

ÚSTAV TEORETICKÉ FYZIKY A ASTROFYZIKY  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA MASARYKOVY UNIVERZITY

# Termika a molekulová fyzika (F1050)

poznámky k přednáškám

Tomáš Tyc

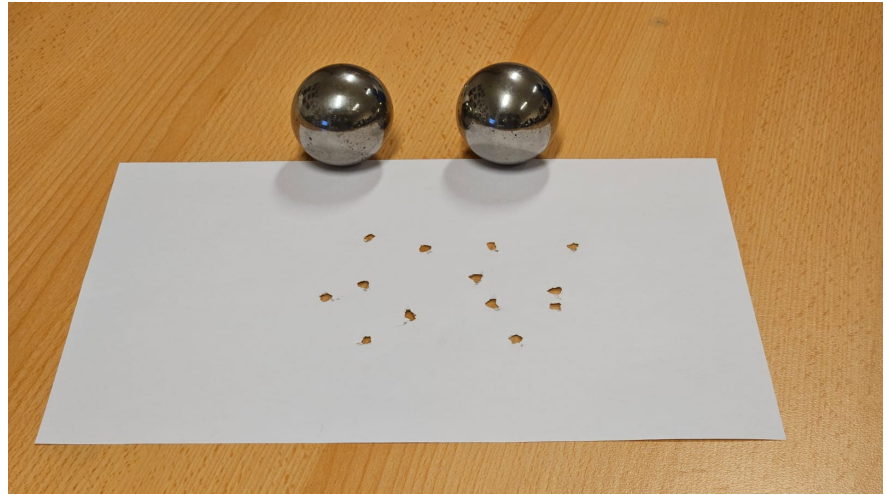
Poslední aktualizace: 19. prosince 2024

# 1 Úvod

- Úvodní sada pokusů:
  - Papír vložený do plamene nehoří (viz obr. 1 (a)).
  - Ráz ocelových koulí přes papír v něm udělá díru, navíc je pak papír cítit kouřem (viz obr. 1 (b)).
  - Rozdrcení pивní plechovky atmosférickým tlakem (viz obr. 1 (c–d)).
  - Karteziánek (viz obr. 13(a)).
  - Zamlžení napumpované PET lahve (viz obr. 13(b)).
  - Stirlingův motor (viz obr. 22 (a)).
  - Crookesův mlýnek (viz obr. 22 (b)).
  - Nenasytný ptáček (viz obr. 23).
  - Difúze průlinčitou nádobou.
  - Kužel na slídě.
- V tomto předmětu se budeme zabývat základy termodynamiky a statistické fyziky
- Často se mluví o nauce o teple, ale oblast zkoumání je daleko širší
- Termodynamika a statistická fyzika jsou fyzikální disciplíny, které zasahují do všech dalších částí fyziky – do mechaniky (např. při odrazu kuličky od stolu se část její kinetické energie změní na teplo, nebo u tření), teorie elektromagnetického pole (popis záření žhavého tělesa), kvantové fyziky, teorie relativity, ...
- Jak víte, skoro vše kolem nás se skládá z atomů a molekul (výjimkou je např. zmiňované záření, které se skládá z fotonů). To jsou velmi malé částice, které se pohybují velkými rychlostmi a neustále se navzájem sráží (**Příklad:** částice vzduchu v této místnosti – každý litr vzduchu obsahuje asi  $2,6 \times 10^{22}$  molekul. Pro srovnání, vesmír je starý asi  $4,4 \times 10^{17}$  sekund. Tedy těch molekul je asi 50000 krát více, než uplynulo sekund od velkého třesku. A sráží se s jinými molekulami více než miliardkrát za sekundu.) A každá z nich se řídí zákony mechaniky. Je možné vůbec takovýto systém popsat?
- Zdálo by se, že ne. Je nemožné napsat pro každou molekulu pohybové rovnice a řešit je, navíc nemáme k dispozici potřebné počáteční podmínky.
- Z nevýhody lze ale udělat výhodu. Tím, že je těch částic tolik, se pohyb nějaké jedné konkrétní na celku příliš neprojeví. Co je důležité, je jejich statistické chování. A to se naopak dá zkoumat velmi dobře, a velký počet částic je přitom velkou výhodou. A právě tím se zabývá statistická fyzika.
- S tím také úzce souvisí termodynamika – doslova vlastně dynamika tepla. Historicky vznikla dříve než statistická fyzika. Je pozoruhodné, že fyzikové dokázali přijít na velké množství poznatků o chování termodynamických systémů ještě předtím, než je dokázali odvodit ze statistické fyziky.
- Definování veličin jako teplota, tlak, entropie, tepelná kapacita apod. ze statistické fyziky je ale mnohem lepší, než se o to pokoušet čistě termodynamicky, bez představy o molekulách a jejich pohybu.



(a)



(b)



(c)



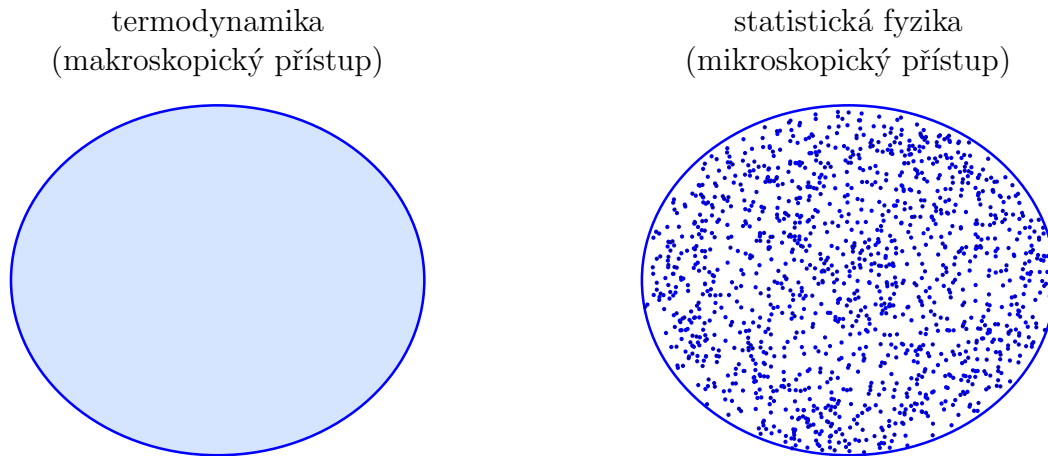
(d)

Obrázek 1: (a) „Nehořlavý papír“. (b) Díry v papíru proražené/vypálené rázem dvou dvoupalcových ocelových koulí, kdy se většina jejich kinetické energie změní na teplo. (c–d) Pokus s pivní plechovkou: (c) v plechovce chvíli vaříme vodu, takže je z ní vytlačen vzduch a je nahrazen vodní párou. (d) Poté plechovku rychle ponoříme do nádoby s vodou, otvorem dolů. Pára z kondenzuje a plechovka je rozdrčena atmosférickým tlakem.

- My v této přednášce budeme kombinovat oba přístupy. Nechci zvolit jen ten termodynamický, protože bychom dobře nevnímali, z čeho ty poznatky vlastně plynou, a mohlo by to působit trochu jako černá skříňka. Na druhou stranu ale nechci zvolit ani přístup vycházející ryze ze statistické fyziky – to by bylo v 1. ročníku dost abstraktní. Proto si některé veličiny, třeba právě teplotu, zadefinujeme napřed intuitivně a teprve později jí dáme ten mikroskopický význam.
- Přístup termodynamiky a statistické fyziky lze zjednodušeně ilustrovat jako na obrázku 2.

## 2 Tepelná rovnováha, teplota

- Co je vlastně teplota? Definovat ji korektně není vůbec triviální. Zkusíme napřed intuitivní definici, kterou budeme později zpřesňovat
- Teplota je veličina, kterou měříme teploměrem. Jak to děláme? Přiložíme teploměr, třeba lékařský.

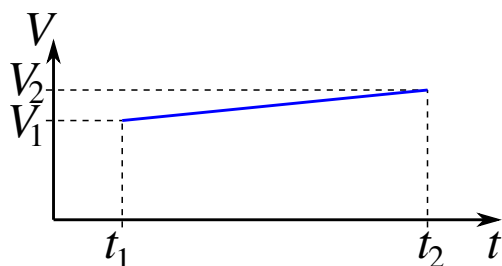


Obrázek 2: Ilustrace termodynamického a statistického přístupu.

Odečteme teplotu ihned? Ne, až po nějaké době. Proč? Aby se stihla vyrovnat teplota teploměru s teplotou tělesa. Z toho hned vidíme dvě zajímavé věci:

- teploty těles, která jsou ve vzájemném kontaktu, se vyrovnávají – říkáme, že se systémy dostávají do vzájemné **tepelné rovnováhy**
  - vytvoření tepelné rovnováhy nějakou dobu trvá
- Podobně funguje skladování věcí v ledničce. To je vlastně jenom skříňka o určité nízké teplotě uvnitř. Když do ní něco dáme, tak využíváme toho, že to po čase získá stejnou teplotu jako vnitřek ledničky
  - Systém je (sám o sobě) v tepelné rovnováze, jestliže jsou v tepelné rovnováze jeho jednotlivé části, na které můžeme systém pomyslně rozdělit. Doba, kterou mu trvá dostat se do tepelné rovnováhy – tzv. **relaxační doba**.
  - Ukazuje se, že relaxační doba silně závisí na velikosti systému a zhruba roste s druhou mocninou jeho lineárních rozměrů. Příklad: máme ocelovou krychličku o hraně 1 cm, jejíž jednu stěnu zahříváme na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a protější udržujeme na  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Když ji přestaneme zahřívát a chladit, po nějaké době se ustaví tepelná rovnováha, při níž bude teplota víceméně všude stejná (odhadem několik málo minut). Pokud totéž zopakujeme s kostkou o hraně 10 cm, bude to trvat  $100\times$  déle. A pro milimetrovou kostičku se rovnováha ustaví za pár sekund.
  - Jak má vypadat tento **tepelný kontakt**, při kterém se teploty budou vyrovnávat? Většinou je to kontakt mechanický, kdy se tělesa přímo dotýkají. Tepelný pohyb molekul jednoho tělesa se přitom přímo přenáší na pohyb molekul druhého. Příklad: položím ruku na horké topení; molekuly v mé ruce se začnou víc rozkmitávat srážkami s rychlejšími molekulami horkého topení, a ruka se bude zahřívát (zvyšovat teplotu). Termoreceptory v mé kůži reagují na zvýšení teploty ruky, cítím pálení. Pokud naopak sáhnu na kus ledu, bude tepelný pohyb molekul v mé ruce utlumován srážkami s pomalými molekulami ledu a ruka bude chladnout – cítím chlad.
  - Tepelný kontakt ale může nastat i bez přímého dotyku, a sice elektromagnetickým zářením – např. do červena rozžhavené železo nebo svítící vlákno žárovky odevzdává většinu své tepelné energie do okolí zářením, nikoli přímým kontaktem se vzduchem. Podobně Země takto odevzdává v podstatě veškerou svoji energii. To se projevuje tak, že Země v noci chladne (ale pokud je zataženo, chladne pomaleji, protože tepelný kontakt s okolím je horší – mraky tepelné záření odrážejí zpět k zemi).
  - Při tepelném kontaktu proudí mezi tělesy energie, a to z teplejšího tělesa (tj. toho o vyšší teplotě) na chladnější.

- Teploměry využívají závislosti nějaké veličiny (tzv. **termického parametru**) na teplotě, nejčastěji objemu (jako v klasickém rtuťovém nebo lihovém teploměru)



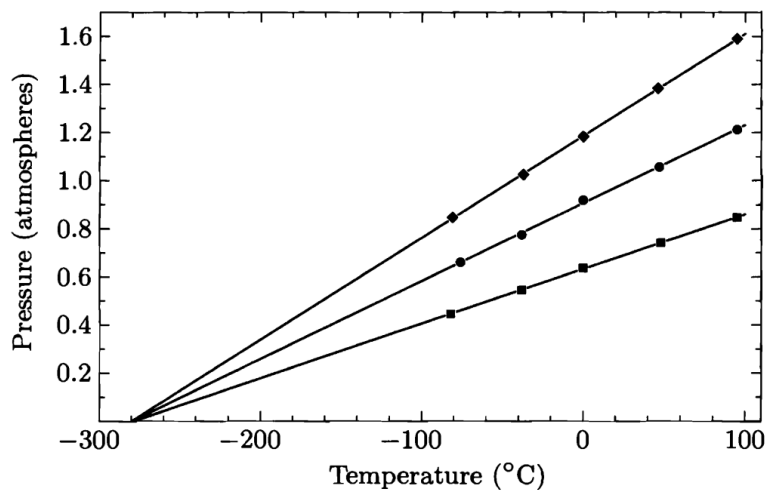
Obrázek 3: K zavedení teplotní stupnice.

- Zdefinujeme dvě referenční teploty  $t_1$  a  $t_2$ , např. u Celsiovy stupnice je to teplota tání ledu ( $0^\circ\text{C}$ ) a varu vody ( $100^\circ\text{C}$ ) při normálním tlaku. Těmto teplotám odpovídají určité objemy rtuti  $V_1$  a  $V_2$ . A mezi těmito hodnotami vytvoříme (většinou) rovnoměrnou stupnici, viz obrázek 3.
- Z naměřeného objemu  $V$  najdeme měřenou teplotu  $t$  podle lineárního vztahu  $t(V) = aV + b$ , kde  $a, b$  jsou konstanty, které určíme z vztahů  $t_1 = t(V_1)$  a  $t_2 = t(V_2)$ . Odtud  $a = (t_2 - t_1)/(V_2 - V_1)$  a  $b = (t_1 V_2 - t_2 V_1)/(V_2 - V_1)$  a výsledná (naměřená) teplota je

$$t = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{V_2 - V_1} (V - V_1)$$



(a)



(b)

Obrázek 4: (a) Praktická realizace plynového teploměru. (b) Naměřené závislosti tlaku na teplotě v nádobě daného objemu pro několik různých množství plynu (diskrétní body) a jejich proložení přímkami. Závislosti ukazují, že teplotě  $t_0 = -273,15^\circ\text{C}$  by měl odpovídat nulový tlak. To je teplota tzv. absolutní nuly. Ve skutečnosti ovšem plyn zkapalní dříve, než této teploty dosáhne. Obrázek (b) je převzat z [2].

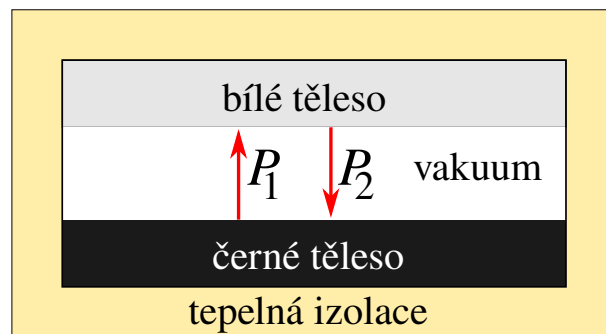
- Plynový teploměr – většinou sledujeme tlak daného množství plynu uzavřeného v nádobě o pevném objemu (viz obr. 4(a)), postupujeme obdobně jako při odvození teploty z objemu.
- Zajímavá je ovšem jedna věc – jestliže závislost  $p(t)$  lineárně *extrapolujeme* pod naměřenou oblast (viz obrázek 4(b)), vypadá to, jakoby při určité teplotě, přibližně při  $-273^\circ\text{C}$ , měl být tlak nulový;

tuto teplotu nazýváme **absolutní nula** (přesně je to  $-273,15^\circ\text{C}$ ) a odpovídá nulové teplotě na speciální, tzv. **absolutní teplotní stupnici**.

- Jednotkou teploty v této stupnici je 1 kelvin (K) a dílek této stupnice je stejně velký jako dílek Celsiovy stupnice; obě stupnice se liší jen polohou nuly. O významu absolutní teplotní stupnice se dozvíme více později.

## 2.1 Několik poznámek k záření těles

- Když už jsme se zmínili o tepelném kontaktu zprostředkovaném zářením, ukážeme si jednu zajímavou věc. Často se mluví o záření (absolutně) černého tělesa a říká se, že toto záření je silnější než záření jiných těles (třeba bílého tělesa) na stejné teplotě. Proč tomu tak je?
- Představme si dvojici těles z různých materiálů – jedno je bílé a druhé černé, viz obr. 5. Tělesa mají stejnou teplotu, jsou ve vzájemném tepelném kontaktu zprostředkovaném zářením a jsou tepelně izolována od okolí.
- Označíme  $P_1$  tok energie elektromagnetického záření v mezeře mezi tělesy od černého k bílému a podobně  $P_2$  tok v opačném směru.
- Pokud by se oba toky lišily, vznikal by v jednom směru přebytek, takže jedno těleso by získávalo energii od druhého, ohřívalo by se a druhé by se zase ochlazovalo – tělesa by tedy nemohla být v termodynamické rovnováze. Jestliže v rovnováze jsou, což je dáno rovností jejich teplot, musí platit  $P_1 = P_2$ .
- Tok  $P_1$  je dán čistě zářením černého tělesa. Naproti tomu tok  $P_2$  je dán součtem vlastního záření bílého tělesa a záření, které se od něj odráží.



Obrázek 5: Dvě tělesa, černé a bílé, ve vzájemném tepelném kontaktu zprostředkovaném jen zářením. Jednoduchou úvahou přijdeme na to, že černé musí zářit více než bílé.

- Aby platilo  $P_1 = P_2$ , musí tedy být vlastní záření černého tělesa silnější než vlastní záření bílého – černé těleso tedy září více než bílé.
- Lze to dokonce i kvantifikovat – jestliže bílé těleso má pohltivost  $\alpha$  (u černého předpokládáme pohltivost 1) a jeho čistě vyzařovaný tok energie je  $P_3$ , pak platí  $P_1 = P_2 = P_3 + (1 - \alpha)P_1$ , odkud  $P_3 = \alpha P_1$ . Tedy např. pokud bílé těleso pohlcuje 5% dopadající energie a 95% odráží, pak jeho vlastní záření odpovídá jen 5% záření absolutně černého tělesa.
- Jak pozorovat jen vlastní záření? Umístíme těleso tak, aby nebylo ničím osvětleno. Např. v noci nebo ve tmavé místnosti budeme pozorovat žhavou bílou a černou kuličku téže teploty; černá pak bude svítit více.

