Ve většině případů je $(\partial\sigma/\partial T) < 0$, takže izotermické rozšíření hraniční plochy vyžaduje, aby se dodalo kladné množství tepla. Práce $W^{(s)}$ vykonaná silami povrchového napětí je určena rovnicí

$$W^{(s)} = -\int\sigma\,\mathrm{d}s = -\sigma(s_2 - s_1) . \tag{52,17}$$

Rozdíl výrazů (52,16) a (52,17) dá změnu povrchové energie.

Je-li třeba uvažovat současně i objemové změny, pak potenciál $\Omega$ celého systému je dán rovnicí (srov. čl. 30):

$$\Omega = -P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}V^{(2)} + \sigma s . \tag{52,18}$$

Z podmínky (52,8) plyne, že oba tlaky $P^{(1)}$ a $P^{(2)}$ je nutno považovat za funkce proměnných $T$ a $\mu$.

Rovnice (52,5), popř. (52,7) určují rozdíl tlaků na rozhraní obou fází. Najdeme nyní každý z tlaků $P^{(1)}$ a $P^{(2)}$ odděleně; přitom budeme předpokládat, že styková plocha obou fází má sférický tvar.

Označme $P_0$ (společný) tlak[81]) v obou fázích při rovinném rozhraní; $\delta P^{(1)}$ a $\delta P^{(2)}$ nechť jsou odchylky tlaku od této („rovinné") hodnoty. Platí tedy

$$\left.\begin{aligned} \delta P^{(1)} = P^{(1)} - P_0 , \quad \delta P^{(2)} = P^{(2)} - P^{(0)} , \\ P^{(1)} - P^{(2)} = \delta P^{(1)} - \delta P^{(2)} = \frac{2\sigma}{R} . \end{aligned}\right\} \tag{52,19}$$

Druhý vztah mezi $\delta P^{(1)}$ a $\delta P^{(2)}$ dostaneme z rovnice (52,8). Užijeme-li $v = (\partial\mu/\partial P)_T$, dostaneme (při $T = \mathrm{konst}$, $R = \mathrm{konst}$ a malých $\delta P^{(1)}$, $\delta P^{(2)}$):

$$v^{(1)}\,\delta P^{(1)} = v^{(2)}\,\delta P^{(2)} , \tag{52,20}$$

kde $v^{(1)}$ a $v^{(2)}$ jsou molární objemy jednotlivých fází.

Z rovnice (52,19) a (52,20) určíme obě veličiny $\delta P^{(1)}$ a $\delta P^{(2)}$:

$$\delta P^{(1)} = P^{(1)} - P_0 = \frac{2\sigma}{R}\frac{v^{(2)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} , \quad \delta P^{(2)} = P^{(2)} - P_0 = \frac{2\sigma}{R}\frac{v^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} . \tag{52,11}$$

Těchto vzorců použijeme v následujícím článku.

[81]) Závislost této veličiny na teplotě je určena obvyklou křivkou fázové rovnováhy.

## 53. VLIV POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ NA TVOŘENÍ NOVÉ FÁZE. ZÁRODKY NOVÉ FÁZE

V tomto článku si všimněme poněkud blíže procesu vzniku nové fáze. Přitom budeme všude předpokládat, že jde o jednokomponentový systém. Pro konkrétnost budeme mluvit o procesu kondenzace par v kapalnou fázi.

Tlak a teplotu plynné fáze označíme $P^{(2)} \equiv P$, $T^{(2)} \equiv T$; chemický potenciál $\mu^{(2)}$ plynné fáze je roven $\mu^{(2)} \equiv \mu^{(2)}(P, T)$. Představme si nyní, že dojde ke změně tlaku páry. Kdyby nebylo povrchového napětí, pak při tlaku $P_0 = P_0(T)$ by nastal fázový přechod (kondenzace par). Tlak $P_0$ je určen průsečíkem chemických potenciálů $\mu^{(1)}$ kapalné a $\mu^{(2)}$ plynné fáze: $\mu^{(1)}(P_0, T) = \mu^{(2)}(P_0, T)$. Kondenzaci par je pak nutné interpretovat jako bodový přechod (viz konec čl. 45). Při tlacích $P > P_0$ by byla stabilní pouze kapalná fáze.

Započítání povrchového napětí vznikající fáze (kapaliny) přivádí k podstatně jiné situaci. Fluktuacemi termodynamických veličin a různými nečistotami[82]) mohou v páře vznikat drobné kapičky (zárodky nové fáze) i před dosažením rovnovážné hodnoty $P_0$ tlaku $P \equiv P^{(2)}$. Kdyby nebylo povrchového napětí, pak by se tyto kapičky znovu rychle vypařovaly a tím by zůstala zachována stabilita plynné fáze. Z předešlého článku však víme, že následkem povrchového napětí vzniká na rozhraní dvou fází skok tlaku: tlak v páře se liší od tlaku v kapce o hodnotu (52,7). Kromě toho způsobí vznik kapky změnu termodynamického potenciálu o $\sigma s$. Za jistých okolností může vliv tohoto členu převládnout, kapka začne růst a dojde ke kondenzaci. Může se také stát, že ke kondenzaci nedojde ani tehdy, když tlak $P \equiv P^{(2)}$ páry převyšuje hodnotu $P_0 \equiv P_0(T)$.

Vznik kapky totiž způsobí změnu objemové i povrchové části termodynamických potenciálů celého systému (pára + kapka). Další růst rozměrů kapky (a tedy kondenzace par) může probíhat pouze tehdy, je-li tento proces ve shodě s extremálními vlastnostmi termodynamických potenciálů. V opačném případě musí kapka zaniknout (vypařit se). Závislost objemové a povrchové části termodynamických potenciálů na poloměru $R$ kapky je různá: objemový člen se mění jako $R^3$ a povrchový člen se mění kvadraticky ($R^2$) s poloměrem $R$. Odtud plyne, že vzrůst anebo pokles termodynamických potenciálů závisí (při dané teplotě a tlaku par) na rozměru vzniklé kapky. Sám zárodek představuje tedy metastabilní fázi.

Po této předběžné kvalitativní úvaze přejdeme ke kvantitativnímu rozboru podmínek kondenzace.

Vývoj kapky závisí na rozdílu chemických potenciálů obou fází:

$$A = \mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(2)}(P^{(2)}) . \tag{53,1}$$

Tato veličina určuje afinitu kondenzačního procesu (srov. čl. 36). Pro stručnost nevyznačujeme závislost na teplotě.

[82]) Mezi tyto nečistoty patří např. zrníčka prachu, která slouží jako centra kondenzace. Centrem kondenzace může být také iont dané látky (viz čl. 54).



Při každém procesu (2) → (1), který vede k vytvoření stabilnějšího stavu, musí být

$$A = \mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(2)}(P^{(2)}) \leqq 0 . \tag{53,2}$$

Předpokládejme, že tlak par $P \equiv P^{(2)}$ je větší než tlak $P_0 = P_0(T)$ nasycených par (při téže teplotě):

$$P \equiv P^{(2)} > P_0 = P_0(T) , \quad \delta P^{(2)} = P^{(2)} - P_0 > 0 . \tag{53,3}$$

Jde tedy o *přesycenou* páru. Kdyby nebylo povrchového napětí (popř. kdyby rozhraní vznikající fáze bylo rovinné), pak by pára kondenzovala. Podmínku přesycenosti par můžeme vyjádřit také takto:

$$\mu^{(1)}(P) - \mu^{(2)}(P) < 0 . \tag{53,4}$$

(Přechod do kapalné fáze je doprovázen poklesem Gibbsova potenciálu.)

Následkem povrchového napětí jsou tlaky $P^{(1)}$ a $P^{(2)}$ různé. (Tlak kapky se liší od tlaku stejně velikého objemu páry téže teploty.) Použijeme-li v nerovnosti (53,2) vztahu (52,7), dostaneme ($P^{(2)} \equiv P$):

$$\mu^{(1)}\left(P + \frac{2\sigma}{R}\right) - \mu^{(2)}(P) \leqq 0 . \tag{53,5}$$

Tuto nerovnost je nutno řešit spolu s podmínkou (53,4). Nerovnosti (53,4) a (53,5) určují oblast „termodynamicky výhodných" rozměrů kapek.

Chemický potenciál $\mu^{(1)}$ kapalné fáze závisí na tlaku slaběji než chemický potenciál $\mu^{(2)}$ plynné fáze. Tato skutečnost je okamžitě zřejmá z toho, že derivace $(\partial\mu/\partial P)$ představuje specifický (molární) objem dané fáze ($v^{(1)} \ll v^{(2)}$). Při příliš malých hodnotách poloměru $R < R_c$ je člen $P + (2\sigma/R)$ dostatečně veliký, aby vykompenzoval poměrně slabou závislost $\mu^{(1)}$ na tlaku. Při těchto rozměrech ($R < R_c$) je tedy nerovnost (53,5) narušena a ke kondenzaci nedochází; vzniklá kapka se znovu vypaří (pára je stabilnější než kapalná fáze). Je-li $R > R_c$, pak relativní vliv povrchového napětí je malý, nerovnost (53,5) je splněna, takže dochází ke kondenzaci. Kritický poloměr $R_c$ kapky je tedy určen rovnicí

$$\mu^{(1)}\left(P + \frac{2\sigma}{R_c}\right) = \mu^{(2)}(P) . \tag{53,6}$$

Po dosažení tohoto kritického poloměru začne docházet ke kondenzaci. (Doporučujeme čtenáři srovnat podmínku (53,6) s podmínkou (52,8) fázové rovnováhy.)

Poněvadž závislost $\mu^{(1)}$ na tlaku je slabá, lze použít přibližného vzorce

$$\mu^{(1)}\left(P + \frac{2\sigma}{R}\right) = \mu^{(1)}(P) + \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P}\right)\frac{2\sigma}{R} = \mu^{(1)}(P) + \frac{2\sigma}{R}\,v^{(1)} . \tag{53,7}$$

Nerovnost (53,5) pak vede k podmínce

$$\mu^{(1)}(P) - \mu^{(2)}(P) + \frac{2\sigma}{R} v^{(1)} \leqq 0 . \tag{53,8}$$

Tato nerovnost určuje oblast poloměrů kapek, které mohou růst a způsobovat kondenzaci. Poněvadž v přesycené páře je $\mu^{(1)}(P) < \mu^{(2)}(P)$, lze nerovnost (53,8) splnit pouze tehdy, je-li

$$R > R_c \equiv \frac{2\sigma v^{(1)}}{\mu^{(2)}(P) - \mu^{(1)}(P)} . \tag{53,9}$$

Kritický poloměr $R_c$ je tedy přímo úměrný povrchovému napětí (ostatní členy v (53,9) na povrchovém napětí nezávisí). Poznamenejme ještě, že kritický poloměr je tím menší, čím větší je přesycení (čím větší je rozdíl $\mu^{(2)} - \mu^{(1)}$).

Vzorec (53,9) lze upravit tak, aby v něm vystupoval rozdíl $P - P_0$ tlaků přesycené a nasycené páry. Pro malé přesycení ($P - P_0 \ll P_0$) se může použít rozvojů

$$\begin{aligned} \mu^{(1)}(P) &= \mu^{(1)}[P_0 + (P - P_0)] = \mu^{(1)}(P_0) + (P - P_0) v^{(1)} , \\ \mu^{(2)}(P) &= \mu^{(2)}[P_0 + (P - P_0)] = \mu^{(2)}(P_0) + (P - P_0) v^{(2)} . \end{aligned} \tag{53,10}$$

Uvážíme-li, že $\mu^{(1)}(P_0) = \mu^{(2)}(P_0)$, dostaneme

$$\mu^{(2)}(P) - \mu^{(1)}(P) = (P - P_0)(v^{(2)} - v^{(1)}) . \tag{53,10'}$$

Pro kritický poloměr $R_c$ tak dostáváme vztah

$$R_c = \frac{2\sigma v^{(1)}}{(P - P_0)(v^{(2)} - v^{(1)})} \cong \frac{2\sigma}{P - P_0} \frac{v^{(1)}}{v^{(2)}} . \tag{53,11}$$

Tento vzorec je vlastně přepisem druhé rovnice (52,11), která vyjadřuje rozdíl tlaků v závislosti na daném poloměru kapky (ve stavu rovnováhy).

Pro větší konkrétnost jednotlivých formulací jsme v tomto článku mluvili o procesu kondenzace. Obdobně však lze zkoumat i procesy vzniku jiných fází při fázových přechodech *prvního* druhu: tvoření bublinek v přehřáté kapalině, procesy tuhnutí, krystalizace[83]) apod. Ve všech těchto případech dospějeme ke stejnému závěru: ke vzniku nové fáze je nutná *přítomnost zárodků*, jejichž rozměr je větší než jistá kritická hodnota. Zárodky nové fáze mají tedy při procesu tvoření nové fáze (při fázových přechodech prvního druhu) obdobnou úlohu jako katalyzátory při průběhu chemických reakcí: fázový přechod je *možný* (Gibbsův potenciál by klesal), avšak ve skutečnosti neprobíhá, nejsou-li přítomny vhodné zárodky nové fáze.

Úlohu těchto zárodků mohou mít nejen shluky částic dané látky, ale i různé postranní látky (příměsi, nečistoty, prach apod.), které slouží jako centra k vytváření zárodků nové fáze.

[83]) Při přesném výpočtu krystalizačních procesů je nutno vzít v úvahu, že se povrchová napětí na jednotlivých stěnách krystalů mohou navzájem lišit.



Podaří-li se nám zbavit kapalinu všech nečistot (a zamezit přístup těchto nečistot), lze získat přechlazenou kapalinu, v níž nedochází k tuhnutí (krystalizaci) ani při teplotách značně nižších, než je její bod tuhnutí (bod mrazu). Obdobně lze získat přesycenou páru, v níž nedochází ke kondenzaci ani při tlacích $P$, jež značně převyšují kondenzační tlak $P_0 = P_0(T)$, čehož se využívá v moderní tepelné technice.

## 54. KONDENZACE ELEKTRICKY NABITÝCH KAPEK. ELEMENTÁRNÍ TEORIE WILSONOVY MLŽNÉ KOMORY

Přítomnost iontů v plynné fázi může podstatně ovlivnit proces kondenzace par. Iont se totiž může stát centrem zárodku nové fáze, čímž vznikají elektricky nabité kapky. Energie nabité kapky se pak skládá nejen z objemové a povrchové části (jako v čl. 53), ale i z energie elektrického pole. Poněvadž energie elektrického pole dosti značně závisí na rozměrech kapky (viz dále), bude mít přítomnost iontů podstatný vliv na proces kondenzace.

Ionizace par lze dosáhnout různými způsoby: elektrickým výbojem, použitím ionizujícího záření apod. Průchod elektricky nabité částice parami dané látky se „prozradí" tím, že na její dráze vzniknou ionty, které slouží jako kondenzační centra. Tohoto jevu se využívá ve známé Wilsonově mlžné komoře.

Abychom mohli najít podmínky, při nichž dochází ke kondenzaci, potřebujeme nejdříve určit energii elektrického pole kapky.

Rozměr iontu s nábojem $e$ označíme symbolem $a$. Tento iont slouží jako centrum kondenzace, při níž vznikne nabitá kapka o poloměru $R$. Budeme předpokládat, že iont je ve středu kapky. (Jednoduchým výpočtem se můžeme přesvědčit, že v tomto případě je energie elektrického pole kapky minimální.) Dielektrickou konstantu kapky označíme $\varepsilon$; dielektrickou konstantu par položíme rovnou jedné.

Poněvadž náboj iontu pokládáme za daný, je nutno energii elektrického pole počítat podle vzorce (23,57), popř. (23,57'). Změna volné energie $F_e$, způsobená elektrickým polem $E$, se rovná:

$$F_e = \int \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \mathrm{d}V = \int \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} \mathrm{d}V . \tag{54,1}$$

Integraci je zde nutno provádět přes celý prostor, v němž je elektrické pole. Vlastní elektrická energie iontu představuje příspěvek nezávislý na termodynamickém stavu, proto tento člen nebudeme uvažovat. Jinými slovy, v rovnici (54,1) budeme integrovat přes oblast $r \geqq a$. Elektrické pole $E$ je určeno rovnicemi

$$\left.\begin{aligned} E &= \frac{e}{\varepsilon r^2} , \quad (a \leqq r < R) , \\ E &= \frac{e}{r^2} , \quad (r > R) . \end{aligned}\right\} \tag{54,2}$$

Použijeme-li $\mathrm{d}V = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$, pak $F_e$ lze vyjádřit ve tvaru

$$F_e = \int_a^R \frac{\varepsilon e^2}{8\pi\varepsilon^2 r^4} 4\pi r^2\,\mathrm{d}r + \int_R^\infty \frac{e^2}{8\pi r^4} 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\,.$$

Po jednoduché úpravě dostaneme

$$F_e = \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a\varepsilon}. \tag{54,3}$$

Z tohoto vztahu je možno určit změny ostatních termodynamických potenciálů.

Potřebujeme ještě určit závislost skoku tlaku na rozměru kapky (při započítání elektrického pole.) Tuto veličinu najdeme minimalizací potenciálu $\Omega$. Výraz (52,18) je nutno zvětšit o $F_e$, takže pro potenciál $\Omega$ celého systému (pára + kapka + pole) platí

$$\Omega = -P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}V^{(2)} + \sigma s + \frac{e^2}{2R}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a\varepsilon}. \tag{54,4}$$

Použijeme-li vztahů

$$\delta V^{(2)} = -\delta V^{(1)}\,,\quad \delta V^{(1)} = 4\pi R^2\,\delta R\,,\quad \delta s = \delta(4\pi R^2) = 8\pi R\,\delta R\,,$$

pak z rovnice $\delta\Omega = 0$ plyne

$$\left[P^{(2)} - P^{(1)}\right].4\pi R^2\,\delta R + 8\pi\sigma R\,\delta R - \frac{e^2}{2R^2}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\delta R = 0\,,$$

popř.

$$P^{(1)} - P^{(2)} = \frac{2\sigma}{R} - \frac{e^2}{8\pi R^4}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{54,5}$$

Kdybychom předpokládali, že náboj kapky je rozložen na jejím povrchu (což odpovídá $\varepsilon \to \infty$), dostali bychom

$$P^{(1)} - P^{(2)} = \frac{2\sigma}{R} - \frac{e^2}{8\pi R^4}. \tag{54,6}$$

Tento vzorec první odvodil J. J. Thomson. Poněvadž u většiny kapalin je $\varepsilon$ rovno několika jednotkám, rozdíl mezi vzorci (54,5) a (54,6) není veliký. V dalších výpočtech použijeme přesnějšího vzorce (54,5).

Ze vzorce (54,5) je vidět, že změna tlaku na povrchu elektricky nabité kapky je značně závislá na poloměru kapky, přičemž tato závislost je *nemonotónní*. Rozdíl tlaků $P^{(1)} - P^{(2)}$ může mít obě znaménka (v závislosti na poloměru kapky).

Pro větší přehlednost dalších vzorců zavedeme stručnější označení

$$P \equiv P^{(2)},\quad \varrho \equiv \left[\frac{e^2}{4\pi\sigma}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\right]^{\frac{1}{4}} \equiv \left(\frac{e^2\chi}{\sigma\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}}, \tag{54,7}$$

kde $\chi = (\varepsilon - 1)/4\pi$ je dielektrická susceptibilita kapky.



Vztah mezi tlakem $P^{(1)}$ na povrchu kapky a tlakem $P \equiv P^{(2)}$ par se pak může vyjádřit takto:

$$P^{(1)} - P = \frac{2\sigma}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right). \tag{54,8}$$

Rozdíl $P^{(1)} - P$ mění znaménko při poloměru

$$R_0 = \frac{\varrho}{4^{1/3}} = \left[\frac{e^2}{16\pi\sigma}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\right]^{1/3}. \tag{54,9}$$

Při $R < R_0$ je $P^{(1)} < P$ a při $R > R_0$ je $P^{(1)} > P$. Zavedeme-li označení (54,9), pak dostaneme

$$P^{(1)} - P = \frac{2\sigma}{R}\left(1 - \frac{R_0^3}{R^3}\right). \tag{54,8'}$$

Fyzikální význam veličiny $\varrho$ je v tom, že při $R = \varrho$ je rozdíl $P^{(1)} - P$ *maximální*, přičemž

$$\left(P^{(1)} - P\right)_{\max} = \frac{3\sigma}{2\varrho}. \tag{54,10}$$

O tom, zda dojde ke kondenzaci, rozhoduje znaménko veličiny (viz čl. 53)

$$\mathsf{A} = \mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(2)}(P)\,, \tag{54,11}$$

popř.

$$\mathsf{A} = \mu^{(1)}\left[P + \frac{2\sigma}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right)\right] - \mu^{(2)}(P)\,. \tag{54,11'}$$

Kondenzace je možná, je-li $\mathsf{A} \leqq 0$.

Při poloměrech $R < R_0$ je vždy $P^{(1)} - P < 0$, přičemž tento rozdíl může být značný. Proto je kondenzace možná ($\mathsf{A} \leqq 0$) nejen v *přesycené* páře ($\mu^{(1)}(P) - \mu^{(2)}(P) < 0$), ale i v páře *nenasycené* ($\mu^{(1)}(P) - \mu^{(2)}(P) > 0$). Jinými slovy, i velmi malá kapka může způsobit kondenzaci. Pro názornost uvedeme, že numerické hodnoty veličin $\varrho$, popř. $R_0$ jsou řádově rovny desítkám angströmů (a jsou tedy srovnatelné s rozměry molekul).

Poněvadž rozdíl tlaků závisí na poloměru $R$ nemonotónně, může docházet k řadě specifických jevů: kapka se nejdříve zmenšuje, až dosáhne jisté hodnoty, při níž je $\mathsf{A} = 0$. Těmito otázkami se však zde zabývat nebudeme a zaměříme se především na tu oblast, která je podstatná pro práci Wilsonovy mlžné komory.

Se zřetelem na slabou závislost $\mu^{(1)}$ na tlaku lze použít přibližného vztahu (srov. čl. 53):

$$\mu^{(1)}\left[P + \frac{2\sigma}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right)\right] = \mu^{(1)}(P) + \frac{2\sigma v^{(1)}}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right).$$

(Derivaci $\partial\mu/\partial P$ jsme nahradili specifickým objemem $v^{(1)}$.) Afinitu A je pak možno vyjádřit rovnicí

$$\mathsf{A} = \mu^{(1)}(P) - \mu^{(2)}(P) + \frac{2\sigma v^{(1)}}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right). \tag{54,12}$$

Odsud je vidět, že nerovnost $\mathsf{A} \leqq 0$ může být splněna jak v přesycené, tak v nenasycené páře.

Vyjádříme-li rozdíl $\mu^{(1)} - \mu^{(2)}$ v rovnici (54,12) pomocí (53,10), dostaneme

$$\mathsf{A} = -(P - P_0)(v^{(2)} - v^{(1)}) + \frac{2\sigma v^{(1)}}{R}\left(1 - \frac{\varrho^3}{4R^3}\right). \tag{54,13}$$

Tato veličina má maximum při $R = \varrho$; je tedy

$$\mathsf{A}_{max} = -(P - P_0)(v^{(2)} - v^{(1)}) + \frac{3\sigma v^{(1)}}{2\varrho}. \tag{54,14}$$

Je-li $\mathsf{A}_{max} < 0$, pak bude $\mathsf{A} < 0$ pro *všechny* hodnoty poloměrů kapek. Vznik iontu v páře pak vede k okamžité kondenzaci par. Podmínku okamžité („bezpodmínečné") kondenzace je tedy možno vyjádřit nerovností $\mathsf{A}_{max} < 0$, popř.

$$(P - P_0)(v^{(2)} - v^{(1)}) > \frac{3\sigma v^{(1)}}{2\varrho}. \tag{54,15}$$

Pravá strana této nerovnosti závisí (při daném náboji $e$) pouze na vlastnostech kapaliny ($\sigma$ a $\varepsilon$). Poněvadž $v^{(2)} \gg v^{(1)}$, bude nerovnost (54,15) splněna při dostatečném přesycení par. Tato oblast přesycení je pracovním režimem Wilsonovy mlžné komory.

Zavedeme-li v nerovnosti (54,15) kritický poloměr $R_c$ kapek bez náboje (53,11), pak tato nerovnost má velmi jednoduchý tvar

$$R_c < \tfrac{4}{3}\varrho. \tag{54,16}$$

Přesycení par ve Wilsonově komoře musí být takové, aby kritický poloměr nenabitých kapek byl menší než čtyři třetiny poloměru nabité kapky s maximálním rozdílem tlaků na jejím povrchu.

Je-li třeba zkoumat velmi vzácné případy interakce částic, pak Wilsonovy komory nelze úspěšně použít, poněvadž pravděpodobnost ionizace je malá (následkem malé hustoty par). V posledních letech se s velkým úspěchem používá tzv. *bublinkové komory* (GLASER, 1952), která pracuje na tomto principu: při průchodu ionizující částice přehřátou kapalinou dochází k vytváření bublinek (zárodků plynné fáze) a nakonec k varu kapaliny[84]). Bublinková komora je tedy v jistém smyslu „obráceným" Wilsonovy mlžné komory. Přesná teorie bublinkové komory je však poněkud složitější, poněvadž o „osudu" vzniklé bublinky rozhoduje (kromě náboje a poloměru) i řada dalších faktorů[85]) (rekombinace iontů, lokální teplotní fluktuace apod.).

[84]) V technických a konstrukčních podrobnostech odkazujeme čtenáře na speciální literaturu, např. PETRŽÍLKA V.: Metody registrace ionizujícího záření, NČSAV Praha, 1961.



## 55. HRANIČNÍ MEZIVRSTVA. ADSORPCE

V předešlých článcích této kapitoly jsme všude předpokládali, že hraniční mezivrstva je bezrozměrná geometrická plocha. Ve skutečnosti je však tloušťka povrchové blány konečná (řádově 10 až 100 Å). Následkem povrchového napětí se fyzikální vlastnosti povrchové blány liší od vlastností obou fází. Hraniční blánu budeme pokládat za novou (povrchovou) fázi.

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že rozhraní všech tří fází (kapalné, plynné a povrchové) je rovinné. Teplota $T$, tlak $P$ a chemické potenciály $\mu_\nu$ jednotlivých komponent budou ve všech fázích stejné. Poněvadž se zde budeme zabývat pouze povrchovou fází, nebudeme psát fázový index u jednotlivých veličin ($F$, $S$, $V$, $n_\nu$ apod.).

Volná energie $F$ povrchové fáze je určena rovnicí

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \sigma\,\mathrm{d}s + \sum_\nu \mu_\nu\,\mathrm{d}n_\nu. \tag{55,1}$$

Poněvadž $F$ musí být homogenní funkcí prvního stupně (vzhledem k proměnným $V$, $s$, $n$), budeme mít vztah (srov. čl. 22):

$$\left.\begin{aligned} F &= V\frac{\partial F}{\partial V} + s\frac{\partial F}{\partial s} + \sum_\nu n_\nu \frac{\partial F}{\partial n_\nu} = \\ &= -PV + \sigma s + \sum_\nu n_\nu\mu_\nu = \Omega + \sigma s + \sum_\nu n_\nu\mu_\nu. \end{aligned}\right\} \tag{55,2}$$

Tato rovnice se liší od (22,43) členem $\sigma s$.

Pro Gibbsův potenciál (povrchové fáze)

$$G = F + PV - \sigma s = \sum_\nu n_\nu\mu_\nu \tag{55,3}$$

dostaneme vztah (srov. (22,45))

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P - s\,\mathrm{d}\sigma + \sum_\nu \mu_\nu\,\mathrm{d}n_\nu. \tag{55,4}$$

(Rozdíl znamének u $PV$ a $\sigma s$ v rovnici (55,3) souvisí s různým znaménkem v odpovídajících výrazech $+P\,\mathrm{d}V$ a $-\sigma\,\mathrm{d}s$ pro práci vykonanou příslušnými silami $P$ a $\sigma$.)

[85]) Přehled těchto otázek lze najít v práci BUGG D.: Progr. Nucl. Phys. *7* (1959), 1.

Použijeme-li v (55,4) vztahu $G = \sum_\nu n_\nu \mu_\nu$, dostaneme GIBBSOVU-DUHEMOVU *rovnici pro povrchovou fázi* (srov. (22,59)):

$$S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P + s\,\mathrm{d}\sigma + \sum_\nu n_\nu\,\mathrm{d}\mu_\nu = 0\,. \tag{55,5}$$

Tento vztah je základní rovnicí pro teorii povrchové fáze. Tuto rovnici lze upravit tak, aby v ní vystupovaly změny jednotlivých veličin ($S$, $V$, $n_\nu$), způsobené změnou povrchu.

Vezmeme jistou část $\Delta s$ povrchu; veličiny $S$, $V$, $n_\nu$ příslušné této části povrchové fáze označíme $\Delta S$, $\Delta V$, $\Delta n_\nu$ ($T$, $P$, $\mu_\nu$ a $\sigma$ jsou v celé fázi stejné). Z rovnice (55,5) pak plyne

$$(\Delta S)\,\mathrm{d}T - (\Delta V)\,\mathrm{d}P + (\Delta s)\,\mathrm{d}\sigma + \sum_\nu (\Delta n_\nu)\,\mathrm{d}\mu_\nu = 0\,. \tag{55,6}$$

Tuto rovnici vydělíme $\Delta s$ a přejdeme pak k limitě $\Delta s \to 0$. Pro příslušné derivace zavedeme označení

$$\mathscr{S} = \frac{\partial S}{\partial s}\,, \quad h = \frac{\partial V}{\partial s}\,, \quad \Gamma_\nu = \frac{\partial n_\nu}{\partial s}\,. \tag{55,7}$$

Veličiny $\mathscr{S}$, $h$, $\Gamma_\nu$ určují změnu entropie, objemu a počtu částic povrchové fáze v závislosti na jejím povrchu. Poněvadž jde o rovinnou vrstvu, má symbol $h$ význam tloušťky povrchové vrstvy. Veličina $\Gamma_\nu$ určuje přírůstek koncentrace $\nu$-té komponenty na jednotkovém povrchu, tj. *adsorpci* $\nu$-té komponenty.

Použijeme-li v (55,6) označení (55,7), dostaneme

$$\mathrm{d}\sigma = -\mathscr{S}\,\mathrm{d}T + h\,\mathrm{d}P - \sum_\nu \Gamma_\nu\,\mathrm{d}\mu_\nu\,. \tag{55,8}$$

Z této rovnice lze určovat závislost povrchového napětí na teplotě a koncentracích, popř. chemických potenciálech $\mu_\nu$. Jak jsme už uvedli, je tloušťka $h$ většinou velmi malá. Přihlédneme-li ještě k tomu, že vliv (vnějšího) tlaku na kapaliny a tuhá tělesa je nepatrný, můžeme člen $h\,\mathrm{d}P$ vynechat. Eventuální závislost povrchového napětí na tlaku je tedy (alespoň z praktického hlediska) bezvýznamná, takže místo (55,8) je možno použít rovnice

$$\mathrm{d}\sigma = -\mathscr{S}\,\mathrm{d}T - \sum_\nu \Gamma_\nu\,\mathrm{d}\mu_\nu\,. \tag{55,9}$$

Adsorpce $\nu$-té komponenty je určena rovnicí, zvanou *Gibbsova adsorpční izoterma:*

$$\Gamma_\nu = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_\nu}\right)_{T,\mu_\lambda\neq\mu_\nu}\,. \tag{55,10}$$

Tento vztah lze získat také přímo z rovnice (55,4).

Představme si, že jde o povrchovou fázi na rozhraní roztoku a plynné fáze (par tohoto roztoku). Chemický potenciál $\mu_\nu$ (jednoho molu $\nu$-té komponenty) je v slabém



roztoku určen rovnicí (srov. čl. 37):

$$\mu_\nu = \mu_{0\nu}(P, T) + RT \ln \mathsf{c}_\nu\,.$$

Adsorpce $\Gamma_\nu$ se pak rovná

$$\Gamma_\nu = \frac{\partial n_\nu}{\partial s} = -\frac{\mathsf{c}_\nu}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \mathsf{c}_\nu}\right)_T\,. \tag{55,11}$$

V povrchové vrstvě se především hromadí ty látky, které vedou ke *zmenšování* povrchového napětí, poněvadž při $\Gamma_\nu > 0$ je derivace $(\partial\sigma/\partial\mathsf{c}_\nu)_T$ záporná. Pokles povrchového napětí je termodynamicky výhodný, poněvadž (při daných $V$, $T$, $s$) vede k poklesu volné energie. Látky, které zvyšují povrchové napětí, jsou z povrchové vrstvy vypuzovány ($\Gamma_\nu < 0$), což odpovídá záporné adsorpci.

Obdobně lze zkoumat termodynamické vlastnosti povrchové vrstvy na rozhraní jiných fází (např. tuhé a kapalné, popř. tuhé a plynné). Přidáme-li do (tuhého anebo kapalného) roztoku malou příměs povrchově aktivních látek, mohou se tím značně změnit jeho vlastnosti (změnou vlastností povrchové vrstvy). Uvedeme alespoň některé aplikace těchto jevů: zvyšování pevnosti kovů, zmenšování výstupní práce elektronů (při fotoelektrickém jevu), zmenšování povrchového napětí na rozhraní voda – nafta.