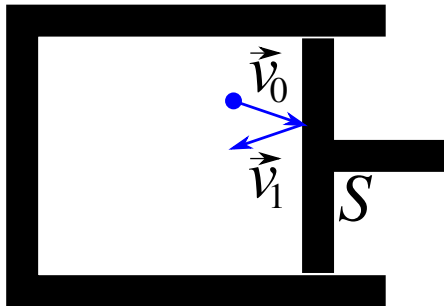
- Není důležité, jak „černost“ tělesa realizujeme – zda materiálem nebo dutinou. Pokaždé září černé těleso více.
- Můžeme si ještě položit zajímavou otázku: Co uvidíme při pohledu malou dírkou do nažhavené dutiny (pece), jejíž vnitřek i všechna tělesa v ní mají stejnou teplotu, a je v ní umístěno bílé a černé těleso? Mohlo by se zdát, že černé bude jasnější. Ale to je omyl – černé sice více září, ale bílé těleso zase více odráží záření, které všude v peci je, takže obě budou stejně jasná. Uvidíme jen homogenně zářící plochu, nerozeznáme od sebe ani tělesa, ani stěny pece.

### 3 Stavové veličiny, stavové rovnice

- Viděli jsme, že pro systém v termodynamické rovnováze můžeme definovat teplotu. Ta je dána přímo stavem systému (je funkcí tohoto stavu), proto o ní říkáme, že je to stavová veličina.
- Kromě teploty existují i další stavové veličiny, např. tlak.

#### 3.1 Tlak

- **Pokusy na tlak:** atmosférický tlak demonstrovaný pomocí injekční stříkačky, destička přikrytá papírem – utrhne se provázek, model magdeburských polokoulí, velká přísavka, přehazování kanystru s vodou, (malá lihová raketa?).



(a)



(b)

Obrázek 6: (a) Při nárazu do stěny nádoby (v tomto případě do pístu ve válci s plynem) předá molekula stěně určitou hybnost, protože její rychlost  $\vec{v}_1$  po srážce je jiná než rychlost  $\vec{v}_0$  před srážkou. To se projeví jako síla, která po dobu srážky na stěnu působí. (b) Ilustrace mikroskopického mechanismu působení tlaku vzduchu pomocí přehazování pětilitrové lahve s vodou.

- Představme si nádobu s plynem, viz obr. 6(a). Molekuly plynu, kterých je obrovské množství, se spolu neustále srážejí a narážejí i do stěn nádoby.
- Při každé srážce předá molekula stěně určitou hybnost. To se projeví jako síla, kterou molekula na stěnu působí.
- Názorně se to dá ilustrovat pěkným pokusem – viz obr. 6(b): Dva lidé si přehazují pětilitrovou láhev vody, přičemž jeden nebo oba sedí na pojízdné židli nebo stojí na pojízdném vozíku. Přitom

láhev reprezentuje molekulu a lidé protější stěny nádoby. Láhev jim předává hybnost, podobně jako molekula stěně nádoby. To je od sebe odtlačuje, což se projeví tím, že se začnou od sebe rozjíždět.

- Tlakové síly jsou v podstatě odpudivé síly mezi molekulami a stěnou nádoby, když se k sobě příliš přiblíží. U plynu tyto síly působí jen velmi krátce během srážky; u kapalin ale daná molekula může být v těsnějším kontaktu se stěnou nádoby, takže může tlačit na stěnu po delší dobu než u plynu.
- Může být tlak i záporný? Ano, ale jen v situacích, když se výrazně projevují přitažlivé síly mezi molekulami. U plynu se to stát nemůže, u kapalin ano, ale není toho snadné docílit (je třeba, aby kapalina byla velmi čistá) a u pevných látek je to běžné, např. když je natahujeme.
- Tlak samozřejmě můžeme definovat i uvnitř nádoby s plynem v místě, kde žádná stěna není. V takovém případě bychom si museli vymezit určitou pomyslnou plošku a zkoumat síly, kterými na sebe navzájem působí molekuly na různých stranách této plošky. Pro názornější představu o tlaku je ale asi lepší nejprve uvažovat o tlaku v místě stěny nádoby.
- Tlak svazuje sílu  $\vec{F}$ , kterou molekuly plynu působí na malý element stěny nádoby, plochu tohoto elementu  $S$ , a normálový vektor  $\vec{n}$  k plošce orientovaný směrem vnější normály ke stěně nádoby, na kterou síla působí, jako  $\vec{F} = -pS\vec{n}$ .
- U systému v termodynamické rovnováze (při absenci vnějšího silového pole) je tlak ve všech místech stejný. Kdyby totiž nebyl, vznikly by makroskopické síly, které by působily na části systému, ty by se následně daly do pohybu a stav systému by se začal měnit. Ale to by znamenalo, že systém nemohl být v termodynamické rovnováze.
- Vyrovnání tlaků v různých místech systému je obvykle mnohem rychlejší než vyrovnání teplot.

### 3.2 Objem, hustota

- Objem  $V$  je rovněž důležitou stavovou veličinou.
- Další stavová veličina, hustota, souvisí s objemem a hmotností systému jako  $\rho = m/V$ .

### 3.3 Stavové rovnice

- Pro systém v termodynamické rovnováze nejsou všechny stavové veličiny nezávislé. Pro jednoduchý (jednosložkový) systém, např. vzduch v nádobě, voda v nádobě (ale ne voda s ledem nebo voda + vodní pára, to už by byly vícesložkové systémy) existuje jednoznačný vztah mezi teplotou, objemem a tlakem. Takový vztah se nazývá **(termická) stavová rovnice**.
- Pro zadání stavu daného systému v rovnováze tedy stačí zadat dvě stavové veličiny a ostatní se z nich dopočítají. Často se za tyto veličiny volí tlak a objem a stavy se pak znázorňují jako body v tzv. PV diagramu.
- Kromě vztahu mezi veličinami  $p, V, T$  (tj. termické stavové rovnice) je pro úplnou informaci o systému potřeba zadat také závislost energie na dalších stavových veličinách – to vyjadřuje **kalorická stavová rovnice**.
- Soubor stavových rovnic obsahuje veškerou makroskopickou informaci o systému.



### 3.4 Některé jednotky

- V molekulové fyzice je důležitým parametrem počet částic v daném systému. Tento počet je ale většinou astronomický. Proto si lidé zvykli počítat částice trochu jinak – zavedli tzv. **látkové množství**, které měříme jednotkou mol. V jednom molu látky (třeba vody) je  $N_A \approx 6,02 \times 10^{23}$  molekul, počet daný tzv. **Avogadrovou konstantou**. Ta byla původně definována jako počet atomů uhlíku ve 12-ti gramovém kousku uhlíku  $^{12}\text{C}$ , od roku 2019 (po revizi soustavy SI) je definována jako přesný počet  $N_A = 6,02214076 \times 10^{23}$  částic.
- Počet částic ve  $n$  molech látky je tedy  $N = nN_A$ .
- Velmi důležitá je Boltzmannova konstanta, která v určitém smyslu, který bude osvětlen později v sekci 8.5, udává vztah mezi jednotkou energie (joule) a jednotkou teploty (kelvin) jako  $k \approx 1,38 \times 10^{-23}$  J/K. Boltzmannova konstanta se obvykle značí  $k_B$ , my ji kvůli stručnosti budeme značit jen jako  $k$ .

## 4 Ideální plyn

- Často zkoumaným a důležitým systémem v termodynamice je tzv. **ideální plyn**. Je to soubor částic, které spolu neinteragují s výjimkou velmi krátkých pružných srážek, při kterých si vyměňují část své hybnosti a energie. Rovněž velikost částic považujeme za velmi malou ve srovnání s průměrnou vzdáleností sousedních částic v plynu. Jinými slovy, objem samotných molekul je proti objemu plynu zanedbatelný, většinu objemu ideálního plynu tedy tvoří „prázdné místo“.
- Reálné plyny (např. vzduch při normální teplotě a tlaku) nejsou zcela ideální, ale poměrně dobře se svými vlastnostmi ideálnímu plynu blíží. Ale třeba dusík stlačený na 200 atmosfér v tlakové láhvi už příliš ideální plyn není.
- Experiment odhaluje, že tlak, teplota a objem zředěných plynů v rovnovážném stavu jsou spolu svázány **stavovou rovnicí ideálního plynu**

$$pV = nRT = NkT, \quad (1)$$

kde  $R$  je tzv. molární plynová konstanta,  $R = N_A k \approx 8,31$  J/(mol.K)

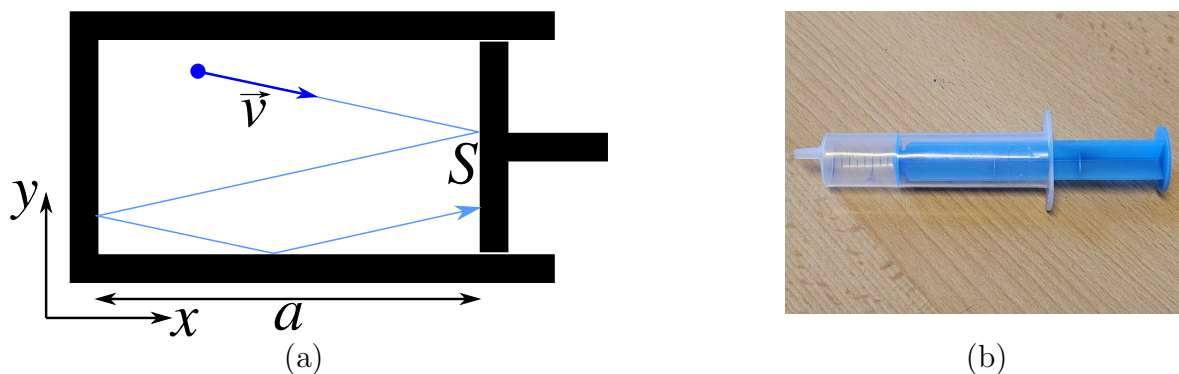
- **Kalorická stavová rovnice ideálního plynu** má tvar

$$E = \alpha nRT = \alpha NkT, \quad (2)$$

kde  $\alpha$  je konstanta závislá na konkrétním plynu a liší se např. pro jednoatomový, dvouatomový atd.; zajímavé je, že termická SR je pro všechny plyny identická.

### 4.1 Model jednoatomového ideálního plynu

- Bylo by možné nějak zjistit, jaký tlak vyvíjí ideální plyn na stěny nádoby? Ano, uděláme to v následujícím.
- Budeme uvažovat nejprve zjednodušený model, kdy máme všeho všudy jen jednu molekulu bez vnitřní struktury (především bez rotačních stupňů volnosti) a lze ji tedy považovat za hmotný bod. Takové molekuly mají především vzácné plyny (hélium, neon, argon, krypton, . . .). Molekula se pružně odráží od stěn nádoby, viz obrázek 7.



Obrázek 7: (a) Molekula odrážející se uvnitř nádoby. (b) Praktická realizace nádoby s pístem pomocí injekční stříkačky (otvor nalevo přitom ucpeme).

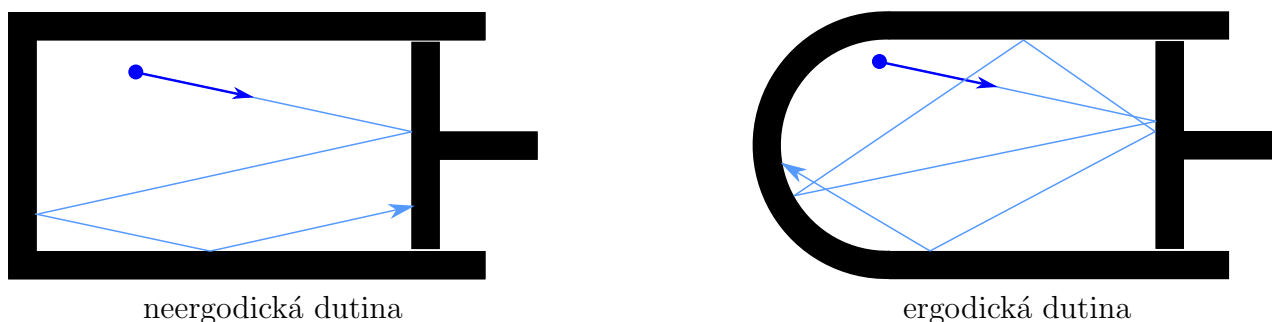
- Spočítáme sílu, jakou molekula působí na píst na pravé straně nádoby. Okamžitá síla velmi kolísá – po většinu doby je nulová, dokud se molekula pístu nedotýká; pak je během nárazu molekuly na píst po krátkou chvíli velká a pak zase nulová. Nás bude zajímat průměrná síla vystředovaná přes dlouhý čas, kdy došlo k mnoha nárazům molekuly na píst.
- Řekněme, že jedna srážka trvá (velmi krátkou) dobu  $\tau$ , během níž má molekula konstantní zrychlení ve směru  $x$  o velikosti  $a_x$ . Pak síla působící na molekulu po dobu srážky má velikost  $F_{x,s} = ma_x$ . Zároveň musí dojít ke změně  $x$ -ové složky rychlosti molekuly o  $\Delta v_x = -2v_x$  (pružná srážka), proto platí  $a_x\tau = 2v_x$  a tedy  $F_{x,s} = 2mv_x/\tau$ . Podle 3. Newtonova zákona působí po dobu srážky stejně velkou silou molekula na píst, ovšem tato síla směřuje doprava (v kladném směru osy  $x$ ).
- Průměrnou velikost síly působící na píst zjistíme tak, že určíme, jakou část z dlouhého časového intervalu  $T$  zaberou samotné srážky; srážka nastane jednou za dobu  $2a/v_x$  a trvá dobu  $\tau$ , takže relativní doba trvání srážek z celkové doby pohybu molekuly je  $\tau/(2a/v_x) = v_x\tau/(2a)$  a zprůměrovaná síla na píst je tedy  $\langle F_x \rangle = F_{x,s} \cdot v_x\tau/(2a) = mv_x^2/a$ .
- Všimněme si, že výsledek nezávisí na době  $\tau$  trvání jedné srážky – ta se vykrátí. Toto je obecný princip – nezáleží dokonce ani na tom, jak přesně srážka probíhá, jestli je při ní zrychlení molekuly konstantní nebo ne, důležitá je hlavně změna hybnosti molekuly (ve směru osy  $x$ ) během srážky.
- Průměrný tlak pak dostaneme vydělením průměrné síly plochou pístu  $S$ :

$$p = \frac{mv_x^2}{aS} = \frac{mv_x^2}{V} \quad (3)$$

- V našem příkladu dutiny ve tvaru kvádrů svírá vektor rychlosti molekuly stálý úhel s osou  $x$ , proto je velikost složky rychlosti  $v_x$  vystupující v rovnici (3) ve stále stejném poměru k velikosti celkové rychlosti  $v$ . To je ale velmi speciální případ.
- V případě dutiny ne tak pravidelného tvaru, např. napravo na obrázku 8 – tzv. ergodická dutina, molekula vystřídá nejrůznější směry pohybu, takže složka rychlosti  $v_x$  se neustále mění; nás bude zajímat střední hodnota výrazu  $v_x^2$  vystupujícího v rovnici (3).
- Střední hodnotu  $v_x^2$  určíme snadno, když si uvědomíme, že platí  $v^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ . Všechny směry jsou díky náhodnosti směru pohybu v ergodické dutině rovnocenné, proto na každý člen připadne třetina celkové hodnoty  $v^2$  a bude tedy platit

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3} = \frac{2E}{3m}, \quad (4)$$

kde  $E$  je kinetická (a současně i celková) energie molekuly.



Obrázek 8: V dutině pravidelného tvaru (vlevo, tzv. neergodická dutina) střídá částice jen několik směrů rychlosti. V ergodické dutině (vpravo) střídá částice nejrůznější směry rychlosti a směr rychlosti lze tak považovat za náhodný.

- Zkombinováním tohoto výsledku s rovnicí (3) dostaneme

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}. \quad (5)$$

- Je pozoruhodné, že výsledek nezávisí na tvaru dutiny ani na hmotnosti molekuly.
- Nyní si představme, že v dutině není jedna, ale  $N$  molekul, které vzájemně neinteragují. Každá z nich vyvíjí svými nárazy na píst tlak daný rovnicí (5). Celkový tlak je součtem tlaků od jednotlivých molekul, podobně je to s jejich celkovou energií, proto můžeme říci, že rovnice (5) platí i pro plyn sestávající z  $N$  neinteragujících částic.
- Podrobnější rozbor by ukázal, že výsledek se nezmění ani tehdy, jestliže mezi molekulami bude docházet ke srážkám. Proto rovnice (5) platí i pro ideální plyn, jehož molekuly se srážejí.
- Je tento výsledek užitečný? Ano, a to mnoha způsoby. Například jej můžeme zkombinovat s experimentálně zjištěnou stavovou rovnicí ideálního plynu (1) a získáme výsledek

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{pro jednoatomový ideální plyn}) \quad (6)$$

To znamená, že na každou molekulu jednoatomového ideálního plynu připadá energie  $\frac{3}{2}kT$ .

- Dá se také říci, že na každý translační stupeň volnosti (tj. na směr  $x$ ,  $y$ , a  $z$ ) připadá energie  $\frac{1}{2}kT$ . To je obsahem tzv. **ekvipartičního teorému**.
- Jestliže si uvědomíme, že kinetická energie molekuly je zároveň dána vztahem  $\frac{1}{2}mv^2$ , je zřejmé, že při stejné teplotě se lehčí molekuly plynu budou pohybovat v průměru rychleji než molekuly těžší. To je pěkně vidět na této simulaci:  
<https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly-3druhy+histogram-01.mp4>

## 4.2 Víceatomový ideální plyn

- Většina reálných plynů má molekuly složené z více atomů, například kyslík  $O_2$ , dusík  $N_2$ , amoniak (čpavek)  $NH_3$ , metan  $CH_4$ , voda (vodní pára)  $H_2O$ . Tyto molekuly nelze považovat za hmotné body, ale je třeba uvažovat i jejich rotaci. Při srážkách se molekuly roztáčí na nepředstavitelné frekvence (pro molekuly dusíku za pokojové teploty je to kolem  $10^{12}$  Hz). V těchto stupních volnosti je také ukryta určitá energie – kinetická rotační. Ukazuje se, že v každém rotačním stupni volnosti je při dané teplotě energie stejná jako v translačních stupních volnosti, tedy  $\frac{1}{2}kT$  na jednu molekulu.

- Kromě toho molekuly také mohou kmitat (podobně jako závaží spojená pružinami). To se však projeví až při vyšších teplotách; při pokojové teplotě jsou tyto stupně volnosti „zamrzlé“ a je v nich ukryta jen velmi malá energie, což plyne ze zákonů kvantové mechaniky.
- Označíme počet stupňů volnosti molekuly písmenem  $f$ . Pro jednoatomovou molekulu bude  $f = 3$  (tři translační stupně volnosti), pro dvouatomovou molekulu  $f = 5$  (k translačním navíc dva rotační stupně volnosti), pro tří- a víceatomovou molekulu bude  $f = 6$  (k translačním navíc tři rotační stupně volnosti). Pak celková energie molekuly při teplotě  $T$  je  $\frac{1}{2}fkT$  a rovnici (6) je třeba modifikovat na

$$E = \frac{f}{2} NkT \quad (\text{pro ideální plyn s } f \text{ stupni volnosti}). \quad (7)$$

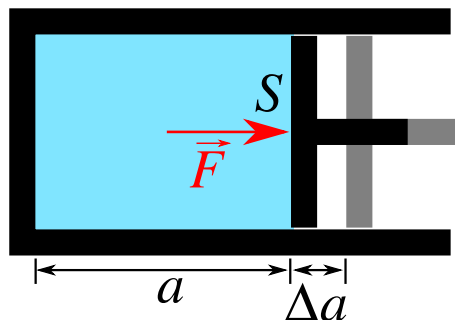
Tím jsme vlastně dostali kalorickou stavovou rovnici (2), konstanta  $\alpha$  v ní je svázána s  $f$  vztahem  $\alpha = f/2$ .

- Podobně jako u jednoatomového ideálního plynu můžeme vyjádřit tlak pomocí energie:

$$p = \frac{2E}{fV}. \quad (8)$$

## 5 První zákon termodynamiky

- Uvažujme nějaký termodynamický systém. Budeme zkoumat, jak se mění jeho energie. Ta se může například měnit tak, že systém odevzdává nebo přijímá mechanickou práci (jiné formy práce, např. magnetickou, nebudeme v tomto kurzu uvažovat).
- Pro výpočet práce vykonané systémem uvažujme pro konkrétnost plyn uzavřený v nádobě s pístem (viz obr. 9). Plyn působí na píst silou o velikosti  $F = pS$ , kde  $S$  je plocha pístu. Jestliže se píst posune o malou vzdálenost  $\Delta a$ , vykoná síla  $F$  práci  $F\Delta a = pS\Delta a = p\Delta V$ . O tuto hodnotu musí klesnout energie plynu, aby byla celková energie zachována, pro změnu energie plynu tedy platí  $\Delta E = -p\Delta V$ .

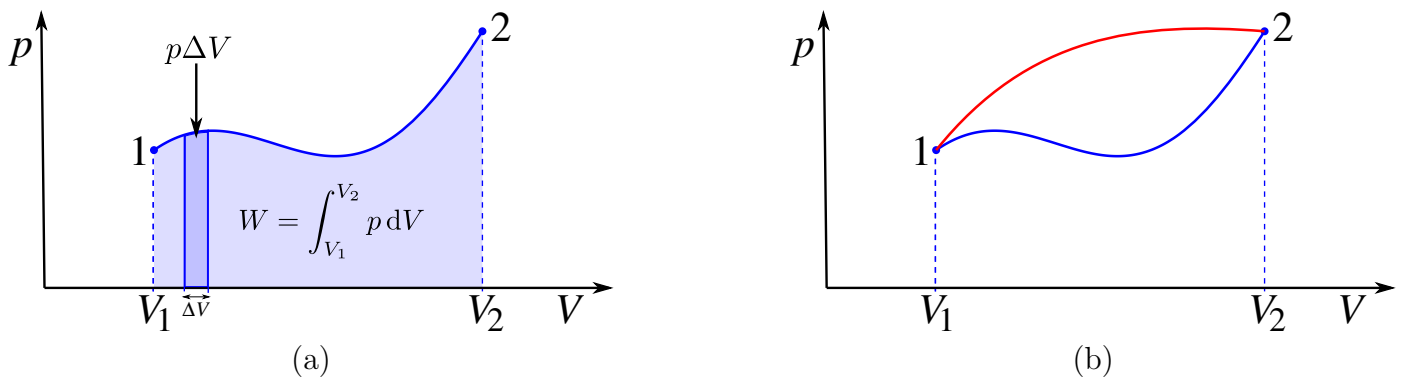


Obrázek 9: Při vysunutí pístu o malou vzdálenost  $\Delta a$  vykoná plyn svou tlakovou silou, kterou působí na píst, práci  $W = F\Delta a = pS\Delta a = p\Delta V$ .

- Většinou ale tlak není při vysunování pístu (nebo obecně při změně objemu systému) konstantní. Práce vykonaná plynem v této situaci bude obecně dána integrálem

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (9)$$

kde  $V_1$  a  $V_2$  je počáteční a koncový objem systému a tlak  $p$  je obecně funkcí objemu.



Obrázek 10: (a) Při změně objemu z  $V_1$  na  $V_2$  vykoná systém práci  $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ , která je dána modrou plochou pod křivkou vyznačenou na obrázku. Plocha tmavšího útvaru je práce vykonaná při malé změně  $\Delta V$  objemu a je rovna  $p\Delta V$ . (b) Práce při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 závisí na konkrétním ději, kterým přechodu dosáhneme. Proto práce není stavová veličina.

- V tzv. PV diagramu je práce vykonaná systémem dána plochou pod křivkou  $p(V)$ , viz obr. 10(a).
- Práce při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 závisí na konkrétním ději, kterým přechodu dosáhneme, takže se liší například pro červenou a modrou křivku v obr. 10(b). Proto danému stavu nemůžeme přiřadit práci a práce tedy není stavová veličina.
- Kromě toho se energie systému může měnit tím, že je v tepelném kontaktu s jinými tělesy, od nichž přijímá (nebo jim odevzdává) energii. Tuto formu přenosu energie nazýváme **teplo**.
- Pokud při nějakém procesu bude docházet jak k přenosu tepla, tak ke konání práce, bude celková změna energie dána součtem obou příspěvků:

$$\Delta E = Q - W \quad (10)$$

Přitom  $Q$  je teplo dodané systému a  $W$  práce, kterou systém vykoná; protože tuto práci systém odevzdává, projeví se v energetické bilanci záporným znaménkem.

- Rovnice (10) je tzv. 1. zákon termodynamiky a v podstatě je vyjádřením zákona zachování energie.
- Podobně jako práce závisí i přijaté či odevzdané teplo na konkrétním ději; proto ani teplo není stavová veličina.
- Velmi užitečnou veličinou je **tepelná kapacita** systému. Je to teplo, které musíme systému dodat, abychom zvýšili jeho teplotu o jednotku teploty (jeden stupeň). Tedy

$$c = \frac{dQ}{dT} \quad (11)$$

## 6 Speciální děje ideálním plynu

- Budeme se nyní zabývat některými ději v ideálním plynu, při kterých se některá veličina (např. tlak, teplota, objem) nemění.

## 6.1 Izochorický děj

- Při izochorickém ději se nemění objem systému. Proto systém ani nekoná práci, tj.  $W = 0$ , a změna jeho energie je dána čistě tepelnou výměnou s okolím. Pro dodané teplo tedy platí

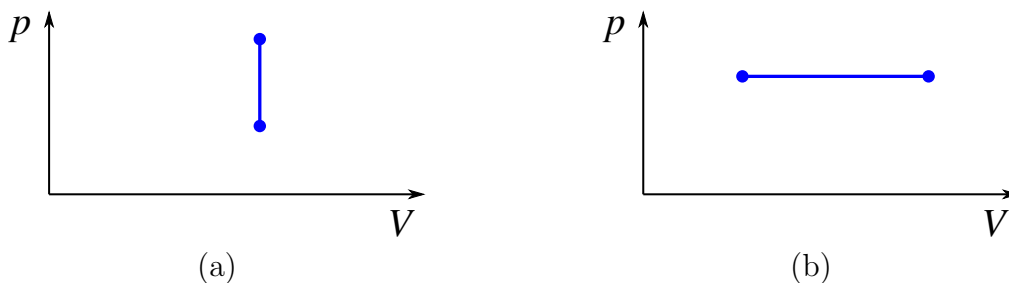
$$dQ = dE \quad (12)$$

a tepelná kapacita (kterou v tomto případě značíme  $c_V$ ), je  $c_V = dE/dT$ .

- Pro ideální plyn s  $f$  stupni volnosti s využitím rovnice (7) dostáváme pro izochorickou tepelnou kapacitu

$$c_V = \frac{dE}{dT} = \frac{1}{2}fNk \quad (13)$$

- Ze stavové rovnice (1) plyne, že při izochorickém ději je tlak přímo úměrný teplotě plynu. Nulové absolutní teplotě by tedy měl odpovídat nulový tlak, jak už jsme zmiňovali. (Ve skutečnosti ovšem při ochlazení plynu vždy dojde při určité teplotě k jeho zkapalnění.)
- V PV diagramu je děj reprezentován svislou úsečkou, viz obr. 11(a).



Obrázek 11: Znázornění (a) izochorického a (b) izobarického děje v PV diagramu. Počáteční a koncový stav děje je vyznačen modrou tečkou.

## 6.2 Izobarický děj

- Při izobarickém ději se nemění tlak v systému. Ze stavové rovnice proto plyne  $d(pV) = pdV = NkdT$ , z rovnice (7) plyne  $dE = \frac{1}{2}fNk dT$ , a 1. zákon termodynamiky tedy dá

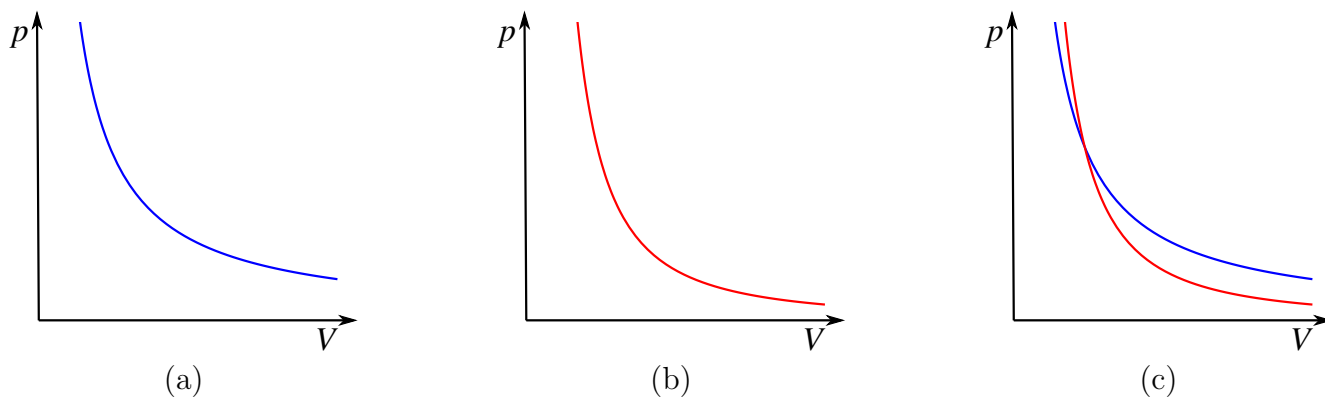
$$\frac{1}{2}fNk dT = c_p dT - NkdT \quad \Rightarrow \quad c_p = c_V + Nk = \frac{1}{2}(f + 2)Nk \quad (14)$$

- Vidíme tedy, že tepelná kapacita při stálém tlaku (vztažená na jednu molekulu plynu) je přesně o  $k$  větší než tepelná kapacita při stálém objemu. Skutečně – pokud při zahřívání dovolíme plynu expandovat, použije se dodané teplo na zahřátí plynu jen částečně; zbylá část tepla se spotřebuje na práci, kterou plyn vykoná, proto pro stejnou změnu teploty je potřeba více tepla než při izochorickém ději.
- Ze stavové rovnice (1) plyne, že při izobarickém ději v ideálním plynu je objem přímo úměrný teplotě.
- V PV diagramu je děj reprezentován vodorovnou úsečkou, viz obr. 11(b).
- Poměr tepelných kapacit při konstantním tlaku a při konstantním objemu se nazývá Poissonova konstanta:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{f + 2}{f}, \quad (15)$$

např. pro jednoatomový plyn je  $\kappa = 5/3$ , pro dvouatomový  $\kappa = 7/5$ .

### 6.3 Izotermický děj



Obrázek 12: Znázornění (a) izotermického a (b) adiabatického děje v ideálním jednoatomovém plynu ( $\kappa = 5/3$ ) v PV diagramu. (c) Srovnání obou dějů.

- Při izotermickém ději se nemění teplota systému. Ze stavové rovnice proto plyne součin objemu a tlaku plynu je konstantní. Protože se nemění teplota, nemění se dle rovnice (7) ani energie plynu ( $dE = 0$ ) a 1. zákon termodynamiky pak dá

$$\delta Q = \delta W = p dV = NkT \frac{dV}{V} \Rightarrow Q = W = NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (16)$$

- V PV diagramu je děj reprezentován hyperbolou, viz obr. 12(a).
- Pěkný pokus se stlačováním plynu je karteziánek, viz obr. 13(a-b). Když láhev s karteziánkem stiskneme, plyn v něm díky zvýšení tlaku zmenší svůj objem, do karteziánka se dostane více vody, tím se zvýší jeho průměrná hustota a on klesne ke dnu. Po uvolnění stisku opět vyplave nahoru. Stlačování vzduchu lze v tomto případě považovat za izotermické, ve skutečnosti je to spíše něco mezi izotermickým a adiabatickým dějem.

### 6.4 Adiabatický děj

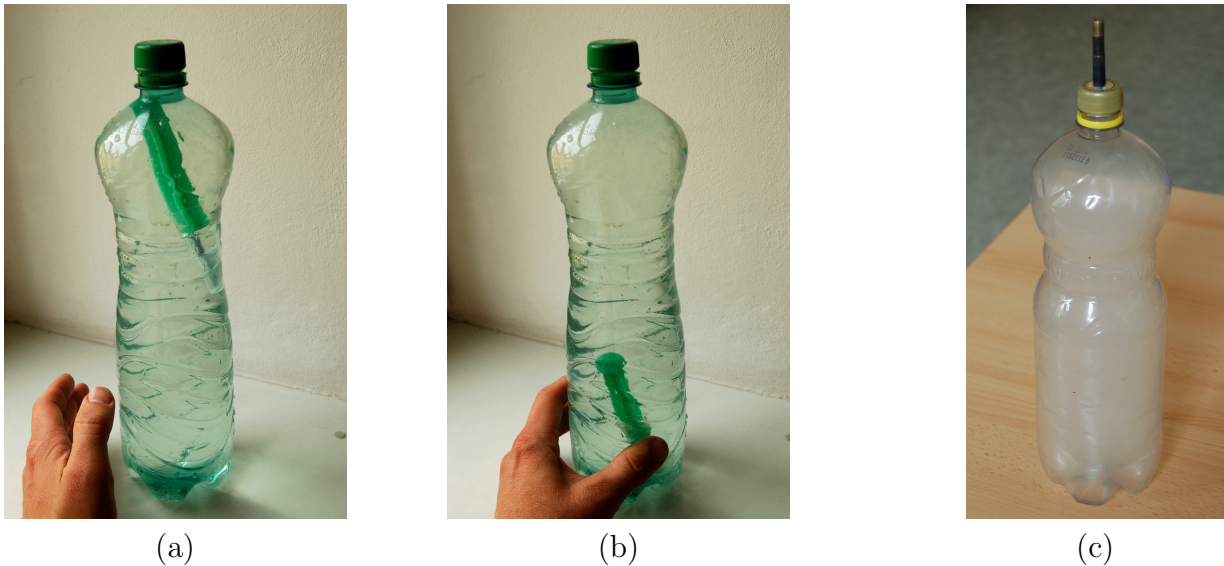
- Velice specifickou roli hraje v termodynamice tzv. **adiabatický** děj, při kterém si systém nevyměňuje teplo s okolím. O jeho významu se dozvíme časem více, nyní prozkoumejme adiabatický děj v ideálním plynu.
- V prvním zákoně termodynamiky položíme  $\delta Q = 0$  a s využitím ekvipartičního teorému (7) a stavové rovnice (1) dostaneme pro infinitezimální změnu energie plynu

$$dE = \frac{1}{2} f Nk dT = -p dV = -\frac{NkT}{V} dV \quad (17)$$

- Tuto rovnici s využitím vztahu  $\kappa = 1 + \frac{2}{f}$  prepíšeme jako

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow d[\ln T + (\kappa - 1) \ln V] = 0 \Rightarrow \ln T + (\kappa - 1) \ln V = \text{konst.}, \quad (18)$$

což můžeme přepsat (umocněním Eulerova čísla  $e$  na obě strany této rovnice) jako  $TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$



Obrázek 13: Karteziánek v lahvi (a) před stlačením a (b) po stlačením. (c) Vzduch v láhvi, kterou jsme natlakovali pumpičkou na kolo, po uvolnění víčka adiabaticky expanduje a tím se ochladí. Je-li v lahvi i trocha lihu, jeho páry ochlazením zkondenzují a láhev se zamlží.