# KAPITOLA VII. TŘETÍ TERMODYNAMICKÝ PRINCIP

## 56. NERNSTŮV-PLANCKŮV PRINCIP

Z druhého termodynamického principu vyplynula existence dvou stavových funkcí: entropie a absolutní teploty. Způsob zavedení obou veličin se však podstatně liší. Z definice absolutní teploty plyne, že tato veličina je určena jednoznačně s přesností do multiplikačního faktoru, který závisí pouze na volbě měřicích jednotek. U entropie je situace podstatně jiná: ve fenomenologické termodynamice se nazavádí entropie, nýbrž její úplný diferenciál $\mathrm{d}S$. K jednoznačnému určení entropie je nutno znát jistou hraniční podmínku, která by umožňovala určit aditivní konstantu entropie (a tím i samu entropii). Tato hraniční podmínka pro entropii však neplyne z prvního a druhého principu, takže určení této podmínky musí být obsahem nového (nezávislého) principu. Bez tohoto nového principu nemůže být fenomenologická termodynamika logicky uzavřenou disciplínou.

Znalost aditivní konstanty entropie je nutná ve všech případech (procesech), kdy se mění počet částic. (Aditivní konstanta entropie závisí na počtu částic a vystupuje tedy v chemickém potenciálu, popř. v afinitě procesu.)

Dříve, než přejdeme k dalšímu výkladu, pokládáme za nutné zdůraznit, že se zde budeme zabývat výhradně vratnými procesy, jež probíhají v termicky homogenním systému. Budeme tedy všude bez výjimky předpokládat, že (termicky homogenní systém) je v každém okamžiku ve stavu absolutní (stabilní) termodynamické rovnováhy. (Přechod z metastabilního do stabilního stavu je nevratným procesem!) Tyto skutečnosti musí mít čtenář stále na mysli, poněvadž je nemůžeme ve všech formulacích zdůrazňovat.

Nejdříve budeme uvažovat jednoduchý homogenní systém s neměnným počtem částic. Závislost entropie na tlaku, popř. objemu je určena rovnicemi (20,7), popř. (20,8):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Z měření plyne, že při $T \to 0$ koeficienty objemové roztažnosti a izotermické rozpínavosti konvergují k nule, a tedy



$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0. \tag{56,1}$$

Odtud plyne, že entropie daného systému se stává při $T \to 0$ konstantou nezávislou na stavových parametrech $P$, $V$. Při libovolné změně stavu tedy platí

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S) = 0. \tag{56,2}$$

K obdobnému závěru je možno dojít i pro jiné obecnější systémy. Působí-li na systém síly $A_i$, pak $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$. Poněvadž $\mathrm{d}F$ je úplným diferenciálem, musí platit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right) = \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right). \tag{56,3}$$

Z měření plyne, že zobecněné síly (tlak, povrchové napětí, apod.) nezávisí při $T \to 0$ na teplotě. To znamená, že při $T \to 0$ nezávisí entropie na vnějších parametrech:

$$\lim_{T\to 0}[\Delta S(T, a_1, \ldots, a_n)] = 0. \tag{56,4}$$

Doposud jsme uvažovali procesy, při nichž se počet částic neměnil. Probíhá-li v systému libovolný fyzikálně-chemický proces (disociace, polymerizace, chemické reakce apod.), lze změnu entropie určit z Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (19,46), popř. (19,50). Budeme nejdříve předpokládat, že proces je izobarický ($P$ = konst). Práce $\mathscr{A}$ vykonaná[86]) všemi ostatními silami kromě sil tlaku (práce chemických sil apod.) je určena rovnicí (19,50):

$$\mathscr{A} - Q_P = T\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial T}\right)_P, \tag{19,50}$$

kde $Q_P$ je tepelný výtěžek (tepelné zabarvení) reakce. Poznamenejme ještě, že práce $\mathscr{A}$ souvisí s afinitou A vztahem (37,22). Výhodou rovnice (19,50) je, že práce $\mathscr{A}$ souvisí se změnou Gibbsova potenciálu, a tedy i se změnou entropie. Znalost tepelného výtěžku $Q_P$ nedovoluje určit práci $\mathscr{A}$, kdežto ze známé práce $\mathscr{A}$ lze určit $Q_P$ jednoznačně. Integrací rovnice (19,50) dostaneme

$$\mathscr{A} = -T\int \frac{Q_P}{T^2}\,\mathrm{d}T + T\varphi(P), \tag{56,5}$$

kde $\varphi(P)$ je (z hlediska prvních dvou termodynamických principů) zcela libovolná funkce. Tuto funkci je však možno určit experimentálně. (Ukáže se, že $\varphi = 0$.)

[86]) Jde o maximální práci, poněvadž rovnice (19,46) a (19,50) se vztahují na vratné procesy (viz čl. 19 a 32).

Z bohatého experimentálního materiálu o průběhu procesů při nízkých teplotách lze učinit tento závěr: s klesající teplotou ($T \to 0$) se rozdíl $|\mathscr{A} - Q_P|$ zmenšuje k nule, přičemž tento pokles probíhá rychleji než lineárně (viz obr. 27).

To znamená, že při $T \to 0$ se obě křivky $\mathscr{A} \equiv \mathscr{A}(T)$ a $Q_P \equiv Q_P(T)$ k sobě přibližují tak, že bod $T = 0$ je jejich asymptotickým bodem dotyku.

Z těchto experimentálních výsledků plyne, že při $T = 0$ je nejen $A - Q_P = 0$, ale také

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial T}\right)_P = 0 . \tag{56,6}$$

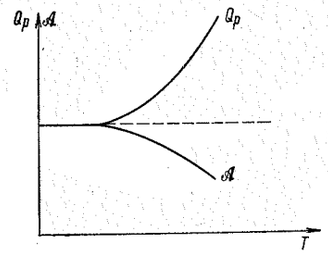
To je analogický výsledek jako u „mechanických" sil $A_i$.

Dosadíme-li za $\mathscr{A}$ z rovnice (19,49), dostaneme

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0} \left[\frac{\partial}{\partial T}(G_1 - G_2)\right] = 0 \tag{56,7}$$

popř. (užijeme $S = -\partial G/\partial T$):

$$\lim_{T\to 0} (\Delta S) = 0 . \tag{56,8}$$



Obr. 27.

Probíhá-li proces při $V =$ konst, pak je nutno vyjít z rovnice (19,46). Z experimentů opět plyne, že $A - Q_V$ konverguje k nule rychleji než lineárně, což opět vede k rovnici (56,8).

Rovnice (56,7) představuje matematické vyjádření třetího termodynamického principu v původní formulaci NERNSTOVĚ[87]). Dnes se obvykle *Nernstovým principem* nazývá rovnice (56,8), kterou můžeme vyslovit takto: *v blízkosti nuly* ($T \to 0$) *probíhají vratné izotermické procesy beze změny entropie*; *nulová izoterma* ($T = 0$) *splývá s vratnou adiabatou* (*izentropou* $S =$ konst).

Rovnice (56,8) se vztahuje na *rozdíl* entropií $S_1$ a $S_2$ dvou stavů stabilní rovnováhy při absolutní nule teploty. PLANCK[88]) vyslovil předpoklad, že při absolutní nule teploty je roven nule nejen rozdíl, ale *i každý z členů* $S_1$ a $S_2$ odděleně je roven nule. To je podstatné omezení chování entropie ve srovnání s původní formulací (56,8). Planckův předpoklad lze vyjádřit rovnicí

$$\lim_{T\to 0} S = 0 . \tag{56,9}$$

*Vratná nulová izoterma* $T = 0$ *splývá s vratnou nulovou adiabatou* $S = 0$. (PLANCKOVA *formulace třetího termodynamického principu.*)

[87]) NERNST, W.: Gött. Nachr. *1906*, Heft 1.

[88]) PLANCK, M.: Vorlesungen über Thermodynamik, de Gruyter, Berlín 1930.



Tento Planckův předpoklad byl ověřen řadou experimentů a je v naprosté shodě s výsledky kvantové statistiky. Existují však látky (všechny amorfní látky, některé slitiny a chemické reakce), u nichž byla naměřena nenulová (kladná) entropie i při nejnižších dosažitelných teplotách, přičemž tato hodnota se nezdá konvergovat k nule. Tato situace nepřekvapuje, poněvadž při nízkých teplotách probíhají relaxační procesy (uspořádání atomů v amorfních tělesech, chemické reakce apod.) velmi pomalu, takže se ve skutečnosti měří entropie některého ze „zmrzlých" (tj. metastabilních) stavů – a nikoli entropie stavu absolutní rovnováhy, o níž je řeč v Planckově principu. V řadě případů se skutečně podařilo dokázat, že měřená hodnota entropie přísluší některému ze „zmrzlých" rovnovážných stavů.

Je ovšem třeba říci, že v původní Planckově formulaci se mluví o entropii *chemicky čisté látky*. Tato formulace je však dosti nevhodná a právem bylo proti ní vzneseno mnoho námitek. Při stejném chemickém složení může být látka v různých krystalových modifikacích, může obsahovat různé izotopy, různé uspořádání jaderných spinů apod. Na tyto nedostatky Planckovy formulace první upozornil F. SIMON[89]), jehož kritických připomínek jsme použili ve formulaci třetího termodynamického principu. (Viz odst. 3 na začátku tohoto článku.) V následujícím článku se ještě vrátíme k upřesnění formulace a vymezení obsahu třetího termodynamického principu.

Třetí termodynamický princip vede k řadě důsledků, které byly vesměs potvrzeny. Pojednáme stručně alespoň o některých z nich.

Dosadíme-li (56,5) do (56,6), zjistíme, že musí být $\varphi = 0$, takže platí

$$\mathscr{A} = -T \int \frac{Q_P}{T^2}\, \mathrm{d}T . \tag{56,10}$$

Tím je také jednoznačně určena afinita ($\mathscr{A} = \mathsf{A}\,\delta\mathsf{M}$).

K rovnici (56,10) lze dospět touto úvahou. V blízkosti $T \to 0$ rozložíme $Q_P \equiv Q_P(T)$ v řadu $Q_P = Q_P(0) + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots$. Dosadíme-li tento rozvoj do (56,5), zjistíme, že rovnice (56,6) bude splněna pouze tehdy, když $\alpha \equiv 0$, $\varphi \equiv 0$. Musí tedy platit rovnice (56,10), přičemž rozvoj $Q_P$ a $\mathscr{A}$ má tvar

$$\begin{aligned} Q_P &\equiv Q_P(T) = Q_P(0) + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots , \\ \mathscr{A} &\equiv \mathscr{A}(T) = Q_P(0) - \beta T^2 - \tfrac{1}{2}\gamma T^3 + \ldots . \end{aligned} \tag{56,11}$$

Obdobně lze integrovat rovnici (19,46):

$$\mathsf{A} = -T \int \frac{Q_V}{T^2}\, \mathrm{d}T , \tag{56,12}$$

přičemž

$$\left.\begin{aligned} Q_V &\equiv Q_V(T) = Q_V(0) + \lambda T^2 + \nu T^3 + \ldots \\ \mathsf{A} &\equiv \mathsf{A}(T) = Q_V(0) - \lambda T^2 - \tfrac{1}{2}\nu T^3 + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{56,13}$$

[89]) SIMON, F.: Ergeb. exakt. Naturw. *9* (1930), 222.

Práce $\mathscr{A}$ v rovnici (56,10) se rovná rozdílu Gibbsova potenciálu a $Q_P$ je rozdíl entalpií (viz čl. 19). Obdobný význam mají veličiny $\mathsf{A}$ a $Q_V$ v rovnici (56,13): $\mathsf{A}$ je rozdíl volné energie a $Q_V$ je rozdíl vnitřní energie (mezi dvěma stavy).

Z druhé Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (19,46) je možno určit entalpii, je-li znám Gibbsův potenciál. Třetí termodynamický princip dovoluje řešit také obrácenou úlohu: najít ze známé entalpie $\mathsf{H}$ Gibbsův potenciál $G$. První Gibbsova-Helmholtzova rovnice ve spojení s třetím termodynamickým principem umožňuje vyjádřit vnitřní energii $F$ pomocí volné energie $U$. Integrály první a druhé Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice lze tedy vyjádřit obdobně jako u rovnic (19,46) a (19,50). Výsledné rovnice mají tvar

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}T, \tag{56,14}$$

$$G = -T\int \frac{\mathsf{H}}{T^2}\,\mathrm{d}T. \tag{56,15}$$

Třetí termodynamický princip umožňuje podstatně zmenšit počet experimentálních závislostí, které jsou potřebné k určení entropie. Ukážeme tento důsledek třetího termodynamického principu na jednoduchém homogenním systému se stavovou rovnicí $P \equiv P(V, T)$. V čl. 15 jsme pro diferenciál $\mathrm{d}S$ entropie tohoto systému odvodili vztah

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V. \tag{56,16}$$

K určení entropie je tedy nutné znát teplotní závislost $C_V$ a stavovou rovnici $P \equiv \equiv P(V, T)$; stavová rovnice tuhých těles však není známa. Třetí termodynamický princip umožňuje vyjádřit teplotní závislost entropie pouze pomocí tepelné kapacity $C_V$, popř. $C_P$. Nejdříve však potřebujeme určit chování tepelných kapacit v blízkosti absolutní nuly.

Poněvadž při $T \to 0$ konverguje $S$ ke konstantě (k nule), musí být derivace $\partial S/\partial T$ rovna nule. Odtud plyne, že tepelné kapacity $C_P$ a $C_V$ jsou při $T = 0$ rovny nule:

$$\lim_{T\to 0}(C_P) = \lim_{T\to 0}(C_V) = 0\,. \tag{56,17}$$

To znamená, že v rozvoji $C_P \equiv C_P(T)$, popř. $C_V \equiv C_V(T)$) se nemůže vyskytovat absolutní člen; rozvoj $C_P$, popř. $C_V$ musí mít tedy tvar

$$C_P = \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \ldots, \quad C_V = \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \ldots \tag{56,18}$$

Doporučujeme čtenáři srovnat tyto výsledky s rovnicemi (56,11) a (56,13).

Teplotní závislost entropie (při daném objemu, popř. při daném tlaku) je tedy určena rovnicemi

$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T, \quad S = \int_0^T \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{56,19}$$



Rovnice (56,17) praví, že při $T = 0$ jsou tepelné kapacity $C_P$ a $C_V$ rovny nule. Rozdíl $C_P - C_V$ tepelných kapacit je určen rovnicí

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \tag{56,20}$$

Předpokládejme, že entropie $S$ konverguje k nule podle zákona $S = aT^n$, kde $n \geqq 1$. Z definice $C_P$ a $C_V$ plyne, že obě tyto veličiny konvergují k nule podle stejného zákona ($C \sim T^n$), přičemž rozdíl $C_P - C_V = \text{konst.}\ T^{2n+1}$. Rozdíl $C_P - C_V$ tedy konverguje k nule rychleji než tepelné kapacity samy. Platí tedy

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{C_P - C_V}{C_P}\right] = 0\,. \tag{56,21}$$

Při nízkých teplotách je rozdíl mezi tepelnými kapacitami $C_P$ a $C_V$ nepodstatný.

Nakonec ještě uvedeme příslušné výrazy pro entalpii $\mathsf{H}$ a Gibbsův potenciál $G = \mathsf{H} - TS$:

$$\mathsf{H} = \mathsf{H}_0 + \int_0^T C_P\,\mathrm{d}T, \tag{56,22}$$

$$G = \mathsf{H}_0 + \int_0^T C_P\,\mathrm{d}T - T\int_0^T \frac{C_P}{T}\,\mathrm{d}T, \tag{56,23}$$

kde $\mathsf{H}_0$ je hodnota entalpie při $T = 0$. Z rovnic (56,22) lze pak určit vnitřní a volnou energii.

Některé další aplikace třetího termodynamického principu uvádíme v přiložených úlohách.

## 57. FALKOVO ZOBECNĚNÍ TŘETÍHO TERMODYNAMICKÉHO PRINCIPU

Původní Planckova formulace třetího termodynamického principu byla tato: při absolutní nule teploty nabývá entropie chemicky čisté látky nulové hodnoty. Pojem „chemicky čisté látky" však vyžaduje náležitého upřesnění[90]). Při daném chemickém složení se mohou látky lišit izotopickým složením, prostorovým uspořádáním atomů, stavy atomových jader apod. Všechny tyto možné odlišnosti (při dané chemické struktuře) je nutno připsat vnitřním stupňům volnosti daného systému. Zdálo by se tedy, že jednoznačné použití třetího termodynamického principu v Planckově formulaci by vyžadovalo znalost všech stupňů volnosti daného systému. Takové

[90]) V tomto článku se přidržíme postupu a hlavních myšlenek práce G. FALKA: Phys. Rev. *115* (1959), 249.

obsáhlé informace o makroskopickém systému však zpravidla nemáme k dispozici. Na druhé straně je však známo, že třetího termodynamického principu (ve formě (56,8)) lze úspěšně použít i tehdy, nejsou-li známy všechny vnitřní stupně volnosti. Z těchto skutečností je zřejmé, že slabost třetího termodynamického principu není v jeho *obsahu*, nýbrž pouze v jeho *obvyklé formulaci*.

V předchozím článku jsme obešli tyto nedostatky Planckovy formulace, poněvadž jsme přiřadili nulovou hodnotu entropie tomu rovnovážnému stavu, který je při dané teplotě $T = 0$ (a daných vnějších parametrech) nejstabilnějším stavem.

Jednotlivé metastabilní stavy se navzájem odlišují svou (vnitřní anebo volnou) energií. (Různému prostorovému uspořádání atomů přísluší různá energie daného systému apod.) Energii každého fyzikálního systému odečítáme od jisté nejnižší hodnoty, kterou nazýváme *energií základního stavu*. Je zřejmé, že nejstabilnější stav, o němž byla řeč v třetím termodynamickém principu, je právě základním energetickým stavem daného systému. (Přitom ovšem předpokládáme, že všechny vnější parametry systému jsou dány.)

Místo toho, abychom mluvili o nejstabilnějším rovnovážném stavu (při $T = 0$ a daných vnějších parametrech), můžeme prostě mluvit o stavu s nejnižší energií, tj. o energii základního stavu.

Třetí termodynamický princip pak můžeme vyslovit jako jistou *obecnou* souvislost mezi entropií a energií (FALK, loc. cit.):

*Energie a entropie libovolného fyzikálního systému mají každá odděleně svoji nejnižší hodnotu, kterou lze normovat k nule. Nabývá-li nejnižší hodnoty energie, pak nabývá nejnižší hodnoty i entropie, avšak obrácené tvrzení obecně neplatí*[91]).

Přednosti této formulace třetího termodynamického principu jsou nesporné, poněvadž nejnižší hodnota entropie je jednoznačně přiřazena základnímu stavu. Kromě toho se ve Falkově formulaci nevyskytuje pojem teploty, takže v této formě je třetí termodynamický princip použitelný i na takové systémy, kterým nelze přiřadit teplotu.

## 58. NEDOSAŽITELNOST NULOVÉHO BODU ABSOLUTNÍ TEPLOTY A NEDOSAŽITELNOST NEJNIŽŠÍ HODNOTY ENERGIE

Z průběhu veličin $\mathscr{A}$ a $Q_P$ (popř. $A$ a $Q_V$) lze usuzovat, že izoterma $T = 0$ je společnou asymptotou těchto veličin (viz čl. 56). Bod $T = 0$ je tedy *asymptotickým* bodem, k němuž se lze libovolně přiblížit, nelze ho však dosáhnout konečným počtem procesů. Tuto formulaci třetího termodynamického principu navrhl F. SIMON[92]). Ukážeme si, že toto tvrzení je skutečně ekvivalentní Nernstovu-Planckovu principu.

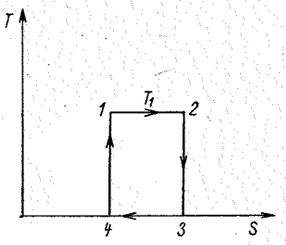
Budeme uvažovat Carnotův cykl s teplotou termostatu $T = T_1 > 0$ a teplotou chladiče $T = T_2 = 0$. Diagram tohoto cyklu je na obr. 28. Úseky 1–2 a 3–4 jsou izotermy a úseky 2–3 a 4–1 adiabaty. Poněvadž podle třetího principu klesá tepelná kapacita k nule alespoň lineárně (viz čl. 56), lze použít Clausiovy rovnice

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

i v tom případě, kdy je jedna z izoterm nulová. Platí tedy

$$\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0\,. \tag{58,1}$$

Členy $\Delta S_{23}$ a $\Delta S_{41}$ jsou rovny nule, poněvadž tyto úseky jsou adiabatické. Poněvadž nulová izoterma splývá s adiabatou, je také $\Delta S_{34} = 0$ (třetí princip). Na úseku 1–2 systém (podle předpokladu) získal kladné množství tepla $Q = T_1 \int \mathrm{d}S = T_1 \Delta S_{12} > 0$. Z rovnice (58,1) pak plyne $Q/T_1 = 0$, což je spor. Odtud plyne, že neexistuje žádná konečná teplota $T_1$, z níž by bylo možno dalším procesem přejít na nulovou izotermu.



Obr. 28.

Jednoduchou úvahou lze dokázat také obrácené tvrzení: z nedosažitelnosti nulové izotermy plyne Nernstův-Planckův princip.

Poněvadž teplota $T = 0$ není dosažitelná, neexistuje Carnotův cykl, jehož účinkový koeficient $\eta$ by byl roven jedné.

V předchozím článku jsme se zmínili o přednostech Falkovy formulace třetího termodynamického principu. Ukážeme nyní, že tento princip je možno změnit *v obou směrech* ekvivalentním tvrzením: platí-li Falkův princip, pak nejnižší hodnota energie je nedosažitelná konečným počtem procesů, a obráceně z nedosažitelnosti nejnižší hodnoty energie plyne Falkův princip[93]).

Budeme uvažovat libovolný proces, který označíme symbolicky $\alpha \to \beta$, při němž se mění energie a entropie. Symboly $U_\alpha$, $S_\alpha$ (popř. $U_\beta$, $S_\beta$) budou označovat energii a entropii systému v daném stavu. Nejnižší hodnoty energie označíme $U_{0\alpha}$, $U_{0\beta}$; hodnoty entropie $S$ při těchto hodnotách energie nechť jsou $S_{0\alpha}$, $S_{0\beta}$. Entropii vypočítáme z rovnic

$$S_\alpha = S_{0\alpha} + \int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,, \quad S_\beta = S_{0\beta} + \int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,. \tag{58,2}$$

Veličiny $(\partial S_\alpha/\partial U)$ a $(\partial S_\beta/\partial U)$ jsou nezáporné.

[91]) Jednoduchým příkladem, kdy obrácený výrok neplatí, mohou být mechanické systémy. U těchto systémů jsou možné pouze adiabaticky reverzibilní změny, takže jejich entropii je možno definitoricky položit rovnou nule, kdežto energie může nabývat libovolných hodnot.

[92]) SIMON, F.: Science Museum Handbook *3* (1937), 61.

[93]) KVASNICA, J.: Czech. J. Phys. B *10* (1960), 883. Postupu této práce se přidržíme v dalším výkladu.

Ze zákona entropie plyne, že změna entropie $\Delta S \equiv S_\beta - S_\alpha$ v procesu $\alpha \to \beta$ je určena nerovností

$$\Delta S = S_{0\beta} - S_{0\alpha} + \int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U - \int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U \geqq 0\,. \tag{58,3}$$

Z Falkova principu však plyne, že $S_{0\beta} = S_{0\alpha}$, takže musí být

$$\int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U \leqq \int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,. \tag{58,4}$$

Budeme předpokládat, že při procesu $\alpha \to \beta$ bylo dosaženo hodnoty $U_\beta = U_{0\beta}$; z (58,4) pak plyne

$$\int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U \leqq 0\,. \tag{58,5}$$

Tuto nerovnost však nelze splnit pro žádné $U_\alpha > U_{0\alpha}$.

Je třeba také dokázat, že hodnoty $U = U_0$ nemůže být dosaženo ani při obráceném procesu $\beta \to \alpha$. Pro proces $\beta \to \alpha$ dostaneme obdobně tuto nerovnost:

$$\int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U \leqq \int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,. \tag{58,6}$$

Dosažení stavu $U = U_{0\alpha}$ by vyžadovalo splnění nerovnosti

$$\int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U \leqq 0\,, \tag{58,6'}$$

kterou opět nelze splnit pro žádnou výchozí hodnotu $U_\beta > U_{0\beta}$.

Tím je dokázáno, že nedosažitelnost nejnižšího energetického stavu je důsledkem Falkova principu (a zákona entropie). Dokážeme nyní, že z principu nedosažitelnosti nejnižší energie plyne Falkův princip.

Při procesu $\alpha \to \beta$ musí platit nerovnost

$$S_{0\beta} - S_{0\alpha} \geqq \int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U - \int_{U_{0\beta}}^{U_\beta} \frac{\partial S_\beta}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,. \tag{58,7}$$

Kdyby bylo při tomto procesu dosaženo hodnoty $U_\beta = U_{0\beta}$, musela by platit nerovnost

$$S_{0\beta} - S_{0\alpha} \geqq \int_{U_{0\alpha}}^{U_\alpha} \frac{\partial S_\alpha}{\partial U}\,\mathrm{d}U\,. \tag{58,8}$$

Kdyby bylo $S_{0\beta} > S_{0\alpha}$, pak by bylo možno zvolit takovou hodnotu $U_\alpha$, která by vyhovovala nerovnosti (58,8), a tím i dosáhnout hodnoty $U_\beta = U_{0\beta}$. Z premisy o nedosažitelnosti nejnižší hodnoty energie však plyne, že musí být

$$S_{0\beta} - S_{0\alpha} \leqq 0\,. \tag{58,9}$$

Nejnižší hodnoty energie však nelze dosáhnout ani při obráceném procesu $\beta \to \alpha$. Analogickým postupem jako předešle odvodíme nerovnost

$$S_{0\alpha} - S_{0\beta} \leqq 0\,. \tag{58,10}$$

Nerovnosti (58,9) a (58,10) mohou být současně splněny pouze tehdy, je-li

$$S_{0\alpha} = S_{0\beta}\,,$$

což je však Falkův princip.

Pro termální systémy odtud plyne nedosažitelnost absolutní nuly teplotní stupnice a obráceně z nedosažitelnosti absolutní nuly plyne Nernstův-Planckův princip.

Na závěr tohoto článku připojíme několik poznámek k úloze a významu třetího principu pro fenomenologickou termodynamiku.

Jak jsme už uvedli, představuje třetí termodynamický princip dovršení fenomenologické termodynamiky v logicky uzavřený systém a je tedy (v jakékoli ekvivalentní formě) nezbytný pro vybudování této disciplíny. Z tohoto principu sice neplyne existence nové stavové funkce (jako tomu bylo u prvního a druhého principu), nýbrž „pouze" jistá limitní vlastnost (popř. hraniční podmínka) dříve zavedených funkcí. Poněvadž tato hraniční podmínka má univerzální platnost (a je potřebná k integraci termodynamických rovnic), je označení třetí termodynamický princip zcela na místě.

Ve statistické fyzice si ukážeme, že třetí termodynamický princip je přímým logickým důsledkem základních postulátů *kvantové* statistiky. (V kvantové statistice tedy nejde o samostatný, nezávislý princip.) To umožňuje podstatně hlubší pohled na vlastnosti systémů v blízkosti absolutní nuly (popř. nejnižší hodnoty energie).

I když tím předbíháme vlastní problematice fenomenologické termodynamiky, pokládáme za užitečné uvést jeden příklad, z něhož je zřejmá ohraničená platnost zákonů fenomenologické termodynamiky.

Následkem fluktuací se hodnota energie $U$ odlišuje od střední (rovnovážné) hodnoty $\overline{U}$ o jistou veličinu $\delta U$. Pro střední kvadratickou fluktuaci $\mathsf{D}(U)$ lze odvodit vztah

$$\mathsf{D}(U) \equiv \frac{\overline{(\delta U)^2}}{(\overline{U} - U_0)^2} = \frac{kT^2}{(\overline{U} - U_0)^2}\left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial T}\right)_V, \tag{58,11}$$

kde $k$ je Boltzmannova konstanta ($k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/deg). Odtud je vidět, že existuje taková oblast teplot, při níž může být $\mathsf{D} \cong 1$. Energie $\overline{U}$ ideálního krystalu závisí (při $T \to 0$) na teplotě podle zákona[94])

[94]) Tento výraz se vztahuje na energii kmitů krystalové mříže. V obecném případě přispívají k energii i jiné členy, např. pohyb elektronů. V takovém případě obsahuje střední energie $\overline{U}$ různé (celé) mocniny teploty.

$$\overline{U} = U_0 + \frac{3}{5}\pi^4 Nk\frac{T^4}{\Theta^3}, \tag{58,12}$$

kde $N$ je počet atomů a $\Theta$ je jistá charakteristická teplota (tzv. Debyeova teplota). Pro většinu krystalů je $\Theta$ řádově 100 °K. Dosadíme-li (58,12) do (58,11), dostaneme

$$\mathrm{D}(U) = \frac{5}{3}\frac{1}{N\pi^4}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3. \tag{58,13}$$

Relativní fluktuace energie jsou tedy nepřímo úměrné třetí mocnině absolutní teploty. Odhadneme oblast teplot, při níž jsou fluktuace energie srovnatelné s hodnotou energie. Položíme-li $N \cong 10^{23}$, $\Theta \cong 100$ °K, dostaneme $T \cong 10^{-6}$ Kelvinova stupně. To je právě oblast teplot, jíž lze dosáhnout adiabatickou demagnetizací atomových jader (viz čl. 26).

## 59. VZTAH MEZI ENTROPIÍ A PRAVDĚPODOBNOSTÍ

Obecné vlastnosti entropie umožňují najít jistý vztah mezi entropií a pravděpodobností realizace daného stavu. Přejdeme nyní k odvození tohoto vztahu.

Entropie uzavřeného systému spěje k maximální hodnotě, jíž dosáhne ve stavu termodynamické rovnováhy. Budeme-li zkoumat daný systém dostatečně dlouhou dobu (velikou ve srovnání s relaxační dobou), pak převážnou část této pozorovací doby bude systém ve stavu termodynamické rovnováhy (a tedy ve stavu s maximální entropií). Poněvadž v průběhu procesu nemůže entropie klesat, je nutno přiřadit rovnovážnému stavu takovou pravděpodobnost, která je (za daných podmínek) maximální ve srovnání s pravděpodobností realizace kteréhokoli jiného stavu. Lze proto očekávat, že existuje jistý univerzální vztah mezi entropií $S$ v daném stavu a pravděpodobností realizace $w$ tohoto stavu. Položíme proto

$$S = f(w). \tag{59,1}$$

Poněvadž entropie je funkcí energie $U$ a vnějších parametrů, musí být také $w \equiv w(U, a_1, \ldots, a_n)$. Jde-li o jednoduchý homogenní systém je $w \equiv w(U, V)$. Zatím nepotřebujeme blíže specifikovat, jakou veličinu budeme považovat za míru pravděpodobnosti; o volbě této míry se zmíníme později.

Některé obecné vlastnosti entropie $S$ a pravděpodobnosti $w$ (nezávisle na volbě míry pravděpodobnosti) umožňují určit analytický tvar funkce $f(w)$. K určení analytického tvaru funkce $f(w)$ použijeme těchto poznatků:

a) Aditivnost entropie.

b) Pravděpodobnost realizace dvou nezávislých jevů se rovná součinu pravděpodobností $w_1$ a $w_2$ realizace každého jevu odděleně.

c) Entropie je nezápornou a neklesající funkcí pravděpodobnosti $w$. (Tyto vlastnosti má entropie jako funkce $U, a_1, a_2, \ldots, a_n$; poněvadž $w$ je funkcí těchto parametrů, je nutno požadovat uvedenou vlastnost.)



Zkoumaný systém rozdělíme na dvě části; stav první části nechť je realizován s pravděpodobností $w_1$ a stav druhé s pravděpodobností $w_2$. Z aditivnosti entropie pak plyne ($S = S_1 + S_2$):

$$f(w) = f(w_1) + f(w_2). \tag{59,2}$$

Vzhledem k malému dosahu mezimolekulárních sil lze pokládat části 1 a 2 za navzájem nezávislé. Z požadavku b) pak plyne

$$w = w_1 w_2, \tag{59,3}$$

a tedy

$$f(w_1 w_2) = f(w_1) + f(w_2). \tag{59,4}$$

Tím jsme získali funkční rovnici, jejíž řešení je známo:

$$f(w) = k \ln w + \text{konst}. \tag{59,5}$$

Aditivní konstanta nezávisí na pravděpodobnosti (a tedy ani na stavu), avšak zřejmě souvisí s volbou nulové adiabaty (viz dále). Pravděpodobnost $w$, a tedy i funkce $f(w)$ je veličina bezrozměrná, takže konstanta $k$ musí mít rozměr entropie, tj. erg/deg. Poněvadž tato konstanta nezávisí ani na vlastnostech systému, ani na jeho stavu, musí být *univerzální konstantou*; číselná hodnota této konstanty může záviset pouze na volbě měřicích jednotek.

Na pravděpodobnost $w$ jsme kladli jediný požadavek, a to multiplikativní zákon (59,3); jinak je volba míry pravěpodobnosti zcela libovolná. Je ihned vidět, že není výhodné zvolit za $w$ obvyklou matematickou pravděpodobnost (poměr počtu případů příznivých k počtu případů možných). V takovém případě je totiž $0 \leqq w \leqq 1$ a funkce $\ln w \leqq 0$. Má-li být $S \geqq 0$, musí být konstanta $k$ nutně zápornou. (Jinak by musela být aditivní konstanta v (59,5) nekonečně velká, aby bylo stále $S = k \ln w > 0$.) Kdyby však bylo $k < 0$, pak by nemohla být entropie rostoucí funkcí pravděpodobnosti. Z toho usuzujeme, že míra pravděpodobnosti musí být nepravým zlomkem ($w \geqq 1$) a univerzální konstanta $k > 0$.