- Zkombinováním se stavovou rovnicí (1) pak dostaneme rovnici adiabaty v jejím nejznámějším tvaru

$$pV^\kappa = \text{konst}, \quad (19)$$

a rovněž vztah mezi tlakem a teplotou  $p^{\kappa-1}/T^\kappa = \text{konst}$ .

- Alternativně bychom mohli řešit rovnici (17) metodou separace proměnných:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{2}{f} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln T = A - \frac{2}{f} \ln V \Rightarrow T = BV^{-2/f} = BV^{1-\kappa}, \quad (20)$$

kde  $A, B$  jsou konstanty, což je ekvivalentní předchozímu výsledku.

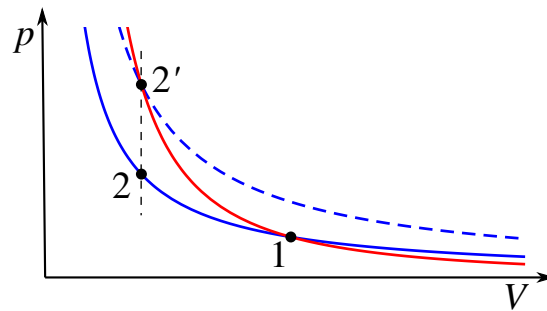
- Vidíme tedy, že při rozpínání se plyn ochlazuje, naopak při stlačování se ohřívá. Toho se využívá třeba v Dieselových motorech, kdy se vzduch nasátý do válce stlačí na asi 1/20 původního objemu, čímž vzroste jeho teplota natolik, že vstříknuté palivo (nafta) se vznítí – není tedy potřeba provést zážeh svíčkou jako v benzínovém motoru.
- Pěkný je pokus s adiabatickou kompresí a expanzí vzduchu v láhvi. Napřed láhev natlakujeme pumpičkou na kolo a když na ni sáhneme, je zřetelně teplejší než předtím. Po uvolnění víčka vzduch adiabaticky expanduje a tím se ochladí. Když do lahve nalijeme předem trochu lihu, jeho páry ochlazením zkondenzují a láhev se zamlží, viz obr. 13(c).
- Podobně při pohybu vzduchové hmoty v atmosféře vzhůru (např. když vzduch vane směrem k horám a zvedá se o ně, viz obr. 14(a)), tedy do míst nižšího tlaku, dochází k jeho ochlazení, protože plyn koná práci tím, jak se rozpíná, ale tepla přijímá zanedbatelně. To je důvod, proč s nadmořskou výškou klesá teplota vzduchu. A současně je to často spojeno s kondenzací vodní páry kolem vrcholku hory, viz obr. 14(b).
- Ochlazení plynu při adiabatické expanzi můžeme pochopit i na mikroskopické úrovni. Pokud se píst nepohybuje, odrazí se molekula od něj zpět stejně velkou rychlostí, jako se k pístu blížila. Jestliže se ale píst pohybuje doprava (objem se zvětšuje), před molekulou „utíká“ a ona se od něj odrazí menší rychlostí, než jakou měla před srážkou, a tím ztrácí energii. Naopak, když se při





Obrázek 14: (a) Proudění vzduchu kolem hory spojené s ochlazením vzduchu při stoupání a jeho opětovným ohřátím při klesání. (b) S tímto efektem spojená čepička z mraků kolem hory Fudži v Japonsku způsobená kondenzací vodní páry v místech, kde je vzduch chladnější.

kompresi píst pohybuje doleva, molekuly se od něj odráží větší rychlostí, než měly před srážkou – jako když tenista odpaluje míček raketou – a tím získávají kinetickou energii. A to se projevuje tak, že se plyn zahřívá.

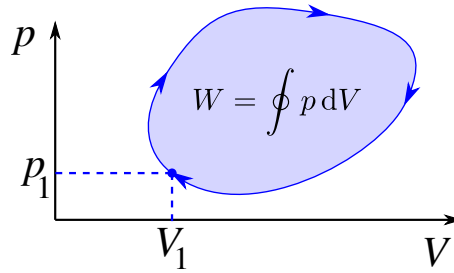


Obrázek 15: Znázornění dvou izoterm (modré křivky) a jedné adiabaty (červená křivka) v ideálním jednoatomovém plynu ( $\kappa = 5/3$ ) v PV diagramu. Adiabata je strmější, viz text.

- V PV diagramu je děj reprezentován křivkou poněkud podobnou hyperbole, viz obr. obr. 12(b). Studenti mají často potíž vyhodnotit, zda je v PV diagramu prudší izoterma nebo adiabata. Na to je snadná pomoc. Představte si, viz PV diagram na obr. 15, že plyn z určitého stavu 1 stlačíme na menší objem jednou izotermicky (tím dosáhneme bodu 2) a podruhé adiabaticky (tím dosáhneme bodu 2'). Je zřejmé, že při adiabatickém stlačení se plyn zahřeje, proto stavu 2' odpovídá vyšší teplota než stavu 2 při izotermickém ději. A vyšší teplotě odpovídá v PV diagramu izoterma vzdálenější od počátku (čárkovaná modrá hyperbola). Proto adiabatickému ději odpovídá v PV diagramu strmější („svislejší“) křivka než izotermickému.

## 6.5 Kruhový děj

- Uvažujme v plynu děj, kdy systém přejde zpět do svého původního stavu. Takový děj je v PV diagramu reprezentován uzavřenou křivkou, viz obr. 16. Práce vykonaná systémem během celého cyklu je  $W = \oint p dV$ .
- Změna energie systému během celého cyklu musí být nulová, protože koncový stav je stejný jako počáteční. Proto  $\Delta E = 0$  a podle 1.VT, rovnice (10), pak platí  $Q = W$ . Tedy vykonaná práce je



Obrázek 16: Při kruhovém ději dospěje systém z původního stavu  $(p_1, V_1)$  po čase opět do stejného stavu. Práce vykonaná systémem během celého cyklu je dána plochou uzavřenou křivkou,  $W = \oint p dV$ .

rovna celkovému teplu, které bylo systému dodáno.

## 7 Vratné a nevratné děje

### 7.1 Entropie

- Jak jsme viděli, při kruhovém ději je práce vykonaná systémem obecně nenulová, a totéž platí o přijatém teplu.
- Vystává zajímavá otázka: dalo by se teplo nějak modifikovat, např. vynásobením nějakou veličinou, tak, aby výsledná veličina byla stavová? Ukazuje se, že ano, a hledaným faktorem je  $1/T$ . Jinými slovy, výraz  $\delta Q/T$  je, na rozdíl od  $\delta Q$ , úplným diferenciálem; příslušná veličina se nazývá **entropie**. Její změnu při vratném ději ze stavu 1 do stavu 2 vypočítáme jako

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (21)$$

- Uvažujme nyní děj  $1 \rightarrow A \rightarrow 2$  v ideálním plynu znázorněný na obr. 17(a). Spočítáme pro něj změnu entropie. Nejprve pro její změnu pro děj  $1 \rightarrow A$  máme

$$\Delta S_{1 \rightarrow A} = \int_1^A \frac{dQ}{T} = c_V \int_{T_1}^{T_A} \frac{dT}{T} = c_V [\ln T]_{T_1}^{T_A} = c_V \ln \frac{T_A}{T_1} \quad (22)$$

S využitím stavové rovnice (1) pak dostaneme

$$\Delta S_{1 \rightarrow A} = c_V \ln \frac{p_A V_A}{p_1 V_1} = c_V \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (23)$$

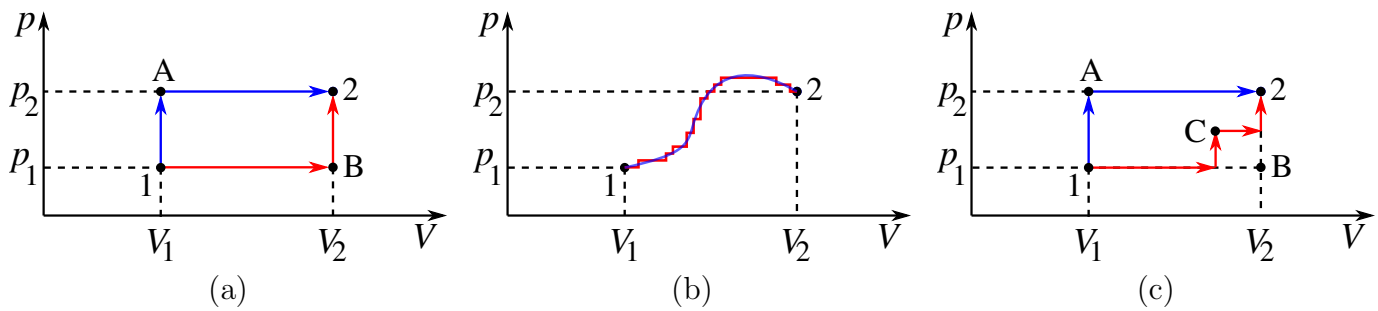
protože  $V_A = V_1$  a  $p_A = p_2$ . Podobně

$$\Delta S_{A \rightarrow 2} = \int_A^2 \frac{dQ}{T} = c_p \int_{T_1}^{T_A} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_A}{T_1} = c_p \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (24)$$

takže celková změna entropie pro přechod ze stavu 1 do 2 přes stav A je

$$\Delta S_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow A} + \Delta S_{A \rightarrow 2} = c_V \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{V_2}{V_1} = c_V \left( \ln \frac{p_2}{p_1} + \kappa \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = c_V \ln \frac{p_2 V_2^\kappa}{p_1 V_1^\kappa} \quad (25)$$

- Podobně spočítáme změnu entropie  $\Delta S_{1 \rightarrow B \rightarrow 2}$  pro děj  $1 \rightarrow B \rightarrow 2$ . Vyjde, že  $\Delta S_{1 \rightarrow B} = \Delta S_{A \rightarrow 2}$  a  $S_{B \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow A}$  a proto  $\Delta S_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} = \Delta S_{1 \rightarrow B \rightarrow 2}$ . Změna entropie je tedy pro oba děje stejná.



Obrázek 17: (a) Změna entropie při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 přes stav A je stejná jako přes stav B, což plyne z přímého výpočtu. (b) Obecný děj vyznačený modrou křivkou můžeme aproximovat posloupností izobarických a izochorických dějů (červená lomená čára) postupným „prolamováním“ původní křivky  $1 \rightarrow B \rightarrow 2$ , jak je naznačeno v (c). To vede opět na stejnou změnu entropie, tentokrát pro obecný děj. Odtud je vidět, že entropie je stavová veličina.

- Dokonce pokud bychom mezi body 1 a 2 vzali zcela obecnou dráhu v PV diagramu, třeba tu vyznačenou modře na obr. 17(b), byla by i pro ni změna entropie stejná jako pro uvedené dvě dráhy. Jak to dokázat? Z předchozího výpočtu je zřejmé, že když dráhu  $1 \rightarrow B \rightarrow 2$  „prolomíme“ na červenou dráhu na obr. 17(c), změna entropie bude zase stejná. Postupně můžeme dráhu zprohýbat natolik, až bude s libovolnou přesností aproximovat naši obecnou dráhu. Tím je pro ideální plyn dokázáno, že entropie je stavová veličina. A jak ukážeme později, platí to dokonce pro jakýkoli systém.
- Zatím jsme uvažovali jen změny entropie ideálního plynu při přechodu z jednoho stavu do druhého. Samotná entropie je tím určena až na aditivní konstantu, tedy

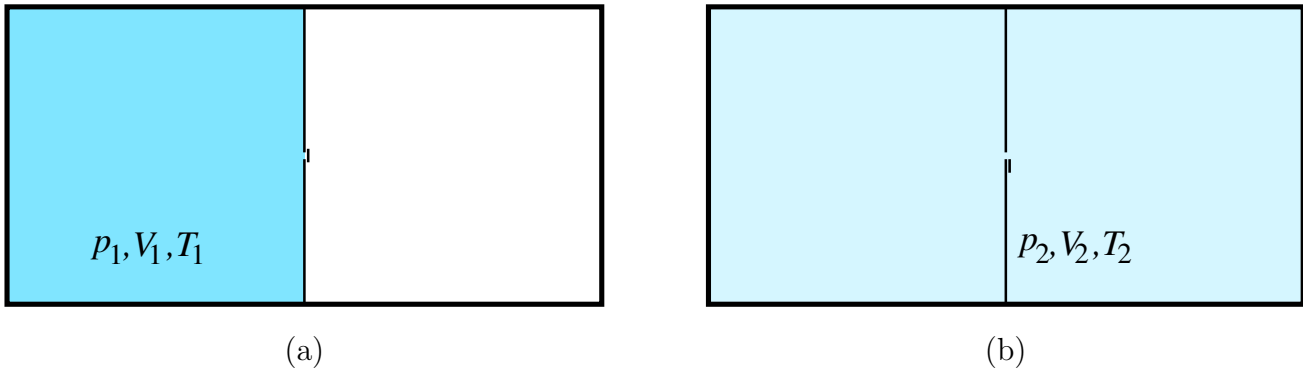
$$S(p, V) = c_V \ln(pV^\kappa) + K, \quad (26)$$

kde konstanta  $K$  nezávisí na  $p$  a  $V$  (ale může záviset na počtu částic plynu).

- Je také vidět, že pro adiabatický děj, kdy veličina  $pV^\kappa$  zůstává konstantní, se entropie nemění. To je ve shodě s tím, že při adiabatickém ději se nepředává teplo.

## 7.2 Expanze ideálního plynu do vakua

- Uvažujme následující děj v plynu: máme nádobu přepaženou přepážkou s otvorem, který je na začátku uzavřen, viz obr. 18(a). Levá část nádoby má objem  $V_1$ , celá nádoba má objem  $V_2$ . Na začátku je v levé části plyn, v pravé je vakuum. Tlak plynu je  $p_1$  a teplota  $T_1$ .
- Následně otvor v přepážce otevřeme. Plyn začne proudit do druhé části nádoby a po nějaké době se ustaví termodynamická rovnováha, takže v obou částech nádoby je stejný tlak  $p_2$  a teplota  $T_2$ , viz obr. 18(b).
- Jiná možnost, jak tento děj realizovat, je umístění pevné přepážky doprostřed nádoby, kterou pak velkou rychlostí vytáhneme. Simulace toho, co by se dělo potom, je zde: [https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly-v\\_pulce\\_nadoby-01.mp4](https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly-v_pulce_nadoby-01.mp4)
- Koná plyn při tomto procesu práci? Nekoná, nemá jak.
- Dal by se uvedený děj reprezentovat nějakou křivkou v PV diagramu? Nedal. Je to vidět třeba už z toho, že pokud by se takto reprezentovat dal, pak by pod křivkou spojující počáteční a koncový bod v PV diagramu musela být nějaká nenulová plocha, což by znamenalo, že plyn koná práci.



Obrázek 18: Expanze plynu do vakua.

- To, že se uvedený děj nedá reprezentovat křivkou v PV diagramu, souvisí s tím, že není tvořen posloupností rovnovážných stavů systému. Takový děj se nazývá nevratný, protože nemůže probíhat opačným směrem. Nikdy se totiž nestane, že by se plyn ze stavu na obr. 18(b) samovolně dostal zpět do stavu na obr. 18(a).
- Připomeňme si, že body v PV diagramu odpovídají právě rovnovážným stavům systému – proto není divu, že uvedenou expanzi do vakua nemůžeme v PV diagramu zobrazit; můžeme zobrazit jen počáteční a konečný rovnovážný stav.
- Když budeme předpokládat, že nedošlo k předávání tepla mezi plynem a okolím, pak je z 1.V.T. jasné, že se nezměnila vnitřní energie plynu. Pro ideální plyn, jehož vnitřní energie závisí jen na teplotě, to znamená, že se nezměnila ani teplota, tedy  $T_2 = T_1$ . Proto pro tlak v koncovém stavu podle stavové rovnice platí  $p_2 = p_1 V_1 / V_2$ .
- Spočítejme změnu entropie plynu. Podle rovnice (26) máme

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= c_V [\ln(p_2 V_2^\kappa) - \ln(p_1 V_1^\kappa)] = c_V \ln \frac{p_2 V_2^\kappa}{p_1 V_1^\kappa} = \frac{f N k}{2} \ln \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} \right] \\ &= \frac{f N k}{2} (\kappa - 1) \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{f N k}{2} \frac{2}{f} \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = N k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (27)$$

- Při expanzi do vakua, což je nevratný proces, tedy došlo ke zvýšení entropie i přesto, že systém nezískal žádné teplo z okolí.
- Podobně je tomu při předávání tepla mezi dvěma tělesy o různých teplotách. Uvažujme tělesa 1 a 2 o teplotách  $T_1, T_2$ , přičemž  $T_1 < T_2$ . Jestliže budou v tepelném kontaktu, bude teplo spontánně přecházet z tělesa 2 na těleso 1. Jestliže takto přejde teplo  $Q$ , bude změna entropie těles

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0. \quad (28)$$

- Vidíme, že i při předávání tepla mezi tělesy, což je opět nevratný proces, entropie roste. Také se to dá říci tak, že teplo mezi teplejším a chladnějším tělesem přechází v tom směru, při kterém entropie neklesá, tedy z teplejšího na chladnější. Jinými slovy, to, že teplo samovolně přechází z teplejšího tělesa na chladnější, je ekvivalentní tvrzení, že entropie neklesá.
- Toto je zcela obecný jev, který si zanedlouho vysvětlíme pomocí statistické fyziky: jestliže máme tepelně izolovaný systém, jeho entropie nikdy neklesá. Buď roste nebo minimálně zůstává konstantní, přičemž tato druhá možnost nastává, jestliže je systém v termodynamické rovnováze. Toto je jedna z formulací tzv. **druhého zákona termodynamiky**.