Takovou vhodnou mírou je váhový faktor, tj. počet způsobů, jímž může být daný stav realizován (počet případů příznivých danému stavu). Vysvětlíme si tuto skutečnost poněkud podrobněji. Označme $\Gamma_1$, $\Gamma_2$ počet možností vytvoření daného stavu prvního a druhého podsystému; $\Gamma$ nechť značí totéž pro celý systém. Veličiny $m_1$, $m_2$, $m$ nechť značí celkový počet možností vytvoření všech možných stavů. Podle (59,3) pak platí

$$\frac{\Gamma}{m} = \frac{\Gamma_1\Gamma_2}{m_1 m_2}.$$

Součin $\Gamma_1\Gamma_2$ určuje počet způsobů, jímž může být realizován daný stav celého systému kombinací stavů dvou nezávislých podsystémů. To je však veličina $\Gamma$, a tedy $\Gamma = \Gamma_1\Gamma_2$.

(Obdobně je možno ukázat, že $m = m_1 m_2$.) Počet způsobů, jímž může být daný stav vytvořen, splňuje tedy multiplikativní zákon (59,3). Tuto veličinu (budeme ji značit symbolem $\Gamma$) lze tedy zvolit za míru pravděpodobnosti $w$. Máme tak vztah

$$S = k \ln \Gamma + \text{konst}.$$

Poněvadž $S$ je rostoucí funkcí energie (popř. teploty), musí být také $(\partial\Gamma/\partial U) > 0$. Nejmenší hodnota $\Gamma = 1$ bude odpovídat nejnižší hodnotě energie (nejnižší hodnotě teploty). Z třetího termodynamického principu pak plyne konst $= 0$.

Výsledný vztah mezi entropií $S$ a pravděpodobností $\Gamma$ (váhovým faktorem daného stavu) má tedy tvar

$$S = k \ln \Gamma , \tag{59,6}$$

kde $k$ je kladná univerzální konstanta a $\Gamma \geqq 1$. (Váhový faktor $\Gamma$ je funkcí energie, vnějších parametrů, popř. počtu částic.)

Změna $\Delta S = S_\beta - S_\alpha$ entropie při procesu $\alpha \to \beta$ je určena rovnicí

$$\Delta S = k \ln \frac{\Gamma_\beta}{\Gamma_\alpha} , \tag{59,7}$$

kde $\Gamma_\alpha$ a $\Gamma_\beta$ jsou váhové faktory obou stavů. Poněvadž $\Delta S \geqq 0$, je také $\Gamma_\beta \geqq \Gamma_\alpha$. Přechod $\alpha \to \beta$ tedy probíhá v tom směru, v němž vzrůstá (anebo alespoň neklesá) počet způsobů realizace nových stavů. V tom je statistický obsah zákona entropie. Zvýšení počtu možností realizace stavu můžeme interpretovat jako vzrůst neuspořádanosti daného systému. Odtud plyne známá „okřídlená" věta: *entropie je mírou neuspořádanosti daného systému.*

Je užitečné připomenout, že pojem „počet způsobů realizace daného stavu" fakticky předpokládá diskrétní (nespojité) energetické spektrum. (V nekvantové fyzice je energie spojitá, takže v libovolném energetickém intervalu leží nekonečně veliký počet stavů.) Konkrétní výpočet váhového faktoru $\Gamma$ (tzv. termodynamické pravděpodobnosti) se provádí ve statistické fyzice na základě známých představ o stavbě hmoty. Tam se také ukazuje, že univerzální konstanta $k$ je totožná s Boltzmannovou konstantou.

V posledních letech byly učiněny úspěšné pokusy vybudovat pojem entropie na základě teorie informace. Touto problematikou se však zde nemůžeme zabývat.



# KAPITOLA VIII. ZÁŘENÍ ABSOLUTNĚ ČERNÉHO TĚLESA

## 60. KIRCHHOFFŮV ZÁKON. ABSOLUTNĚ ČERNÉ TĚLESO

Z běžné zkušenosti víme, že všechna tělesa emitují elektromagnetické záření. Spektrální rozdělení tohoto záření závisí na teplotě emitujícího tělesa.

Je-li záření uzavřeno v hmotném prostředí, dochází k neustálé emisi a absorpci záření tímto prostředím. Následkem této specifické interakce záření s hmotným prostředím se vytvoří stav termodynamické rovnováhy, jenž je charakterizován rovností emisních a absorpčních procesů.

Představíme si záření uzavřené v dutině, jejíž stěny jsou udržovány na konstantní teplotě. Záření v dutině je pak v termodynamické rovnováze se stěnami této dutiny, a proto musíme záření připsat touž teplotu, na jaké jsou udržovány stěny dutiny. Poněvadž tato teplota je všude stejná, charakteristiky záření nejsou závislé na prostorových souřadnicích bodů v dutině. Dutina se zářením pak tvoří rovnovážný termodynamický systém, jehož vlastnosti jsou nezávislé na konkrétních vlastnostech emisních a absorpčních procesů ve stěnách dutiny.

Označíme $\varepsilon(\omega, T)$ energii objemové jednotky záření v jednotkovém intervalu frekvencí. Energie záření vycházejícího z libovolného bodu dutiny do elementu $\mathrm{d}\Omega$ prostorového úhlu se rovná $c\,\varepsilon(\omega, T)\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega$ ($c$ je rychlost světla). Na jednotkovou plochu stěny pak bude za jednotku času pod úhlem $\vartheta$ dopadat energie

$$J_\mathrm{i}(\omega, T, \Omega)\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega = c\,\varepsilon(\omega, T)\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega\cos\vartheta . \tag{60,1}$$

Záření, jež dopadne na stěnu se zčásti odrazí a zčásti pohltí. Označíme-li $A(\omega, T, \Omega)$ absorpční schopnost stěn jako podíl absorbované a emitované energie[95]), pak plošná jednotka stěny absorbuje za jednotku času energii

$$J_\mathrm{a}(\omega, T, \Omega)\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega = J_\mathrm{i}(\omega, T, \Omega)\,A(\omega, T, \Omega)\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega . \tag{60,2}$$

Budeme dále předpokládat, že stěny dutiny nefluoreskují ani nerozptylují dopadající záření. Jinými slovy, budeme předpokládat, že odraz dopadajícího záření probíhá

[95]) Do absorbované energie nezahrnujeme energii záření, která projde přes stěny, aniž byla absorbována.

beze změny frekvence a beze změny úhlu. Nechť dále stěny dutiny mají tu vlastnost, že pohltí všechno neodražené záření (viz pozn. 95). V takovém případě intenzita $J_e(\omega, T, \Omega)\,d\omega\,d\Omega$ emise bude kompenzována intenzitou absorpce $J_a(\omega, T, \Omega)\,d\omega\,d\Omega$ pro každý frekvenční interval a každý element $d\Omega$ tělesného úhlu. V rovnováze pak platí

$$J_e(\omega, T, \Omega)\,d\omega\,d\Omega = J_a(\omega, T, \Omega)\,d\omega\,d\Omega\,. \tag{60,3}$$

Pomocí (60,2) a (60,1) pak dostaneme tzv. KIRCHHOFFŮV *zákon* (1882; též CLAUSIUS 1864)

$$\frac{J_e(\omega, T, \Omega)}{A(\omega, T, \Omega)} = c\,\varepsilon(\omega, T)\cos\vartheta\,, \tag{60,4}$$

který praví, že podíl emisní intenzity a absorpční schopnosti je univerzální funkcí frekvence, teploty a směru, naprosto nezávislou na vlastnostech stěn dutiny.

Těleso charakterizované hodnotou $A(\omega, T, \Omega) = 1$ (při všech teplotách, frekvencích a úhlech) bude pohlcovat veškeré dopadající záření a nazývá se proto *absolutně černým tělesem*. Intenzita emise absolutně černého tělesa je pak určena rovnicí

$$J_e(\omega, T, \Omega)\,d\omega\,d\Omega = c\,\varepsilon(\omega, T)\cos\vartheta\,d\omega\,d\Omega\,. \tag{60,5}$$

Absolutně černé těleso lze realizovat ve tvaru dutiny s dobře absorbujícími stěnami a malým otvorem v dutině. Každý paprsek, který dopadne zvnějšku do tohoto otvoru může vyjít z dutiny pouze po mnohonásobném odrazu od stěn dutiny. Po velkém počtu odrazů bude „vnější" paprsek úplně pohlcen, takže z malého otvoru dutiny bude vycházet záření identické se zářením absolutně černého tělesa. Absolutně černým „tělesem" je tedy *malý otvůrek* v dutině.

Z rovnice (60,5) je patrno, že k nalezení spektrálního rozdělení intenzity záření absolutně černého tělesa stačí najít spektrální rozdělení hustoty energie $\varepsilon(\omega, T)$ záření v dutině. Hustota $u$ energie záření v dutině je určena rovnicí

$$u \equiv u(T) = \int_0^\infty \varepsilon(\omega, T)\,d\omega\,. \tag{60,6}$$

## 61. TLAK ZÁŘENÍ. STEFANŮV-BOLTZMANNŮV ZÁKON

Chceme-li počítat termodynamické funkce záření v dutině (a tím i teplotní závislost záření absolutně černého tělesa), potřebujeme znát stavovou rovnici záření. Tuto rovnici najdeme následující úvahou.

Označíme $E_i$, $H_i (i = 1, 2, 3)$ složky vektorů $\boldsymbol{E}$ a $\boldsymbol{H}$ elektromagnetického pole. Elektromagnetická síla působící na jednotkovou plochu je určena MAXWELLOVÝM tenzorem napětí[96])

$$T_{ij} = u\delta_{ij} - \frac{1}{4\pi}(E_iE_j + H_iH_j)\,, \tag{61,1}$$

kde

$$u = \frac{1}{8\pi}(E^2 + H^2) = \int_0^\infty \varepsilon(\omega, T)\,d\omega \tag{61,2}$$

je objemová hustota elektromagnetické energie.

Složka $K_i$ síly $\boldsymbol{K}$, působící na plošku $d\boldsymbol{f}$, je určena rovnicí

$$K_i\,df = \sum_j T_{ij}\,df_j = \sum_j T_{ij}n_j\,df\,, \tag{61,3}$$

kde $n_j$ jsou složky jednotkového vektoru k normále dané plošky. Skalární tlak $P$ (tj. střední hodnotu síly působící na jednotkovou plošku) vypočítáme z rovnice

$$P = \overline{(\boldsymbol{Kn})} = \sum_i \overline{K_in_i} = \sum_{i,j} T_{ij}\overline{n_in_j}\,, \tag{61,4}$$

kde

$$\overline{n_in_j} = \frac{1}{4\pi}\int n_in_j\,d\Omega \tag{61,4'}$$

je střední hodnota ze součinů komponent jednotkového vektoru. Střední hodnota z nediagonálních elementů $(j \neq i)$ se zřejmě rovná nule, takže platí

$$\overline{n_in_j} = \text{konst}\,\delta_{ij} \equiv a\delta_{ij}\,. \tag{61,5}$$

(Střední hodnotu je pak možno vyjádřit pomocí jednotkového diagonálního tenzoru $\delta_{ij}$.) Položíme-li $i = j$ a sečteme, dostaneme vztah

$$\sum_i \overline{n_in_i} = \overline{n^2} = 1 = a(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) = 3a\,.$$

Je tedy

$$\overline{n_in_j} = \tfrac{1}{3}\delta_{ij}\,. \tag{61,6}$$

Tento vztah lze odvodit i přímou integrací v rovnici (61,4').

Dosadíme vztah (61,6) do (61,4) a za $T_{ij}$ použijeme (61,1); po jednoduché úpravě dostaneme

$$P = \tfrac{1}{3}u \equiv \tfrac{1}{3}u(T)\,. \tag{61,7}$$

Tlak záření je tedy roven jedné třetině hustoty energie. Existenci tlaku elektromagnetického záření experimentálně potvrdil P. LEBEDĚV (1900).

Poněvadž záření má energii $U = Vu(T)$, teplotu, tlak apod., je záření nutno při-

[96]) Viz např. VOTRUBA V., MUZIKÁŘ, Č.: Theorie elektromagnetického pole, NČSAV Praha, 1955.

řadit také jistou entropii $S$. Z existence entropie však plyne vztah (15,10):

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

Dosadíme-li do této rovnice $U = Vu(T)$, $P = \frac{1}{3}u$, dostaneme

$$\frac{4}{3}u = \frac{1}{3}T\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} .$$

Integrace vzniklé rovnice je triviální:

$$u(T) = \sigma T^4 , \tag{61,8}$$

kde $\sigma$ je integrační konstanta.

Rovnice (61,8) představuje slavný STEFANŮV-BOLTZMANNŮV *zákon*. Teoretické odvození tohoto původně empirického zákona pochází od Boltzmanna (1884).

Intenzitu záření absolutně černého tělesa vypočítáme následující úvahou. V rovnici (60,4) položíme $A = 1$ a vystředujeme přes „vnější polokouli“:

$$J_e(\omega, T) = c\,\varepsilon(\omega, T)\int_0^{\pi/2}\frac{1}{4\pi}\cos\vartheta\,.\,2\pi\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = \frac{1}{4}c\,\varepsilon(\omega, T) .$$

Integrací přes frekvence pak dostaneme

$$J_e(T) = \tfrac{1}{4}cu = \tfrac{1}{4}\sigma c T^4 . \tag{61,9}$$

Číselné hodnoty konstant $\sigma$ a $\frac{1}{4}\sigma c$ jsou rovny

$$\sigma = 7{,}561\,.\,10^{-15}\ \mathrm{erg\,cm^{-3}\,deg^{-4}} = 7{,}561\,.\,10^{-16}\ \mathrm{J\,m^{-3}\,deg^{-4}} , \tag{61,10}$$

$$\tfrac{1}{4}\sigma c = 5{,}667\,.\,10^{-5}\ \mathrm{erg\,cm^{-2}\,s^{-1}\,deg^{-4}} = 5{,}667\,.\,10^{-8}\ \mathrm{J\,m^{-2}\,deg^{-4}} .$$

Je neobyčejně důležité, že Stefanův-Boltzmannův zákon může být odvozen bez znalosti spektrální funkce $\varepsilon(\omega, T)$ a bez jakýchkoli předpokladů o charakteru emisních a absorpčních procesů.

Obecné termodynamické úvahy, které však zde nebudeme uvádět, dovolují zredukovat univerzální funkci $\varepsilon(\omega, T)$ na univerzální funkci *jediné* proměnné. WIEN dokázal, že spektrální funkce $\varepsilon(\omega, T)$ musí mít tvar

$$\varepsilon(\omega, T) = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right) . \tag{61,11}$$

Až sem je možno pokročit v rámci fenomenologické termodynamiky; analytický tvar funkce $f(\omega/T)$ však nelze určit. Čtenář zajisté ví, že s nalezením funkce $f(\omega/T)$ je spjata historie kvantové fyziky (PLANCKŮV zákon záření absolutně černého tělesa).



## 62. TERMODYNAMICKÉ FUNKCE ZÁŘENÍ ABSOLUTNĚ ČERNÉHO TĚLESA

Celková energie $U$ záření uzavřeného v dutině o objemu $V$ se rovná

$$U = Vu(T) = \sigma V T^4 . \tag{62,1}$$

Vypočítáme tepelnou kapacitu $C_V$ a entropii $S$ záření. Ze vztahů $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ a (56,19) dostaneme

$$C_V = 4\sigma V T^3 = \frac{4U}{T} , \quad S = \frac{4}{3}\sigma V T^3 = \frac{4U}{3T} . \tag{62,2}$$

Pro volnou energii $F = U - TS$ a entalpii $\mathsf{H} = U + PV$ pak platí

$$F = -\tfrac{1}{3}\sigma V T^4 = -\tfrac{1}{3}U . \tag{62,3}$$

$$\mathsf{H} = \tfrac{4}{3}\sigma V T^4 = \tfrac{4}{3}U . \tag{62,4}$$

Gibbsův potenciál $G = \mathsf{H} - TS$ záření je roven nule. Interpretace této skutečnosti je jednoduchá. Víme, že se elektromagnetické záření skládá z částic – fotonů. Počet fotonů není dán, nýbrž je určen podmínkou termodynamické rovnováhy. Při daných $V$, $T$ má volná energie minimum. Označíme-li $N_\omega$ počet fotonů s frekvencí $\omega$ a $\mu_\omega$ jejich chemický potenciál, pak z podmínky

$$(\mathrm{d}F)_{T,V} = \int \mu_\omega N_\omega \,\mathrm{d}\omega = 0$$

plyne $\mu_\omega = 0$. Z toho důvodu je také $G = \int \mu_\omega N_\omega \,\mathrm{d}\omega = 0$.

Obecné termodynamické úvahy dovolují zredukovat spektrální funkci $\varepsilon(\omega, T)$ na tvar $\varepsilon(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T)$; tvar funkce $f$ však nelze určit bez dalších předpokladů o charakteru emisních a absorpčních procesů elektromagnetického záření.

WIEN (1885) předpokládal, že rozdělení frekvencí záření má obdobný tvar jako rozdělení rychlostí v ideálním plynu. Za tohoto předpokladu lze odvodit *Wienův zákon záření*:

$$\varepsilon(\omega, T) = \gamma\omega^3 \exp\left(-\frac{\beta\omega}{T}\right), \tag{62,5}$$

kde $\beta$ a $\gamma$ jsou empirické konstanty. Závislost (62,5) souhlasí s experimentálními údaji pouze v oblasti vysokých frekvencí $\beta\omega \gg T$.

Klasická vlnová teorie záření vede k RAYLEIGHOVU-JEANSOVU (1900) zákonu

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \tag{62,6}$$

kde $k$ je Boltzmannova konstanta a $c$ rychlost světla. Vzorec (62,5) správně vystihoval

experimentální závislost $\varepsilon = \varepsilon(\omega, T)$ pouze v oblasti nízkých frekvencí; v oblasti vysokých frekvencí vede ke známé „ultrafialové katastrofě“: $\varepsilon$ diverguje k $\infty$ při libovolném $T$.

Správný zákon záření černého tělesa nalezl PLANCK (1900):

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{62,7}$$

kde $\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ erg s $= 1{,}054 \cdot 10^{-34}$ J s je PLANCKOVA *konstanta* (dělená $2\pi$).



# KAPITOLA IX. ZÁKLADY TERMODYNAMIKY NEVRATNÝCH PROCESŮ

## 63. ZÁKLADNÍ PŘEDPOKLADY TEORIE. ONSAGEROVY RELACE RECIPROCITY

Dojde-li k narušení stavu termodynamické rovnováhy, pak v systému proběhnou nevratné (relaxační) procesy, které jej nakonec přivedou do nového rovnovážného stavu. V průběhu těchto procesů dochází v systému k vyrovnání hustoty, koncentrací, teploty apod. Všechny tyto procesy „vyrovnávání“ jsou spojeny s jistými makroskopickými pohyby (proudy) uvnitř systému: proudem hmoty, energie, elektrického náboje apod. Stav termodynamické rovnováhy je charakterizován tím, že všechny makroskopické proudy jsou rovny nule a všechny stavové parametry mají konstantní (na čase nezávislé) hodnoty.

Klasická termodynamika se nezabývá vlastní teorií relaxačních procesů, dává však dvě důležité výpovědi o průběhu těchto procesů. První postulát termodynamiky (viz čl. 3) ukazuje, že relaxační procesy nutně přivedou daný systém do stavu termodynamické rovnováhy. Druhý termodynamický princip pro nestatické (nevratné) procesy formuluje základní zákonitosti těchto procesů pomocí extremálních vlastností termodynamických potenciálů (viz kap. III).

Při pomalých nestatických procesech (viz čl. 28) lze rozdělit nerovnovážný systém na rovnovážné makroskopické části. Každá tato část je (v daném časovém okamžiku) charakterizována konstantní teplotou, hustotou, koncentracemi jednotlivých komponent apod. Jednotlivé části jsou ve stavu vnitřní rovnováhy[97]), nejsou však v rovnováze mezi sebou. Mezi jednotlivými částmi existuje (v každém okamžiku nestatického procesu) nenulový gradient koncentrace, teploty, elektrického potenciálu apod. S tím je spojen přenos hmoty, energie a náboje v průběhu nestatického procesu.

Nejsou-li gradienty jednotlivých makroskopických veličin příliš veliké, lze vyjádřit makroskopické proudy jako lineární funkce těchto gradientů. Existuje řada pomalých nestatických procesů, při nichž je tento předpoklad splněn. Uvedeme alespoň některé z nich.

1) Ohmův zákon $\boldsymbol{J}_e = \sigma \boldsymbol{E} = -\sigma \nabla\varphi$ mezi vektorem $\boldsymbol{J}_e$ proudové hustoty a gradientem elektrického potenciálu.

[97]) Často se mluví o lokální rovnováze.

2) Fourierův zákon tepelné vodivosti: $\boldsymbol{q} = -\kappa \nabla T$ ($\boldsymbol{q}$ je vektor proudové hustoty tepelné energie).

3) Fickův zákon pro difúzi: $\boldsymbol{i} = -\mathrm{D} \nabla c$ ($\boldsymbol{i}$ je vektor proudové hustoty difúzního proudu).

Uvedené příklady se vztahují na tzv. čisté jevy (čistou elektrickou vodivost, čistou tepelnou vodivost a čistou difúzi). V obecném případě je však situace složitější, poněvadž dochází k *superponování* jednotlivých jevů. Uvedeme alespoň jeden názorný příklad: gradient teploty vyvolá nejen proud tepla, ale i proud hmoty (termodifúzi) a elektrický proud (termoelektrické jevy). Každý z proudů (proud hmoty, elektrický proud apod.) lze vyjádřit jako lineární funkci (superpozici) gradientů jednotlivých makroskopických veličin (gradientu elektrického potenciálu, gradientu teploty, gradientu koncentrace apod.).

Fenomenologická teorie nevratných procesů se zabývá nalezením obecných vztahů mezi jednotlivými proudy. Základní vztah (tzv. relaci reciprocity) této teorie odvodil L. Onsager (1931). Vysvětlíme si podstatu tohoto vztahu.

Mějme uzavřený nerovnovážný systém, v němž probíhají pomalé nestatické procesy. Nechť $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$ značí odchylky stavových parametrů od jejich rovnovážných hodnot. (Volíme stručnější označení $\lambda_i$ místo $\delta\lambda_i$). Veličiny $\lambda_i$ tedy charakterizují stupeň nerovnovážnosti daného systému. (V rovnováze jsou všechna $\lambda_i$ rovna nule.)

Entropie $S$ je funkcí parametrů $\lambda_i$. Poněvadž $\lambda_i$ se s časem mění, je časová změna $\dot{S}$ entropie $S$ určena rovnicí

$$\dot{S} = \sum_i \frac{\partial S}{\partial \lambda_i} \dot{\lambda}_i . \tag{63,1}$$

Časový úbytek $-\dot{\lambda}_i$ je spojen s přenosem některé fyzikální veličiny (hmoty, energie náboje apod.) a nazývá se proto $i$-tým proudem $J_i$. Derivace $-(\partial S/\partial \lambda_i)$ představuje zobecněnou termodynamickou sílu $X_i$, příslušnou parametru $\lambda_i$. Zavedeme-li označení

$$-\dot{\lambda}_i = J_i , \quad -\frac{\partial S}{\partial \lambda_i} = X_i , \tag{63,2}$$

můžeme rovnici (63,1) vyjádřit takto:

$$\dot{S} = \sum_i J_i X_i . \tag{63,3}$$

Je-li produkce entropie různá pro různé části daného systému, pak místo (63,3) platí

$$\dot{S} = \int \sum_i J_i X_i \, \mathrm{d}V . \tag{63,3'}$$

Výraz $\sum_i J_i X_i$ pak představuje produkci entropie v jednotkovém objemu.

Budeme předpokládat, že soubor veličin $\lambda_i$ je takový, že zcela charakterizuje proces přibližování systému ke stavu termodynamické rovnováhy a že v průběhu procesu



nedochází k žádným jiným odchylkám (kromě $\lambda_i$) od rovnováhy. V takovém případě je rychlost $\dot{\lambda}_i = -J_i$ změny veličin $\lambda_i$ funkcí parametrů $\lambda_i$ v témže časovém okamžiku:

$$\dot{\lambda}_i = -J_i \equiv -J_i(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) . \tag{63,4}$$

Při malých odchylkách od rovnováhy ($\lambda_i \to 0$) lze použít lineárního přiblížení

$$-\dot{\lambda}_i = J_i = \sum_k \alpha_{ik} \lambda_k , \quad (i = 1, \ldots, n) , \tag{63,5}$$

kde $\alpha_{ik} = (\partial J_i/\partial \lambda_k)_0$ jsou konstantní koeficienty. Rozvoj (63,5) nemůže obsahovat členy nultého řádu, poněvadž při $\lambda_1 = \ldots = \lambda_n = 0$ musí být všechna $\dot{\lambda}_1$ rovna nule.

Rozvoj (63,5) představuje soustavu $n$ lineárních diferenciálních rovnic s konstantními koeficienty. Řešení této soustavy hledáme obvyklým způsobem: položíme $\lambda_k = \mathrm{e}^{-\beta t}$ a možné hodnoty $\beta$ najdeme řešením sekulární rovnice $|\alpha_{ik} - \beta\delta_{ik}| = 0$. Tím je určen časový průběh veličin $\lambda_i$ při přibližování k rovnovážnému stavu. Poněvadž zde nebudeme potřebovat vlastnosti řešení soustavy (63,5), nebudeme se touto problematikou zabývat .

Ve stavu termodynamické rovnováhy jsou všechny $X_i$ rovna nule. Při malých odchylkách od rovnovážného stavu lze použít rozvoje

$$X_i(\lambda_1, \ldots, \lambda_n) = -\sum_k \gamma_{ik} \lambda_k , \quad (i = 1, \ldots, n) , \tag{63,6}$$

kde $\gamma_{ik} = -(\partial X_i/\partial \lambda_k)_0 = (\partial^2 S/\partial \lambda_i \, \partial \lambda_k)_0$ je symetrický tenzor ($\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$).

Ze soustavy rovnic (63,6) je možno vyjádřit $\lambda_i \equiv \lambda_i(X_1, \ldots, X_n)$ a dosadit do (63,5). Dostaneme tak závislost

$$\dot{\lambda}_i = -J_i = -\sum_k L_{ik} X_k , \quad (i = 1, \ldots, n) . \tag{63,7}$$

Veličiny $L_{ik}$ se nazývají *kinetické koeficienty*. Pomocí statistické teorie fluktuací lze dokázat, že matice koeficientů $L_{ik}$ je symetrická:

$$L_{ik} = L_{ki} . \tag{63,8}$$

Touto soustavou vztahů, zvanou *Onsagerovy relace reciprocity*, je svázána $i$-tá a $k$-tá složka proudu.

Platnost vztahů (63,8) nelze dokázat pouze na základě obecných principů a postulátů fenomenologické termodynamiky. Ve fenomenologické termodynamice nevratných procesů je nutno pokládat Onsagerovy relace za *samostatný princip*, jehož správnost lze ověřit z důsledků, k nimž vede.

Při odvozování vztahů (63,8) je podstatný předpoklad o invariantnosti pohybových rovnic pro částice daného systému vzhledem k časové inverzi. Působí-li na systém magnetické pole $\boldsymbol{H}$, pak pohybové rovnice jsou invariantní vzhledem k časové inverzi pouze tehdy, změníme-li současně $\boldsymbol{H}$ na $-\boldsymbol{H}$ (minus $\boldsymbol{H}$). Obdobná situace nastává

i v tom případě, kdy systém (anebo jeho část) rotuje s úhlovou rychlostí $\boldsymbol{\Omega}$. V těchto případech je nutno Onsagerovy relace (63,8) modifikovat takto:

$$L_{ik}(\boldsymbol{H}) = L_{ki}(-\boldsymbol{H}), \qquad (63,9)$$
$$L_{ik}(\boldsymbol{\Omega}) = L_{ki}(-\boldsymbol{\Omega}).$$

Časovou změnu $\dot{S}$ entropie je možno vyjádřit pomocí zobecněných termodynamických sil $X_i$ a Onsagerových koeficientů $L_{ik}$. Dosadíme-li (63,7) do (63,3), dostaneme

$$\dot{S} = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k . \qquad (63,10)$$

Tento vztah se obvykle nazývá *rovnicí pro produkci entropie.*

Často je produkce entropie různá v různých objemových elementech daného systému. V takovém případě lze $\dot{S}$ vyjádřit rovnicí

$$\dot{S} = \int \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \, \mathrm{d}V . \qquad (63,10')$$

Integrand určuje produkci entropie v objemové jednotce.

Poněvadž $\dot{S} > 0$, musí být kvadratická forma (63,10), popř. (63,10') pozitivně definitní, takže koeficienty $L_{ik}$ musí splňovat Sylvestrovy podmínky

$$L_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} L_{11}, & L_{12} \\ L_{21}, & L_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad \ldots \qquad (63,11)$$

Tím máme vybudován potřebný pojmový aparát a příslušnou soustavu vztahů fenomenologické teorie nevratných procesů. Pro přehlednost ještě zrekapitulujeme základní metodický postup. Zavedeme zobecněné termodynamické síly $X_i$ a vyjádříme produkci entropie ve tvaru (63,10), popř. (63,10'). Onsagerovy relace (63,8), popř. (63,9) umožňují najít vztahy mezi koeficienty $L_{ik}$ a $L_{ki}$. Sylvestrovy podmínky (63,11) poskytují jisté nerovnosti mezi kinetickými koeficienty.

Dříve než přejdeme k rozboru složitějších případů, uvedeme jeden názorný příklad na použití Onsagerových relací. Mějme anizotropní prostředí, jímž prochází elektrický proud $\boldsymbol{J}$. Vztah mezi $\boldsymbol{J}$ a elektrickým polem $\boldsymbol{E}$ je dán Ohmovým zákonem

$$J_i = \sum_{k=1}^{3} \sigma_{ik} E_k = -\sum_k \sigma_{ik} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \right), \quad (i = 1, 2, 3). \qquad (63,12)$$

Při tom $\sigma_{ik} = (\partial J_i / \partial E_k)$ je tenzor elektrické vodivosti. Z Onsagerových relací ihned plyne, že $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$. Důkaz je velmi jednoduchý. Množství tepla $\mathrm{d}Q$ vyloučené v objemovém elementu $\mathrm{d}V$ za jednotku času je určeno Jouleovým zákonem $\mathrm{d}Q = \boldsymbol{JE}\,\mathrm{d}V$; pro časovou změnu $\dot{S}$ entropie vodiče dostaneme

$$\dot{S} = \int \frac{1}{T} \boldsymbol{JE} \, \mathrm{d}V = \sum_{i,k} \int \frac{1}{T} \sigma_{ik} E_i E_k \, \mathrm{d}V . \qquad (63,13)$$



Tím jsme převedli $\dot{S}$ na tvar (63,10'), přičemž

$$L_{ik} = \frac{1}{T} \sigma_{ik}, \quad X_i = E_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} . \qquad (63,14)$$

Z Onsagerových relací (63,8) pak plyne symetrie tenzoru elektrické vodivosti:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki} . \qquad (63,15)$$

Komponenty tenzoru vodivosti musí splňovat Sylvestrovy nerovnosti (63,11). Poněvadž $\sigma_{ik}$ je symetrickým tenzorem, lze provést diagonalizaci tenzoru $\sigma_{ik}$. Pro hlavní hodnoty tohoto tenzoru pak platí

$$\sigma^{(1)} > 0, \quad \sigma^{(2)} > 0, \quad \sigma^{(3)} > 0 . \qquad (63,16)$$

## 64. DIFÚZE A VEDENÍ TEPLA

Mějme izolovaný izotropní systém, který je jako celek v klidu. Budeme předpokládat, že systém je složen ze dvou nereagujících látek; koncentraci vybrané komponenty označíme c (koncentrace druhé komponenty je 1 − c). V průběhu relaxačních procesů bude existovat proud hmoty $\boldsymbol{i}$, který vede k vyrovnání koncentrace v různých částech systému. Kromě toho bude existovat i proud tepla $\boldsymbol{q}$.

Označíme symbolem $\varrho$ celkovou hustotu (hmotu objemové jednotky) v daném objemovém elementu; energie jednotkového množství hmoty nechť je $u$. Zákon zachování energie můžeme vyjádřit rovnicí kontinuity

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho u \, \mathrm{d}V = -\oint \boldsymbol{q} \, \mathrm{d}\boldsymbol{f}, \qquad (64,1)$$

popř.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho u) = \varrho \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{q} . \qquad (64,1')$$

(Veličina $\varrho u$ představuje energii jednotkového objemu.)

Zachování hmoty vybrané komponenty můžeme vyjádřit analogicky:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho \mathrm{c} \, \mathrm{d}V = -\oint \boldsymbol{i} \, \mathrm{d}\boldsymbol{f}, \qquad (64,2)$$

popř.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho \mathrm{c}) = \varrho \frac{\partial \mathrm{c}}{\partial t} + \mathrm{c} \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{i}, \qquad (64,2')$$

kde $\boldsymbol{i}$ je vektor proudové hustoty vybrané komponenty ($\varrho \mathrm{c}$ je hmota vybrané komponenty v jednotkovém objemu).

Označíme-li symbolem $s$ entropii jednotkového množství hmoty, pak produkci entropie lze vyjádřit rovnicí

$$\dot{S} = \frac{\partial}{\partial t}\int \varrho s \, \mathrm{d}V = \int\left(s\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho\frac{\partial s}{\partial t}\right)\mathrm{d}V. \tag{64,3}$$

Použitím termodynamických vztahů je možno převést $\dot{S}$ na tvar (63,3').

Nechť $n_1$, $n_2$ značí počet částic dané komponenty v jednom gramu směsi. Označíme-li $m_1$, $m_2$ hmoty částic, pak platí $n_1 m_1 + n_2 m_2 = 1$. Termodynamický vztah pro jeden gram směsi lze vyjádřit takto:

$$\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s - P\,\mathrm{d}v + \mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2\,. \tag{64,4}$$

Zavedeme-li místo specifického objemu $v$ (objemu jednoho gramu směsi) hustotu $\varrho = 1/v$ a koncentraci $\mathsf{c} = n_1 m_1$, dostaneme

$$\mathrm{d}u = T\,\mathrm{d}s + \frac{P}{\varrho^2}\,\mathrm{d}\varrho + \mu\,\mathrm{d}\mathsf{c}\,, \tag{64,5}$$

kde

$$\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2}\,. \tag{64,6}$$

Gibbsův potenciál $g$ jednoho gramu směsi je pak určen rovnicemi

$$g = u - Ts + \frac{P}{\varrho} = \mu\mathsf{c}\,, \tag{64,7}$$

$$\mathrm{d}g = -\,s\,\mathrm{d}T + \frac{1}{\varrho}\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}\mathsf{c}\,. \tag{64,7'}$$

Přejdeme k úpravě výrazu (64,3). Z rovnice (64,5) plyne

$$T\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{P}{\varrho^2}\frac{\partial \varrho}{\partial t} - \mu\frac{\partial \mathsf{c}}{\partial t}, \tag{64,8}$$

takže

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varrho s) = \varrho\frac{\partial s}{\partial t} + s\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \\ = \frac{\varrho}{T}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\mu\varrho}{T}\frac{\partial \mathsf{c}}{\partial t} - \left(s - \frac{P}{T\varrho}\right)\frac{\partial \varrho}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{64,9}$$



Derivace $\partial u/\partial t$ a $\partial \mathsf{c}/\partial t$ vyjádříme pomocí (64,1') a (64,2'); po jednoduché úpravě pak dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho s) = \frac{\mu}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{i} - \frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{q} - \frac{\varrho}{T}\left[u - Ts + \frac{P}{\varrho} - \mu\mathsf{c}\right]\frac{\partial \varrho}{\partial t}.$$

Poslední člen je roven nule, poněvadž platí (64,7), takže

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varrho s) = \frac{\mu}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{i} - \frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{q}\,. \tag{64,10}$$

Použitím vektorové identity

$$\mu\operatorname{div}\boldsymbol{i} - \operatorname{div}\boldsymbol{q} = -\operatorname{div}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i}) - \boldsymbol{i}\,\nabla\mu \tag{64,11}$$

pak dostaneme

$$\dot{S} = \frac{\partial}{\partial t}\int \varrho s\,\mathrm{d}V = -\int\frac{1}{T}\operatorname{div}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i})\,\mathrm{d}V - \int\frac{\boldsymbol{i}}{T}\nabla\mu\,\mathrm{d}V. \tag{64,12}$$

Použijeme-li ještě vztahů

$$\Phi\operatorname{div}\boldsymbol{Q} = -\boldsymbol{Q}\nabla\Phi + \operatorname{div}(\Phi\boldsymbol{Q}), \tag{64,13}$$

$$\Phi = \frac{1}{T}, \quad \nabla\Phi = -\frac{1}{T^2}\nabla T, \quad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i},$$

dostaneme (použijeme Gaussovy věty):

$$\dot{S} = -\int\frac{1}{T^2}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i})\,\nabla T\,\mathrm{d}V - \int\frac{\boldsymbol{i}}{T}\nabla\mu\,\mathrm{d}V - \oint\frac{1}{T}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i})\,\mathrm{d}\boldsymbol{f}.$$

Proud energie je tedy určen členem $\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i}$. Je-li na povrchu tělesa $q = \mu i$, pak časová změna entropie se rovná

$$\dot{S} = -\int\frac{1}{T^2}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i})\,\nabla T\,\mathrm{d}V - \int\frac{\boldsymbol{i}}{T}\nabla\mu\,\mathrm{d}V. \tag{64,14}$$

Tím máme změnu $\dot{S}$ převedenou na tvar (63,3'), přičemž úlohu sil $X_i$ zastupují složky vektorů

$$-\frac{\nabla T}{T^2}, \quad -\frac{\nabla\mu}{T}$$

a v úloze proudů vystupují složky vektorů $\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i}$ a $\boldsymbol{i}$.

Proudy $J_i$ vyjádříme jako lineární kombinace termodynamických sil:

$$\boldsymbol{i} = -\alpha T\left(\frac{\nabla\mu}{T}\right) - \beta T^2\left(\frac{\nabla T}{T^2}\right), \tag{64,15}$$

$$\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i} = -\eta T\left(\frac{\nabla\mu}{T}\right) - \gamma T^2\left(\frac{\nabla T}{T^2}\right),$$

kde $L_{11} = +\alpha T$, $L_{12} = \beta T^2$, $L_{21} = \eta T$, $L_{22} = \gamma T^2$.

Z Onsagerových relací (63,8) plyne $\beta T^2 = \eta T$, popř.

$$\eta = \beta T. \tag{64,16}$$

Platí tedy

$$\boldsymbol{i} = -\alpha\,\nabla\mu - \beta\,\nabla T, \tag{64,17}$$

$$\boldsymbol{q} = -\beta T\nabla\mu - \gamma\,\nabla T + \mu\boldsymbol{i}.$$

Vyloučíme-li z druhé rovnice $\nabla\mu$, dostaneme

$$\boldsymbol{i} = -\alpha\,\nabla\mu - \beta\,\nabla T, \tag{64,18}$$

$$\boldsymbol{q} = \left(\mu + \frac{\beta T}{\alpha}\right)\boldsymbol{i} - \kappa\,\nabla T,$$

kde

$$\kappa = \gamma - \frac{\beta^2 T}{\alpha}. \tag{64,19}$$

Vektor $\boldsymbol{i}$ určuje celkový proud hmoty (difúzní proud). Je-li $\boldsymbol{i} = 0$, pak $\boldsymbol{q} = -\kappa\,\nabla T$. Odtud plyne, že $\kappa$ je *koeficient tepelné vodivosti.*

Použijeme-li v rovnici (64,14) vztahů (64,18), dostaneme

$$\dot{S} = \int \frac{\kappa(\nabla T)^2}{T^2}\,\mathrm{d}V + \int \frac{\boldsymbol{i}^2}{\alpha T}\,\mathrm{d}V. \tag{64,20}$$

Z druhého termodynamického principu plynou nerovnosti

$$\kappa > 0\,,\quad \alpha > 0\,, \tag{64,21}$$

Pro koeficient $\gamma$ pak platí nerovnost

$$\gamma > \frac{\beta^2 T}{\alpha} > 0\,. \tag{64,21'}$$

V rovnicích (64,17), popř. (64,18) vystupuje gradient chemického potenciálu. Poněvadž $\mu \equiv \mu(\mathsf{c}, P, T)$, je také

$$\nabla\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T}\nabla\mathsf{c} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{\mathsf{c},T}\nabla P + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{\mathsf{c},P}\nabla T. \tag{64,22}$$



Z rovnice (64,7') plyne ($v = 1/\varrho$):

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{\mathsf{c},T} = \left(\frac{\partial v}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T}. \tag{64,23}$$

Zavedeme ještě toto označení:

$$\mathsf{D} = \frac{\alpha}{\varrho}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T}, \quad \frac{\varrho\mathsf{D}\Theta}{T} = \alpha\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{\mathsf{c},P} + \beta\,, \tag{64,24}$$

$$\frac{\varrho\mathsf{D}\Pi}{P} = \alpha\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{\mathsf{c},T}. \tag{64,25}$$

Vyjádříme $\nabla\mu$ pomocí těchto označení a dosadíme do (64,18); po jednoduché úpravě dostaneme

$$\boldsymbol{i} = -\varrho\mathsf{D}\left(\nabla\mathsf{c} + \frac{\Theta}{T}\nabla T + \frac{\Pi}{P}\nabla P\right), \tag{64,26}$$

$$\boldsymbol{q} = \left[\Theta\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T} - T\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{\mathsf{c},P} + \mu\right]\boldsymbol{i} - \kappa\,\nabla T. \tag{64,27}$$

Z rovnice (64,26) je vidět, že proud hmoty se skládá ze tří členů:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{i}_c = -\varrho\mathsf{D}\,\nabla\mathsf{c}\,,\quad \boldsymbol{i}_T = -\frac{1}{T}\varrho\mathsf{D}\Theta\,\nabla T\,,\quad \boldsymbol{i}_P = -\frac{1}{P}\varrho\mathsf{D}\Pi\,\nabla P\,,\\ \boldsymbol{i} = \boldsymbol{i}_c + \boldsymbol{i}_T + \boldsymbol{i}_P\,. \end{aligned}\right\} \tag{64,28}$$

Členy $\boldsymbol{i}_c$, $\boldsymbol{i}_T$, $\boldsymbol{i}_P$ se nazývají *obyčejnou difúzí*, *termodifúzí* a *barodifúzí*. Koeficient D určuje proud hmoty způsobený pouze gradientem koncentrace a nazývá se *koeficientem (obyčejné) difúze*. Z nerovností (64,21) a (35,24) plyne, že $\mathsf{D} > 0$. Bezrozměrná veličina $\Theta$ se nazývá *termodifúzním poměrem* a $\mathsf{D}\Theta$ je *koeficient* termodifúze. Veličina $\mathsf{D}\Pi$ je *koeficient barodifúze*. *Barodifúzní poměr* $\Pi$ je zcela určen termodynamickými vlastnostmi daného systému (roztoku, směsi plynů apod.). Koeficienty $\Theta$ a $\Pi$ mohou být kladné, záporné, popř. rovny nule.

Nakonec se zmíníme o některých speciálních případech rovnic (64,26) a (64,27). Budeme předpokládat, že vliv gradientu tlaku je zanedbatelně malý proti vlivu gradientu teploty a koncentrace. Jsou-li $\nabla T$ a $\nabla\mathsf{c}$ malými veličinami, pak koeficienty D a $\Theta$ lze pokládat za konstantní (nezávislé na místě). Omezíme-li se na členy prvního řádu, dostaneme

$$\varrho\frac{\partial\mathsf{c}}{\partial t} + \operatorname{div}\boldsymbol{i} = 0\,,\quad \varrho T\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div}(\boldsymbol{q} - \mu\boldsymbol{i}) = 0\,. \tag{64,29}$$

První z těchto rovnic vznikne z (64,2') zanedbáním členu $\mathsf{c}(\partial\varrho/\partial t)$. Druhou rovnici dostaneme z (64,10), (64,11) při zanedbání členu $\boldsymbol{i}\,\nabla\mu$. Po jednoduchých úpravách pak

dostaneme soustavu rovnic pro rozdělení koncentrace a teploty:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D\left(\nabla^2 c + \frac{\Theta}{T}\nabla^2 T\right), \\ \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\Theta}{\mathscr{C}_P}\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{P,T}\frac{\partial c}{\partial t} &= \chi \nabla^2 T, \end{aligned}\right\} \tag{64,30}$$

kde $\mathscr{C}_P$ je specifické teplo jednoho gramu směsi a

$$\chi = \frac{\kappa}{\varrho \mathscr{C}_P} \tag{64,31}$$

je *koeficient teplotní vodivosti.*

Čistá difúze a čistá teplotní vodivost jsou popsány rovnicemi parabolického typu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c, \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \chi \nabla^2 T. \tag{64,32}$$

Řešení těchto rovnic se probírá v obecném kursu parciálních diferenciálních rovnic, proto se jím zde nebudeme zabývat.

## 65. TERMOELEKTRICKÉ JEVY

Podmínky rovnováhy systému v elektrostatickém poli $\varphi$ jsou vyjádřeny rovnicemi (viz čl. 40):

$$T = \text{konst}, \quad \mu_0 + e\varphi = \text{konst}.$$

V nerovnovážném stavu existuje gradient teploty a gradient celkového potenciálu $\psi = \varphi + (\mu_0/e)$. Oba tyto gradienty způsobují proud hmoty a proud elektrického náboje.

V *izotropním* vodiči lze vektor $\boldsymbol{J}$ proudové hustoty elektrického proudu vyjádřit rovnicí

$$\boldsymbol{J} = \sigma(\boldsymbol{E} - \alpha \nabla T), \tag{65,1}$$

kde $\sigma$ je koeficient obyčejné elektrické vodivosti a $-\sigma\alpha$ je koeficient termoelektrické vodivosti.

Výraz pro vektor proudové hustoty energie najdeme obdobně jako v čl. 64. Jde fakticky o záměnu $\mu \to \psi$, $\nabla\mu \to \nabla\psi = -\boldsymbol{E}$, takže platí

$$\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J} = \beta\boldsymbol{E} - \gamma \nabla T. \tag{65,2}$$

Poněvadž $Q = -\operatorname{div}\boldsymbol{q}$ značí množství tepla vyloučené v 1 cm$^3$/s, je změna $\dot{S}$ entropie určena rovnicí

$$\dot{S} = -\int \frac{\operatorname{div}\boldsymbol{q}}{T}\,dV.$$



Pro stacionární elektrický proud ($\operatorname{div}\boldsymbol{J} = 0$) platí vektorová identita

$$\frac{1}{T}\operatorname{div}\boldsymbol{q} = \frac{1}{T}[\operatorname{div}(\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J}) + \operatorname{div}(\psi\boldsymbol{J})] = \frac{1}{T}\operatorname{div}(\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J}) - \frac{\boldsymbol{E}\boldsymbol{J}}{T}.$$

Po analogické úpravě jako v čl. 64 pak dostaneme

$$\dot{S} = \int \frac{\boldsymbol{J}\boldsymbol{E}}{T}\,dV - \int \frac{(\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J})\nabla T}{T^2}\,dV. \tag{65,3}$$

Zvolíme-li za proudy $J_i$ složky vektorů $\boldsymbol{J}$ a $\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J}$, pak termodynamické síly jsou rovny odpovídajícím složkám vektorů $-\boldsymbol{E}/T$ a $\nabla T/T^2$. Napíšeme-li

$$\boldsymbol{J} = -\sigma T\left(-\frac{\boldsymbol{E}}{T}\right) - \sigma\alpha T^2\frac{\nabla T}{T^2}, \tag{65,4}$$

$$\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J} = -\beta T\left(-\frac{\boldsymbol{E}}{T}\right) - \gamma T^2\frac{\nabla T}{T^2},$$

pak z Onsagerových relací plyne $\beta T = \sigma\alpha T^2$, popř.

$$\beta = \alpha\sigma T, \tag{65,5}$$

takže

$$\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E} - \sigma\alpha\nabla T, \tag{65,6}$$

$$\boldsymbol{q} = (\psi + \alpha T)\boldsymbol{J} - \kappa\nabla T,$$

kde

$$\kappa = \gamma - T\sigma\alpha^2 \tag{65,7}$$

je koeficient tepelné vodivosti.

Použijeme-li v (65,3) vztahů (65,6), dostaneme

$$\dot{S} = \int\left[\frac{\boldsymbol{J}^2}{\sigma T} + \frac{\kappa(\nabla T)^2}{T^2}\right]dV. \tag{65,8}$$

Poněvadž $\dot{S} > 0$, musí být

$$\sigma > 0, \quad \kappa > 0, \quad \gamma > T\sigma\alpha^2 > 0. \tag{65,9}$$

Použijeme-li rovnic (65,6), můžeme odvodit rovnici pro množství tepla $Q$ vyloučené v jednotkovém objemu za jednotku času:

$$Q = -\operatorname{div}\boldsymbol{q} = \operatorname{div}(\kappa\nabla T) + \boldsymbol{J}\boldsymbol{E} - \boldsymbol{J}\nabla(\alpha T), \tag{65,10}$$

popř.

$$Q = -\operatorname{div}(\kappa\nabla T) + \frac{\boldsymbol{J}^2}{\sigma} - T\boldsymbol{J}\nabla\alpha. \tag{65,11}$$

První člen na pravé straně rovnice (65,11) představuje teplo vyloučené následkem tepelné vodivosti a druhý člen je Jouleovo teplo. Třetí člen $(-T\boldsymbol{J}\nabla\alpha)$ představuje specifický termoelektrický jev.

Předpokládejme, že $\nabla\alpha$ je způsoben pouze gradientem teploty:

$$\nabla\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P \nabla T.$$

Označíme-li

$$\tau = -T\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P, \tag{65,12}$$

pak poslední člen v (65,11) lze vyjádřit takto:

$$Q^{(T)} = \tau\boldsymbol{J}\nabla T. \tag{65,13}$$

Množství tepla $Q^{(T)}$ je úměrné *první* mocnině elektrického proudu (a nikoli druhé mocnině jako Jouleovo teplo). To má za následek, že při záměně $\boldsymbol{J} \to -\boldsymbol{J}$ (obrácení směru proudu) dochází ke změně znaménka $Q^{(T)}$. Tento jev se nazývá THOMSONOVÝM *jevem* a $\tau$ je THOMSONŮV *koeficient*.

Všimneme si nyní druhého termoelektrického jevu, který vzniká při průchodu elektrického proudu přes kontakt dvou *různých* vodičů.

Na povrchu kontaktu se mění spojitě potenciál $\psi$, teplota $T$ a normálové komponenty vektorů $\boldsymbol{J}$ a $\boldsymbol{q}$. Poněvadž na obou stranách kontaktu jsou různé vodiče, budou různé i veličiny $\alpha$ a $-\kappa\nabla T$. Zvolíme-li normálu kontaktu ve směru osy $x$, dostaneme z (65,6) dvě rovnice

$$q_{2x} = (\psi_2 + \alpha_2 T_2) J_{2x} - \left(\kappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)_2,$$

$$q_{1x} = (\psi_1 + \alpha_1 T_1) J_{1x} - \left(\kappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)_1.$$

Použitím hraničních podmínek

$$q_{2x} = q_{1x}, \quad J_{2x} = J_{1x}, \quad T_2 = T_1$$

dostaneme

$$\left(-\kappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)_2 - \left(-\kappa\frac{\partial T}{\partial x}\right)_1 = -(\alpha_2 - \alpha_1) T J_x. \tag{65,14}$$

Zvolíme-li kladný směr osy $x$ ve směru $1 \to 2$, pak levá strana rovnice (65,14) určuje množství tepla vyloučené z 1 cm² kontaktu za 1 s následkem tepelné vodivosti. Toto teplo je kompenzováno specifickým termoelektrickým teplem

$$Q^{(P)} = -(\alpha_2 - \alpha_1) T J_x, \tag{65,15}$$



které vzniká při průchodu elektrického proudu přes kontakt dvou *různých* vodičů.

Prochází-li elektrický proud $(J = J_x)$ kontaktem dvou různých kovů, pak na jednotkové ploše tohoto kontaktu se vylučuje (za jednotku času) teplo

$$Q^{(P)} = \Pi_{12} J, \tag{65,16}$$

kde

$$\Pi_{12} = -(\alpha_2 - \alpha_1) T. \tag{65,17}$$

Uvedený jev se nazývá PELTIEROVÝM *jevem*, $\Pi_{12}$ je PELTIERŮV *koeficient*. Množství $Q^{(P)}$ Peltierova tepla je úměrné *první* mocnině proudu — a *mění tedy znaménko při změně směru proudu*.

Z definice Peltierova koeficientu je vidět, že tento koeficient je *aditivní*. Pro tři různé kovy 1, 2, 3 platí

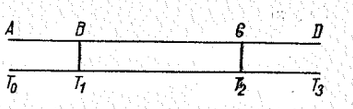
$$\Pi_{13} = -(\alpha_3 - \alpha_1) T = -[(\alpha_2 - \alpha_1) + (\alpha_3 - \alpha_2)] T = \Pi_{12} + \Pi_{23}. \tag{65,18}$$

Srovnáme-li (65,17) a (65,12), dostaneme vztah mezi Thomsonovým a Peltierovým koeficientem:

$$\tau_2 - \tau_1 = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Pi_{12}}{T}\right). \tag{65,19}$$

Tato rovnice se obvykle nazývá *prvním Thomsonovým vztahem*. Rovnice (65,17) vyjadřuje *druhý Thomsonův vztah* mezi termoelektrickými koeficienty $\Pi$ a $\alpha$.

Všimněme si nyní dalšího termoelektrického jevu. Mějme neuzavřenou vodivou síť s dvěma kontakty (viz obr. 29): mezi dvěma stejnými koncovými vodiči je napojen jiný vodič. Teplotu v obou kontaktech označíme $T_1$, $T_2$; teplota na obou koncích (v bodech $A$, $D$) nechť je stejná a rovná $T_0$. Je-li elektrický proud $\boldsymbol{J} = 0$, pak z první rovnice (65,6) plyne $\boldsymbol{E} = \alpha\nabla T$. Mezi koncovými body $A$, $D$ vzniká rozdíl potenciálů, zvaný *termoelektromotorická síla* $\mathscr{U}$:



Obr. 29.

$$\mathscr{U} = \int \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{l} = \int_A^D \alpha(\mathrm{d}\boldsymbol{l}\nabla T) = \int_A^D \alpha\,\mathrm{d}T.$$

Označíme-li $\alpha_1$, $\alpha_2$ termoelektrické koeficienty, pak vzniklý integrál lze vyjádřit ve tvaru

$$\int_A^D \alpha\,\mathrm{d}T = \int_{T_0}^{T_1} \alpha_1\,\mathrm{d}T + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_2\,\mathrm{d}T + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_1\,\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1)\,\mathrm{d}T.$$

Platí tedy

$$\mathscr{U} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1)\,\mathrm{d}T. \tag{65,20}$$

Rozdíl $\alpha_2 - \alpha_1$ je možno vyjádřit pomocí Thomsonova vztahu (65,17), čímž dostaneme vztah mezi termoelektromotorickou silou $\mathscr{U}$ a Peltierovým koeficientem $\Pi_{12}$:

$$\mathscr{U} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi_{12}}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{65,21}$$

## 66. HALLŮV JEV A TERMOMAGNETICKÉ JEVY

Mějme anizotropní vodič elektrického proudu ve vnějším magnetickém poli $\boldsymbol{H}$. Je-li teplota ve vodiči konstantní, pak vztah mezi proudovou hustotou $\boldsymbol{J}$ a elektrickým polem $\boldsymbol{E}$ lze vyjádřit Ohmovým zákonem[98])

$$J_i = \sigma_{ik}E_k\,, \tag{66,1}$$

kde $\sigma_{ik}$ je tenzor elektrické vodivosti.

Pokud nepůsobilo na vodič vnější pole, pak symetrie kinetických koeficientů (Onsagerovy relace reciprocity) vedou ke vztahu $\sigma_{ik} = \sigma_{ki}$. Ve vnějším poli $\boldsymbol{H}$ je nutno symetrii tenzoru $\sigma_{ik}$ formulovat jinak (viz čl. 63). Poněvadž komponenty $\sigma_{ik}$ závisí na poli $\boldsymbol{H}$, musí být

$$\sigma_{ik}(\boldsymbol{H}) = \sigma_{ki}(-\boldsymbol{H})\,. \tag{66,2}$$

Tenzor $\sigma_{ik}$ je symetrický vzhledem k záměně indexů $i$, $k$ pouze tehdy, zaměníme-li současně $\boldsymbol{H}$ na $-\boldsymbol{H}$ (minus $\boldsymbol{H}$); *neplatí* však $\sigma_{ik}(\boldsymbol{H}) = \sigma_{ki}(\boldsymbol{H})$.

Tenzor $\sigma_{ik}$ lze rozdělit na symetrickou ($s_{ik}$) a antisymetrickou ($a_{ik}$) část:

$$\left.\begin{aligned} s_{ik} = \tfrac{1}{2}(\sigma_{ik} + \sigma_{ki}) = s_{ki}\,,\quad a_{ik} = \tfrac{1}{2}(\sigma_{ik} - \sigma_{ki}) = -a_{ki}\,,\\ \sigma_{ik} = s_{ik} + a_{ik}\,. \end{aligned}\right\} \tag{66,3}$$

Pro složky $s_{ik}$ a $a_{ik}$ platí

$$s_{ik}(\boldsymbol{H}) = s_{ki}(\boldsymbol{H})\,,\quad a_{ik}(\boldsymbol{H}) = -a_{ki}(\boldsymbol{H})\,. \tag{66,4}$$

Z Onsagerových relací (66,2) pak plyne

$$\left.\begin{aligned} s_{ik}(\boldsymbol{H}) = s_{ki}(-\boldsymbol{H}) = \phantom{-}s_{ik}(-\boldsymbol{H})\,,\\ a_{ik}(\boldsymbol{H}) = a_{ki}(-\boldsymbol{H}) = -a_{ik}(-\boldsymbol{H})\,. \end{aligned}\right\} \tag{66,5}$$

Použijeme-li pro $\sigma_{ik}$ vyjádření (66,3), pak Ohmův zákon je možno vyjádřit ve tvaru

$$J_i = s_{ik}E_k + a_{ik}E_k\,, \tag{66,6}$$

přičemž pro $s_{ik}$ a $a_{ik}$ platí Onsagerovy relace (66,5).

[98]) V tomto článku budeme používat sumační konvence.



Antisymetrický tenzor $a_{ik}$ má pouze tři nezávislé komponenty. To znamená, že z komponent tenzoru $a_{ik}$ lze vytvořit duální axiální vektor $\boldsymbol{a} \equiv (\mathrm{a}_1, \mathrm{a}_2, \mathrm{a}_3)$:

$$\mathrm{a}_1 = a_{23}\,,\quad \mathrm{a}_2 = a_{31}\,,\quad \mathrm{a}_3 = a_{12}\,. \tag{66,7}$$

Složky $\mathrm{a}_i$ vektoru $\boldsymbol{a}$ je možno vyjádřit v kompaktním tvaru pomocí jednotkového antisymetrického tenzoru třetího řádu

$$a_{ik} = e_{ikl}\mathrm{a}_l\,. \tag{66,8}$$

Připomeňme si, že $e_{ikl} \neq 0$ pouze tehdy, je-li $i \neq k \neq l$, přičemž (pro $i \neq k \neq l$) je $e_{ikl} = \pm 1$ v závislosti na tom, je-li permutace čísel $i$, $k$, $l$ sudá $(+1)$ nebo lichá $(-1)$.

Součin tenzoru $a_{ik}$ a vektoru $\boldsymbol{E}$ lze pak vyjádřit pomocí vektorového součinu

$$a_{ik}E_k = [\boldsymbol{E}\boldsymbol{a}]_i\,. \tag{66,9}$$

Platí tedy

$$J_i = s_{ik}E_k + [\boldsymbol{E}\boldsymbol{a}]_i = s_{ik}E_k + e_{ikl}E_k\mathrm{a}_l\,. \tag{66,10}$$

Je ihned vidět, že antisymetrická část $a_{ik}$ tenzoru $\sigma_{ik}$ nepřispívá k Jouleovu teplu, poněvadž součin symetrického a antisymetrického tenzoru je identicky roven nule:

$$a_{ik}E_iE_k \equiv 0\,,\quad [\boldsymbol{E}\boldsymbol{a}]\,\boldsymbol{E} \equiv 0\,. \tag{66,11}$$

Platí tedy

$$\boldsymbol{J}\boldsymbol{E} = J_iE_i = s_{ik}E_iE_k\,. \tag{66,12}$$

Jouleovo teplo je určeno pouze symetrickou částí tenzoru vodivosti.

Z rovnice (66,10) je ihned vidět, že ve vodiči, který je ve vnějším magnetickém poli, existuje složka proudu $\boldsymbol{J}^{(H)}$ kolmá ke směru pole:

$$\boldsymbol{J}^{(H)} = [\boldsymbol{E}\boldsymbol{a}]\,. \tag{66,13}$$

Je však třeba zdůraznit, že v *anizotropním* prostředí nemusí být $\boldsymbol{J}^{(H)}$ jediným proudem, který je *kolmý* k poli $\boldsymbol{E}$, poněvadž také vektor $s_{ik}E_k$ může (avšak nemusí) být kolmý na $\boldsymbol{E}$. Jak uvidíme později, v *izotropních* vodičích je $\boldsymbol{J}^{(H)}$ *jediným* proudem $\boldsymbol{J} \perp \boldsymbol{E}$.

Po těchto obecných úvahách přejdeme ke speciálnímu případu *slabých* magnetických polí $\boldsymbol{H}$. V takovém případě lze rozložit $\sigma_{ik}$ podle mocnin komponent $H_k$ vektoru $\boldsymbol{H}$ a omezit se na nejnižší nenulové členy. Z Onsagerových relací (66,5) plyne, že $a_{ik}$ může obsahovat pouze *liché* mocniny komponent vektoru $\boldsymbol{H}$; symetrická část $s_{ik}$ musí být *sudou* funkcí komponent $H_k$. Označíme-li

$$\lambda_{ik} = \left(\frac{\partial \mathrm{a}_i}{\partial H_k}\right)_0,\quad \mu_{iklm} = \left(\frac{\partial s_{ik}}{\partial H_l\,\partial H_m}\right)_0, \tag{66,14}$$

pak v nejnižší aproximaci lze položit

$$\mathrm{a}_i = \lambda_{ik} H_k\,, \quad s_{ik} = \sigma_{ik}^{(0)} + \mu_{iklm} H_k H_l\,. \tag{66,15}$$

Složky $s_{ik}^{(0)} = \sigma_{ik}^{(0)}$ příslušejí vodiči, který není ve vnějším poli $\boldsymbol{H}$.

V dalším textu se omezíme pouze na *antisymetrickou* část $a_{ik}$, v níž je obsažen známý HALLŮV *jev* (lineární vliv vnějšího magnetického pole $\boldsymbol{H}$ na elektrický proud $\boldsymbol{J}$). Tato část je určena rovnicí (66,13); použijeme-li první z rovnic (66,15), dostaneme

$$J_i^{(\mathrm{H})} = [\boldsymbol{E}\boldsymbol{a}]_i = e_{ikl} E_k \mathrm{a}_l = e_{ikl} E_k \lambda_{lm} H_m\,. \tag{66,16}$$

Odvozené vzorce se podstatně zjednoduší, je-li vodič *izotropní*. V takovém případě je $\lambda_{ik} = \lambda\delta_{ik}$, popř.

$$\mathrm{a}_i = \lambda H_i\,, \quad \boldsymbol{a} = \lambda \boldsymbol{H}\,, \tag{66,17}$$

takže

$$\boldsymbol{J}^{(\mathrm{H})} = \lambda[\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}]\,. \tag{66,18}$$

Hallův proud $\boldsymbol{J}^{(\mathrm{H})}$ je kolmý k vnějšímu magnetickému poli $\boldsymbol{H}$ i k elektrickému poli $\boldsymbol{E}$.

Doposud jsme mluvili o Hallově proudu. Vlivu magnetického pole na elektrickou vodivost lze dát i jinou interpretaci. Řešením soustavy rovnic (66,1) dostaneme

$$E_i = \varrho_{ik} J_k\,, \tag{66,19}$$

kde $\varrho_{ik} = (\sigma^{-1})_{ik}$ je tenzor elektrického odporu. Onsagerovy relace pro tento tenzor je možno vyjádřit ve tvaru

$$\varrho_{ik}(\boldsymbol{H}) = \varrho_{ki}(-\boldsymbol{H})\,. \tag{66,20}$$

Tenzor $\varrho_{ik}$ opět rozdělíme na symetrickou ($r_{ik}$) a antisymetrickou ($t_{ik}$) část. Místo (66,6) pak dostaneme

$$E_i = r_{ik} J_k + t_{ik} J_k\,. \tag{66,21}$$

Místo antisymetrického tenzoru $t_{ik}$ zavedeme duální vektor

$$\mathrm{t}_1 = t_{23}\,, \quad \mathrm{t}_2 = t_{31}\,, \quad \mathrm{t}_3 = t_{12}\,. \tag{66,22}$$

Vzorec (66,21) lze pak převést na tvar

$$E_i = r_{ik} J_k + [\boldsymbol{J}\mathrm{t}]_i\,. \tag{66,23}$$

Je-li vodič ve vnějším magnetickém poli, pak vzniká elektrické pole $\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})}$, které je kolmé na proud $\boldsymbol{J}$. Hallovo pole $\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})}$ je určeno rovnicí

$$\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})} = [\boldsymbol{J}\mathrm{t}]\,. \tag{66,24}$$

V *izotropním* vodiči je vektor $\mathrm{t}$ přímo úměrný poli $\boldsymbol{H}$ (ze stejných důvodů jako bylo $\boldsymbol{a} = \lambda\boldsymbol{H}$), takže platí

$$\mathrm{t} = -\mathrm{R}\boldsymbol{H}\,, \tag{66,25}$$



popř.

$$\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})} = -\mathrm{R}[\boldsymbol{J}\boldsymbol{H}] = \mathrm{R}[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}]\,. \tag{66,26}$$

Faktor R se nazývá *Hallovou konstantou*. (Tato konstanta může mít obě znaménka.) Hallovo pole $\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})}$ je tedy kolmé na elektrický proud $\boldsymbol{J}$ i na pole $\boldsymbol{H}$. (U izotropních vodičů je to *jediné* elektrické pole, které má tyto vlastnosti.) Tento výsledek je snadno pochopitelný také přímo z rovnice (66,18).