- Pro nevratné děje vzhledem k výše uvedenému platí, že

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (29)$$

- První zákon termodynamiky můžeme pro vratné děje zformulovat rovněž pomocí změny entropie:

$$dE = TdS - pdV. \quad (30)$$

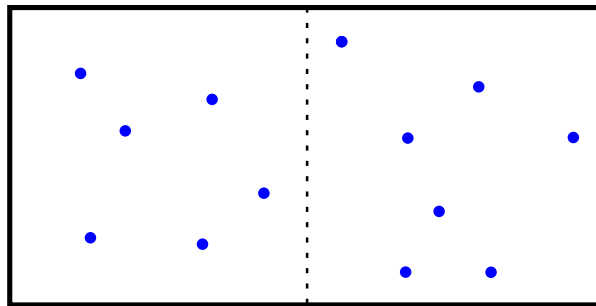
- Ukazuje se ovšem, že to platí i pro nevratné děje, takže rovnice (30) je zcela obecná. Nazývá se **termodynamická identita**.

## 8 Základy statistické fyziky

- Jak už jsme zmínili, termodynamické veličiny jako entropie nebo teplota mají hlubší význam, podložený statistickou fyzikou, než by se jevílo jen ze samotné termodynamiky. Abychom tento význam lépe dokázali pochopit, je třeba získat chápání pro jevy z teorie pravděpodobnosti. Proto se nyní budeme zabývat některými jevy, které s termodynamikou zdánlivě nesouvisejí, vytvoříme rámec pro práci s pravděpodobnostmi a pak uvidíme, jak to bude užitečné pro termodynamické úvahy.

### 8.1 Plyn v nádobě a analogie s náhodným překlápěním mincí

- Uvažujme plyn s  $N$  molekulami v nádobě, která je pomyslně rozdělena na dvě poloviny, viz obr. 19. Zajímalo by nás, jak budou při náhodném rozdělení molekuly v levé a pravé polovině nádoby, tedy například jaká je pravděpodobnost, že v levé polovině bude výrazně více molekul než v pravé.



Obrázek 19: Nádoba s plynem, pomyslně rozdělená na dvě stejně velké poloviny.

- Jak si ukážeme, pokud je  $N$  velké, bude v obou polovinách nádoby téměř stejný počet částic.
- Začneme s jednodušší otázkou: jaká je pravděpodobnost, že v levé polovině bude přesně  $\ell$  molekul (a tedy v pravé polovině bude přesně  $N - \ell$  molekul)?
- Předpokládejme, že molekuly jsou na sobě nezávislé. Každá má pravděpodobnost  $1/2$ , že bude v levé polovině a pravděpodobnost  $1/2$ , že bude v pravé polovině.
- Je to podobné jako s hodem  $N$  mincemi. U každé je pravděpodobnost  $1/2$ , že na ní padne panna a pravděpodobnost  $1/2$ , že padne orel. Přiřaďme každé molekule jednu minci, levé polovině nádoby pannu pravé polovině orla. Pravděpodobnost, že v levé polovině bude přesně  $\ell$  molekul, je pak stejná jako pravděpodobnost, že padne právě  $\ell$  panen a  $N - \ell$  orlů.

- Není těžké ukázat, že tato pravděpodobnost je přesně

$$P(s) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{\ell} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\ell!(N-\ell)!}, \quad (31)$$

kde  $\binom{N}{\ell} \equiv \frac{N!}{\ell!(N-\ell)!}$  je kombinační číslo  $N$  nad  $\ell$ . Bylo by vhodné umět kombinační číslo nějak vhodně aproximovat pro velká  $N$  a  $\ell$ .

- Ze tímto účelem přiřadíme paně číselnou hodnotu 1 a orlu 2. Je to podobné jako při házení kostkami, kdy na každé kostce může padnout číslo 1 až 6. Na minci může padnout číslo 1 nebo 2. To, že na  $N$  mincích padne právě  $\ell$  panen a  $N - \ell$  orlů, je pak ekvivalentní situaci, že součet čísel, která padnou, je  $s = \ell \cdot 1 + (N - \ell) \cdot 2 = 2N - \ell$ .
- Jak pravděpodobnost tohoto jevu zjistit? Použijeme velmi významný výsledek teorie pravděpodobnosti, který ale nebudeme dokazovat, tzv. centrální limitní větu. Podle ní pravděpodobnostní rozdělení náhodné veličiny (v našem případě celkový součet hodu na mincích), která vznikne součtem velkého počtu náhodných veličin  $x$  se shodným pravděpodobnostním rozdělením (v našem případě výsledek hodu jedinou kostkou), konverguje k tzv. normálnímu (Gaussovu) rozdělení

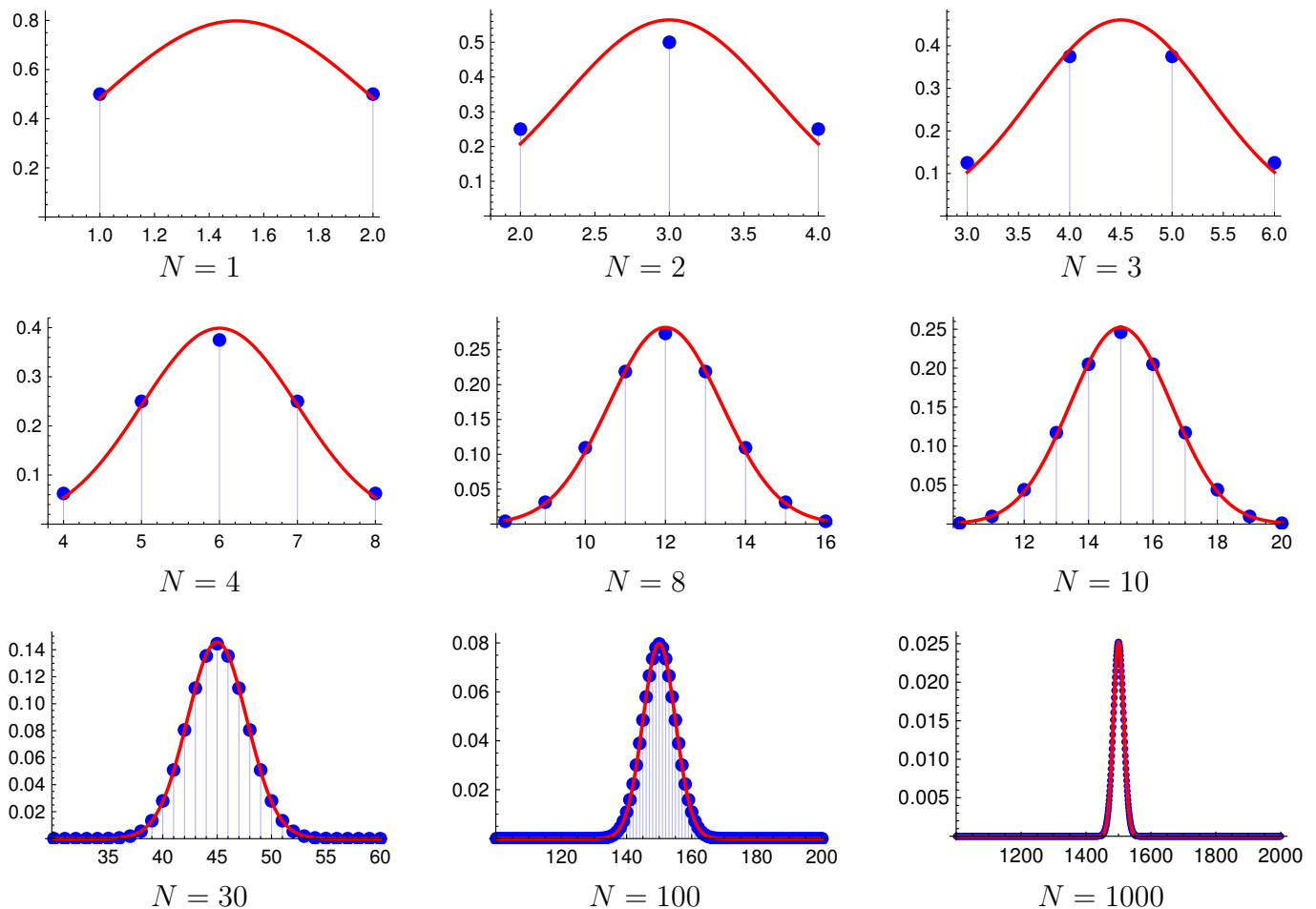
$$P(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_s} \exp \left[ -\frac{(s - \bar{s})^2}{2\sigma_s^2} \right], \quad (32)$$

kde  $\exp(x) = e^x$  značí exponenciální funkci. Zde střední hodnota veličiny  $s$  je  $\bar{s} = N\bar{x}$  a její střední kvadratická odchylka je  $\sigma_s = \sqrt{N}\sigma_x$ , kde  $\sigma_x$  je střední kvadratická odchylka veličiny  $x$ , tj.  $\sigma_x = \sqrt{\langle (x - \bar{x})^2 \rangle}$ .

- Aplikujme to na náš případ: střední hodnota výsledku  $x$  při hodu jednou mincí je  $\bar{x} = \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 2 = \frac{3}{2}$ , střední kvadratická odchylka je  $\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot (1 - \frac{3}{2})^2 + \frac{1}{2} \cdot (2 - \frac{3}{2})^2} = \frac{1}{2}$ . Proto lze očekávat, že při hodu  $N$  mincemi půjde rozdělení součtu  $s$  k normálnímu rozdělení (32) s parametry  $\bar{s} = \frac{3}{2}N$ ,  $\sigma_s = \frac{1}{2}\sqrt{N}$ .
- Srovnání skutečného rozdělení a uvedeného normálního rozdělení je na obr. 20. Je vidět, že normální rozdělení velmi dobře aproximuje rozdělení součtu  $s$  už pro dosti malé hodnoty  $N$  a např. pro  $N = 30$  je rozdíl mezi oběma rozděleními nepostřehnutelný.
- Když bude  $N$  růst, bude se  $\sigma_y$ , tedy i šířka Gaussovy křivky rozdělení součtu  $y$  zvětšovat úměrně  $\sqrt{N}$ , ale relativní šířka křivky bude naopak s  $N$  klesat úměrně  $1/\sqrt{N}$ , což je vidět i na obr. 20.
- Jak lze ukázat, u normálního rozdělení leží více než 95% hodnot  $s$  v intervalu  $[\bar{s} - 2\sigma_s, \bar{s} + 2\sigma_s]$  a více než 99,5% hodnot  $s$  v intervalu  $[\bar{s} - 3\sigma_s, \bar{s} + 3\sigma_s]$ . Proto můžeme říci, že s pravděpodobností více než 99% bude výsledek hodu  $N$  mincemi ležet mezi  $\frac{3}{2}(N - \sqrt{N})$  a  $\frac{3}{2}(N + \sqrt{N})$ .
- Když se vrátíme k  $N$  částicím v nádobě, pak  $\ell$  částicím v levé polovině odpovídá součet na mincích  $s = 2N - \ell$ , a obráceně  $\ell = 2N - s$ . Vztah (32) pak můžeme přepsat přímo pro počet panen  $\ell$  namísto pro součet  $s$  s využitím střední hodnoty  $\bar{\ell} = N/2$  a střední kvadratické odchylky  $\sigma_\ell = \sqrt{N}/2$  jako

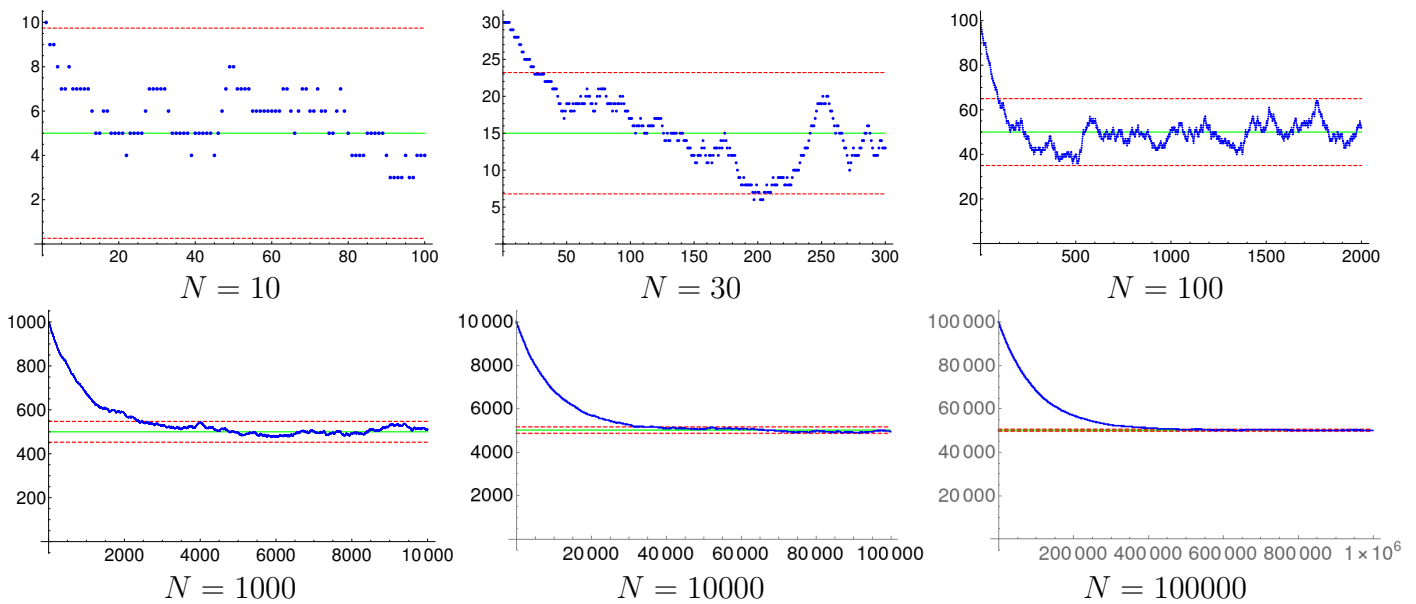
$$P(\ell) = \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} \exp \left[ -\frac{2(\ell - N/2)^2}{N} \right]. \quad (33)$$

- Z předchozího pak vyplývá, že s pravděpodobností více než 99% bude počet částic v levé polovině nádoby ležet mezi hodnotami  $\frac{1}{2}N - \frac{3}{2}\sqrt{N}$  a  $\frac{1}{2}N + \frac{3}{2}\sqrt{N}$ .



Obrázek 20: Srovnání skutečného pravděpodobnostního rozdělení součtu čísel padlých na  $N$  mincích (modré body) s normálním rozdělením (červená křivka) podle centrální limitní věty pro několik hodnot  $N$ . Je vidět, že už pro  $N = 30$  je rozdíl mezi oběma rozděleními nepostřehnutelný.

- 4 mililitry vzduchu za normálních podmínek obsahují asi  $10^{20}$  částic. Pokud by naše nádoba měla tento objem, pak tedy v levé polovině nádoby bude s pravděpodobností více než 99% počet molekul mezi  $\frac{1}{2} \cdot 10^{20} - \frac{3}{2} \cdot 10^{10}$  a  $\frac{1}{2} \cdot 10^{20} + \frac{3}{2} \cdot 10^{10}$ .
- Rozptyl  $3 \cdot 10^{10}$  se může zdát velký, ale proti celkovému počtu částic  $10^{20}$  je zcela mizivý. Počet částic v levé polovině nádoby je neuvěřitelně ostrý: je určen s relativní přesností  $(3 \cdot 10^{10}) / (\frac{1}{2} \cdot 10^{19}) \approx 6 \cdot 10^{-10}$ ! Tedy pokud bychom nakreslili graf jako na obr. 20, ale pro počet částic v 4 ml vzduchu, byla by šířka Gaussovy křivky asi pětina velikosti atomu vodíku. Nebo kdybychom chtěli graf zvětšit natolik, aby byla šířka Gaussovy křivky 1 milimetr, byl by celý graf široký 1700 kilometrů!
- Zajímavé je provést následující myšlenkový (nebo i praktický) experiment: mějme  $N$  mincí ležících na stole, na nichž na všech je vidět stejná strana, např. panna. Nyní náhodně vybereme jednu minci a hodíme jí tak, že padne panna nebo orel. A znovu náhodně vybereme jednu minci a hodíme jí, atd. A přitom budeme sledovat, kolik je na stole panen. Panen bude zpočátku ubývat a v dlouhodobém horizontu lze čekat, že se jejich počet bude držet blízko hodnoty  $N/2$ .
- Obr. 21 znázorňuje počítačovou simulaci tohoto procesu.
- Simulace procesu překlápění mincí, kdy na začátku jsou na všech panny, je zde: <https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/ctverec-cerna-01.mp4>  
Srovnání situace, kdy jsou na začátku jsou na všech panny se situací, kdy jsou na všech orlové, je



Obrázek 21: Počítačová simulace experimentu s hody náhodně vybranou mincí z celkem  $N$  mincí. Na vodorovné ose je počet hodů, na svislé ose je počet panen. Na začátku jsou panny na všech mincích. Červené čáry vyznačují interval  $[\frac{N}{2} - \frac{3}{2}\sqrt{N}, \frac{N}{2} + \frac{3}{2}\sqrt{N}]$ , v němž leží statisticky přes 99% hodnot, zelená čára pak střední hodnotu  $N/2$ . Pro větší počty mincí, hlavně  $N = 10000$  a  $100000$ , je dobře vidět relaxace do rovnovážného stavu.

zde:

<https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/ctverec-cerna+bila-01.mp4>

- Uvedená simulace dobře odpovídá i situaci s molekulami v nádobě: když na začátku budou všechny molekuly v levé polovině a žádná v pravé, a pak se vždy náhodně jedna molekula přesune do druhé poloviny nádoby, než kde zrovna je, bude jich zpočátku vlevo ubývat a vpravo přibývat, až po čase se počet víceméně vyrovná.
- Nikdy se ale nestane, že by se molekuly opět shromáždily jen v jedné polovině nádoby; tento jev by byl extrémně nepravděpodobný, už při 100 molekulách je jeho pravděpodobnost  $2^{-100} \approx 10^{-30}$  a při  $10^{20}$  molekulách je to  $10^{-3 \cdot 10^{19}}$ .
- Vidíme, že vratnost a nevratnost dějů souvisí s pravděpodobností: pokud začneme s nějakým málo pravděpodobným stavem, například se všemi molekulami plynu v jedné polovině nádoby, pak po chvíli dostaneme stav, který bude mnohem pravděpodobnější. A po dost dlouhé době (tj. delší než relaxační doba) už bude systém v nejpravděpodobnějším stavu, ve kterém bude setrvávat (s případnými nepatrnými fluktuacemi kolem něj).