Existuje-li ve vodiči (na nějž působí vnější magnetické pole $\boldsymbol{H}$) také *gradient teploty*, dochází k novým (tzv. *termomagnetickým*) jevům. Vysvětlíme si v krátkosti podstatu těchto jevů. Poněvadž metodický postup je shodný s tím, jehož jsme užili v předešlých článcích této kapitoly, provedeme výklad mnohem stručněji.

Produkce entropie bude opět určena rovnicí (65,3). Omezíme-li se na izotropní vodiče[99]), pak vztah mezi proudy a zobecněnými silami je opět určen rovnicemi (65,6), přičemž koeficienty $\sigma$, $\alpha$, $\kappa$ závisí na poli $\boldsymbol{H}$. Vyjdeme tedy z rovnic

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{E} &= \frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J} + \alpha\nabla T\,, \\ q - \psi\boldsymbol{J} &= \alpha T\boldsymbol{J} - \kappa\nabla T\,. \end{aligned}\right\} \tag{66,27}$$

Závislost jednotlivých členů na poli $\boldsymbol{H}$ najdeme touto úvahou. Pokud byl gradient teploty roven nule (avšak $\boldsymbol{H} \neq 0$), pak se následkem magnetického pole objevilo Hallovo pole $\boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})}$. Celkové pole $\boldsymbol{E}$ bylo rovno

$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{\sigma_0}\boldsymbol{J} + \boldsymbol{E}^{(\mathrm{H})} = \frac{1}{\sigma_0}\boldsymbol{J} + \mathrm{R}[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}]\,, \tag{66,28}$$

kde $\sigma_0$ je specifická vodivost při $\boldsymbol{H} = 0$. V rovnicích (62,27) se kromě pole $\boldsymbol{J}/\sigma$ vyskytuje také termoelektrické pole $+\alpha\nabla T$, popř. termoelektrický proud $-\sigma\alpha\nabla T$. Z předchozího výsledku je zřejmé, že přítomnost magnetického pole ovlivní termoelektrickou složku pole $\boldsymbol{E}$ takto:

$$\alpha\nabla T = \alpha_0\nabla T + \mathrm{N}[\boldsymbol{H}\nabla T]\,, \tag{66,29}$$

kde $\alpha_0$ je termoelektrický koeficient při $\boldsymbol{H} = 0$ a N je nový faktor, jehož původ je obdobný jako u Hallova jevu. (Výraz $\nabla T$ zastupuje termoelektrickou složku proudu.)

Místo první rovnice soustavy (66,27) máme tedy rovnici

$$\boldsymbol{E} = \frac{\boldsymbol{J}}{\sigma_0} + \alpha_0\nabla T + \mathrm{R}[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}] + \mathrm{N}[\boldsymbol{H}\nabla T]\,. \tag{66,30}$$

Význam prvních dvou členů jsme si vysvětlili v čl. 65; třetí člen představuje Hallův jev a poslední člen vyjadřuje tzv. NERNSTŮV *jev*, tj. vliv magnetického pole na termoelektromotorickou sílu $\oint \boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{l}$.

[99]) Obecné vztahy pro anizotropní prostředí uvádíme ve cvičení k této kapitole.

V druhé rovnici soustavy (66,27) provedeme záměnu

$$\alpha T\boldsymbol{J} = \alpha_0 T\boldsymbol{J} + \mathsf{N}T[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}]\,, \qquad (66{,}31)$$
$$-\kappa\,\nabla T = -\kappa_0\,\nabla T + \mathsf{L}[\boldsymbol{H}\,\nabla T]\,,$$

čímž dostaneme ($\mathsf{L}$ je nový koeficient, $\kappa_0$ je koeficient tepelné vodivosti při $\boldsymbol{H} = 0$):

$$\boldsymbol{q} - \psi\boldsymbol{J} = \alpha_0 T\boldsymbol{J} - \kappa_0\,\nabla T + \mathsf{N}T[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}] + \mathsf{L}[\boldsymbol{H}\,\nabla T]\,. \qquad (66{,}32)$$

Člen $\mathsf{N}T[\boldsymbol{H}\boldsymbol{J}]$ popisuje vliv magnetického pole na Peltierův jev (viz čl. 65) a nazývá se ETTINGHAUSENOVÝM *jevem*.

Poslední člen v rovnici (66,32) popisuje vliv magnetického pole na tepelnou vodivost (*jev* LEDUCŮV *a* RIGHIŮV).

Z těchto několika příkladů je vidět, že různé termoelektrické a termomagnetické jevy jsou jednoduchým důsledkem Onsagerových relací reciprocity.

Nedostatek místa nám nedovoluje zabývat se dalšími aplikacemi fenomenologické teorie nevratných procesů; bližší poučení o této problematice se najde ve speciální monografické literatuře[100]).

[100]) DE GROOT S. R.: Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1952. DENBIGH, K. G.: Thermodynamics of the Steady State, London 1951. (Obě monografie existují v ruském překladu.) HAASE, R.: Erg. der exakt. Naturw. 26 (56), 1952. MEIXNER, J., REIK, H.: Staf v Handbuch der Physik III/2, Springer-Verlag, Berlin 1959. CIDLIKOVSKIJ, I. M.: Termomagnitnyje javljenija v poluprovodnikach, Fizmatgiz Moskva, 1960.



# ŘEŠENÉ ÚLOHY

## KE KAPITOLE I

**1.** Dokažte přímým výpočtem, že množství tepla $\mathrm{d}Q$ není úplným diferenciálem. Při výpočtu použijte té skutečnosti, že vnější síly $A_i$ závisí na vnějších parametrech $a_1, \ldots, a_n$ a teplotě $\tau$.

*Řešení.* Pro jednoduchý homogenní systém popsaný stavovou rovnicí $P \equiv P(V, \tau)$ platí

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V.$$

Použijeme-li

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}U(V, \tau) = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau \mathrm{d}V,$$

dostaneme

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V \mathrm{d}\tau + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\mathrm{d}V.$$

Z podmínky pro úplný diferenciál

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right) = \frac{\partial}{\partial \tau}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right]$$

plyne

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V = 0\,,$$

což je spor s druhým postulátem (viz čl. 6).

V obecném případě

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$$

máme

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)\mathrm{d}\tau + \sum_i \left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]\mathrm{d}a_i$$

Z podmínek pro úplný diferenciál

$$\frac{\partial}{\partial \tau}\left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right),$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left[A_j + \left(\frac{\partial U}{\partial a_j}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial a_j}\left[A_i + \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)\right]$$

dostaneme

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_j} = \frac{\partial A_j}{\partial a_i}, \quad \frac{\partial A_i}{\partial \tau} = 0, \quad (i, j = 1, \ldots, n).$$

Všechny tyto rovnice nemohou být splněny, poněvadž $A_i$ závisí na teplotě $\tau$.

**2.** Určete podmínky, za nichž adiabata splývá s izotermou.

*Řešení.* Nechť $U \equiv U(V, \tau)$, $P \equiv P(V, \tau)$, pak rovnice adiabaty zní

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}\tau + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right]\mathrm{d}V = 0.$$

Zde jsme zavedli tepelnou kapacitu $C_V = (\partial U/\partial \tau)_V$. Má-li být adiabata totožná s izotermou ($\mathrm{d}\tau = 0$), musí být

$$\frac{1}{C_V}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau\right] = 0.$$

**3.** Určete vztah mezi izotermickým a adiabatickým modulem kompresibility.

*Řešení.* Izotermický ($K_\tau$) a adiabatický ($K_s$) modul jsou definovány rovnicemi

$$K_\tau = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau, \quad K_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S,$$

kde index $S$ označuje derivaci po dráze $\mathrm{d}Q = 0$ (adiabatě). Vztah mezi $P$ a $V$ podél adiabaty je určen rovnicí adiabaty (10,8), z níž plyne

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\tau = \kappa\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S, \quad \kappa = \frac{C_P}{C_V}.$$

Platí tedy

$$K_\tau = \kappa K_S.$$

Podíl modulů $K_\tau$ a $K_S$ je roven Poissonově koeficientu $\kappa$.

**4.** Na těleso působí síla $A$. Určete vztah mezi změnou teploty $(\partial \tau/\partial a)$ při procesu $A = \mathrm{konst}$ ($\mathrm{d}A = 0$) a při adiabatickém procesu ($\mathrm{d}Q = 0$).

*Řešení.* Z prvního termodynamického principu plyne

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a.$$



Položíme-li $U \equiv U(a, \tau)$, dostaneme

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_a \mathrm{d}\tau + \left[A + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_\tau\right]\mathrm{d}a.$$

Zavedeme-li tepelné kapacity $C_a$, $C_A$ a použijeme-li rovnic (9,18), dostaneme

$$\mathrm{d}Q = C_a\,\mathrm{d}\tau + (C_A - C_a)\left(\frac{\partial \tau}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a.$$

Označíme-li adiabatický proces $\mathrm{d}Q = 0$ indexem $S$, dostaneme

$$C_a\left(\frac{\partial \tau}{\partial a}\right)_S + (C_A - C_a)\left(\frac{\partial \tau}{\partial a}\right)_A = 0.$$

Platí tedy

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial a}\right)_S = -\frac{C_A - C_a}{C_a}\left(\frac{\partial \tau}{\partial a}\right)_A.$$

Je-li $C_A > C_a$, pak obě veličiny $(\partial \tau/\partial a)_S$ a $(\partial \tau/\partial a)_A$ mají opačná znaménka.

Práce $\mathrm{d}W$ vykonaná při změně magnetizace $M$ o $\mathrm{d}M$ je určena rovnicí $\mathrm{d}W = -H\,\mathrm{d}M$, $(A = -H, a = M)$. V daném případě pak platí

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial M}\right)_S = (1 - \gamma)\left(\frac{\partial \tau}{\partial M}\right)_H, \quad \gamma = \frac{C_H}{C_M}.$$

Tato rovnice určuje vztah mezi změnami teploty v závislosti na magnetizaci.

Obdobně lze určovat vztahy mezi veličinami $(\partial A/\partial a)_\tau$, $(\partial A/\partial a)_S$, apod.

**5.** Při změně magnetizace $\boldsymbol{M}$ o $\mathrm{d}\boldsymbol{M}$ vykoná systém práci $\mathrm{d}W = -\boldsymbol{H}\,\mathrm{d}\boldsymbol{M}$, kde $\boldsymbol{H}$ je intenzita magnetického pole. (Jde o práci vykonanou jednotkovým objemem; objem $V = \mathrm{konst} = 1$). Určete rozdíl tepelných kapacit $C_{\boldsymbol{H}} - C_{\boldsymbol{M}}$ při konstantním poli $\boldsymbol{H}$ a při konstantní magnetizaci.

*Řešení.* Budeme předpokládat, že vektory $\boldsymbol{H}$ a $\boldsymbol{M}$ jsou paralelní (izotropní paramagnetika a feromagnetika). V takovém případě platí

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W = \mathrm{d}U - H\,\mathrm{d}M.$$

Poněvadž $\mathrm{d}U$ je úplný diferenciál, je možno položit

$$\mathrm{d}U \equiv \mathrm{d}U(\tau, M) = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_M \mathrm{d}\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\tau \mathrm{d}M,$$

popř.

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_M \mathrm{d}\tau + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\tau - H\right]\mathrm{d}M.$$

Tepelné kapacity $C_M$ a $C_H$ jsou definovány rovnicemi

$$C_M = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_M, \quad C_H = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_H.$$

Platí tedy

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_M, \quad C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_M + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\tau - H\right]\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H,$$

popř. (srov. (9,18))

$$C_H - C_M = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\tau - H\right]\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H.$$

Energie tzv. ideálních paramagnetik závisí pouze na teplotě, takže pro ideální paramagnetika platí

$$C_H - C_M = -H\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H.$$

Stačí tedy znát závislost $M \equiv M(H, \tau)$. Platí-li Curieův zákon $M = CH/\tau$ ($\tau$ je plynová teplota s nulovým bodem $\tau_0 = -273{,}16\ ^\circ\mathrm{C}$), pak je (C je Curieova konstanta)

$$C_H - C_M = \frac{CH^2}{T^2}.$$

**6.** Určete rovnici adiabaty izotropního magnetika.

*Řešení.* Jsou-li vektory $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ paralelní, pak platí (viz předešlý příklad)

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_M \mathrm{d}\tau + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_\tau - H\right]\mathrm{d}M.$$

Použijeme-li vztahů pro $C_M$ a $C_H - C_M$ z předešlého příkladu, dostaneme

$$C_M\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \mathrm{d}\tau + (C_H - C_M)\,\mathrm{d}M = 0.$$

Tento vztah určuje rovnici adiabaty v proměnných $\tau$, $M$. Položíme-li

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\tau(H, M) = \left(\frac{\partial \tau}{\partial H}\right)_M \mathrm{d}H + \left(\frac{\partial \tau}{\partial M}\right)_H \mathrm{d}M,$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \left(\frac{\partial \tau}{\partial H}\right)_M \mathrm{d}H + \gamma\,\mathrm{d}M = 0,$$

kde

$$\gamma = \frac{C_H}{C_M}.$$



Součin derivací upravíme pomocí rovnice

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial \tau}\right)_H \left(\frac{\partial \tau}{\partial H}\right)_M = +\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau.$$

Pravá strana představuje izotermickou magnetickou susceptibilitu

$$\chi_\tau \equiv \chi_\tau(H, \tau) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau,$$

takže rovnice adiabaty v proměnných $M$, $H$ zní

$$-\chi_\tau\,\mathrm{d}H + \gamma\,\mathrm{d}M = 0.$$

Platí-li lineární závislost $M = \chi_\tau H$, pak

$$-\frac{M}{H}\mathrm{d}H + \gamma\,\mathrm{d}M = 0.$$

Integrace této rovnice je triviální:

$$HM^{-\gamma} = \text{konst}.$$

Pro antiparalelní vektory $\boldsymbol{M}$ a $\boldsymbol{H}$ je postup obdobný.

**7.** Určete vztah mezi izotermickou ($\chi_\tau$) a adiabatickou ($\chi_S$) magnetickou susceptibilitou.

*Řešení.* Veličiny $\chi_\tau$ a $\chi_S$ jsou definovány rovnicemi

$$\chi_\tau = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_\tau, \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S,$$

kde index $S$ značí rovnici adiabaty $\mathrm{d}Q = 0$.

Vztah mezi $M$ a $H$ při adiabatickém procesu je určen rovnicí (viz předešlý příklad)

$$-\chi_\tau\,\mathrm{d}H + \gamma\,\mathrm{d}M = 0,$$

popř.

$$-\chi_\tau + \gamma\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = 0.$$

Platí tedy

$$\frac{\chi_\tau}{\chi_S} = \gamma = \frac{C_H}{C_M}.$$

**8.** Při změně indukce $\boldsymbol{D}$ o $\mathrm{d}\boldsymbol{D}$ vykoná jednotkový objem dielektrika práci $\mathrm{d}W = -(1/4\pi)\,\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}\boldsymbol{D}$, kde $\boldsymbol{E}$ je intenzita elektrického pole. Určete rozdíl $C_{\boldsymbol{E}} - C_{\boldsymbol{D}}$ tepelných kapacit. (Objem $V = \text{konst} = 1$.)

*Řešení.* Z prvního termodynamického principu plyne (pro izotropní dielektrika):

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}W = \mathrm{d}U - \frac{1}{4\pi} E\,\mathrm{d}D\,.$$

Tato rovnice má tvar $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$. Použijeme-li vztahu (9,18), v němž položíme $a = D$, $A = -E/4\pi$, dostaneme (srov. příklad 4):

$$C_E - C_D = \left[-\frac{E}{4\pi} + \left(\frac{\partial U}{\partial D}\right)_\tau\right]\left(\frac{\partial D}{\partial \tau}\right)_E .$$

Tento vztah lze dále zjednodušit pomocí druhého termodynamického principu (viz příklad 24 v následující kapitole).

**9.** Při výměně vzduchu mezi spodními a horními vrstvami troposféry dochází k expanzi, popř. kompresi vzduchu: stoupající vzduch se rozepíná v oblasti menšího tlaku. Vzhledem k malé tepelné vodivosti vzduchu je možno pokládat procesy expanze a komprese za adiabatické. Vypočtěte změnu teploty s výškou následkem těchto procesů. (Vzduch považujte za ideální plyn.)

*Řešení.* Rovnici adiabaty v proměnných $P$, $\tau$ dostaneme z obecné rovnice polytropy (10,6), položíme-li $C = 0$. Platí tedy

$$\kappa\,\mathrm{d}\tau = (\kappa - 1)\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P\,, \quad \kappa = \frac{C_P}{C_V}\,.$$

Pro ideální plyn je $PV = R\tau$, takže

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + \frac{\kappa}{\kappa - 1}\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} = 0\,.$$

Změna tlaku s výškou $h$ je určena hydrostatickým vzorcem $\mathrm{d}P = -\varrho g\,\mathrm{d}h$, kde $\varrho$ je hustota vzduchu a $g$ je gravitační zrychlení. Označíme-li $\mu$ molekulovou hmotu vzduchu, pak $V = \mu/\varrho$. Po jednoduché úpravě pak dostaneme

$$-\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}h} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}\frac{g\mu}{R}\,.$$

Dosazením číselných hodnot ($R \cong 8{,}2$ J/deg, $g \cong 9{,}8$ m s$^{-2}$, $\mu \cong 0{,}029$ kg, $\kappa \cong 1{,}4$) dostaneme

$$-\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}h} \cong 10\ \mathrm{deg/km}\,.$$

Skutečná hodnota gradientu teploty je poněkud menší následkem řady procesů (především kondenzace vodních par při expanzi vzduchu).

**10.** Energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě $\tau$ (nezávisí na objemu $V$). Dokažte, že množství tepla $\mathrm{d}Q$ dodané ideálnímu plynu se stane úplným diferenciálem, vydělíme-li je teplotou $\tau$.



*Řešení.* Poněvadž $(\partial U/\partial \tau)_V = 0$, je také $C_V \equiv C_V(\tau)$. Z prvního termodynamického principu pak plyne

$$\mathrm{d}Q = C_V\,\mathrm{d}\tau + P\,\mathrm{d}V\,.$$

Použijeme-li stavové rovnice $PV = R\tau$, dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\tau} = \frac{C_V(\tau)}{\tau}\,\mathrm{d}\tau + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V\,.$$

Vzniklý výraz je zjevně úplným diferenciálem stavové funkce proměnných $\tau$, $V$. Označíme-li $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q/\tau$, pak

$$S = \int \frac{C_V}{\tau}\,\mathrm{d}\tau + R \ln V\,.$$

## KE KAPITOLE II

**1.** Dva ideální plyny s různým specifickým teplem $c_{1V}$, $c_{2V}$ jsou odděleny posuvným adiabatickým pístem. Ukažte, že množství tepla $\mathrm{d}Q$ tohoto systému *nemá* integrující faktor. (Specifická tepla pokládejte za konstantní.)

*Řešení.* Tlak je stejný, takže $\mathrm{d}Q$ se rovná $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}Q_1 + \mathrm{d}Q_2 = n_1 c_{1V}\,\mathrm{d}\tau_1 + n_2 c_{2V}\,\mathrm{d}\tau_2 + P\,\mathrm{d}V_1 + P\,\mathrm{d}V_2$, kde $n_1$, $n_2$ jsou množství plynů. Pomocí stavové rovnice $PV_1 = n_1 R\tau_1$, $PV_2 = n_2 R\tau_2$ vyloučíme $V_1$ a $V_2$; po jednoduché úpravě dostaneme

$$\mathrm{d}Q = n_1(R + c_{1V})\,\mathrm{d}\tau_1 + n_2(R + c_{2V})\,\mathrm{d}\tau_2 - \frac{R}{P}(n_1\tau_1 + n_2\tau_2)\,\mathrm{d}P\,.$$

Položíme $x_1 = \tau_1$, $x_2 = \tau_2$, $x_3 = P$ a použijeme (11,14′); po úpravě dostaneme

$$\boldsymbol{X}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{X} = n_1 n_2(c_{2V} - c_{1V})\frac{R}{P} = n_1 n_2(c_{2P} - c_{1P})\frac{R}{P}\,.$$

Podle předpokladu je $c_{2V} \neq c_{1V}$, takže v daném případě nemá $\mathrm{d}Q$ integrující faktor.

**2.** Určete vnitřní energii a entropii Van der Waalsova plynu.

*Řešení.* Poněvadž tlak je lineární funkcí teploty, tepelná kapacita $C_V$ nezávisí na objemu (může však být funkcí teploty $T$; viz čl. 15). Energii $U$ vyjádříme jako funkci proměnných $T$, $V$ a použijeme vztahu (15,10):

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T + \left[-P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\mathrm{d}V\,.$$

Dosadíme $P = RT/(V - b) - (a/V^2)$; po úpravě dostaneme

$$U = \int C_V\,\mathrm{d}\tau - \frac{a}{V}\,.$$

Entropii $S$ lze vypočíst přímo z obecné rovnice (15,17), v níž položíme $C_a = C_V$, $A_i = P$; výsledek zní

$$S = \int \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + R\ln(V-b)\,.$$

(Aditivní konstanty nebudeme vyznačovat.)

**3.** Určete rovnici adiabaty Van der Waalsova plynu s konstantní tepelnou kapacitou.

*Řešení.* Z předešlého příkladu plyne $S = C_V \ln T + R\ln(V-b)$, takže adiabata $S = \text{konst}$ je určena rovnicí

$$T^{\lambda}(V-b) = \text{konst}\,, \quad \lambda = \frac{C_V}{R}\,.$$

**4.** Vypočtěte změnu teploty Van der Waalsova plynu při jeho expanzi do vakua (z objemu $V_1$ do $V_2$).

*Řešení.* Při daném procesu se zachová energie plynu; z příkladu **2** dostaneme

$$\int_{T_1}^{T_2} C_V\,\mathrm{d}T - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = 0\,.$$

Při $C_V = \text{konst}$ pak máme ($\varrho = 1/V$):

$$\Delta T \equiv T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V}(\varrho_2 - \varrho_1)\,.$$

Pro změnu entropie $\Delta S = S_2 - S_1$ dostaneme

$$S = C_V \ln(T_2/T_1) + R\ln\left[(V_2-b)/(V_1-b)\right];$$

je tedy $\Delta S > 0$.

**5.** Dvě stejná množství téhož ideálního plynu se stejnou teplotou $T$ a různými tlaky $P_1$, $P_2$ jsou od sebe oddělena přepážkou. Určete změnu entropie následkem smíšení obou plynů.

*Řešení.* Vyjdeme z rovnice (15,23). Pro celkovou entropii $S = S_1 + S_2$ obou plynů před smíšením platí

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}(S_1 + S_2) = 2nc_V\,\mathrm{d}(\ln T) + nR\,\mathrm{d}\ln(V_1V_2)\,.$$

Po smíšení je nutno $n$ v rovnici (15,23) zaměnit na $2n$, takže ($V = V_1 + V_2$):

$$\mathrm{d}S' = 2nc_V\,\mathrm{d}(\ln T) + 2nR\,\mathrm{d}\ln(V_1 + V_2)\,.$$

Objemy $V_1$, $V_2$ vyloučíme pomocí stavové rovnice; pro rozdíl $S' - S$ pak dostaneme

$$\mathrm{d}(S'-S) = nR\,\mathrm{d}\ln\left[(P_1+P_2)^2/P_1P_2\right],$$

popř.

$$S' - S = nR\ln\left[\text{konst}\,(P_1+P_2)^2/P_1P_2\right].$$



Při $P_1 = P_2$ nedochází k makroskopické změně, proto musí být konst $= \frac{1}{4}$, takže

$$S' - S = R\ln\left[(P_1+P_2)^2/4P_1P_2\right].$$

Poněvadž platí algebraická nerovnost $(P_1+P_2)^2 \geqq 4P_1P_2$, je $\Delta S \geqq 0$.

**6.** Dvě stejná množství téhož ideálního plynu s teplotami $T_1$, $T_2$ a stejným tlakem $P$ jsou oddělena přepážkou. Určete změnu entropie při smíšení obou plynů.

*Řešení.* Postup je stejný jako v předešlém příkladě. Před smíšením platí

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}(S_1 + S_2) = nc_P\,\mathrm{d}\ln(T_1T_2)\,.$$

(Poslední vztah plyne z toho, že $\mathrm{d}P = 0$, $\mathrm{d}S = C_P\,\mathrm{d}T/T$.) Teplota $T$ po smíšení se určí ze stavové rovnice ideálního plynu: $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$. Po smíšení je entropie $S'$ určena rovnicí

$$\mathrm{d}S' = 2nc_P\,\mathrm{d}\ln T\,,$$

takže

$$\Delta S \equiv S' - S = nc_P\ln\left[(T_1+T_2)^2/4T_1T_2\right].$$

(Integrační konstantu jsme určili stejným postupem jako v příkladu **5**.) Opět je $\Delta S \geqq 0$.

**7.** Vypočtěte práci vykonanou ideálním plynem při cyklickém procesu skládajícím se ze dvou izochorických a dvou izotermických procesů.

*Řešení.* Postupné části cyklu nechť jsou $(V_1, T_1) \to (V_1, T_2) \to (V_2, T_2) \to (V_2, T_1) \to$ $\to (V_1, T_1)$. Při izochorických procesech se práce nevykonává; pro celkovou vykonanou práci $W_{\text{cykl}}$ dostaneme

$$W_{\text{cykl}} = R(T_2 - T_1)\ln(V_2/V_1)\,.$$

**8.** Cykl se skládá ze dvou izobarických a dvou izochorických procesů. Určete práci $W_{\text{cykl}}$, kterou vykoná ideální plyn při tomto cyklu.

*Řešení.* Při $\mathrm{d}V = 0$ je $\mathrm{d}W = 0$ a při $\mathrm{d}P = 0$ je $W = PV$, takže

$$W_{\text{cykl}} = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1)\,.$$

**9.** Určete množství tepla $Q$, které je nutno dodat ideálnímu plynu, aby vykonal cyklický proces, skládající se ze dvou adiabatických a dvou izobarických procesů.

*Řešení.* Postupné stavy plynu jsou: $(P_1, S_1, T_1) \to (P_1, S_2, T_1') \to (P_2, S_2, T_2) \to$ $\to (P_2, S_1, T_2') \to (P_1, S_1, T_1)$. Teploty $T_1'$ a $T_2'$ určíme z rovnice adiabaty $T = \text{konst}\,P^{\kappa-1}$ ($\kappa$ je Poissonův koeficient). Po snadném výpočtu dostaneme

$$Q = C_PT_1(p^{\gamma} - 1) + C_PT_2(p^{-\gamma} - 1)\,,$$

$$(p = P_1/P_2\,,\ \gamma = (1-\kappa)/\kappa)\,.$$

Vykonaná práce $W = Q$.

**10.** Totéž pro cykl skládající se ze dvou izochorických a dvou adiabatických procesů.

*Řešení.* Pro práci $W = W_{\text{cykl}}$ dostaneme

$$W = C_V T_2(\varepsilon^{-\kappa+1} - 1) + C_V T_1(\varepsilon^{\kappa-1} - 1),$$

kde $\varepsilon = V_1/V_2$ je kompresní poměr. Funkce $W$ má extrém při $\varepsilon^{\kappa-1} = \sqrt{(T_2/T_1)}$, přičemž $W_{\text{extr}} = C_V(T_1^{1/2} - T_2^{1/2})^2$. Je-li $\kappa < \frac{3}{2}$, jde o maximum a při $\kappa > \frac{3}{2}$ o minimum.

***11.*** Dokažte, že Carnotův cykl má maximální účinkový koeficient $\eta$ ve srovnání se všemi ostatními cykly, které pracují při stejných hraničních teplotách.

*Řešení.* Nechť $T_{\max}$ značí maximální teplotu, při níž systém získává teplo, a $T_{\min}$ nechť je minimální teplota, při níž systém odevzdává teplo. Celkové získané teplo $Q_1$ a celkové teplo odevzdané $(-Q_2)$ jsou určeny rovnicemi

$$Q_1 = \int_{\text{P}} \mathrm{d}Q = \int_{\text{P}} |\mathrm{d}Q|, \quad Q_2 = -\int_{\text{N}} \mathrm{d}Q = +\int_{\text{N}} |\mathrm{d}Q|.$$

Index P značí tu část cyklu, při níž je $\mathrm{d}Q > 0$; index N část cyklu, při níž je $\mathrm{d}Q < 0$. Účinkový koeficient $\eta$ cyklu je roven

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Z Clausiovy rovnice plyne

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\text{P}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{\text{N}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\text{P}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T} - \int_{\text{N}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T} = 0,$$

popř.

$$\int_{\text{P}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T} = \int_{\text{N}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T}.$$

Použijeme-li integrálních nerovností

$$\int_{\text{P}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T} \geqq \frac{Q_1}{T_{\max}}, \quad \int_{\text{N}} \frac{|\mathrm{d}Q|}{T} \leqq \frac{Q_2}{T_{\min}},$$

dostaneme

$$\frac{Q_1}{T_{\max}} \leqq \frac{Q_2}{T_{\min}}.$$

Odtud pak plyne

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqq \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} = \eta_{\text{C}},$$

kde $\eta_{\text{C}}$ značí účinkový koeficient Carnotova cyklu s teplotami $T_{\max}$ a $T_{\min}$.

***12.*** Ve spalovacích motorech se vykonává práce na účet vnitřní energie spalovací směsi. Ottův cykl spalovacího motoru má tento průběh: spalovací směs nasátá do válce se adiabaticky stlačuje $(1 \to 2)$, izochoricky spaluje $(2 \to 3)$, adiabaticky expanduje $(3 \to 4)$ a vyfukuje ven $(4 \to 1)$. Pokládejte spalovací směs za ideální plyn a určete účinkový koeficient $\eta$.



*Řešení.* Účinkový koeficient $\eta = W/Q_1$, kde $Q_1$ je množství tepla uvolněné při spálení směsi. Z rovnic

$$Q_1 = C_V(T_3 - T_2), \quad W = C_V(T_3 - T_4) - C_V(T_2 - T_1)$$

dostaneme

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Mezi teplotami $T_1$ a $T_2$, popř. $T_3$ a $T_4$ platí rovnice adiabaty ($TV^{\kappa-1} = \text{konst}$), z níž plyne ($\varepsilon = V_1/V_2$ je kompresní poměr):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \varepsilon^{\kappa-1}, \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\kappa-1} = \varepsilon^{\kappa-1}.$$

Je tedy

$$\eta = 1 - \varepsilon^{1-\kappa}.$$

Účinkový koeficient závisí na kompresním poměru $\varepsilon$ a Poissonově koeficientu $\kappa > 1$.

***13.*** Dieselův cykl se skládá z těchto částí: adiabatická komprese atmosférického vzduchu $(1 \to 2)$, spálení vstříknuté směsi a izobarické expanze $(2 \to 3)$, adiabatické expanze $(3 \to 4)$ a izochorického ochlazení $(4 \to 1)$. Určete účinkový koeficient cyklu.

*Řešení.* Teplo $Q_1 \equiv Q_{23}$ vypočteme z rovnice $Q_1 = C_P(T_3 - T_2)$; práce $W$ vykonaná za jeden cykl je

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} = C_V(T_1 - T_2) + R(T_3 - T_2) + C_V(T_3 - T_4).$$

Užijeme-li Mayerova vztahu $C_P - C_V = R$, dostaneme

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{1}{\kappa}\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_1}.$$

Použijeme rovnic adiabaty a izobary:

$$T_2V_2^{\kappa-1} = T_1V_1^{\kappa-1}, \quad T_3V_3^{\kappa-1} = T_4V_4^{\kappa-1},$$
$$PV_2 = RT_2, \quad PV_3 = RT_3, \quad V_2T_3 = V_3T_2;$$

po jednoduché úpravě dostaneme

$$\eta = 1 - \frac{1}{\kappa\varepsilon^{\kappa-1}}\frac{\varrho^\kappa - 1}{\varrho - 1},$$

kde $\varepsilon = V_1/V_2$ je kompresní poměr a $\varrho = V_3/V_2 = T_3/T_2$ je koeficient izobarické expanze.

**14.** Určete rozdíl $C_P - C_V$ pro Van der Waalsův plyn.

*Řešení.* Do rovnice (15,11) dosadíme

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2};$$

po jednoduchém výpočtu dostaneme

$$C_P - C_V = R\left[1 - \frac{2a}{RTV^3}(V-b)^2\right]^{-1}.$$

**15.** Kdy může být rozdíl $C_P - C_V$ roven nule?

*Řešení.* Pouze v izolovaných bodech, při nichž jsou pravé strany rovnic (15,12), popř. (15,13) rovny nule. Pokud jsou jmenovatele $(\partial P/\partial V)_T$ a $(\partial V/\partial P)_T$ konečné, pak se $C_P - C_V$ může rovnat nule pouze v bodech, v nichž $(\partial P/\partial T)_V = 0$, popř. $(\partial V/\partial T)_P = 0$. První případ nastává u *všech* látek při $T = 0$ (viz kap. VII); druhý případ $(\partial V/\partial T)_P = 0$ nastává u látek s anomální objemovou roztažností (např. u chemicky čisté vody při 4 °C).

✓ **16.** Dokažte, že teplota $T = T_2 = \Theta$, při níž je objemová roztažnost $(\partial V/\partial T)_P = 0$, je nedosažitelná adiabatickou cestou $dQ = 0$.

*Řešení.* Provedeme s danou látkou Carnotův cykl tak, aby teplota $T = T_2 = \Theta$ byla rovna teplotě chladicí lázně Carnotova cyklu. Nechť $1 \to 2$ a $3 \to 4$ jsou izotermické úseky, přičemž $3 \to 4$ přísluší izotermě $T = \Theta$; adiabatické úseky jsou $2 \to 3$ a $4 \to 1$. Z Clausiovy rovnice dostaneme $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$, přičemž

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0\,, \quad \Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1}\,, \quad \Delta S_{34} = \frac{Q_2}{T_2}\,.$$

Teplo $Q_2$ vypočteme z rovnice (viz (15,23))

$$dQ = T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = C_V\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV.$$

Na izotermě $T = \Theta$ je však $(\partial V/\partial T)_P = 0$, takže je i $dQ = 0$. Dostáváme tak

$$\frac{Q_1}{T_1} = 0\,,$$

což je spor. To znamená, že teploty $T = \Theta$ nemohlo být dosaženo na adiabatickém úseku $2 \to 3$.

**17.** Objemová roztažnost vody mění při teplotě $T = 4$ °C znaménko, přičemž v intervalu $0$ °C $< T < 4$ °C je záporná. Nechť voda vykonává cyklický Carnotův proces mezi teplotami $T_2 = 2$ °C a $T_2 = 6$ °C; při 6 °C se voda rozšiřuje a při 2 °C izotermicky stlačuje. Z rovnice (viz předešlý příklad)

$$dQ = C_V\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

plyne, že na obou izotermách se pohlcuje teplo a zcela se mění v práci. Jak odstranit tento protiklad s druhým termodynamickým principem?

*Řešení.* Z předchozího příkladu je vidět, že tento cykl není možný, poněvadž adiabata nemůže procházet teplotu $T = 4$ °C, při níž je $(\partial V/\partial T)_P = 0$.

**18.** Dokažte, že z hlediska prvních dvou termodynamických principů jsou aditivní konstanty energie a entropie navzájem nezávislé.

*Řešení.* Vyjdeme z rovnice pro volnou energii $dF = -S\,dT - P\,dV$. Energie $U$ a entropie $S$ jsou určeny rovnicemi

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

Poněvadž $dF$ je úplným diferenciálem, lze integrál $F \equiv F(V, T)$ vyjádřit takto:

$$F = -\int_{T_1}^{T} S(V, T)\,dT - \int_{V_1}^{V} P(V, T_1)\,dV + F_1\,,$$

kde $V_1$, $T_1$ je libovolný bod, $F_1 \equiv F(V_1, T_1)$. Poněvadž $S$ je určeno až na aditivní konstantu, je možno provést záměnu $S \to S' + S_0$:

$$F = -\int_{T_1}^{T} S'(V, T)\,dT - \int_{V_1}^{V} P(V, T_1)\,dV + F_1 - (T - T_1)\,S_0\,.$$

Pro energii $U = F + TS$ pak dostaneme $(U' = F + TS')$:

$$U = U' + (F_1 - T_1 S_0) \equiv U' + U_0\,.$$

Vhodnou volbou konstant $V_1$, $T_1$, $F_1$ lze dosáhnout toho, aby $U_0$ a $S_0$ nabývali určitých předepsaných hodnot. Při daném $S_0$ je $U_0 = F_1 - TS_0$ zcela libovolné, což dokazuje uvedené tvrzení.

**19.** Určete vnitřní energii ideálního plynu jako funkci entropie a objemu: $U \equiv U(S, V)$.

*Řešení.* Z rovnic $U = C_V T + U_0$, $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$ plyne

$$U \equiv U(S, V) = U_0 + \frac{C_V}{V^{\kappa-1}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right).$$

**20.** Vyjádřete entropii $S$ ideálního plynu jako funkci energie $U$, objemu $V$ a počtu částic $N$. Při výpočtu použijte rovnice (15,36).

*Řešení.* Místo počtu grammolekul $n$ budeme užívat počtu molekul $N$. Plynová konstanta $R = kN_A$, kde $k$ je Boltzmannova konstanta a $N_A$ Avogadrovo číslo. Označíme-li $c_V$, $V/N$ specifické teplo a objem, připadající na jednu molekulu, pak

$$S = Nk \ln \gamma + Nc_V \ln T + Nk \ln (V/N),$$

$$U = Nc_V T.$$

(Nepodstatnou aditivní konstantu energie jsme položili rovnou nule.) Z posledních dvou rovnic plyne (pro monoatomární plyn $c_V = \frac{3}{2}k$):

$$S = Nk \ln \left[ \lambda \left( \frac{U}{N} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{N} \right) \right], \quad \lambda = \gamma \left( \frac{2}{3k} \right)^{3/2}.$$

Ve statistické fyzice si ukážeme, že konstanta $\lambda$ je

$$\lambda = \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{5/2},$$

kde $m$ je hmota molekuly , $\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ erg s je Planckova konstanta, e je základ přirozených logaritmů. Platí tedy

$$S = Nk \ln \left[ \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \varepsilon^{3/2} v \right], \quad \varepsilon = \frac{U}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

**21.** Rychlost zvuku $c$ v kapalině, popř. plynu je určena rovnicí

$$c = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \varrho} \right)_S},$$

kde $\varrho$ je hustota kapaliny (plynu). Určete tuto rychlost pro ideální plyn.

*Řešení.* Označíme-li $\mu$ molekulovou váhu, pak $\varrho = \mu/V$, takže

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \varrho} \right)_S = - \frac{V^2}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S.$$

Použitím vzorce (20,23) dostaneme

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \kappa \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right), \quad \kappa = \frac{C_P}{C_V},$$

takže

$$c = \left[ - \frac{\kappa V^2}{\mu} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]^{1/2} = \left[ \kappa \left( \frac{\partial P}{\partial \varrho} \right)_T \right]^{1/2}.$$

Pro ideální plyn je $c_{\mathrm{id}} = [(\kappa/\mu) RT]^{1/2}$.



**22.** Dokažte platnost vztahů

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1, \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1.$$

*Řešení.* Rozšířením jakobiánu a použitím vzorce (20,7) dostaneme

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, S)} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = 1.$$

Druhý vztah dokážeme analogicky.

**23.** Dokažte, že při velkých hustotách Van der Waalsova plynu existují dvě teploty inverze.

*Řešení.* Teplota inverze odpovídá teplotě $\Theta$, při níž je Jouleův-Thomsonův koeficient (21,8) roven nule. Pro Van der Waalsův plyn to vede k podmínce (viz (21,15))

$$\frac{2a}{V^2} - \frac{bR\Theta}{(V - b)^2} = 0.$$

Odtud vyjádříme $V \equiv V(\Theta)$ a dosadíme do stavové rovnice. Řešením vzniklé rovnice pak dostaneme teplotu inverze:

$$\Theta \equiv \Theta(P) = \frac{8}{9bR} \left[ 1 \pm \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{3Pb^2}{a} \right)^{1/2} \right]^2.$$

Poloha obou teplot inverze závisí na tlaku. (Spodní teplota inverze leží v kapalném stavu.)

**24.** Určete rozdíl specifických tepel $c_E - c_D$ izotropního dielektrika. Hustotu dielektrika pokládejte za konstantní.

*Řešení.* Podle definice jsou $c_E$ a $c_D$ určeny rovnicemi

$$c_E = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_E, \quad c_D = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_D,$$

kde $s$ je objemová hustota entropie. Rozšířením jakobiánu dostaneme:

$$c_E = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_E = T \frac{\partial(T, D)}{\partial(T, E)} \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)} = T \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_T \frac{\partial(s, E)}{\partial(T, D)}.$$

Při úpravě posledního jakobiánu použijeme vztahu

$$\left( \frac{\partial s}{\partial D} \right)_T = - \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_D,$$

který plyne z rovnice $\mathrm{d}f = -s\,\mathrm{d}T + 1(/4\pi)\,E\,\mathrm{d}D$. Po jednoduché úpravě dostaneme

$$c_E - c_D = \frac{TE^2}{4\pi}\left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D .$$

Veličina $(\partial E/\partial T)_D$ není rovna nule, poněvadž $E$ představuje skutečné pole v dielektriku. Pro slabá pole je $D = \varepsilon(T)\,E$, takže

$$c_E - c_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 .$$

Pro izotropní magnetikum platí obdobné vztahy:

$$c_H - c_B = \frac{TH^2}{4\pi}\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_B ,$$

popř. (pro slabá pole $B = \lambda(T)\,H$)

$$c_H - c_B = \frac{TH^2}{4\pi\lambda}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)^2 .$$

Je tedy $c_E \geqq c_D$, $c_H \geqq c_B$.

**25.** Vypočtěte rozdíl $c_H - c_M$ tepelných kapacit izotropního paramagnetika, popř. feromagnetika. (Hustota $\varrho$ = konst.)

*Řešení.* Tepelné kapacity $c_H$ a $c_M$ jsou definovány rovnicemi

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H , \quad c_M = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_M .$$

Rozšířením jakobiánu pro $c_H$ dostaneme

$$c_H = T\frac{\partial(s, H)}{\partial(T, H)} = T\frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)}\frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)} = T\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\frac{\partial(s, H)}{\partial(T, M)} .$$

Při úpravě posledního jakobiánu použijeme vztahu $(\partial s/\partial M)_T = -(\partial H/\partial T)_M$, který plyne z rovnice $\mathrm{d}f^* = -s\,\mathrm{d}T + H\,\mathrm{d}M$. Po snadné úpravě dostaneme

$$c_H - c_M = T\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M^2 .$$

U feromagnetik a paramagnetik je $\chi = (\partial M/\partial H)_T > 0$, takže $c_H > c_M$. Pro paramagnetika vyhovující Curieovu zákonu $M = \mathsf{C}H/T$ platí

$$c_H - c_M = \frac{\mathsf{C}H^2}{T^2} = \frac{M^2}{\mathsf{C}} .$$



**26.** Ideálním nazýváme takové paramagnetikum, jehož energie $u^* = u - H^2/8\pi$ nezávisí na poli $H$ ($u^*$ závisí pouze na teplotě). Dokažte, že magnetizace $M$ ideálního paramagnetika musí mít tvar $M = \varphi(H/T)$.

*Řešení.* V první rovnici (24,32) položíme $\varrho$ = konst; pro entropii pak platí

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\mathrm{d}u^* - \frac{H}{T}\mathrm{d}M .$$

Podle předpokladu je $u^* \equiv u^*(T)$. Vyjádříme-li $\mathrm{d}M = \mathrm{d}M(T, H)$, dostaneme

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{T}\left[\frac{\mathrm{d}u^*}{\mathrm{d}T} - H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right]\mathrm{d}T - \frac{H}{T}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\mathrm{d}H .$$

Z podmínky pro úplný diferenciál $\mathrm{d}s$ dostaneme

$$T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = 0 .$$

To je však Eulerova rovnice pro homogenní funkci $M \equiv M(T, H)$ nultého řádu. Platí tedy $M = \varphi(H/T)$. Řešení lze najít také takto: substitucí $\xi = H/T$, $\eta = HT$ dostaneme $(\partial M/\partial\eta)_\xi = 0$, tj. $M = M(\xi) = M(H/T)$. Pro měkká paramagnetika $M = \chi(T)H$ dostaneme jednoduchou rovnici

$$TH\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}T} + H\,\chi(T) = 0 ,$$

jejíž řešení vede ke Curieovu zákonu $\chi(T) = \mathsf{C}/T$.

## KE KAPITOLE III

**1.** Dokažte, že uvnitř uzavřeného rovnovážného systému nemůže docházet k žádným makroskopickým pohybům (proudům); jediný pohyb, který tento systém může vykonávat, je rovnovážný postupný pohyb a rovnoměrná rotace systému jako celku.

*Řešení.* Zkoumaný systém si rozdělíme na malé (avšak makroskopické části). Entropie $S_n$ vybrané $n$-té části je funkcí vnitřní energie $U_n = \mathscr{E}_n - p_n^2/2M_n$ této části ($\mathscr{E}_n$ je její celková energie, $\boldsymbol{p}_n$ impuls jejího makroskopického pohybu a $M_n$ její hmota). Celková entropie $S$ systému je určena rovnicí

$$S = \sum_n S_n\left(\mathscr{E}_n - \frac{p_n^2}{2M_n}\right) .$$

(Další proměnné, na nichž závisí entropie, pro stručnost nevyznačujeme.) Podmínky maxima entropie budeme hledat ve shodě s vedlejšími podmínkami, které vyjadřují

uzavřenost systému:

$$\boldsymbol{p} = \sum_n \boldsymbol{p}_n = \text{konst}\,, \quad \boldsymbol{m} = \sum_n [\boldsymbol{r}_n \boldsymbol{p}_n] = \text{konst}\,.$$

První rovnice vyjadřuje zachování impulsu a druhá zachování impulsmomentu. Je tedy třeba hledat maximum funkce

$$\psi = S + \boldsymbol{a}\boldsymbol{p} + \boldsymbol{b}\boldsymbol{m} = \sum_n \left\{ S_n \left( \mathscr{E}_n - \frac{p_n^2}{2M_n} \right) + \boldsymbol{a}\boldsymbol{p}_n + \boldsymbol{b}[\boldsymbol{r}_n \boldsymbol{p}_n] \right\},$$

kde $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ jsou Lagrangeovy multiplikátory. Anulováním derivace $(\partial\psi/\partial\boldsymbol{p}_n)$ dostaneme

$$-\frac{\boldsymbol{p}_n}{M_n}\frac{\partial S_n}{\partial U_n} + \boldsymbol{a} + [\boldsymbol{b}\boldsymbol{r}_n] = 0\,.$$

Derivace $(\partial S_n/\partial U_n)$ představuje teplotu $T$, která má v celém (rovnovážném termicky homogenním) systému stejnou hodnotu. Platí tedy

$$\boldsymbol{v}_n = \frac{\boldsymbol{p}_n}{M_n} = \boldsymbol{u} + [\boldsymbol{\Omega}\boldsymbol{r}_n]\,,$$

kde jsme zavedli $\boldsymbol{u} = T\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{\Omega} = T\boldsymbol{b}$.

Poněvadž $\boldsymbol{u}$ a $\boldsymbol{\Omega}$ mají v celém systému stejnou hodnotu, je potřebné tvrzení dokázáno: $\boldsymbol{u}$ představuje postupnou rychlost a $\boldsymbol{\Omega}$ úhlovou rychlost systému jako celku.

**2.** Dvě tělesa s teplotami $T_1$, $T_2$ a konstantními tepelnými kapacitami $C_1$, $C_2$ si vyměňují teplo. Určete nerovnost, jíž vyhovuje výsledná teplota $T$. (Totéž pro $n$ těles s teplotami $T_1, \ldots, T_n$ a konstantními tepelnými kapacitami $C_1, \ldots, C_n$.)

*Řešení.* Integrací rovnice $\mathrm{d}Q = C\,\mathrm{d}T = (C_1 + C_2)\,\mathrm{d}T = C_1\,\mathrm{d}T_1 + C_2\,\mathrm{d}T_2$ plyne

$$T = \alpha_1 T_1 + \alpha_2 T_2\,, \quad \alpha_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}\,, \quad \alpha_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2}\,.$$

Pro změnu entropie $\Delta S = \Delta(S_1 + S_2)$ musí platit

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T} \frac{C_1}{T}\,\mathrm{d}T + \int_{T_2}^{T} \frac{C_2}{T}\,\mathrm{d}T = C_1 \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T}{T_2}\right) \geqq 0\,,$$

popř.

$$T = \alpha_1 T_1 + \alpha_2 T_2 \geqq T_1^{\alpha_1} T_2^{\alpha_2}\,.$$

Pro $n$ těles dostaneme obdobně

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i T_i \geqq \prod_{i=1}^{n} T_i^{\alpha_i}\,, \quad \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_i = 1\right),$$

což je známá algebraická nerovnost.

Čtenář si snadno odvodí podobné nerovnosti pro různé závislosti $C_i \equiv C_i(T)$.



**3.** Určete maximální práci, kterou lze získat při sloučení dvou stejných množství téhož ideálního plynu se stejnou teplotou $T_0$.

*Řešení.* Entropie $S_0 = S_1 + S_2$ před sloučením se rovná

$$S_0 = C_V \ln T_0 + R \ln V_1 + C_V \ln T + R \ln V_2 + \text{konst}\,.$$

Po sloučení je

$$S = 2C_V \ln T + 2R \ln (V_1 + V_2) + \text{konst}\,.$$

(Srovnej analogické příklady ke kap. II.) Plyn vykoná maximální práci při vratném procesu. Z podmínky $S = S_0$ dostaneme

$$T = \text{konst}\,.\, T_0 \left[\frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2}\right]^{(\kappa-1)/2}.$$

(Užili jsme $\kappa - 1 = R/C_V$.) Poněvadž při $V_1 = V_2$ musí být $T = T_0$, je také

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2}\right]^{(\kappa-1)/2}. \tag{3,a}$$

Maximální práce $W_{\max}$ se rovná rozdílu $U_0 - U$, popř.

$$W_{\max} = U_0 - U = 2C_V(T_0 - T)\,, \tag{3,b}$$

kde $T$ je určeno rovnicí (3,a).

**3.** Dvě stejná množství téhož ideálního plynu s tlakem $P_0$ a teplotami $T_1$, $T_2$ se sloučí; určete maximální práci, kterou lze získat při jejich sloučení.

*Řešení.* Stejným postupem jako v předešlém příkladě dostaneme

$$W_{\max} = C_V(T_1 + T_2 - 2T)\,,$$

kde

$$T = \frac{(4T_1 T_2)^{\kappa/2}}{(T_1 + T_2)^{\kappa-1}}\,.$$

**4.** Určete minimální práci $W_{\min}$, kterou je nutno dodat ideálnímu plynu, abychom jej stlačili z tlaku $P_1$ na tlak $P_2$ při konstantní teplotě $T = T_0$, rovné teplotě prostředí. (Tlak prostředí je roven $P_0$.)

*Řešení.* Můžeme postupovat obdobně jako v příkladě 2, anebo přímo z rovnice

$$W_{\min} = \Delta U - T_0\,\Delta S + P_0\,\Delta V\,.$$

U ideálního plynu je $\Delta U = 0$ (energie závisí pouze na teplotě), $\Delta S = R \ln (P_1/P_2)$; změnu objemu $\Delta V$ vypočteme ze stavové rovnice

$$\Delta V = RT_0 \left[\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right].$$

Platí tedy

$$W_{\min} = RT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)P_0\right].$$

**5.** Ideální plyn je v adiabatickém válci s pístem, na nějž působí tlak $P_0$. Vypočtěte první a druhou variaci entropie ($\delta S$ a $\delta^2 S$).

*Řešení.* Z rovnice $\mathrm{d}Q = C_V\,\mathrm{d}T + P_0\,\mathrm{d}V = 0$ plyne $C_V\,\mathrm{d}T = -P_0\,\mathrm{d}V$. Dosadíme-li tento vztah do výrazu pro entropii ideálního plynu

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V,$$

dostaneme

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(P - P_0)\,\mathrm{d}V, \quad \left(P = \frac{RT}{V}\right).$$

Změní-li se objem plynu o $\delta V$ a teplota o $\delta T$, pak změna entropie je určena rovnicí

$$C_V \ln(T + \delta T) + R\ln(V + \delta V) - C_V \ln T - R\ln V =$$

$$= C_V \ln\left(1 + \frac{\delta T}{T}\right) + R\ln\left(1 + \frac{\delta V}{V}\right).$$

Rozvojem podle mocnin $\delta T/T$, $\delta V/V$, dostaneme

$$\delta S = \frac{1}{T}(P - P_0)\,\delta V, \quad \delta^2 S = -\left[C_V\frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right].$$

## KE KAPITOLE IV

**1.** Stěny dutiny (objemu $V$) jsou udržovány na konstantní teplotě $T$. Následkem emise a absorpce elektromagnetického záření se počet částic (fotonů) uvnitř dutiny neustále mění. Rovnovážný počet fotonů tedy není dán, nýbrž musí být určen podmínkou termodynamické rovnováhy. Najděte tuto podmínku.

*Řešení.* Poněvadž je dán objem $V$ a teplota $T$, je nutné vyjít z podmínky pro minimum volné energie. Označíme-li $\mu_\nu$ chemický potenciál fotonů s frekvencí $\nu$, $N_\nu$ počet fotonů s touto frekvencí, pak z rovnice

$$(\delta F)_{T,V} = \sum_\nu \mu_\nu\,\delta N_\nu = 0$$

plyne $\mu_\nu = 0$. Absolutní aktivita (viz čl. 36) rovnovážného záření v dutině se tedy rovná jedné: $\mu \equiv kT\ln\lambda = 0$, $\lambda = 1$.



**2.** Dokažte, že chemická rovnováha v plynech je vždy termodynamicky stabilní ($\delta^2 G > 0$).

*Řešení.* Je nutno určit druhou variaci Gibbsova potenciálu:

$$(\delta^2 G)_{T,P} = \sum_{r,s}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_r\,\partial N_s}\right)\delta N_r\,\delta N_s.$$

Použijeme-li $\mu_r = (\partial G/\partial N_r)$, $\delta N_r = \nu_r\,\delta\mathsf{M}$, $\delta N_s = \nu_s\,\delta\mathsf{M}$ (viz čl. 37), dostaneme

$$(\delta^2 G)_{T,P} = (\delta\mathsf{M})^2\sum_{r,s}\left(\frac{\partial\mu_r}{\partial N_s}\right)\nu_r\nu_s.$$

Pro $\mu_r$ užijeme vyjádření (37,12):

$$\mu_r = \mu_{0r}(T) + kT\ln P + kT\ln\left(\frac{N_r}{N}\right),$$

$$P_r = \frac{PN_r}{N}, \quad N = \sum_r N_r;$$

platí tedy

$$\frac{\partial\mu_r}{\partial N_s} = kT\left[\frac{\delta_{rs}}{N_r} - \frac{1}{N}\right],$$

popř.

$$(\delta^2 G)_{T,P} = kT(\delta\mathsf{M})^2\sum_{r,s}\nu_r\nu_s\left[\frac{\delta_{rs}}{N_r} - \frac{1}{N}\right].$$

Zavedeme-li $\gamma_r = (N_r/N)^{1/2}$, $\nu = \sum_r \nu_r$, dostaneme

$$(\delta^2 G)_{T,P} = \frac{kT}{N}(\delta\mathsf{M})^2\sum_{r,s}\left(\frac{\nu_r}{\gamma_r} - \nu\gamma_r\right)^2.$$

Je ihned vidět, že tento výraz nemůže být záporný. Uvážíme-li, že alespoň jedno z čísel $\nu_r$ musí být záporné, pak vidíme, že $\delta^2 G$ nemůže být také rovno nule. Kdyby totiž bylo $\delta^2 G = 0$, muselo by platit (pro všechna $r$):

$$\nu_r = \nu\gamma_r^2, \quad \frac{N_r}{N} = \frac{\nu_r}{\nu},$$

což nelze splnit. Musí tedy být $(\delta^2 G)_{T,P} > 0$, což vyjadřuje termodynamickou stabilitu.

**3.** Dokažte, že chemická rovnováha (libovolných látek) nezávisí na gravitačním poli.

*Řešení.* Chemický potenciál $\mu_i$ každé z látek je nutno zaměnit (viz čl. 40) výrazem $\mu_i \to \mu_i + \varphi_i = \mu_i + m_i\varphi$, kde $m_i$ je hmota molekuly $i$-té látky a $\varphi$ je gravitační

potenciál působící na tuto molekulu. Platí tedy

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i \to \sum_i \nu_i \mu_i + \varphi \sum_i \nu_i m_i .$$

Poněvadž $\sum_i \nu_i m_i = 0$ (zákon zachování hmoty), platí stejná podmínka rovnováhy jako v prostředí bez gravitačního pole.

**4.** Odvoďte rovnici (37,28).

*Řešení.* Užijeme rovnice $U = \mathsf{H} - PV = \mathsf{H} - kT\sum_r N_r$, definičních rovnic $Q_V = -(\Delta U)_V$, $Q_P = -(\Delta \mathsf{H})_P$. Změny $\Delta N_r$ vyjádříme pomocí $\nu_r$ a počtu $\Delta\mathsf{M}$ elementárních reakcí; po jednoduché úpravě dostaneme rovnici (37,28).

**5.** Jsou známa počáteční množství $N_r$ $(r = 1, \ldots, s)$ reagujících látek a konstanta $\mathsf{K} \equiv \mathsf{K}_c(P, T)$ chemické rovnováhy. Určete rovnovážná množství $N_{0r}$ $(r = 1, \ldots, s)$ reagujících látek.

*Řešení.* Integrací rovnic

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\nu_1} = \frac{\mathrm{d}N_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{\mathrm{d}N_s}{\nu_s}$$

dostaneme soustavu $s - 1$ rovnic

$$\frac{N_1 - N_{01}}{\nu_1} = \frac{N_2 - N_{02}}{\nu_2} = \ldots = \frac{N_s - N_{0s}}{\nu_s} . \tag{5a}$$

Zbývající $s$-tou rovnici určíme z podmínky chemické rovnováhy (37,17):

$$\prod_r \left(\frac{N_{0r}}{N_0}\right)^{\nu_r} = \mathsf{K} , \quad \mathsf{c}_{0r} = \frac{N_{0r}}{N_0} , \quad N_0 = \sum_r N_{0r} . \tag{5b}$$

Z rovnic (5a) a (5b) lze určit všechna $N_{0r}$.

**6.** Při reakci dvou ideálních plynů $Z_1$, $Z_2$ vzniká jiný ideální plyn $Z_3$ (reakce $\nu_1 Z_1 + \nu_2 Z_2 + \nu_3 Z_3 = 0$). V jakém molárním poměru je nutno smísit oba plyny $Z_1$ a $Z_2$, abychom dostali (při libovolné teplotě a tlaku) maximální relativní výtěžek plynu $Z_3$?

*Řešení.* Vyjdeme z rovnice (37,17), která má v daném případě tvar

$$\mathsf{c}_{01}^{\nu_1} \mathsf{c}_{02}^{\nu_2} \mathsf{c}_{03}^{\nu_3} = \mathsf{K}_c(P, T) \equiv \mathsf{K} .$$

Zavedeme stručnější označení $\mathsf{c}_{03} = y$ a hledaný poměr $\mathsf{c}_{01}/\mathsf{c}_{02}$ označíme $x$. Použijeme-li ještě normovací podmínky pro koncentrace $(\mathsf{c}_{01} + \mathsf{c}_{02} + \mathsf{c}_{03} = 1)$, pak

$$\mathsf{c}_{01} = x\mathsf{c}_{02} = \frac{1 - y}{1 + x} x , \quad \mathsf{c}_{02} = \frac{1 - y}{1 + x} , \quad \mathsf{c}_{03} = y .$$

Chemickou rovnováhu je pak možno vyjádřit rovnicí

$$y^{\nu_3}(1 - y)^{\nu_1 + \nu_2} = \mathsf{K} x^{-\nu_1}(1 + x)^{\nu_1 + \nu_2} .$$



Při daných $P$, $T$ (tj. daném $\mathsf{K}$) jde o maximum funkce $y = y(x)$, což vede k podmínce

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[x^{-\nu_1}(1 + x)^{\nu_1 + \nu_2}\right] = 0 ,$$

popř.

$$x \equiv x_{\max} = \frac{\nu_1}{\nu_2} .$$

Poněvadž oba plyny reagují v poměru $\nu_1/\nu_2$, je nutno v tomto poměru vzít také výchozí směs plynů $Z_1$, $Z_2$. (Tento výsledek není triviální, poněvadž při libovolných $P$, $T$ nemusí reagovat všechno množství plynů $Z_1$ a $Z_2$.) Maximální relativní výtěžek plynu $Z_3$ (v rovnováze) je určen rovnicí

$$(y_{\max})^{\nu_3}(1 - y_{\max})^{\nu_1 + \nu_2} = \mathsf{K}\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^{\nu_1}\left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{\nu_1 + \nu_2} .$$

**7.** Při dostatečně vysokých teplotách lze pokládat specifická tepla ideálních plynů za konstantní. Určete konstantu disociační rovnováhy dvouatomového plynu (molekuly obsahují identické atomy) při dostatečně vysokých teplotách.

*Řešení.* Jde o reakci typu $Z_2 - 2Z = 0$, $(\nu_1 = 1, \nu_2 = -2)$. Molekulární specifické teplo $c_P$ dvouatomové molekuly (při vysokých teplotách) se rovná $\frac{9}{2}k$, u atomů je $c_P = \frac{5}{2}k$. Dosadíme-li tyto hodnoty do (37,19), dostaneme

$$\mathsf{K}_P(T) = \gamma(kT)^{-1/2}\, \mathrm{e}^{W/kT} ,$$

kde $W = -\varepsilon_0 = 2\varepsilon_0(Z) - \varepsilon_0(Z_2)$ je disociační energie molekuly.

## KE KAPITOLE V

**1.** Tuhé těleso je v rovnováze se svými nasycenými parami. Určete závislost tlaku nasycených par na teplotě. (Specifická tepla tuhého tělesa a par pokládejte za konstantní; páry pokládejte za ideální plyn.)

*Řešení.* Potřebujeme najít chemické potenciály $\mu^{(1)}$ a $\mu^{(2)}$ obou fází; z rovnice $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ pak dostaneme hledanou závislost $P \equiv P(T)$. Chemický potenciál $\mu^{(2)}$ par je určen rovnicí (viz čl. 37):

$$\mu^{(2)} = -c_P^{(2)} T \ln(kT) - kT\zeta^{(2)} + \varepsilon_0^{(2)} + kT \ln P .$$

Chemický potenciál $\mu^{(1)}$ tuhého tělesa vypočteme z definiční rovnice

$$\mu^{(1)} = \mathsf{h}^{(1)} - Ts^{(1)} ,$$

kde $\mathsf{h}^{(1)}$, $s^{(1)}$ je specifická entalpie a entropie. Použijeme rovnic

$$\mathsf{h}^{(1)} = \mathsf{h}_0^{(1)} + Tc_P^{(1)}, \quad s^{(1)} = \int \frac{c_P^{(1)}}{T}\,\mathrm{d}T = c_P^{(1)} \ln T + s_0^{(1)}.$$

Poněvadž člen $Pv$ je u tuhých těles malý, lze $\mathsf{h}^{(1)}$ ztotožnit se specifickou energií $u^{(1)}(\mathsf{h}_0^{(1)} \cong \varepsilon_0^{(1)})$. Pro chemický potenciál $\mu^{(1)}$ tedy platí

$$\mu^{(1)} = \varepsilon_0^{(1)} + \left[c_P^{(1)} - s_0^{(1)}\right] T - c_P^{(1)} T \ln T.$$

Poněvadž $\mathsf{h}^{(1)} \cong u^{(1)}$, lze latentní teplo $q = \mathsf{h}^{(2)} - \mathsf{h}^{(1)}$ určit z rovnic

$$q = \left[c_P^{(2)} - c_P^{(1)}\right] T + \left[\varepsilon_0^{(2)} - \varepsilon_0^{(1)}\right].$$

Z podmínky $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ pak dostaneme

$$P \equiv P(T) = \text{konst}\,.\,T^{\nu} \mathrm{e}^{-q/kT}, \quad \nu = \frac{1}{k}\left[c_P^{(2)} - c_P^{(1)}\right].$$

**2.** Určete rovnice pro teplotní závislost latentního tepla $q$.

*Řešení.* Latentní teplo $q$ je určeno změnou specifické entalpie $\mathsf{h}$:

$$q = T\Delta s = \mathsf{h}\,; \quad \Delta s = s^{(2)} - s^{(1)}, \quad \Delta\mathsf{h} = \mathsf{h}^{(2)} - \mathsf{h}^{(1)}.$$

Zderivováním $\Delta s$ podle křivky fázové rovnováhy $P \equiv P(T)$ dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta s)}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial(\Delta s)}{\partial T} + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\frac{\partial(\Delta s)}{\partial P} = \Delta\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) - \frac{\Delta s}{\Delta v}\frac{\partial(\Delta v)}{\partial T}.$$

Odtud pak po jednoduché úpravě dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta\mathsf{h})}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(T\Delta s) = \frac{\Delta\mathsf{h}}{T} + \Delta\left(\frac{\partial\mathsf{h}}{\partial T}\right) - \frac{\Delta\mathsf{h}}{\Delta v}\frac{\partial(\Delta v)}{\partial T},$$

popř. ($c_P$ je specifické teplo)

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T} = \frac{q}{T} + \Delta c_P - q\frac{\partial}{\partial T}\ln(\Delta v).$$

K určení závislosti $q = q(T)$ je tedy třeba znát $\Delta c_P$ a $\Delta v$.

Je-li jednou z fází plyn, pak $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)} \cong v^{(2)} = kT/P$, takže $(\partial/\partial T)\ln(\Delta v) = 1/T$, popř.

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T} = \Delta c_P, \quad q(T) = \int (\Delta c_P)\,\mathrm{d}T.$$

**3.** Kapalina je v rovnováze se svou nasycenou párou. Určete specifické teplo par podél křivky fázové rovnováhy.



*Řešení.* Specifické teplo $\mathscr{C}$ odpovídající tomuto procesu je určeno rovnicí

$$\mathscr{C} = T\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}.$$

Použijeme-li vztahů

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = c_P, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P, \quad v = \frac{kT}{P}, \quad \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} \cong \frac{q}{Tv},$$

dostaneme

$$\mathscr{C} = c_P - \frac{q}{T}.$$

Při dostatečně nízkých teplotách je $\mathscr{C} < 0$. V takovém případě se pára otepluje, i když se jí odebírá teplo (takovým způsobem, že pára zůstává stále v rovnováze s kapalinou).