## 8.2 Multiplicita stavu, entropie

- Budeme nyní rozlišovat mezi dvěma pohledy na stav mincí: stav odpovídající konkrétním hodnotám na konkrétních mincích, kdy jednotlivé mince rozlišujeme, budeme nazývat **mikrostav**. Mikrostavem deseti mincí je například 1122122212, kdy na 1. minci je panna, na druhé panna, na třetí orl atd.
- Naproti tomu tzv. **makrostav** udává jen to, kolik je na mincích celkově panen a orlů, tedy výše uvedený mikrostav odpovídá makrostavu, ve kterém jsou 4 panny a 6 orlů. Existuje ale i mnoho dalších mikrostavů odpovídajících témuž makrostavu, např. 2221111222.



- Viděli jsme, že některé makrostavy jsou pravděpodobnější než jiné. Jejich pravděpodobnosti s velkou přesností udává vztah (33). Dalo by se z toho nějak usoudit na počet všech mikrostavů mincí odpovídajících danému makrostavu?
- Dalo, a to velmi snadno. Pravděpodobnost daného makrostavu je podílem počtu mikrostavů, kterými se tento makrostav dá realizovat, a počtu všech mikrostavů, kterých je  $2^N$  (2 stavy každé mince,  $N$  mincí). Tedy

$$\Omega(\ell) = 2^N P(\ell) = \binom{N}{\ell} \approx 2^N \frac{2}{\sqrt{2\pi N}} \exp \left[ -\frac{2(\ell - N/2)^2}{N} \right]. \quad (34)$$

Tento počet se nazývá **multiplicita stavu**, nebo také statistická váha. Je to počet mikrostavů, kterými se dá realizovat daný makrostav.

- Například po 14 mincích jsou multiplicity jednotlivých makrostavů takovéto:

$\ell$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\Omega(\ell)$	1	14	91	364	1001	2002	3003	3432	3003	2002	1001	364	91	14	1

- Daný makrostav je tím pravděpodobnější, čím větší je jeho multiplicita.
- (Bezrozměrná) entropie makrostavu je definována jako přirozený logaritmus jeho multiplicity:

$$\sigma = \ln \Omega \quad (35)$$

- Budeme-li mít dva systémy, které jsou statisticky nezávislé, pak multiplicita z nich složeného systému bude součinem multiplicit – každý stav jednoho systému můžeme zkombinovat s každým stavem druhého systému. Díky vlastnosti logaritmu je pak entropie složeného systému součtem entropií systémů. Entropie je tedy aditivní veličina.
- Vzhledem k tomu, že systémy mají tendenci spět od méně pravděpodobných stavů k pravděpodobnějším, má multiplicita a tím i entropie tendenci růst. Systém nakonec dospěje do stavu, kdy je entropie maximální (za daných vnějších podmínek).

### 8.3 Mikrostav termodynamického systému

- Uvažujme nyní nějaký termodynamický systém, například ideální jednoatomový plyn v nádobě. Mechanický stav  $i$ -té molekuly v systému je určen její polohou (tři souřadnice  $x_i, y_i, z_i$ ) a hybností (tři složky  $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}$ ). Mikroskopický stav celého systému je tedy určen souborem  $6N$  těchto veličin (pro  $i = 1, 2, \dots, N$ ). Tyto veličiny mohou nabývat nejrůznějších hodnot; například souřadnice molekul mohou nabývat všech kombinací  $(x_i, y_i, z_i)$ , které odpovídají prostoru nádoby. Hybnosti mohou být v principu libovolné.
- Stav systému je výhodné reprezentovat v abstraktním prostoru, tzv. **fázovém prostoru** o  $6N$  dimenzích. Každý bod v tomto prostoru reprezentuje  $6N$ -tici hodnot  $x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}$  a tedy mikroskopický stav systému. Fázový prostor je tedy prostorem mikroskopických stavů systému, tzv. **mikrostavů**.
- Podle popisu klasické mechaniky se souřadnice a hybnosti mohou měnit spojitě, proto je těchto kombinací nekonečně (dokonce nespočetně) mnoho, dokonce i v jakkoli malé oblasti fázového prostoru.

- Ukazuje se ovšem, že popis klasické mechaniky není pro molekuly zcela přesný. Lepší popis poskytuje mechanika kvantová, která ukazuje, že poloha a hybnost částice nemohou současně nabývat přesných hodnot; místo toho jsou tyto hodnoty poněkud „rozmazané“ kvůli Heisenbergovým relacím neurčitosti.
- Proto ani počet mikrostavů systému v nějaké konečné oblasti fázového prostoru není nekonečný, ale konečný. To odpovídá jakési „zrnité struktuře“ fázového prostoru, která souvisí se zmíněnou rozmazaností. Jedna „buňka“ fázového prostoru má přitom objem  $h^{3N}$ , kde  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Js je tzv. Planckova konstanta, základní konstanta kvantové mechaniky.

## 8.4 Makrostav termodynamického systému

- Zatím jsme většinou uvažovali jednoduchý termodynamický systém v rovnováze a viděli jsme, že jeho makroskopicky popsáný stav (i zde budeme používat pojem makrostav) je určen dvojicí stavových veličin, např.  $p, V$  (nebo alternativně třeba  $p, \rho$  nebo  $p, T$ ).
- Co když ale systém v rovnováze není? Je možné nějak určit jeho makrostav?
- Rozdělme takový systém na velké množství malých podsystémů, z nichž každý je ale stále makroskopický (tj. obsahuje velké množství částic). Protože jsou podsystémy velmi malé, každý z nich má velmi krátkou relaxační dobu, takže velmi rychle dospěje do rovnováhy. Pro podsystém v rovnováze pak můžeme definovat jeho teplotu a tlak.
- Celý systém pak charakterizujeme funkcemi  $p(\vec{r}), T(\vec{r})$ , kde tlak  $p(\vec{r})$  je tlak v podsystému, který se nachází v místě o polohovém vektoru  $\vec{r}$ , a podobně pro teplotu.
- Makrostav systému je zadán funkcemi  $p(\vec{r})$  a  $T(\vec{r})$ .
- Dělení na podsystémy musí být natolik jemné, aby každý sám o sobě už byl v rovnováze. Další zjemňování dělení by proto už na funkcích  $p(\vec{r}), T(\vec{r})$  nic nezměnilo. Tím je pojem makrostavu termodynamického systému jednoznačně vymezen.
- Každému makrostavu odpovídá velké množství mikrostavů, podobně jako to bylo u příkladu s mincemi. Jejich počet opět nazveme multiplicitou makrostavu a jeho logaritmus pak bezrozměrnou entropií. Systém v termodynamické rovnováze má ze všech stavů s danou energií největší multiplicitu a tedy i entropii.
- Proč říkám „při dané energii“? Protože energie izolované soustavy se nemění s časem, zachovává se. Proto musíme uvažovat změny entropie při dané energii, kterou systém má a která se nemění.
- Pro definici entropie stavu, který není v termodynamické rovnováze, je klíčové rozdělení na menší podsystémy, z nichž každý v rovnováze (sám o sobě) je. Bez tohoto rozdělení není vůbec možné entropii nerovnovážného stavu definovat.

## 8.5 Entropie a teplota

- Uvažujme dva termodynamické systémy A a B, které spolu mohou interagovat (tedy především si vyměňovat energii). Jejich entropie (jakožto složeného systému) bude maximální, když nabudou termodynamické rovnováhy. Tehdy totiž bude maximální multiplicita makrostavu, ve kterém budou, všechny ostatní makrostavy budou mnohem méně pravděpodobné.

- Jestliže bude entropie na maximu, pak předání malého množství energie  $\Delta E$  ze systému A do B celkovou entropii v prvním řádu nezmění, tedy musí platit

$$\frac{d\sigma}{dE_A} = \frac{d(\sigma_A + \sigma_B)}{dE_A} = \frac{d\sigma_A}{dE_A} + \frac{d\sigma_B}{dE_A} = \frac{d\sigma_A}{dE_A} - \frac{d\sigma_B}{dE_B} = 0, \quad (36)$$

protože  $dE_B = -dE_A$  kvůli zachování energie.

- Odtud plyne

$$\frac{d\sigma_A}{dE_A} = \frac{d\sigma_B}{dE_B}, \quad (37)$$

jinými slovy, veličina

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{d\sigma}{dE} \quad (38)$$

je pro oba systémy v rovnováze stejná.

- Veličinu  $\tau$  nazýváme **teplotou** systému. Vidíme, že dva systémy v rovnováze mají stejnou teplotu. Tím jsme se dostali ke slibované statistické definici teploty. Vidíme, že není vůbec triviální a museli jsme předtím zavést a vysvětlit řadu pojmů.
- Protože entropie  $\sigma$  je bezrozměrná, teplota  $\tau$  má stejný rozměr jako energie a jednotku joule.
- Je ovšem zvykem měřit teplotu v jiných jednotkách – kelvinech – které vznikly historicky jiným způsobem a také hodnoty běžných teplot v ní mají numericky rozumnější hodnoty než v joulech (např. pokojová teplota je  $T \approx 300$  K v Kelvinově stupnici, což ale odpovídá  $\tau \approx 4 \cdot 10^{-21}$  J v energiové stupnici).
- V souladu s tím je zvykem definovat entropii vynásobenou konverzním faktorem mezi joulem a kelvinem, což je Boltzmannova konstanta. Tím dostáváme statistické definice entropie  $S$  a teploty  $T$ :

$$S = k\sigma = k \ln \Omega, \quad \frac{1}{T} = \frac{k}{\tau} = \frac{dS}{dE} \quad (39)$$

- V dalším budeme používat entropii  $S$  a teplotu  $T$  namísto  $\sigma$  a  $\tau$ , protože je to tak zvykem. Pokud ale uvažujeme o statistických vlastnostech nějakého systému, o multiplicitách apod., je výhodnější uvažovat raději bezrozměrnou entropii  $\sigma$ .
- Statisticky zavedená entropie  $S$  je se shoduje s entropií, kterou jsme zavedli již dříve čistě termodynamicky v sekci 7.1.
- Jestliže entropie nějakého systému vzroste o  $\Delta S$ , vzroste multiplicita  $e^{\Delta S/k}$  krát. Tak například jestliže ohřejeme hrnek s 200 gramy vody o 1 stupeň z 20 °C na 21 °C, entropie vzroste o  $\Delta S = Q/T = (840 \text{ J})/(293 \text{ K}) = 2,9 \text{ J/K}$  a multiplicita tím vzroste  $e^{2 \cdot 10^{23}} \approx 10^{10^{23}}$  krát. To je číslo, které má  $10^{23}$  cifer (ne tedy jen 23)! Vidíme tedy, že multiplicity stavů makroskopických systémů jsou dány obrovskými čísly mimo jakoukoli naši představu.
- Nebo jiný příklad: uvažujme dva stejné systémy, každý s tepelnou kapacitou  $c$ . Na začátku se jejich teploty liší o  $\Delta T$ , přičemž jeden systém má teplotu  $T_1 = T_0 + \Delta T/2$  a druhý  $T_2 = T_0 - \Delta T/2$ . Když je uvedeme do tepelného kontaktu, teploty se vyrovnají na teplotě  $T_0$ . O kolik přitom vzroste entropie? Snadno ukážeme, že

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = c \left( \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} \right) = c \left( \ln \frac{T_0}{T_1} + \ln \frac{T_0}{T_2} \right) = c \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} \\ &= -c \ln \left( 1 - \frac{(\Delta T)^2}{4T_0^2} \right) \approx c \frac{(\Delta T)^2}{4T_0^2} \end{aligned} \quad (40)$$

Uvažujme pro konkrétnost, že každý ze systémů je ideální jednoatomový plyn s  $N$  molekulami,  $T_0 = 293$  K a  $\Delta T = 1$  K. Pak platí  $c = c_V = \frac{3}{2}Nk$ , odkud  $\Delta S = 4,3 \cdot 10^{-6}Nk$  a multiplicita stavu tedy vzroste  $e^{\Delta S/k} = e^{4,3 \cdot 10^{-6}N}$  krát. Tedy pokud by každý systém obsahoval milion částic, vzrostla by multiplicita  $e^{4,3} = 79$  krát. To není mnoho, ale to by byly velmi malé systémy. Pokud by naproti tomu každý plyn obsahoval  $10^{20}$  částic (jako např. 4 ml vzduchu), vzrostla by multiplicita  $e^{4,3 \cdot 10^{14}} \approx 10^{19 \cdot 10^{14}}$  krát. Tolikrát méně pravděpodobný by tedy byl stav, kdy se teploty liší o jeden stupeň, než stav, kdy jsou vyrovnány.

- Je zajímavé, že kdybychom se ve výpočtu multiplicity nějakého makrostavu spletli třeba i o několik řádů, na entropii by se to projevilo jen velmi málo. Uvažujme například, že bychom se spletli o 50 řádů, tedy faktorem  $10^{50}$ . Toto číslo přibližně vyjadřuje počet atomů v celé Zemi a je nepředstavitelně obrovské. Jak by se tato chyba v multiplicitě projevila na entropii? Odpovídající chyba entropie by byla  $\Delta S = k \ln(10^{50}) \approx 115k = 1,6 \cdot 10^{-21}$  J/K. To je naopak velmi málo. I kdybychom se tedy v odhadu multiplicity nějakého makrostavu určitého makroskopického systému spletli faktorem odpovídajícím počtu atomů v zeměkouli, pak by odpovídající chyba v určení entropie byla naprosto zanedbatelná veličina.

## 9 Tepelné stroje

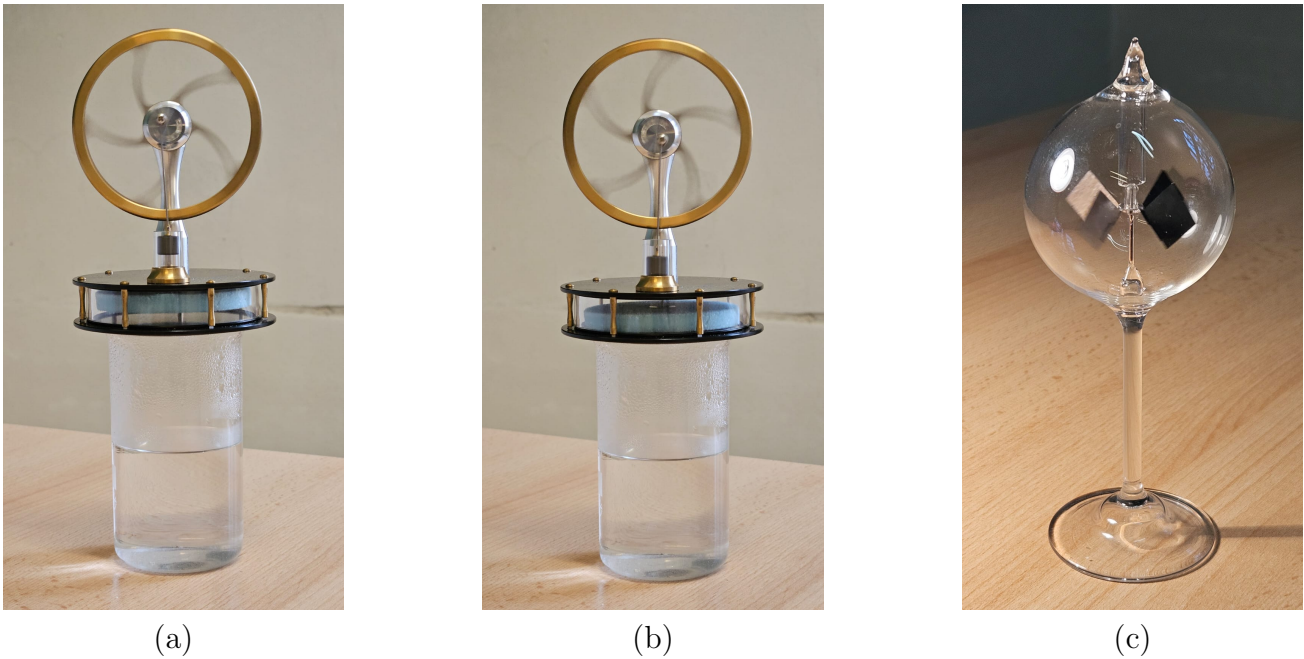
- Uvažujme o následující situaci: dokážeme vyrobit energii ve formě tepla (tj. neuspořádaného ohybu molekul), např. spalováním uhlí nebo rozpadem uranu, a rádi bychom z něj získali energii ve formě uspořádaného pohybu, tedy mechanickou práci, kterou pak můžeme dále převést např. na elektrickou energii.
- Lze takto převést veškerou tepelnou energii? Nikoli, protože nelze bez dalšího procesu odstranit entropii, která souvisí s neuspořádaným pohybem molekul.
- Entropie se můžeme zbavit tak, že nějaké teplo (tzv. odpadní teplo) vypustíme ven.
- Tento proces bude realizován určitým zařízením, tzv. tepelným strojem, který bude pracovat v cyklech. Po proběhnutí cyklu se stroj vrátí do původního stavu. Jeho entropie tedy bude po proběhnutí cyklu stejná jako před ním.
- Příklady praktických tepelných strojů: parní stroj, parní turbína, spalovací motor (benzínový, dieselový), Stirlingův motor (viz obr. 22(a-b)), Crookesův světelný mlýnek neboli Crookesův radiometr (viz obr. 22(c)), nenasytý ptáček (viz obr. 23) nebo termočlánek.

### 9.1 Carnotův cyklus

- Abychom zjistili, kolik tepelné energie můžeme maximálně přeměnit na mechanickou práci, uvažujme, že máme horké těleso na teplotě  $T_1$  a chladné těleso na teplotě  $T_2$ . Během jednoho cyklu odebereme z horkého tělesa teplo  $Q_1$  a odevzdáme chladnému tělesu teplo  $Q_2$ . Rozdíl tepel  $Q_1 - Q_2$  můžeme přeměnit na mechanickou práci  $W$ . Účinnost tepelného stroje je pak definována jako poměr získané práce ku dodanému teplu, tedy

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (41)$$

- Během jednoho cyklu horké těleso ztratí entropii  $Q_1/T_1$ . Přitom tepelný stroj získá minimálně stejnou entropii, protože při procesu předávání tepla z horkého tělesa tepelnému stroji se celková entropie systému (horké těleso + stroj) nemůže zmenšit. Pro změnu entropie stroje při tomto



Obrázek 22: (a)+(b) Stirlingův motor zachycený ve dvou fázích svého cyklu, kdy je pracovní plyn v kontaktu (a) s ohříváčem (teplá vodní pára a vzduch nad hladinou horké vody) a (b) s chladičem (chladnější vzduch v okolí). O toto přepínání tepelného kontaktu se stará modrý molitanový váleček. Pracovní píst je malý černý váleček. (c) Crookesův světelný mlýnek se otáčí, když na něj posvítíme.

procesu tedy platí  $\Delta S_1 \geq Q_1/T_1$ , přičemž rovnost platí při vratném ději, kdy se teplo stroji předává při teplotě  $T_1$  (tj. sám stroj, či alespoň pracovní látka v něm, má teplotu  $T_1$ ).

- Během jednoho cyklu chladné těleso naopak získá entropii  $Q_2/T_2$ . Přitom tepelný stroj ztratí nejvýše stejnou entropii z podobného důvodu. Pro změnu entropie stroje při tomto procesu tedy platí  $\Delta S_2 \geq -Q_2/T_2$ , přičemž rovnost platí při vratném ději, kdy pracovní látka ve stroji má teplotu  $T_2$ .
- Celková změna entropie stroje během cyklu je nulová, protože entropie je stavová veličina, a dostáváme tak

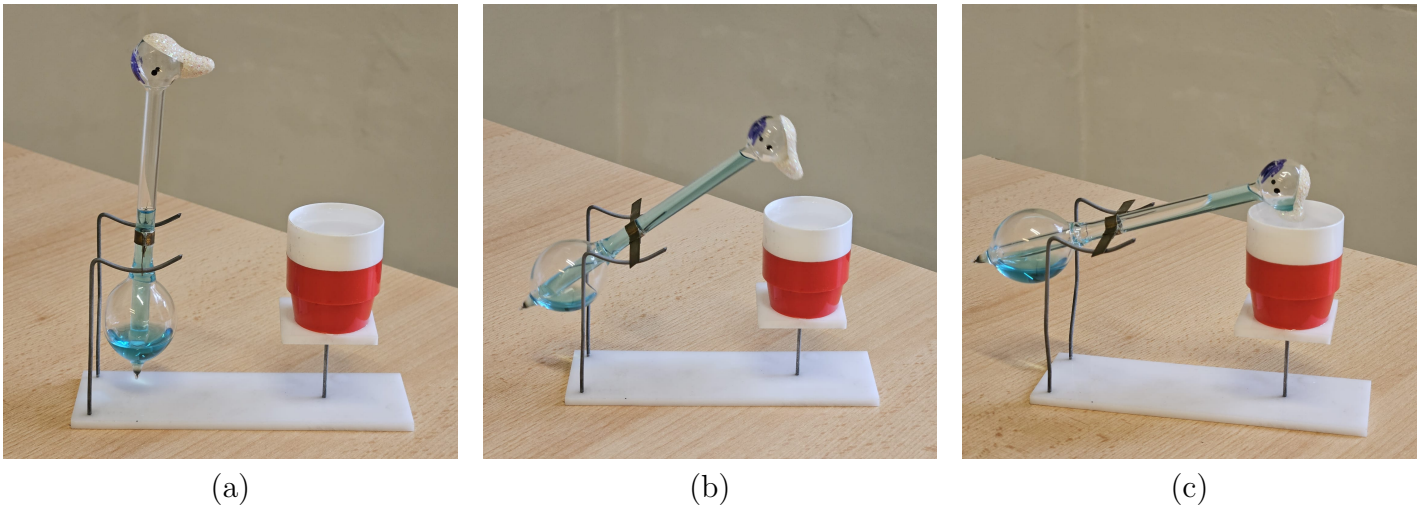
$$\Delta S = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq Q_1/T_1 - Q_2/T_2 \quad \Rightarrow \quad Q_1/T_1 \leq Q_2/T_2, \quad (42)$$

odkud pro účinnost dostaneme s využitím rovnice (41)

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (43)$$

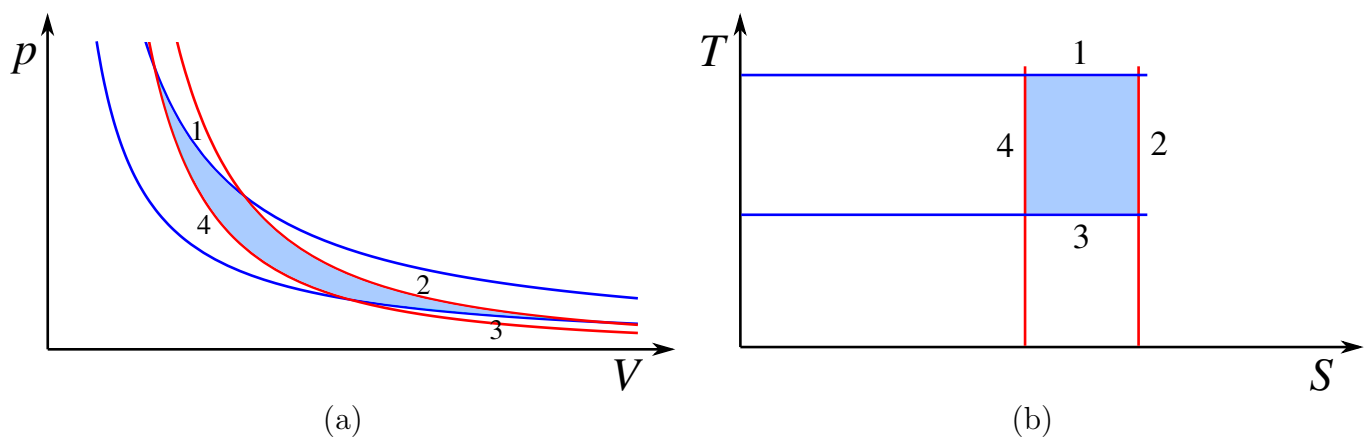
a rovnost odpovídá vratnému procesu.

- Co vratnost v tomto případě přesně znamená? Především předávání tepla z horkého tělesa (tzv. ohříváče) stroji se musí odehrávat tak, že i stroj je při něm na teplotě  $T_1$ . Pokud by byl na teplotě nižší, aby teplo snáze proudilo, získával by stroj entropii větší než  $Q_1/T_1$ , což by snižovalo účinnost. Podobně při odevzdávání tepla chladnému tělesu (tzv. chladiči) musí mít pracovní látka ve stroji teplotu  $T_2$ . Pro dosažení maximální účinnosti tedy oba procesy předávání tepla musí probíhat izotermicky, a to na teplotách  $T_1$  a  $T_2$ .
- Je ovšem také třeba převést pracovní látka z teploty  $T_2$  na  $T_1$  a zpět, a to bez předávání tepla, tedy adiabaticky. Z toho je zřejmé, že maximální účinnosti dosáhneme cyklem, který se skládá ze dvou izoterm a dvou adiabat. Takovýto cyklus se nazývá Carnotův.



Obrázek 23: Nenasytý ptáček je tepelným strojem, kdy ohřivačem je vzduch z okolí v blízkosti ptáčkovy zadečky a chladičem je vypařující se voda na ptáčkově hlavičce nasáklá v porézním materiálu. (a) Tlak sytých par modré kapaliny (organické rozpouštědlo) v zadečce je vyšší než v hlavičce z důvodu rozdílných teplot, proto je kapalina vytlačována do trubičky a těžiště ptáčka se postupně zvyšuje, až se dostane nad bod opory a ptáček se překlopí (b). Nakonec kapalina steče z trubičky zpět do zadečky (c) a celý proces se opakuje.

- Pozoruhodné je, že přitom není podstatné, jaká je pracovní látka – zda je to např. ideální plyn nebo plyn neideální, nebo jiné médium. V každém případě je maximální možná účinnost daná hodnotou  $\eta_{\max}$  ze vztahu (43).
- Pro ideální plyn se ale dá Carnotův cyklus nakreslit v PV diagramu, viz obr. 24 (a). A protože je entropie stavová veličina, lze stav plynu v rovnováze jednoznačně určit i dvojicí hodnot  $T, S$  namísto  $p, V$ ; proto lze stav určit i bodem v TS diagramu. Zde je tvar izoterm, resp. adiabat velmi jednoduchý – jsou to úsečky rovnoběžné s osou  $S$ , resp.  $T$ , takže Carnotův cyklus je dán obdélníkem, viz obr. 24 (b).



Obrázek 24: Carnotův cyklus  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  pro ideální jednoatomový plyn ( $\kappa = 5/3$ ) (a) v PV diagramu a (b) v TS diagramu. Skládá se ze dvou izoterm (modré křivky) a dvou adiabat (červené křivky). Plocha v PV diagramu odpovídá celkové vykonané práci  $W = \oint p dV$  během jednoho cyklu, plocha v TS diagramu zase celkovému přijatému teplu  $Q = \oint T dS$ . Obě plochy jsou stejně velké.

- Jak jsme si řekli, předávání tepla z ohřivače stroji v Carnotově cyklu musí probíhat izotermicky při teplotě  $T_1$  a odevzdávání tepla chladiči zase při teplotě  $T_2$ . Takové předávání tepla ale bude

trvat velmi dlouho, protože teplo proudí mezi tělesy tím ochotněji, čím je větší rozdíl jejich teplot, a při nulovém rozdílu teplot neproudí vůbec. Carnotův cyklus je tedy sice maximálně účinný, ale současně nekonečně pomalý. V praxi se proto používají cykly, kdy je teplota pracovní látky ve fázi 1 (jednotlivé fáze cyklu jsou vyznačeny na obr. 24) poněkud nižší než teplota ohříváče a ve fázi 3 zase poněkud vyšší než teplota chladiče. To sníží účinnost, ale zase výrazně zrychlí proces a tedy zvýší výkon stroje.

## 9.2 Chladicí stroje a tepelná čerpadla

- Jak víme, teplo samovolně přechází z teplejšího tělesa na chladnější (2. zákon termodynamiky). Někdy ale může být užitečné nějakým způsobem teplo „přinutit“, aby přecházelo z chladnějšího tělesa na teplejší. To se nebude dít samovolně, je třeba za to „zaplatit“ mechanickou prací.
- Praktická situace, kdy uvedený děj potřebujeme, je chlazení (např. u chladničky nebo klimatizace). Aby věci v chladničce zůstaly studené, je třeba kompenzovat samovolné proudění tepla z okolí do chladničky, musíme tedy čerpat teplo z chladničky do okolí.
- Jednou z možností, jak chladicí stroj realizovat, je obrátit směr Carnotova cyklu, tedy na obr. 24 procházet děje v plynu v pořadí  $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . Přitom stroj odebírá teplo  $Q_2$  z chladnějšího tělesa, odevzdává teplo  $Q_1$  teplejšímu tělesu a rozdíl  $W = Q_1 - Q_2$  je třeba dodat ve formě práce.
- Opět můžeme vyjádřit nerovnosti pro změnu entropie stroje při tepelné výměně s teplým tělesem:  $\Delta S_1 \geq -Q_1/T_1$  (znaménko mínus je zde proto, že stroj teplo odevzdává) a při tepelné výměně s chladným tělesem:  $\Delta S_2 \geq Q_2/T_2$ . Celková změna entropie stroje během cyklu pak je

$$\Delta S = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq -Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \quad \Rightarrow \quad Q_1/T_1 \geq Q_2/T_2 \quad (44)$$

- Můžeme definovat **chladicí faktor** chladničky  $K_{\text{ch}}$  jako poměr odčerpaného tepla  $Q_2$  a spotřebované práce  $W$ :

$$K_{\text{ch}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} = K_{\text{ch max}}, \quad (45)$$

kde jsme využili rovnici (44).

- Například pokud bude  $T_1 = 300 \text{ K}$  a  $T_2 = 253 \text{ K}$  (to odpovídá mrazničce na teplotě  $-20^\circ\text{C}$ ), je  $e_{\text{max}} \approx 5,4$ . Na každý joule dodané práce lze tedy odčerpat více než 5 joulů tepla. V praxi je ovšem samozřejmě efektivita nižší.
- Někdy nám nejde o to něco zchladit, ale naopak ohřát (např. vnitřek domu). K tomu lze použít tzv. tepelné čerpadlo, které funguje podobně jako lednička. Chladnějším tělesem je přitom venkovní vzduch (v případě čerpadla typu vzduch-vzduch) nebo půda (v případě čerpadla typu voda-vzduch s hlubinným vrtem). Cílem je dodat co nejvíce tepla  $Q_1$  teplému tělesu při dané vykonané práci  $W$ . Můžeme definovat **topný faktor** čerpadla  $K_t$

$$K_t = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2} = K_{t \text{ max}} \quad (46)$$

- Např. pro  $T_1 = 300 \text{ K}$  a  $T_2 = 273 \text{ K}$  (to odpovídá teplotě okolí kolem  $0^\circ\text{C}$ ), je  $e_{\text{max}} \approx 11$ . V praxi je opět efektivita výrazně nižší.
- Jako tepelné čerpadlo by se dal využít i Stirlingův motor, kdy bychom kolečkem točili opačným směrem, než se jinak samovolně točí.
- Podobně funguje termočlánek, ke kterému připojíme elektrické napětí a necháme proud protékat opačně, než by protékal při zkratovaném článku. Tento tzv. Peltierův článek se používá např. pro chlazení elektroniky.

## 10 Ještě k druhému zákonu termodynamiky

- S druhým zákonem termodynamiky jsme se již několikrát setkali a formulovali jsme jej různými způsoby. I historicky byl tento zákon formulován mnoha vzájemně ekvivalentními způsoby. Podílela se na tom řada vynikajících fyziků (Sadi Carnot, Rudolf Clausius, William Thomson (tj. Lord Kelvin), Max Planck, Constantin Carathéodory), každý jej formuloval poněkud jinak. Několik z formulací si ukážeme.
  - Teplo samovolně přechází z tělesa o vyšší teplotě na těleso o nižší teplotě a ne naopak.
  - Entropie tepelně izolované soustavy s časem neklesá.
  - Pro změnu entropie obecného systému při dodání tepla  $\delta Q$  platí  $dS \geq \delta Q/T$ .
  - Nelze sestrojít tepelný stroj, který by trvale konal práci jen tím, že by odebíral teplo nějakému tělesu (tj. nelze sestrojít perpetuum mobile II. druhu).
- U nevratných dějů entropie s časem roste, u vratných se nemění. Příklady nevratných dějů:
  - Hrnek s horkým čajem postupně vychladne
  - Slijeme dohromady litr studené a teplé vody, dostaneme dva litry vlažné vody
  - Nalijeme do sklenice sirup a dolijeme to vodou, sirup se rozpustí
  - Kostka cukru v hrnku kávy se rozpustí
  - Voda vylitá na zem se postupně vypaří
  - Mokrý prádlo na šňůře uschne
  - Sklenice spadlá na podlahu se rozbije
  - Vodu ve sklenici tak silně mícháme, že se tím trochu zahřeje
  - Ohřejeme vodu v rychlovarné konvici
  - Třením svaříme dvě součástky na soustruhu – viz <https://www.youtube.com/watch?v=MIYJnd2X9eU>
  - Uvaříme oběd
  - Dojedeme autem na chalupu
- Pokud bychom chtěli stejným způsobem vyjmenovat příklady vratných dějů, bylo by složitější. V přírodě se skutečně vratných dějů vyskytuje málo, většina je nevratná. Obzvláště to platí u dějů, kde se předává teplo. Viděli jsme, že pokud mají dvě tělesa rozdílnou teplotu, bude teplo proudit od teplejšího k chladnějšímu. To je ale nevratný proces, entropie při něm roste. Aby byl proces vratný, musela by tělesa být na stejné teplotě. Ale to zase bude teplo proudit nekonečně pomalu. Teplo totiž nebude samovolně proudit mezi tělesy, která mají stejnou teplotu. Žádný praktický vratný proces s prouděním tepla tedy vlastně neexistuje.
- Lepší kandidát na vratný proces je adiabatický děj, při kterém se teplo nepředává. Například stlačení nebo expanzi plynu lze provést téměř vratně. Ale i zde jsou úskalí.
- Představme si situaci, kdy máme nádobu s plynem uzavřenou pístem. Když píst velmi prudce vytáhneme (např. rychlostí výrazně větší než typická rychlost molekul plynu), vytvoří se na okamžik vakuum v místě, kde byl píst, protože molekuly v první chvíli nestihnou vyplnit nově uvolněný prostor. Bude to pak podobné jako expanze plynu do vakua, při níž entropie roste. Také je jasné, že se plyn neochladí tolik, jako při pomalé adiabatické expanzi, protože nevykoná takovou práci tlakem na píst, ale menší.