**4.** Určete objemovou magnetostrikci supravodiče při změně magnetického pole od nuly do kritické hodnoty $H_c$. (Supravodič ve tvaru válce, pole paralelní s osou válce.)

*Řešení.* Z rovnice (48,37) dostaneme

$$V_s(P, T) - V_{0s}(P, T) \cong \frac{H_c^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial P}\right)_T. \tag{4a}$$

Celková změna objemu $\Delta V$ je součtem (4a) a (48,45):

$$\Delta V = \frac{V_s H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial P}\right)_T + \frac{H_c^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial P}\right)_T.$$

**5.** Magnetizace ideálního paramagnetika se mění podle Curieova zákona $M = \mathsf{C}H/T$, kde $\mathsf{C}$ je Curieova konstanta. Podle Weisse existuje ve feromagnetikách specifické molekulární pole $H_m$, úměrné magnetizaci $M$. Celkové pole je tedy $H + \mathsf{N}M$, kde $\mathsf{N}$ je Weissův faktor úměrnosti. Předpokládejme platnost Curieova zákona (s polem $H + \mathsf{N}M$) a odvoďte Curieův-Weissův zákon (50,15′).

*Řešení.* Z rovnice

$$M = \frac{\mathsf{C}}{T}(H + \mathsf{N}M)$$

plyne

$$M = \frac{\mathsf{C}H}{T - \Theta}, \quad (\Theta = \mathsf{NC}),$$

popř.

$$\chi = \frac{\mathsf{C}}{T - \Theta}.$$

**6.** Ukažte, že v kritickém bodě je objemová roztažnost $(\partial V/\partial T)_P$ Van der Waalsova plynu nekonečně veliká.

*Řešení.* Derivaci $(\partial V/\partial T)_P$ vypočteme z rovnice $[P + (a/V^2)](V - b) = RT$; použitím kritických hodnot (51,9) dostaneme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P_c,T_c} = \infty .$$

**7.** Napište zákon souhlasných stavů pro latentní teplo fázového přechodu kapalina-pára.

*Řešení.* Úlohu redukovaného tepla zastupuje veličina $q/kT_c$. Zákon souhlasných stavů lze vyjádřit rovnicí

$$\frac{q}{kT_c} = \psi\left(\frac{T}{T_c}\right).$$

**8.** Odvoďte soustavu podmínek (51,24) pro kritické body dielektrika.

*Řešení.* Je nutno vyjít z obecné podmínky (viz čl. 41) $\delta u - T_0\,\delta s - \zeta^{(0)}\,\delta\varrho > 0$. V rovnováze je $T = T_0$, $\zeta = \zeta^{(0)}$. Derivace $(\partial\zeta/\partial\varrho)_{T,\boldsymbol{E}} = 0$ se vztahuje na proces, při němž $T$ = konst, $\boldsymbol{E}$ = konst. Při takovém procesu je $\delta u - T\delta s$ rovno variaci $\delta\tilde{f}$ volné energie $\tilde{f}$. (Funkce $\tilde{f}$ závisí na $T$, $\varrho$, $\boldsymbol{E}$; viz čl. 23.) Je tedy nutno zkoumat nerovnost $\delta\tilde{f} - \zeta\,\delta\varrho > 0$, kde $\delta\tilde{f} = (\delta\tilde{f})_{T,\boldsymbol{E}}$. Rozvedeme $\delta\tilde{f}$ podle mocnin $\delta\varrho$ a použijeme $\zeta = (\partial\tilde{f}/\partial\varrho)_{T,\boldsymbol{E}}$; po jednoduché úpravě dostaneme (místo $\delta\tilde{f} - \zeta\,\delta\varrho > 0$) nerovnost

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\varrho}\right)_{T,\boldsymbol{E}}\delta\varrho^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial\varrho^2}\right)_{T,\boldsymbol{E}}\delta\varrho^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3\zeta}{\partial\varrho^3}\right)_{T,\boldsymbol{E}}\delta\varrho^4 > 0 .$$

V kritickém bodě však platí $(\partial\zeta/\partial\varrho)_{T,\boldsymbol{E}} = 0$; musí se tedy rovnat nule také druhá derivace $(\partial^2\zeta/\partial\varrho^2)_{T,\boldsymbol{E}}$ a třetí derivace musí být kladná.

**9.** Určete posunutí kritického bodu $P_c$, $T_c$, $\varrho_c$ dielektrika v elektrostatickém poli ($\varrho$ je hustota dielektrika). Výpočet proveďte pro lineární závislost $\boldsymbol{D} = \varepsilon(T, \varrho)\,\boldsymbol{E}$.

*Řešení.* Vyjdeme z podmínek (51,24), přičemž chemický potenciál $\zeta$ vezmeme ve tvaru (23,72):

$$\zeta = \zeta_0 - \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\right)_T . \tag{9a}$$

Podmínka $(\partial\zeta/\partial\varrho)_{T,\boldsymbol{E}}$ přejde na tvar

$$\left(\frac{\partial\zeta_0}{\partial\varrho}\right)_T - \frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varrho^2}\right)_T = 0 ,$$

popř.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\varrho}\right)_T - \frac{\varrho E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varrho^2}\right)_T = 0 , \tag{9b}$$



kde $P \equiv P(\varrho, T)$ je stavová rovnice dielektrika při $E = 0$. (Použili jsme vztahu $\varrho(\partial\zeta_0/\partial\varrho)_T = (\partial P/\partial\varrho)_T$. Druhá rovnice (51,24) vede ke vztahu

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho^2}\right)_T - \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial}{\partial\varrho}\left[\varrho\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varrho^2}\right)_T\right]. \tag{9c}$$

Rovnice (9b) a (9c) určují kritický bod.)

Poněvadž se zajímáme pouze o posunutí $\Delta T_c$, $\Delta P_c$, $\Delta\varrho_c$ kritického bodu (proti kritickému bodu při $E = 0$), je výhodné použít rozvoje příslušných veličin.

Při $E = 0$ je kritický bod určen rovnicemi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\varrho}\right)_0 = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho^2}\right)_0 = 0 . \tag{9d}$$

(Indexem nula vyznačujeme, že derivace se vztahuje na $E = 0$.) Použijeme-li v (9b) rozvoje

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\varrho}\right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho^2}\right)_0\Delta\varrho_c + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho\,\partial T}\right)_0\Delta T_c = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho\partial T}\right)_0\Delta T_c ,$$

dostaneme

$$\Delta T_c = \frac{\varrho E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varrho^2}\right)_T\left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho\,\partial T}\right)_0\right]^{-1}. \tag{9e}$$

(Všechny veličiny na pravé straně je nutno vzít v kritickém bodě.) Derivace $(\partial^2 P/\partial\varrho\,\partial T)_0$ není rovna nule, poněvadž podmínky (9d) nejsou identity.

Změna $\Delta P_c$ kritického tlaku je určena rovnicí

$$\Delta P_c = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_0\Delta T_c + \left(\frac{\partial P}{\partial\varrho}\right)_0\Delta\varrho_c = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_0\Delta T_c .$$

Změnu hustoty $\Delta\varrho_c$ určíme z rovnice (9b), v níž použijeme

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho^2}\right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial\varrho^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^3 P}{\partial\varrho^3}\right)_0\Delta\varrho_c + \left(\frac{\partial^3 P}{\partial\varrho^2\,\partial T}\right)_0\Delta T_c .$$

Platí tedy

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial\varrho^3}\right)_0\Delta\varrho_c = -\left(\frac{\partial^3 P}{\partial\varrho^2\,\partial T}\right)_0\Delta T_c + \frac{E^2}{8\pi}\frac{\partial}{\partial\varrho}\left[\varrho\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\varrho^2}\right)_T\right].$$

## KE KAPITOLE VI

**1.** Určete změnu teploty při adiabatické změně povrchu hraniční vrstvy dvou fází. (Adsorpci zanedbejte.)

*Řešení.* Je nutné vyjít z podmínky $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U - \sigma\,\mathrm{d}s = 0$. (Index $s$, označující, že jde o povrchovou blánu, nebudeme psát.) Vyjádříme $\mathrm{d}U = \mathrm{d}U(T, s)$ a zavedeme tepelnou kapacitu blány $C_s = (\partial U/\partial T)_s$:

Z rovnice (52,15) však plyne (srov. (15,10) a (15,15))

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right);$$

z podmínky adiabatičnosti $(\mathrm{d}U - \sigma\,\mathrm{d}s = 0)$ pak dostaneme

$$(\mathrm{d}T)_s = \frac{T}{C_s}\frac{\partial \sigma}{\partial T}\mathrm{d}s\,.$$

**2.** Odvoďte podmínku (53,9) pro kritický poloměr nenabité kapky z minima potenciálu $\Omega$.

*Řešení.* Použijeme rovnice (52,10) při $T =$ konst. Přejde-li $n$ částic z fáze (2) do fáze (1), přičemž se vytvoří kapka s povrchem $s$, potenciál $\Omega$ se změní o hodnotu

$$\Delta\Omega = n\left[\mu^{(1)} - \mu^{(2)}\right] + \sigma s = -n\left[\mu^{(2)} - \mu^{(1)}\right] + \sigma s\,.$$

Zavedeme specifický objem $v \equiv v^{(2)}$ a poloměr $R$ vzniklé kapky. Veličiny $n$ a $s$ jsou pak rovny

$$s = 4\pi R^2\,, \quad n = \frac{4\pi R^3}{3v}\,,$$

a tedy

$$\Delta\Omega = -\frac{4\pi}{3v}\left[\mu^{(2)} - \mu^{(1)}\right] R^3 + 4\pi\sigma R^2\,.$$

V přesycené páře je $\mu^{(2)} - \mu^{(1)} > 0$, takže první člen klesá a druhý roste s poloměrem kapky. Na výsledku této „konkurence" objemových a povrchových jevů závisí proces kondenzace. Z podmínky $\partial(\Delta\Omega)/\partial R = 0$ dostaneme hledaný vztah pro kritický poloměr.

**3.** Povrchové napětí způsobuje, že tlak nasycených par má na povrchu kapek různou hodnotu v závislosti na jejich poloměru $r$. Určete tuto závislost. (Poloměr zde označujeme symbolem $r$, aby nedošlo k záměně s plynovou konstantou $R$.)

*Řešení.* V rovnováze platí

$$\mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(2)}(P^{(2)}) = 0\,, \quad \mu^{(1)}(P_0) - \mu^{(2)}(P_0) = 0\,.$$

Přitom veličiny s indexem (1) se vztahují na kapalnou fázi a s indexem (2) na plynnou fázi; $P_0 \equiv P_0(T)$ je křivka fázové rovnováhy při rovinném rozhraní. Podmínky rovnováhy přepíšeme ve tvaru

$$\mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(1)}(P_0) = \mu^{(2)}(P^{(2)}) - \mu^{(2)}(P_0)\,. \qquad \text{(a)}$$

Vzhledem k malé stlačitelnosti kapaliny můžeme levou stranu vyjádřit takto (srov. čl. 53):

$$\mu^{(1)}(P^{(1)}) - \mu^{(1)}(P_0) = \left[P^{(1)} - P_0\right] v^{(1)} = \frac{2\sigma}{r} v^{(1)}\,, \qquad \text{(b)}$$



(Při poslední úpravě jsme použili vzorce (52,11) v přiblížení $v^{(2)} \gg v^{(1)}$.) Rozdíl chemických potenciálů plynné fáze vyjádříme pomocí rovnice (viz čl. 37)

$$\mu^{(2)}(P^{(2)}) - \mu^{(2)}(P_0) = RT\ln\frac{P^{(2)}}{P_0}\,. \qquad \text{(c)}$$

Porovnáním vztahů (a), (b), (c) dostaneme

$$P^{(2)} = P_0 \exp\left[\frac{2\sigma v^{(1)}}{rRT}\right].$$

Teplotní závislost $P_0 \equiv P_0(T)$ je určena rovnicí (45,8), popř. (45,9), takže

$$P^{(2)} = \text{konst}\,.\,\exp\left[-\frac{1}{RT}\left(q - \frac{2\sigma}{r}v^{(1)}\right)\right].$$

**4.** Určete minimální práci, které je třeba k vytvoření nenabité kapky (zárodku nové fáze) o poloměru $R$. Totéž pro elektricky nabitou kapku.

*Řešení.* Páru můžeme pokládat za prostředí dané kapky. Poněvadž teplota a chemický potenciál systému (kapky) se rovnají teplotě a chemickému potenciálu prostředí, bude práce $W_{\min}^{(0)}$ rovna změně potenciálu $\Omega$. Před vytvořením zárodku byl objem $V = V^{(1)} + V^{(2)}$, takže $\Omega = -PV$. Po vytvoření zárodku je $\Omega = -P^{(1)}V^{(1)} - P^{(2)}V^{(2)} + \sigma s$, takže

$$W_{\min}^{(0)} = -\left[P^{(1)} - P^{(2)}\right] V^{(1)} + \sigma s\,.$$

Objem a povrch kapky vyjádříme pomocí poloměru $R$ a pro rozdíl $P^{(1)} - P^{(2)}$ použijeme (52,7); po jednoduché úpravě dostaneme

$$W_{\min}^{(0)} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\left[P^{(2)} - P^{(1)}\right]^2} = \frac{4}{3}\pi\sigma R^2\,.$$

V případě nabité kapky je třeba použít rovnice (54,4) a (54,5). Po obdobném výpočtu dostaneme

$$W_{\min} = W_{\min}^{(0)} + \frac{7e^2}{6R}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a\varepsilon}\,.$$

**5.** Proveďte diskusi kondenzace elektricky nabitých kapek v tom případě, kdy $\mathsf{A}_{\max} > 0$ (viz (54,14)).

*Řešení.* V takovém případě existují poloměry $R$, při nichž je $\mathsf{A} = 0$. Zavedeme-li označení

$$x = \frac{\varrho}{R}\,, \quad \gamma = \frac{1}{2\sigma v^{(1)}}(P - P_0)\left[(v^{(2)} - v^{(1)}\right], \qquad \text{(a)}$$

pak anulováním rovnice (54,13) dostaneme

$$x^4 - 4x + 4y = 0\,. \qquad \text{(b)}$$

V nenasycené páře ($P < P_0$) je $y$ záporné a v přesycené páře ($P > P_0$) je $y$ kladné. Rozbor kořenů rovnice (b) se provede běžnými algebraickými metodami.

**6.** Slabý roztok obsahuje jednu rozpuštěnou látku s koncentrací c. Předpokládejte, že adsorpce z tohoto roztoku je slabá a najděte rozdíl $\sigma - \sigma_0$ povrchového napětí roztoku a čistého rozpouštědla.

*Řešení.* V rovnici (55,11) položíme $c_\nu = c$, takže

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T\,. \qquad \text{(a)}$$

Poněvadž adsorpce je malá, lze použít přibližného vztahu (rozvoje podle mocnin koncentrace):

$$\sigma = \sigma_0 + c\sigma_1\,, \qquad \text{(b)}$$

kde $\sigma_0$ je povrchové napětí čistého rozpouštědla. Dosazením (b) do (a) dostaneme

$$\sigma_1 = -\frac{\Gamma RT}{c}\,,$$

takže

$$\sigma - \sigma_0 = -\Gamma RT\,.$$

Tato rovnice má analogický tvar jako Van't Hoffův zákon osmotického tlaku. (Místo rozdílu tlaků je zde povrchové napětí a místo hustoty $N/V$ je adsorpce $\Gamma$.)

**7.** Elektrolyt obsahuje ionty rozpuštěné látky. Při adsorpci dochází k vytvoření elektricky nabité povrchové blány. Určete vztah mezi přírůstkem náboje v povrchové bláně a povrchovým napětím.

*Řešení.* K výrazu (55,1) je nutno přidat práci $\varphi\,de$ (viz čl. 23), která je potřebná k přenesení náboje $de$ do blány s potenciálem $\varphi$. Poněvadž $F$ je aditivní funkcí (proměnných $V$, $s$, $n_\nu$, $e$), musí platit (srov. (55,2)):

$$F = -PV + \sigma s + e\varphi + \sum_\nu \mu_\nu n_\nu\,.$$

Gibbsův potenciál $G = \sum_\nu \mu_\nu n_\nu$ povrchové blány je pak roven $G = F + PV - \sigma s - e\varphi$. Vypočteme $dG$ a provedeme stejnou úpravu jako v čl. 55. Výsledná rovnice má pak tvar (srov. (55,8)):

$$d\sigma = -\mathcal{S}\,dT + h\,dP - \sum_\nu \Gamma_\nu\,d\mu_\nu - \eta\,d\varphi\,, \qquad \text{(a)}$$



kde $\eta = (\partial e/\partial s)$ je změna náboje v povrchové bláně (přírůstek povrchového náboje). Z rovnice (a) pak plyne vztah mezi změnou povrchového napětí a změnou koncentrace iontů v bláně:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varphi}\right) = -\eta\,.$$

**8.** Dokažte, že povrchové napětí klesá se vzrůstající povrchovou koncentrací $\Gamma_\nu$ (roste s klesající koncentrací $\Gamma_\nu$).

*Řešení.* Označíme $\mu_\nu$ chemický potenciál adsorbované látky. Stejným postupem jako při odvozování vztahu (35,24) odvodíme nerovnost

$$\left(\frac{\partial\mu_\nu}{\partial\Gamma_\nu}\right)_T > 0\,.$$

S použitím rovnice (55,10) pak dostaneme

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_\nu} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_\nu}\right)\left(\frac{\partial\mu_\nu}{\partial\Gamma_\nu}\right) = -\Gamma_\nu\left(\frac{\partial\mu_\nu}{\partial\Gamma_\nu}\right).$$

Je tedy

$$\frac{1}{\Gamma_\nu}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_\nu}\right) < 0\,.$$

Veličiny $\Gamma_\nu$ a $(\partial\sigma/\partial\Gamma_\nu)$ mají tedy opačná znaménka, čímž je důkaz proveden.

## KE KAPITOLE VII

**1.** Pro paramagnetickou susceptibilitu $\chi$ platí Curieův zákon $\chi = C/T$, kde C je Curieova konstanta. Ukažte, že tato závislost nemůže platit při velmi nízkých teplotách $T \to 0$.

*Řešení.* Ve výrazu pro magnetizaci $M = \chi H = CH/T$ vystupují nezávisle proměnné $T$, $\varrho$, $H$. Použijeme-li pro volnou energii $\tilde{f}$ vyjádření (24,38)

$$\tilde{f} = f_0(T,\varrho) - \frac{\lambda H^2}{8\pi}\,, \quad \lambda = 1 + 4\pi\chi\,,$$

dostaneme entropii

$$s = -\left(\frac{\partial\tilde{f}}{\partial T}\right)_{\varrho,H} = s_0(T,\varrho) + \frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\varrho.$$

Dosadíme-li za magnetickou permeabilitu $\lambda = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi C/T$, dostaneme

$$s = s_0(T,\varrho) - \frac{CH^2}{2T^2}\,.$$

Poněvadž při $T \to 0$ veličina $s_0(T, \varrho)$ konverguje ke konstantě, celková entropie $s$ diverguje následkem členu $-CH^2/2T$; to je však spor s třetím termodynamickým principem.

**2.** Je známá teplotní závislost změny entalpie při (izobarickém) přechodu mezi dvěma krystalovými modifikacemi. Určete afinitu tohoto procesu a teplotu přechodu.

*Řešení.* Změna entalpie se rovná tepelnému efektu $Q_P$. Integrací Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice (19,50) dostaneme práci $\mathscr{A}$ vykonanou při tomto přechodu

$$-\frac{\mathscr{A}}{T} = \int \frac{Q_P}{T^2}\,\mathrm{d}T.$$

(Jde o práci všech sil kromě sil tlaku). Integrační meze je nutno volit tak, aby při $T = 0$ bylo $(\partial\mathscr{A}/\partial T)_P = 0$. Afinita A se rovná rozdílu $\mu^{(1)} - \mu^{(2)}$ chemických potenciálů obou modifikací. V bodě přechodu je $\mu^{(1)} - \mu^{(2)} = 0$. Teplota přechodu $\Theta$ je určena rovnicí

$$\mathsf{A}(\Theta) = 0\,.$$

**3.** Tuhé těleso je v rovnováze se svými nasycenými parami. Které veličiny je nutno určit experimentálně, abychom mohli vypočíst aditivní konstantu entropie par? (Páry pokládejte za ideální plyn s konstantním specifickým teplem.)

*Řešení.* Aditivní konstanta $s_0 \equiv s_0^{(2)}$ vystupuje v podmínce rovnováhy $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$, popř. ($\mathsf{h}$ je specifická entalpie):

$$\mathsf{h}^{(1)} - Ts^{(1)} = \mathsf{h}^{(2)} - Ts^{(2)}\,.$$

Index (2) se vztahuje na plyn a index (1) na tuhé těleso. Poněvadž $\mathsf{h}^{(2)} - \mathsf{h}^{(1)} = q$ je latentní teplo přechodu (1) → (2), platí vztah

$$q = T\left[s^{(2)} - s^{(1)}\right]. \tag{3a}$$

Specifickou entropii $s^{(1)}$ tuhého tělesa vypočteme z rovnice

$$s^{(1)} = \int_0^T \frac{c_P^{(1)}}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{3b}$$

(Integrační meze jsou voleny ve shodě s třetím termodynamickým principem; viz čl. 56.) Entropii $s^{(2)}$ ideálního plynu vypočteme integrací rovnice (15,23):

$$s = c_V^{(2)} \ln T + R \ln v + s_0\,.$$

Dosadíme-li $c_P^{(2)} - c_V^{(2)} = R$, $v^{(2)} = RT/P$, dostaneme

$$s^{(2)} = c_P^{(2)} \ln T - R \ln P + \sigma_0\,, \tag{3c}$$



kde $\sigma_0 = R \ln R + s_0$. Uvedený výraz pro $s^{(2)}$ diverguje k minus nekonečnu při $T \to 0$. To znamená, že při $T \to 0$ nemůže být plyn popsán stavovou rovnicí $Pv = RT$ (a konstantním specifickým teplem). Spojením rovnic (3a), (3b), (3c) dostaneme

$$s_0 = -R \ln R - c_P^{(2)} \ln T + R \ln P + \frac{q}{T} - \int_0^T \frac{c_P^{(1)}}{T}\,\mathrm{d}T.$$

Je tedy nutno znát $T$, $P$, $c_P^{(1)}$, $c_P^{(2)}$ a $q$. Je-li známo $s_0$, je známa také konstanta $\gamma$, vystupující v rovnici (15,37) pro specifickou entropii ideálního plynu.

**4.** Rovnovážný ideální plyn (s teplotou $T$, objemem $V$ a počtem částic $N$) získá izochoricky ($\delta V = 0$) kladné množství tepla $\delta Q > 0$ od prostředí, jehož teplota se liší o $\delta T > 0$ od teploty plynu. Entropie plynu přitom vzroste o $\delta S$. Podle statistické interpretace druhého termodynamického principu je možný také spontánní přechod tepla z chladnějšího tělesa (plynu) na těleso teplejší (prostředí). Určete podíl obou pravděpodobností přenosu tepla.

*Řešení.* Podle příkladu 20 ke kap. III platí

$$S = k \ln\left[\lambda\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right)\right]^N,$$

kde $U$ je rovnovážná energie plynu a $\lambda$ je numerický faktor. Srovnání s rovnicí $S = k \ln \Gamma$ vede ke vztahu

$$\Gamma \equiv \Gamma(U, V, N) = \left[\lambda\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right)\right]^N;$$

$\Gamma$ je termodynamická pravděpodobnost (viz čl. 59). Přejde-li teplo z prostředí na plyn, zvětší se energie plynu o hodnotu $\delta U = Nc_V\,\delta T > 0$, při obráceném přenosu tepla se energie plynu zmenší o hodnotu $-\delta U = -Nc_V\,\delta T$. Podíl $\varrho$ obou pravděpodobností je tedy určen rovnicí

$$\varrho \equiv \frac{\Gamma(U + \delta U, V, N)}{\Gamma(U - \delta U, V, N)} = \left(\frac{U + \delta U}{U - \delta U}\right)^{(3/2)N} = \left(\frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta}\right)^{(3/2)N},$$

kde $\vartheta = \delta U/U = \delta T/T$. Při malých $\vartheta \ll 1$ lze položit $1 + \vartheta \cong \mathrm{e}^{\vartheta}$, takže

$$\varrho \cong \mathrm{e}^{3N\vartheta}\,.$$

I při nesmírně malém $\vartheta = 10^{-12}$ je (pro $N = 10^{24}$)

$$\ln \varrho \cong 3N\vartheta = 3 \cdot 10^{12}\,.$$

Pravděpodobnost spontánního přechodu tepla z tělesa teplejšího na chladnější mnohonásobně převyšuje pravděpodobnost procesu, při němž teplo přechází spontánně z tělesa chladnějšího na teplejší. Obě pravděpodobnosti jsou srovnatelné

při teplotních diferencích $\vartheta \cong 1/N$, popř.

$$\frac{\delta T}{T} \cong \frac{1}{N}.$$

V takovém případě je však $\varrho \to 1$, takže $\delta S = k \ln \varrho \to 0$.

## KE KAPITOLE VIII

**1.** Ukažte, že z Wienova zákona (63,11) plyne Stefanův-Boltzmannův zákon (61,8).

*Řešení.* Spojením vzorců (60,6) a (61,11) dostaneme

$$u(T) = \int_0^\infty \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right) \mathrm{d}\omega .$$

Substitucí $\omega = Tx$ odtud plyne

$$u(T) = \sigma T^4 , \quad \sigma = \int_0^\infty x^3 f(x)\, \mathrm{d}x .$$

**2.** Ukažte, že z Wienova zákona (61,11) plyne tento výsledek: frekvence $\omega_m$, při níž je spektrální hustota $\varepsilon(\omega, T)$ záření maximální, je přímo úměrná absolutní teplotě.

*Řešení.* Anulováním derivace funkce $\varepsilon(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T)$ dostaneme

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega}\right)_T = T^2[3x^2 f(x) + x^3 f'(x)] = 0 ,$$

kde $x = \omega/T$. Hodnota $x_m = \text{konst} = \omega_m/T$, takže

$$\omega_m = \text{konst} \,.\, T .$$

Tato rovnice představuje známý Wienův posuv maxima spektrální hustoty záření. Pro vlnovou délku $\lambda_m = 2\pi c/\omega_m$ ($c$ je rychlost světla) pak platí

$$\lambda_m = \frac{b}{T} .$$

Číselná hodnota $b = 0{,}2898$ deg cm $= 2{,}898 \,.\, 10^{-3}$ deg m (viz příklad 4).

**3.** Koncem minulého století byly známy dvě teoretické závislosti pro spektrální hustotu $\varepsilon(\omega, T)$ záření černého tělesa. Rayleighův-Jeansův zákon $\varepsilon(\omega, T) = \alpha\omega^2 T$ souhlasil s experimentálními údaji v oblasti nízkých frekvencí. (Tento zákon lze odvodit za předpokladu čistě vlnové povahy radiačního pole.) Proti tomu Wienův zákon $\varepsilon(\omega, T) = \gamma\omega^3 \exp(-\beta\omega/T)$ byl ve shodě s experimenty v oblasti vysokých frekvencí. Jednotlivým paprskům (s frekvencí $\omega$) lze přiřadit energii $\varepsilon$, entropii $s$ a teplotu $T$,



přičemž pro tyto tři veličiny platí termodynamický vztah $(\partial s/\partial \varepsilon) = 1/T$. Druhá derivace je omezena podmínkou $(\partial^2 s/\partial \varepsilon^2) < 0$, $(c_V > 0)$; jinak je její závislost na teplotě a frekvenci libovolná. Planck (1900) navrhl využít asymptotického chování obou zákonů záření k jisté interpolaci druhé derivace $(\partial^2 s/\partial \varepsilon^2)$; odtud je pak možno určit Planckův zákon záření absolutně černého tělesa. Proveďte toto odvození.

*Řešení.* Z Rayleighova-Jeansova zákona plyne

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T} = \frac{\alpha\omega^2}{\varepsilon} , \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{\alpha\omega^2}{\varepsilon^2} .$$

Z Wienova zákona plyne

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T} = \frac{1}{\beta\omega} \ln\left(\frac{\gamma\omega^3}{\varepsilon}\right), \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{1}{\beta\omega\varepsilon} .$$

Interpolaci obou vzorců provedeme takto:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon^2} = -\frac{1}{\beta\omega\varepsilon + \varepsilon^2/\alpha\omega^2} .$$

Pravou stranu rozložíme na parciální zlomky; elementární integrace pak vede k rovnici

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\omega} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon + \alpha\beta\omega^3}\right) + \text{konst} . \tag{3a}$$

Při $T = \infty$ musí být $\varepsilon = \infty$, takže konst $= 0$. Ze vzorce (3a) pak plyne Planckův zákon

$$\varepsilon \equiv \varepsilon(\omega, T) = \frac{\alpha\beta\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\omega/T} - 1} . \tag{3b}$$

Tento průběh funkce $\varepsilon \equiv \varepsilon(\omega, T)$ se ukázal být v naprosté shodě s experimentální závislostí. Místo konstanty $\beta$ zavedeme Planckovu konstantu $\hbar = k\beta$ ($k$ je Boltzmannova konstanta). Konstanta $\alpha$ je známa teoreticky: $\alpha = k/\pi^2 c^3$ ($c$ je rychlost světla), takže Planckův zákon má tvar

$$\varepsilon = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1} . \tag{3c}$$

Číselná hodnota $\hbar = 1{,}054 \,.\, 10^{-27}$ erg s $= 1{,}054 \,.\, 10^{-34}$ J s.

Ze vzorce (3c) lze získat oba limitní zákony. Při $\hbar\omega \ll kT$ je možno použít $\mathrm{e}^x - 1 \cong x$, takže platí Rayleighův-Jeansův zákon

$$\varepsilon = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT .$$

Je-li $\hbar\omega \gg kT$, lze zanedbat jedničku proti exponenciálnímu faktoru, což vede k Wienovu zákonu záření:

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right).$$

**4.** Z Planckova zákona záření (viz př. 3) se může určit teoreticky hodnota Wienovy konstanty $b$ (viz příklad 2) a Stefanovy-Boltzmannovy konstanty $\sigma$. Určete tyto konstanty.

*Řešení.* Planckova funkce

$$\varepsilon = \frac{x^3}{\pi^2 \hbar^2 c^3} (e^x - 1)^{-1}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}$$

má maximum při frekvenci, jež je řešením transcendentní rovnice

$$3 - x = 3e^{-x}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Numerickým řešením dostaneme $x \cong 2{,}822$, takže $\hbar\omega = 2{,}822kT$, popř.

$$\lambda_m = \frac{2\pi\hbar c}{2{,}822\, kT}, \quad b = \frac{2\pi\hbar c}{2{,}822\, k}.$$

Hustotu energie $u \equiv u(T)$ vypočteme ze vzorce

$$u(T) = \int_0^\infty \varepsilon(\omega, T)\, d\omega = \frac{k^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}.$$

(Užili jsme substituce $\hbar\omega = kTx$.) Vzniklý integrál se vypočte rozvojem v řadu

$$B \equiv \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x}\, dx}{1 - e^{-x}} = \int_0^\infty x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + \ldots)\, dx = 6\left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \ldots\right).$$

Vzniklý součet je znám z teorie Bernoulliových čísel (popř. Fourierových řad) a je roven $\pi^4/90$, takže $B = \pi^4/15$. Je tedy $u = \sigma T^4$, kde

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3}.$$

**5.** Určete rovnici adiabaty záření absolutně černého tělesa.

*Řešení.* Z rovnice (62,2) pro entropii položíme $S = \text{konst}$. Použijeme-li ještě $P = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}\sigma T^4$, dostaneme tři ekvivalentní vyjádření rovnice adiabaty

$$VT^3 = \text{konst}, \quad P = \text{konst}\, T^4, \quad PV^{4/3} = \text{konst}.$$



Poslední z těchto rovnic má analogický tvar jako Poissonova adiabata ideálního plynu ($PV^\kappa = \text{konst}$); faktor 4/3 však *nemá* význam podílu $C_P/C_V$ tepelných kapacit záření. Tepelná kapacita $C_V$ záření je určena rovnicí (62,2). Poněvadž $P \equiv P(T)$, je izobarický proces současně procesem izotermickým, takže $C_P = C_T = \infty$. „Poissonův koeficient" záření $C_P/C_T$ je tedy roven nekonečnu. Odtud také plyne, že u záření je $C_P - C_V = \infty$. Tento výsledek je zřejmý také z rovnice (15,12), v níž položíme $P = \frac{1}{3}\sigma T^4$, $(\partial P/\partial V)_T = -0$.

**6.** Energie jednoho molu monoatomárního ideálního plynu se rovná $U_g = RT$. Srovnejte specifická tepla $c_V$ plynu a záření téže teploty. (Index g = plyn, index r = = záření.)

*Řešení.* Tepelná kapacita $(C_V)_g$ plynu je $\frac{3}{2}R$. Poněvadž molární objem plynu $V = 22{,}4 \cdot 10^3\ \text{cm}^3$, je

$$(c_V)_g = \frac{3R}{2V} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{cal/deg cm}^3.$$

Specifické teplo $(c_V)_r$ záření vypočteme z rovnice (62,2), v níž položíme $V = 1$, takže

$$\frac{(c_V)_r}{(c_V)_g} = 5{,}6 \cdot 10^{-18} T^3.$$

Obě veličiny se stávají srovnatelné při teplotách $T \cong 10^6$ stupňů.

**7.** Určete množství tepla $Q$, které je potřebné k izotermické expanzi záření z objemu $V_1$ do objemu $V_2$.

*Řešení.* Použijeme (62,2). Poněvadž proces je izotermický, bude platit

$$Q = T(S_2 - S_1) = \tfrac{4}{3}\sigma T^4 (V_2 - V_1) = \tfrac{4}{3}(U_2 - U_1).$$

Práce $W$ vykonaná při této expanzi je

$$W = \int P\, dV = \tfrac{1}{3}\sigma T^4 (V_2 - V_1) = P(V_2 - V_1) = \tfrac{1}{3}(U_2 - U_1).$$

Rozdíl $Q - W = U_2 - U_1$.

## KE KAPITOLE IX

**1.** Určete koeficient barodifúze $\Pi$ směsi dvou ideálních plynů.

*Řešení.* Použijeme rovnic (64,24) a (62,25), v nichž položíme (co se týče $\mu_i$ viz čl. 37; symboly mají stejný význam jako v čl. 64)

$$v = \frac{1}{\varrho} = \frac{kT}{P}(n_1 + n_2),$$

$$\mu_1 = \omega_1(P, T) + kT\ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right), \quad \mu_2 = \omega_2(P, T) + kT\ln\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right),$$

$$\mu = \frac{\mu_1}{m_1} - \frac{\mu_2}{m_2}, \quad \mathsf{c} = n_1 m_1, \quad 1 - \mathsf{c} = n_2 m_2.$$

Po snadné úpravě pak dostaneme

$$\Pi = (m_2 - m_1)\,\mathsf{c}(1 - \mathsf{c})\left[\frac{1 - \mathsf{c}}{m_2} + \frac{\mathsf{c}}{m_1}\right].$$

**2.** Je dána směs dvou elektrolytů, v níž existuje gradient koncentrace (teplota $T$ je však konstantní). Určete difúzní a elektrický proud a vztah mezi těmito proudy.

*Řešení.* Místo gradientu koncentrace budeme pracovat s gradientem $\nabla\mu$ chemického potenciálu $\mu$; chemický potenciál $\mu$ směsi je definován rovnicí (64,6). Vektor proudové hustoty $\boldsymbol{J}$ elektrického proudu zapíšeme ve tvaru

$$\boldsymbol{J} = \sigma(\boldsymbol{E} - \lambda\,\nabla\mu), \tag{2a}$$

kde $\lambda$ je koeficient. Stejným postupem jako v čl. 64 a 65 odvodíme výraz pro produkci entropie

$$\dot{S} = \int \frac{\boldsymbol{J}\boldsymbol{E}}{T}\,\mathrm{d}V + \int\left(-\frac{\boldsymbol{i}\,\nabla\mu}{T}\right)\mathrm{d}V,$$

kde $\boldsymbol{i}$ je difúzní proud. Úlohu proudů zastupují veličiny $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{J}$ a sdružené termodynamické síly jsou $-\nabla\mu/T$, $+\boldsymbol{E}/T$. Položíme proto

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{i} &= AT\left(-\frac{\nabla\mu}{T}\right) + BT\left(\frac{\boldsymbol{E}}{T}\right), \\ \boldsymbol{J} &= \lambda\sigma T\left(-\frac{\nabla\mu}{T}\right) + \sigma T\left(\frac{\boldsymbol{E}}{T}\right), \end{aligned}\right\} \tag{2b}$$

kde $A$, $B$ jsou Onsagerovy koeficienty. Z relací (63,8) pak plyne $B = \lambda\sigma$, takže $\boldsymbol{i} = -A\,\nabla\mu + \lambda\sigma\boldsymbol{E}$. Vyjádříme-li $\boldsymbol{E}$ z (2a), dostaneme pro celkový proud $\boldsymbol{i}$ hmoty vyjádření

$$\boldsymbol{i} = \lambda\boldsymbol{J} - \frac{\varrho\mathsf{D}}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T}}\nabla\mu,$$

kde (srov. čl. 64)

$$\mathsf{D} = \frac{\alpha}{\varrho}\left(\frac{\partial\mu}{\partial\mathsf{c}}\right)_{P,T}, \quad \alpha = A - \sigma\lambda^2.$$



Je-li $\boldsymbol{J} = 0$ a $P$ = konst, $T$ = konst, je $\nabla\mu = (\partial\mu/\partial\mathsf{c})_{P,T}\,\nabla\mathsf{c}$, popř. $\boldsymbol{i} = -\varrho\mathsf{D}\,\nabla\mathsf{c}$. Symbol D má tedy význam koeficientu difúze.

**3.** Anizotropní vodič elektrického proudu je ve vnějším magnetickém poli $\boldsymbol{H}$, přičemž ve vodiči existuje gradient teploty. Najděte vztahy pro termomagnetické jevy v anizotropním prostředí.

*Řešení.* Ze způsobu odvození rovnice (65,3) je zřejmé, že tato rovnice zůstane (pro stacionární elektrický proud $\operatorname{div}\boldsymbol{J} = 0$) zachována i pro anizotropní prostředí. Použijeme-li sumační konvence (jíž budeme používat všude v tomto příkladě), dostaneme

$$\dot{S} = \int\frac{E_i}{T}J_i\,\mathrm{d}V + \int(q_i - \psi J_i)\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{1}{T}\right)\mathrm{d}V.$$

Zvolíme-li za Onsagerovy proudy veličiny $J_i$, $q_i - \psi J_i$, pak sdružené síly jsou rovny $E_i/T$, $(\partial/\partial x_i)\,(1/T)$. Pro anizotropní prostředí je nutno položit

$$\left.\begin{aligned} J_i &= T\sigma_{ik}\left(\frac{E_k}{T}\right) - \alpha_{ik}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{1}{T}\right), \\ q_i - \psi J_i &= \beta_{ik}\left(\frac{E_k}{T}\right) - \gamma_{ik}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{1}{T}\right). \end{aligned}\right\} \tag{3a}$$

Tyto rovnice jsou zobecněním vztahů (65,1) a (65,2). Pro Onsagerovy koeficienty $\sigma_{ik}$, $\alpha_{ik}$, $\beta_{ik}$, $\gamma_{ik}$ platí relace reciprocity

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{ik}(\boldsymbol{H}) = \sigma_{ki}(-\boldsymbol{H}), \quad \gamma_{ik}(\boldsymbol{H}) = \gamma_{ki}(-\boldsymbol{H}), \\ \alpha_{ik}(\boldsymbol{H}) = \beta_{ki}(-\boldsymbol{H}). \end{aligned}\right\} \tag{3b}$$

Doporučujeme čtenáři, aby si vypsal celou soustavu šesti Onsagerových proudů; z ní je pak nejlépe vidět platnost vztahů (3b). Poznamenejme ještě, že obecně *neplatí* $\alpha_{ik}(\boldsymbol{H}) = \alpha_{ki}(-\boldsymbol{H})$. popř. $\beta_{ik}(\boldsymbol{H}) = \beta_{ki}(-\boldsymbol{H})$.

Soustavy (3a) můžeme vyjádřit ve tvaru (srov. (66,27)):

$$\left.\begin{aligned} E_i &= \varrho_{ik}J_k + \zeta_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i - \psi J_i &= \eta_{ik}J_k - \varkappa_{ik}\frac{\partial T}{\partial x_k}. \end{aligned}\right\} \tag{3c}$$

Přihlédneme-li ke vztahům (3b), dostaneme pro $\varrho_{ik}$, $\zeta_{ik}$, $\eta_{ik}$, $\varkappa_{ik}$ tyto relace reciprocity:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_{ik}(\boldsymbol{H}) = \varrho_{ki}(-\boldsymbol{H}), \quad \varkappa_{ik}(\boldsymbol{H}) = \varkappa_{ki}(-\boldsymbol{H}), \\ \eta_{ik}(\boldsymbol{H}) = T\zeta_{ki}(-\boldsymbol{H}). \end{aligned}\right\} \tag{3d}$$

Tyto vztahy umožňují rozdělení tenzorů $\varrho_{ik}$, $\varkappa_{ik}$, $\eta_{ik}$, $\zeta_{ik}$ na sudou a lichou část (vzhledem k poli $\boldsymbol{H}$) stejným způsobem, jako jsme to provedli v čl. 66 v souvislosti s Hallovým jevem.

# DODATEK I.

## JACOBIHO DETERMINANTY A JACOBIHO MATICE

Mějme $n$ funkcí $y_1, y_2, \ldots, y_n$ nezávisle proměnných $x_1, x_2, \ldots, x_n$

$$y_1 \equiv y_1(x_1, x_2, \ldots, x_n), \ \ldots, \ y_n \equiv y_n(x_1, x_2, \ldots, x_n). \tag{1}$$

Funkcionální determinant $J$, jehož prvky $J_{ik}$ jsou rovny $\partial y_i/\partial x_k$, nazýváme Jacobiho determinantem (jakobiánem) a značíme takto

$$J \equiv \frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \tag{2}$$

Jakobiány mají řadu obdobných vlastností jako „obyčejné" derivace. Zavedeme-li místo proměnných $x_1, x_2, \ldots, x_n$ nové proměnné

$$x_1 \equiv x_1(v_1, v_2, \ldots, v_n), \ \ldots, \ x_n \equiv x_n(v_1, v_2, \ldots, v_n), \tag{3}$$

pak platí

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(v_1, v_2, \ldots, v_n)} = \frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(v_1, v_2, \ldots, v_n)} \tag{4}$$

Důkaz tohoto vztahu je elementární. Podle pravidla o derivaci složených funkcí totiž platí

$$\frac{\partial y_i}{\partial v_k} = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial v_k}. \tag{5}$$

Na levé straně této rovnice stojí prvky jakobiánu $\partial(y_1, \ldots, y_n)/\partial(v_1, \ldots, v_n)$. Veličiny $\partial y_i/\partial x_j$, $\partial x_j/\partial v_k$ představují prvky jakobiánů

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}, \quad \frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(v_1, v_2, \ldots, v_n)}.$$



Součin dvou determinantů $A$, $B$ (s prvky $a_{ik}$, $b_{ik}$) je determinant $C$, jehož prvky $c_{ik}$ jsou určeny rovnicemi

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} b_{jk}. \tag{5}$$

V našem případě je $a_{ij} = \partial y_i/\partial x_j$, $b_{jk} = \partial x_j/\partial v_k$, $c_{ik} = \partial y_i/\partial v_k$, čímž je platnost rovnice (4) dokázána.

Přejdeme nyní k některým speciálním případům rovnice (4). Nechť $y_i = v_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n$). Prvky $\partial y_i/\partial v_k$ jsou rovny $\delta_{ik}$, kde $\delta_{ik}$ značí Kroneckerův symbol. Platí tedy

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)} = 1, \tag{6}$$

$$\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} \frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)} = 1. \tag{7}$$

Poslední rovnice je analogií vztahu mezi derivací původní a inverzní funkce.

Při vzájemné výměně dvou řádků (sloupců) mění determinant znaménko; platí tedy

$$-\frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = \frac{\partial(y_2, y_1, \ldots, y_n)}{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)} = \frac{\partial(y_1, y_2, \ldots, y_n)}{\partial(x_2, x_1, \ldots, x_n)}. \tag{8}$$

Obdobné vztahy platí i pro libovolný lichý počet permutací. (Při sudém počtu permutací se jakobián nemění.)

Mějme dvě funkce $y_1 = y_1(x_1, x_2)$, $y_2 = y_2(x_1, x_2)$. Parciální derivaci $(\partial y_1/\partial x_1)_{x_2}$ lze vyjádřit pomocí jakobiánu takto

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(y_1, x_2)}{\partial(x_1, x_2)}. \tag{9}$$

Obdobné vztahy platí i pro funkce více proměnných; např. pro $n = 3$ platí

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = \frac{\partial(y_1, x_2, x_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)}$$

$$\left[\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)}\right]_{x_3} = \frac{\partial(y_1, y_2, x_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)}. \tag{11}$$

Vlastnosti jakobiánů jsou důležitým kritériem závislosti, popř. nezávislosti funkcí. Budeme nejdříve uvažovat dvě funkce $y_1$, $y_2$ dvou nezávisle proměnných $x_1$, $x_2$, přičemž platí

$$y_2 = \psi(y_1) = \psi[y_1(x_1, x_2)]. \tag{12}$$

(Podle předpokladu jsou funkce $y_1$ a $y_2$ navzájem závislé.) Použijeme-li vztahů

$$\frac{\partial y_2}{\partial x_i} = \frac{\partial \psi}{\partial y_1}\frac{\partial y_1}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2),$$

dostaneme

$$\frac{\partial(y_1, y_2)}{\partial(x_1, x_2)} = \frac{\partial \psi}{\partial y_1}\frac{\partial(y_1, y_1)}{\partial(x_1, x_2)} \equiv 0.$$

Přišli jsme tak k následujícímu závěru: jsou-li dvě funkce $y_1$, $y_2$ dvou nezávisle proměnných $x_1$, $x_2$ navzájem závislé $[y_2 = \psi(y_1)]$, pak jakobián $\partial(y_1, y_2)/\partial(x_1, x_2)$ je identicky roven nule. Snadnou úvahou se dá dokázat správnost obráceného tvrzení: je-li jakobián dvou funkcí $y_1, y_2$ o dvou nezávisle proměnných $x_1$, $x_2$ identicky roven nule, pak jsou funkce $y_1$, $y_2$ navzájem závislé $[y_2 = \psi(y_1)]$.

Zobecnění předešlého výsledku na libovolný počet funkcí o libovolném počtu proměnných je snadné. Mějme $m$ funkcí $n$ nezávisle proměnných

$$y_k \equiv y_k(x_1, x_2, \ldots, x_n), \quad k = 1, 2, \ldots, m. \tag{13}$$

Je-li $m > n$, pak všechny funkce $y_k$ nemohou být navzájem nezávislé; budeme proto uvažovat případ $m \leqq n$. Kritériem závislosti, popř. nezávislosti funkcí $y_1, y_2, \ldots, y_m$ je hodnost Jacobiho matice

$$J = \left\| \begin{matrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial y_m}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial y_m}{\partial x_n} \end{matrix} \right\|. \tag{14}$$

Nutnou a postačující podmínkou pro to, aby bylo navzájem nezávislých právě $\mu$ funkcí $y_{r_1}, \ldots, y_{r_\mu}$ je, aby hodnost Jacobiho matice byla rovna $\mu$. (Zbývajících $m - \mu$ funkcí je závislých na těchto $\mu$ nezávislých funkcích $y_{r_1}, \ldots, y_{r_\mu}$.) V čl. 6 jsme použili tohoto výsledku pro $m = 2$.



# DODATEK II.

## VOLNÁ ENERGIE DIELEKTRIK A MAGNETIK

Najdeme variaci výrazu (23,40):

$$\mathscr{F} = \int \left(f - \frac{E_0^2}{8\pi}\right) \mathrm{d}V.$$

(Význam veličiny $\mathscr{F}$, jakož i ostatních symbolů je vysvětlen v čl. 23.) Budeme předpokládat, že při změně stavových parametrů zůstane systém ve stavu termodynamické rovnováhy.

Při izotermické změně pole platí $\delta f = \boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D}/4\pi$, takže izotermická změna $(\delta\mathscr{F})_T$ je určena rovnicí

$$(\delta\mathscr{F})_T = \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{E}\,\delta\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0\,\delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V.$$

Tento výraz přepíšeme identicky ve tvaru

$$(\delta\mathscr{F})_T = -\int \mathscr{P}\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V + \frac{1}{4\pi}\int \boldsymbol{E}(\delta\boldsymbol{D} - \delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V, \tag{1}$$

přičemž $\mathscr{P} = (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E})/4\pi$ značí polarizaci.

Snadno se přesvědčíme, že druhý a třetí integrál v rovnici (1) se rovná nule. Nejdříve upravíme druhý integrál. Označíme-li $\varphi_0$ potenciál pole $\boldsymbol{E}_0 = -\nabla\varphi_0$, pak po integraci per partes dostaneme

$$\int (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V = -\int (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\nabla(\delta\varphi_0)\,\mathrm{d}V =$$

$$= \oint (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\varphi_0\,\mathrm{d}\mathfrak{f} + \int \delta\varphi_0\,.\,\mathrm{div}\,(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V. \tag{2}$$

Podle předpokladu je pole v dielektriku vytvořeno stejnou soustavou nábojů jako vnější pole $\boldsymbol{E}_0$, takže platí vztahy

$$\oint \boldsymbol{D}\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = 4\pi e, \quad \oint \boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = 4\pi e, \quad \mathrm{div}\,(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0) = 0. \tag{3}$$

Z rovnice (2) pak plyne

$$\int (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V = -\oint (\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\varphi_0\,\mathrm{d}\mathbf{f}\,.$$

Povrchová integrace se zde vztahuje na nekonečně vzdálenou plochu a na povrch všech vodičů, vytvářejících dané pole. Integrál přes nekonečně vzdálenou plochu dá nulu, takže zůstane pouze integrál přes povrch vodičů. Na povrchu vodičů je však $\delta\varphi_0 = \text{konst}$, takže platí $\int(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V = -\delta\varphi_0 \oint(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}\mathbf{f}$. (Povrchový integrál se zde vztahuje pouze na povrch všech vodičů.) Z rovnic (3) pak plyne $\int(\boldsymbol{D} - \boldsymbol{E}_0)\,\delta\boldsymbol{E}_0\,\mathrm{d}V = 0$.

Třetí integrál v rovnici (2) se upraví obdobně. Substitucí $\boldsymbol{E} = -\nabla\varphi$ a integrací per partes dostaneme

$$\int \boldsymbol{E}(\delta\boldsymbol{D} - \delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V = -\oint \varphi(\delta\boldsymbol{D} - \delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}\mathbf{f} + \int \varphi\,\mathrm{div}\,(\delta\boldsymbol{D} - \delta\boldsymbol{E}_0)\,\mathrm{d}V.$$

Objemový integrál na pravé straně dá nulu, poněvadž $\mathrm{div}\,(\delta\boldsymbol{D}) = \mathrm{div}\,(\delta\boldsymbol{E}_0)$. Povrchový integrál vymizí ze stejných důvodů jako předešle, takže izotermická změna $(\delta\mathscr{F})_T$ je určena pouze prvním členem na pravé straně rovnice (1). Pro celkovou změnu $\delta\mathscr{F}$ pak platí rovnice (23,42).

Rovnici (24,46) pro změnu volné energie magnetika odvodíme obdobně. Uvážíme-li že $\delta\tilde{f} = -\boldsymbol{B}\,\delta\boldsymbol{H}/4\pi$, dostaneme

$$(\delta\mathscr{F})_T = -\int \boldsymbol{M}\,\delta\boldsymbol{H}_0\,\mathrm{d}V - \frac{1}{4\pi}\int (\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}_0)\,\delta\boldsymbol{H}_0\,\mathrm{d}V - \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{B}(\delta\boldsymbol{H} - \delta\boldsymbol{H}_0)\,\mathrm{d}V \quad (4)$$

přičemž $\boldsymbol{M} = (\boldsymbol{B} - \boldsymbol{H})/4\pi$ značí magnetizaci. Zavedeme vektorový potenciál $\boldsymbol{A}_0$ pole $\boldsymbol{H}_0 = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}_0$ a použijeme vztahů $\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{H}_0 = (4\pi/c)\,\boldsymbol{j}$. Po provedení obdobných úprav jako u dielektrik zjistíme, že druhý a třetí integrál na pravé straně rovnice (4) se rovná nule, takže $(\delta\mathscr{F})_T = -\int \boldsymbol{M}\,\delta\boldsymbol{H}_0\,\mathrm{d}V$. Odtud pak plyne rovnice (24,46).





adiabata 112
adsorpce 306
afinita chemická 220
— (reakce, procesu) 215
— procesu kondenzačního 298
aktivita absolutní 222
— relativní 222
anizotropie magnetická 281
*Arkaděv* 263

*Bardeen* 271
barodifúze 335
*Berthelot* 126
bilance dielektrika energetická 158
blána hraniční 305
bod Curieův 248
— izolovaný (kritický) 209
— trojný 251
*Bogoljubov* 271
*Boyle* 43
*Braun* 237
*Brdička* 186

*Celsius* 96
centrum kondenzace 298
*Clausius* 322
*Cooper* 271
cykl Carnotův 354
— — vratný 115, 196
— — nevratný 116, 196
— Dieselův 116, 355
*Curie* 280

deformace tuhých těles 25, 178
— izotermická 183
demagnetizace adiabatická 177, 318
diagram stavový 88
diamagnetikum 169
dielektrikum 387
— izotropní 158
— nehomogenní 151
difúze 335
doba relaxační 15, 22
domény Weissovy 285

efekt tepelný (zabarvení) 219
*Ehrenfest* 246, 260
*Ehrenfestová-Afanasjevová* 87
elektrostrikce 173
— objemová 174
energie systému celková 16, 33, 34
—, invariantnost 113
— specifická 139
— stavu základního 314
— vnitřní 33
— volná 120, 387
entalpie 61, 122
entropie 87, 92, 102
— a pravděpodobnost 320
—, invariantnost 113
— molární 108
—, produkce 328
— směšování 107
— specifická 139
*Euler* 140
extenze (reakce) 201

faktor integrující 73
*Falk* 313
fáze 47, 145, 240
— povrchová 305
feromagnetikum 169, 277

fluktuace 23
forma lineární diferenciální 72
— Pfaffova 72
— — anholonomní 76
— — holonomní 76
funkce-$\delta$, Diracova 52
funkce Gibbsova 123
— Helmholtzova 120
— homogenní 140
— Massieuova-Planckova 125
— stavová 19
— tepelná 122

*Gay* 43
*Gibbs* 107, 242
*Glaser* 304
*Guldberg* 218

hodnota časová střední 23
hustota objemová vnitřní energie 153
— — entropie 153
hystereze magnetická 284
*le Chatelier* 237

invariantnost absolutní teploty 113
— energie 113
— entropie 113
izobara 49
izochora 49
izolace adiabatická 27
— tepelná (teplotní) 28
izopiesta 49
izoterma 48, 112
— adsorpční Gibbsova 306
— redukovaná 290
— Van der Waalsova plynu 289

Jacobiho determinanty a matice 384
jev bodový 251
— Cooperův 271
— elektrokalorický 175
— Ettinghausenův 344
— Hallův 342
— kritický 246, 285
— Leducův a Righiův 344
— magnetokalorický 175
— magnetostrikční 173
— Meissnerův-Ochsenfeldův 262
— Nernstův 343
— Peltierův 239, 339

jev piezoelektrický (objemový) 174
— Thomsonův 338
jevy hysterezní 283
— povrchové 294
— termoelektrické 336
— termomagnetické 340, 343

kapacita tepelná 59, 343
— — izobarická 102
— — izochorická 102
*Kapica* 138
kapka 298
— elektricky nabitá (kondenzace) 301
„katastrofa ultrafialová“ 326
*Kelvin* 87, 96
kinetika fyzikální 22
koeficient barodifúze 335, 381
— difúze (obyčejné) 335
— Jouleův-Thompsonův 134
— kinetický 329
— kompresibility izotermické 48
— Peltierův 339
— Poissonův 66, 346
— polytropický (polytropy) 65
— rozpínavosti izochorické 49
— — izotermické 308
— roztažnosti izobarické 49, 132
— — objemové 308
— stechiometrický 201
— termodifúze 335
— Thomsonův 338
— účinkový 115
— vodivosti elektrické 336
— — tepelné 334, 337
— — teplotní 336
— — termoelektrické 336
koeficienty Lamého 184
— Onsagerovy 382
kondenzace okamžitá 304
konstanta Boltzmannova 379, 125
— Curieova-Weissova 280, 348
— dielektrická 154
— Hallova 343
— chemická 216
— Planckova 326
— Stefanova-Boltzmannova 380
konstanty rovnováhy chemické 218, 221
komora bublinková 304
— mlžná Wilsonova 242, 301
kompresibilita adiabatická 133, 289



kompresibilita izotermická 133
krystalizace 300
krystal pyroelektrický 164
křivka koncentrace kritická 292

*Lamé* 184
*Landau* 123, 271, 273, 285
látka chemicky čistá 311
látky feromagnetické 277
lázeň tepelná 63
*Lebeděv* 323
*Lewis* 222
*Lifšic* 123, 285
*Lussac* 43

magnetikum 387
— izotropní 169
magnetizace 166, 388
— paramagnetika (adiabatická) 177
— spontánní 50

magnetostrikce 173, 369
— objemová 174
*Mariotte* 43
*Massieu* 125
metoda Debyeova (magnetického ochlazování) 178
— Lagrangeových multiplikátorů 152
mezivrstva hraniční 305
*Meyer* 123
měnič tepelný 118
modul kompresibility adiabatický 346
— — izotermický 346
— pružnosti izotermický 293

napětí povrchové 294
*Nernst* 127, 126, 310
nerovnost Clausiova 191
nula absolutní 100
— — (nedosažitelnost) 317

objem molární 108
— parciální 146
— redukovaný 290
— specifický 139
obsah tepelný 61, 122
ochlazování magnetické 178
*Onnes* 261
*Onsager* 328
*Ostwald* 85, 223

pára nenasycená 303
— přesycená 299, 303
paradox Gibbsův 106
paramagnetikum 169, 280
— ideální 171, 361
parametr extenzívní (aditivní) 40
— intenzívní 40, 139
— vnější 19, 20
— vnitřní 19, 20
permitivita dielektrická 155
perpetuum mobile prvního druhu 84
— — druhého druhu 85
*Planck* 87, 310, 326
plazma 45, 224, 226
plocha kritická 292
plyn ideální 66, 135, 357, 358
— polární 161
— Van der Waalsův 106, 351, 352
počet nezávislých komponent (složek) 240
— termodynamických stupňů volnosti 242
podmínka Sylvestrova 208
podmínky rovnováhy 199
— stability 210
podsystém 37
pohyb Brownův 24
polarizace 387
— krystalu elektrická 174
— — magnetická 174
pole Hallovo 343
— magnetické „zamrzlé“ 261
— silové 20
polytropa 65
poměr barodifúzní 335
postulát termodynamiky první 22
— — druhý 36, 42
potenciál Gibbsův 123
— chemický 141
— kanonický (grandkanonický) $\Omega$ 144
— termodynamický 119
potenciály termodynamické dielektrik 148
— — magnetik 164
— — nerovnovážných systémů 193
— — těles elastických 178
práce indukční 157, 168
— magnetizační 168
— makroskopická 24
— maximální (tělesa) 196
— polarizační 157
pravděpodobnost a entropie 320
pravidlo fázové (Gibbsovo) 242

princip Braunův — le Chatelierův 237
— Caratheodoryho 87, 188
— Clausiův 87
— Nernstův 310
— Planckův 87
— termodynamický 17
— — první 31
— — druhý 36
— — třetí 48, 308
— — — (formulace Planckova) 310
— — — (zobecnění Falkovo) 313
— Thompsonův 87
proces adiabatický 27, 59
— izobarický (izopiestický) 49, 256
— izoentalpický 134
— izotermický 48, 253
— izotermicko-izobarický 203
— — -izochorický 142
— chemický 22
— jednostranný 187
— Jouleův-Thompsonův 134
— kvazistatický 57, 89
— molizační 223
— nevratný (nestatický, ireverzibilní) 57, 111, 126, 187, 327
— nestatický pomalý 188
— — rychlý (turbulentní) 188
— polytropický 64
— termodynamický přirozený 51
— vratný (reverzibilní) 57
— — adiabatický 102
pumpa tepelná (čerpadlo) 117
proměnná stavová 19
proud Hallův 342
— povrchový 262
— termodynamický (zobecněný) 328
proudy Onsagerovy 383
přechod fázový 246
— — prvního druhu 247, 252
— — druhého druhu 247, 260, 272
přechod — $\lambda$ 248

reakce endotermická 219
— exotermická 219
— chemická 201, 214
— termonukleární 227
relace reciprocity Onsagerovy 329
relaxace 15
rovnice Clausiova-Clapeyronova 249
— Clausiova pro vratné (kvazistatické) procesy 102
rovnice Dietriciho (první a druhá) 291
— Duhemova-Margulesova 259
— Ehrenfestovy 260
— Gibbsova-Duhemova 244, 306
— Gibbsova-Helmholtzova první 121
— — — druhá 124
— Laplaceova 295
— Pfaffovy 79
— pro produkci entropie 330
— stavová 46
— — kalorická 42, 60
— — redukovaná 290
— termodynamická fundamentální 127
— Van der Waalsova 289
— Van't Hoffovy 220, 224
rovnováha disociační 223
— ionizační 224
— lokální 327
— mechanická 24, 25
— termodynamická 15, 22, 25, 205
— — dielektrik 229
— — magnetik 229
— — vnitřní 198
— tělesa (ve vnějším poli) 227
rozdělení Boseovo-Einsteinovo 144
— Fermiovo-Diracovo 144
— Maxwellovo-Boltzmannovo 144
rozpínavost izochorická 289
roztok homogenní 210
*Rutgers* 266

*Schriffer* 271
síla termoelektromotorická 339
— termodynamická zobecněná 328
*Simon* 311, 315
skupenství 240
— hmoty „čtvrté" (plazma) 226
směs homogenní 210
*Sommerfeld* 123
souřadnice termodynamické zobecněné 119
stav absolutně stabilní (termodynamické rovnováhy) 193
— agregátní 240
— intermediální 271
— izolovaný 288
— metastabilní (termodynamické rovnováhy) 58, 193, 283
— nerovnovážný 187
— rovnováhy termodynamické (rovnovážný) 15, 22, 205



stav stabilní 288
— systému 19
— — termodynamický 26
— základní 314
stroj pracovní 117
stupeň (teploty) absolutní 44
— — Celsiův 43
— volnosti termodynamický 242
stupnice teplotní plynová 43
— — rtuťová 43
— teploty absolutní (Kelvinova) 96
— — Celsiova 96
supravodič 262
supravodivost 261
susceptibilita magnetická (izotermická, adiabatická) 349
syntéza termonukleární řízená 227
systém binární 244, 252
— fyzikální 19
— heterogenní 47, 240
— homogenní 36, 47
— — jednoduchý 206, 47
— jednokomponentový 243
— termodynamický rozšířený 149
*Sylvestr* 208

temperatura (teplota) 40
tenzor deformace 25, 179
— dielektrický (konstanty dielektrické) 154
— napětí 181
— — Maxwellův 323
— permeability magnetické 168
— permitivity dielektrické 155
— susceptibility dielektrické 155
— — magnetické 50, 169
— vodivosti elektrické 340
teorém Eulerův 140
teorie Landauova přechodů fázových 273
— Wilsonovy mlžné komory 301
teplo 31
— latentní 63, 105, 247
—, množství 35
— Peltierovo 339
— specifické 62
— — molekulární 216
—, vedení 334
teplota 36
— absolutní 44, 92, 113
— Debyeova 318
— elektronová 45
teplota iontová 45
—, inverze 137
— kritická 285
— mřížová 45
— redukovaná 290
— spinová 45
— termodifúze 335
termodynamika 15
— fenomenologická 17
— statistická 17
termostat 63
termotransformátor 118
těleso absolutně černé 322
*Thompson* 87
tlak kritický
— Laplaceův 242, 295
— redukovaný 290
— záření 323
tranzitivnost rovnovážného stavu 38
třída formy Pfaffovy 77
turbodetander 138
tvar kanonický formy Pfaffovy

váhový faktor (termodynamická pravděpodobnost) 319
vedení tepla 334
veličina extenzívní (aditivní) 40
— intenzívní 40
— ireverzibilní 189
— reverzibilní 189
veličiny molární 139
věta Carathéodoryho 83
— Frobeniova 74
vodič ideální 261
vztah Mayerův 61
— Thomsonův (první a druhý) 339

*Waage* 218
*Wien* 324
*Weiss* 280, 285

zabarvení tepelné (efekt) 126, 219
zákon Curieův 161, 171
— Curieův-Weissův 369, 380
— Faradayův 261
— Fickův (pro difúzi) 328
— Fourierův (tepelné vodivosti) 328
— hmot působících 216
— Hookeův 185
— Kirchhoffův 322

zákon Ohmův 328
— Ostwaldův 223
— Planckův vyzařovací 324, 326, 379
— Raoultův a Henriho 260
— Rayleighův-Jeansův 325, 378
— stavů souhlasných 290, 370
— Stefanův-Boltzmannův 324, 378
zákon Wienův (záření) 325, 378
zárodek fáze nové 298
zařízení chladicí 117
zkapalnění plynu 133
změna ireverzibilní 189
— makroskopická 15
— reverzibilní 189



Doc. JOZEF KVASNICA CSc.

# Termodynamika

DT 536.7

Vydalo Státní nakladatelství technické literatury, n. p., Spálená 51, Praha 1, v roce 1965 jako svou 5.344. publikaci v řadě teoretické literatury. Redakce teoretické literatury — Odpovědný redaktor Zdeněk Kos — Vazbu navrhl Josef Kalousek — Graficky upravil (technická redakce) Antonín Mika — Vytiskl Knihtisk, n. p., Praha 8, třída Rudé armády 171 — stran 396 — obr. 29 — Typové číslo L 11-C3-IV-41/1420/VI — 27,20 AA — 28,15 VA — D-15*50174 — Vydání 1. — Náklad 3.500.

03-5

**Cena váz. Kčs 28,50**

63/II-6 -C3

*Publikace je určena pro studující fyzikálních fakult vysokých škol, aspiranty a výzkumné pracovníky z oborů tepelné techniky, energetiky apod.*

| 04-019-65 | Kčs 28,50 |
|---|---|