- Adiabatický děj tedy nesmí být příliš rychlý, aby byl vratný. To ale většinou stejně nehrozí, protože aby byl proces z uvedeného důvodu nevratný, musel by se píst pohybovat rychlostí ve stovkách metrů za sekundu, což se většinou neděje.
- U adiabatického děje se většinou spíše zdůrazňuje, že má být rychlý. I to má svůj důvod – pokud nebude dost rychlý, začne se výrazněji předávat teplo mezi plynem a nádobou, takže proces opět nebude vratný.
- Jedním z důležitých pojmů zavedených při formulaci druhého zákona termodynamiky byl koncept **adiabatické dosažitelnosti** a nedosažitelnosti. Pokud rovnovážný stav 2 nějakého systému lze získat z rovnovážného stavu 1 téhož systému bez předávání tepla (mechanická práce se předávat může), pak je stav 2 adiabaticky dosažitelný ze stavu 1. Např. studenou vodu ve sklenici lze adiabaticky převést na teplou vodu, když ji budeme silně míchat. Naopak to ale nejde.
- Entropii lze pak zavést právě na základě adiabatické dosažitelnosti – je-li stav 2 adiabaticky dosažitelný ze stavu 1, pak má větší entropii.
- S druhým zákonem termodynamiky se často spojuje otázka směru plynutí času. Například pustíme-li pozpátku nějaký film, chvíli to může vypadat realisticky, ale přijde okamžik, kdy bude zjevné, že takto procesy probíhat nemohou. Proto se zdá, že směr plynutí času je určen směrem růstu entropie.

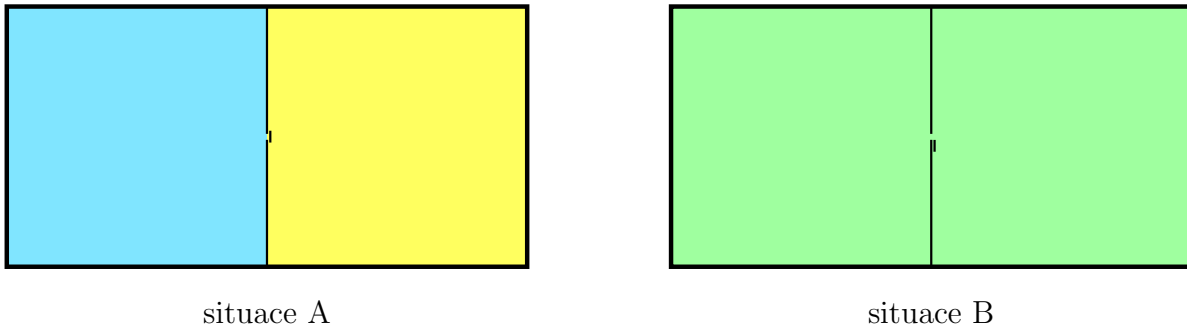
## 10.1 Entropie míchání

- Entropie se může změnit i procesem, který nemá nic společného s předáváním tepla a dokonce ani energie. Příkladem takového procesu je míchání dvou látek, viz obr. 25 pro případ míchání vody a inkoustu.



Obrázek 25: Různé fáze míchání inkoustu a vody. Ač se při tomto procesu nepředává teplo ani se nemění práce na teplo, entropie roste – na obrázcích postupně zleva doprava.

- Představme si nádobu se dvěma plyny při stejné teplotě a tlaku oddělenými přepážkou, viz obr. 26. Pro jednoduchost předpokládejme, že obě poloviny nádoby mají stejný objem a plyny jsou si velmi podobné, jednoatomové, a v každém je  $N$  molekul. Nazvěme to situace A, viz obr. 26.
- Když otevřeme přepážku, začnou plyny difundovat, koncentrace obou plynů v obou polovinách nádoby se budou vyrovnávat a po nějaké době se ustaví rovnováha, kdy budou koncentrace vyrovnány – situace B, viz obr. 26.
- Simulace míchání dvou plynů je zde:  
<https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly-michani-04.mp4>



Obrázek 26: Míchání dvou různých plynů můžeme chápat podobně, jako kdyby každý z nich expandoval do vakua.

- Míchání plynů můžeme chápat podobně, jako kdyby každý z nich expandoval do vakua, jak jsme to rozebírali v sekci 7.2. Z hlediska modrého plynu (viz obr. 26(a)) je na pravé straně nádoby vakuum, protože tam žádné molekuly modrého plynu nejsou. Proto během celého procesu míchání vzroste jeho entropie podle rovnice (27) o  $\Delta S_1 = Nk \ln 2$ . Podobně je tomu se žlutým plynem, i jeho entropie vzroste o  $\Delta S_2 = Nk \ln 2$ . Celkový nárůst entropie je pak  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2Nk \ln 2$ . To je tzv. entropie míchání.
- Bylo by možné tento výsledek získat i jinak? Ano, pomocí statistické fyziky. Za tím účelem srovnáme entropii směsi obou plynů, které zabírají celou nádobu a jsou v rovnováze (situace B), s entropií plynu s  $2N$  molekulami jednoho druhu v rovnováze v téže nádobě (situace C). Na jeden mikrostav v situaci C připadá  $\binom{2N}{N}$  mikrostavů v situaci B, protože pozice  $N$  žlutých molekul mohou být vybrány z  $2N$  pozic všech molekul právě  $\binom{2N}{N}$  způsoby, viz obr. 27. Multiplicita situace B je tedy  $\binom{2N}{N}$ -násobkem multiplicity situace C. Entropie v situaci B proto bude o  $k \ln \binom{2N}{N}$  větší než entropie v situaci C.
- K úpravě tohoto výsledku se bude hodit tzv. Stirlingův vzorec v logaritmičtém tvaru, podle kterého se dá aproximovat logaritmus faktoriálu pro velká  $n$  jako

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \quad (47)$$

- Aplikací na kombinační číslo dostaneme

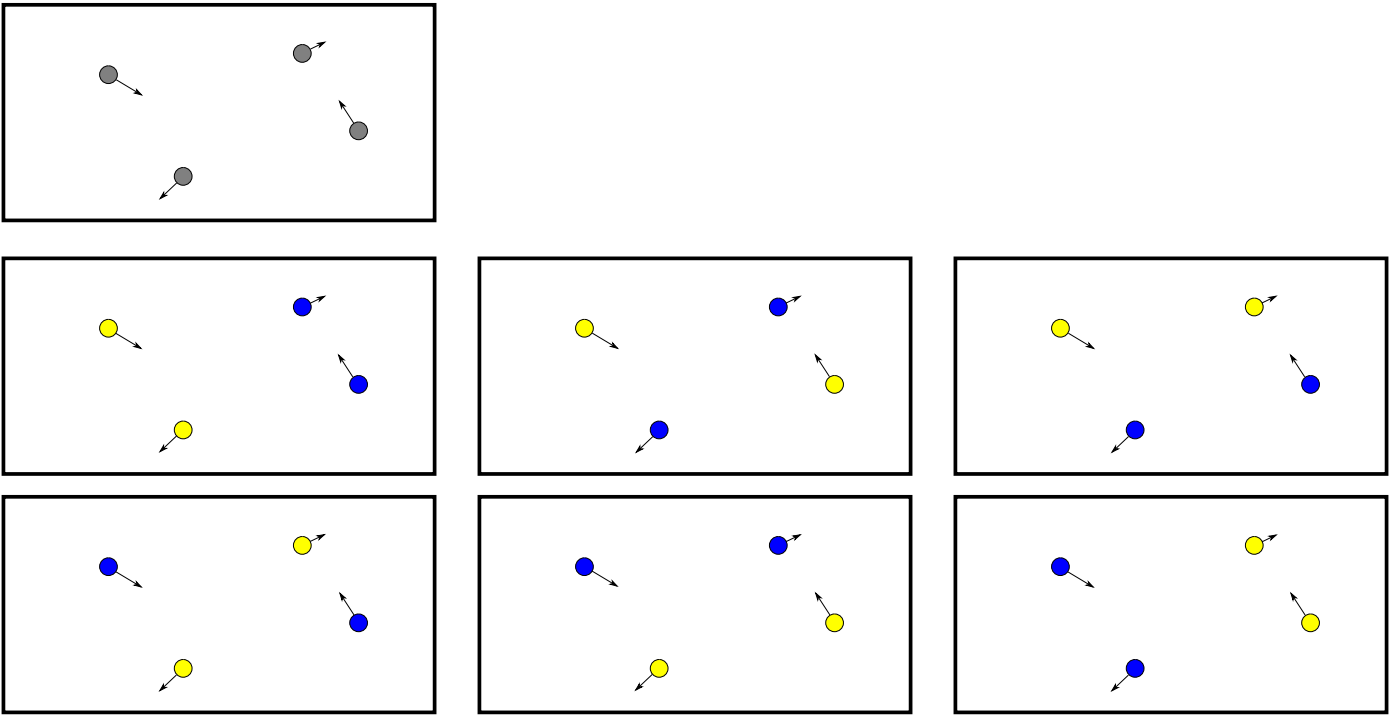
$$\ln \binom{2N}{N} = \ln \frac{(2N)!}{(N!)^2} = \ln[(2N)!] - 2 \ln[(N)!] \approx 2N \ln(2N) - 2N - 2(N \ln N - N) = 2N \ln 2 \quad (48)$$

a entropie v situaci B je proto o  $S_B - S_C = 2Nk \ln 2$  větší než v situaci C.

- Současně platí, že entropie v situaci C je stejná jako v situaci A, takže platí také  $S_B - S_A = 2Nk \ln 2$ . To je stejný rozdíl jako u první úvahy na základě expanze do vakua a opět jde o entropii míchání.

## 10.2 Ještě k expanzi do vakua

- Dalo by se nějak popsat, co se děje při expanzi ideálního plynu do vakua, pomocí termodynamických rovnic, tedy především pomocí termodynamické identity?



Obrázek 27: Mikrostav plynu z identických molekul je určen polohami molekul a jejich hybnostmi. Zde je to naznačeno pro čtyři šedé molekuly v obrázku nahoře, kde vidíme polohy i hybnosti (jako šipky). Jednomu takovému stavu ale odpovídá hned šest mikrostavů, pokud je plyn složen z molekul dvou druhů – dvou žlutých a dvou modrých, protože existuje právě  $\binom{4}{2} = 6$  možností, jak vybrat dva objekty ze čtyř.

- Ano, ale budeme nejprve uvažovat infinitezimální expanzi. Představíme si, že původní objem plynu v nádobě s pístem je  $V$ , pak píst obrovskou rychlostí posuneme, takže objem se zvětší o  $dV$ . Přitom v nově vytvořeném prostoru je v první chvíli vakuum, takže plyn nestihne vykonat práci a nezmění se tedy jeho energie a tím ani teplota. Termodynamická identita  $dE = TdS - pdV$  tak získá tvar

$$0 = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{p}{T} dV = \frac{Nk}{V} dV. \quad (49)$$

To bylo pro infinitezimální expanzi. Takovýchto expanzí můžeme udělat mnoho po sobě, čímž dosáhneme konečné změny objemu. Změna entropie pak bude

$$\Delta S = Nk \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (50)$$

Výsledek je tedy stejný, jako jsme dostali dříve jinou metodou (rovnice (27)).

## 11 Extenzivní a intenzivní veličiny

- Setkali jsme se už s řadou termodynamických veličin: teplota, tlak, objem, hustota, energie, počet částic, entropie, ... Některé z nich mají tu vlastnost, že když systém např. dvakrát zvětšíme, tak se také dvakrát zvětší. Je to například objem, energie, hmotnost systému, počet částic nebo entropie. Těmto veličinám říkáme **extenzivní**.
- Jiné veličiny se při zvětšení velikosti systému nezmění – např. tlak, teplota nebo hustota. Těmto veličinám říkáme **intenzivní**.

- Když vynásobíme extenzivní a intenzivní veličinu, dostaneme veličinu extenzivní.
- Sčítat intenzivní a extenzivní veličinu nedává smysl, takové výrazy se v termodynamice nevyskytují. Podobně nedává smysl násobit dvě extenzivní veličiny.
- Je ale možné udělat exponenciálu z extenzivní veličiny, jako  $\Omega = e^{S/k}$ ; tím dostaneme multiplikační veličinu, kterou multiplicita stavu skutečně je.
- Když vezmeme například termodynamickou identitu,

$$dE = TdS - pdV. \quad (51)$$

pak na levé straně máme extenzivní veličinu a na pravé straně je každý člen součinem intenzivní a extenzivní veličiny, tedy opět extenzivní veličina.

- Podobné je to se stavovou rovnicí ideálního plynu  $pV = NkT$ .

## 12 Boltzmannovo rozdělení

- Představme si nyní velmi malý systém A (např. jedinou molekulu plynu), který je v rovnováze s nějakým velkým systémem B na teplotě  $T$ . Systémy A a B jsou spolu v kontaktu, mohou si vyměňovat energii, ale kombinovaný systém A+B je izolovaný od okolí, takže jeho energie je konstantní.
- Energie systému A (ani systému B) nebude úplně konstantní, ale bude fluktuovat. Například pokud bude A jediná molekula plynu, její energie bude značně kolísat vlivem srážek z jinými molekulami plynu (tyto jiné molekuly patří do systému B).
- Vystává otázka, jak bude vypadat statistické rozdělení energie systému A, tedy s jakými pravděpodobnostmi bude mít energie různé možné hodnoty.
- Abychom to zjistili, zkusme porovnat pravděpodobnost dvou stavů systému A, a sice stavu s energií  $E_1$  a stavu s energií  $E_2$ , přičemž  $E_2 > E_1$ .
- Jestliže systém A přejde ze stavu s energií  $E_2$  do stavu s energií  $E_1$ , odevzdá systému B energii  $E_2 - E_1$ , protože energie systému A+B je konstantní. Tím ale entropie systému B vzroste o  $\Delta S = (E_2 - E_1)/T$  a jeho multiplicita tedy vzroste  $e^{\Delta S/k} = e^{(E_2 - E_1)/kT}$  krát. Stav, kdy má systém A energii  $E_1$ , je tedy  $e^{(E_2 - E_1)/kT} = e^{-E_1/kT} / e^{-E_2/kT}$  krát pravděpodobnější než stav, kdy má systém A energii  $E_2$ , tedy

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}} \quad (52)$$

Odtud už snadno vidíme, že pravděpodobnost, že systém A má energii  $E$ , musí být přímo úměrná výrazu  $e^{-E/kT}$ , je tedy je dána vztahem

$$P(E) = A e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (53)$$

kde  $A$  je vhodná (normovací) konstanta. Toto je slavné Boltzmannovo rozdělení energie systému, který je v rovnováze s velkým systémem při teplotě  $T$ .

- Rovnice (53) platí i pro makroskopické systémy, ale pak už  $P(E)$  není pravděpodobnost, že systém A má energii  $E$ , ale je to pravděpodobnost mikrostavu s energií  $E$ . (Rozdíl mezi oběma pravděpodobnostmi je v tom, že pro makroskopický systém existuje mnoho mikrostavů se stejnou energií; proto pravděpodobnost, že energie má určitou hodnotu, je dána pravděpodobností mikrostavů dle rovnice (53) vynásobenou počtem mikrostavů s danou energií, tedy multiplicitou.)

## 12.1 Barometrická formule

- Prozkoumejme následující situaci: máme vysoký sloupec plynu v homogenním gravitačním poli, který je v rovnováze, tedy jeho teplota je všude stejná a rovná  $T$ . Bude nás zajímat, jaké bude pravděpodobnostní rozdělení toho, že se molekula plynu nachází v dané výšce.
- Označme svislou souřadnici jako  $z$ , přičemž dno sloupce je v poloze  $z = 0$ . Potenciální energie molekuly, nacházející se ve výšce  $z$ , je pak  $mgz$  a její celková energie je pak  $E = mgz + E'$ , kde  $E'$  zahrnuje ostatní formy energie (translační a rotační kinetickou energii, energii vnitřního stavu molekuly, tj. elektronů v ní atd.); každopádně  $E'$  už nezávisí na souřadnici  $z$ . Z rovnice (53) dostaneme pro pravděpodobnostní rozdělení energie molekuly

$$P(E) = A \exp\left(-\frac{mgz + E'}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = B \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (54)$$

Zde veličina  $B$  je funkcí hybnosti molekuly a jejího vnitřního stavu, ale nezávislá na  $z$ . Vzhledem k  $z$  ji tedy můžeme považovat za konstantu a vidíme, že pravděpodobnost, že se molekula nachází ve výšce  $z$  nade dnem sloupce, je přímo úměrná  $e^{-mgz/(kT)}$ . Vypočtením normovacího faktoru, aby byl integrál z pravděpodobnosti od nuly do nekonečna roven jedné, pak dostaneme pravděpodobnostní rozdělení samotné polohy molekuly jako

$$P(z) = \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (55)$$

- Stejnou pravděpodobností se řídí i rozdělení ostatních molekul v plynovém sloupci. Proto bude i koncentrace (tj. počet molekul v jednotce objemu plynu) opět úměrná funkci  $e^{-mgz/(kT)}$  a následně i tlak. Můžeme proto pro tlak napsat

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (56)$$

kde  $p_0$  je tlak u dna sloupce (v  $z = 0$ ). To je tzv. **barometrická formule**.

- Vidíme, že čím je molekula plynu lehčí, tím pomaleji se mění tlak s výškou. Plyny s lehčími molekulami tedy mají větší šanci dostat se do velké výšky, oproti těžším molekulám. Je to také dobře vidět na simulaci plynu v gravitačním poli se třemi druhy molekul s hmotnostmi 1, 4 a 16 jednotek zde:

[https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly\\_v\\_grav\\_poli-3druhy+histogram-01.mp4](https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika/molekuly_v_grav_poli-3druhy+histogram-01.mp4)

- Spočítejme, čemu je rovna derivace tlaku podle  $z$ :

$$\frac{dp}{dz} = -p_0 \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = -\frac{mgp}{kT} = -\rho g, \quad (57)$$

kde jsme využili stavovou rovnici ideálního plynu přeepsanou do tvaru  $\rho = mp/(kT)$ .

- Dostali jsme přesně to, co bychom čekali na základě úvahy o rovnováze sil působících na sloupeček vzduchu o výšce  $dz$ . Pro malá  $z$  pak platí  $p(z) = p_0 - \rho g z$ , což je známý vztah pro hydrostatický tlak.

## 12.2 Maxwellovo rozdělení rychlostí molekul plynu

- Podobně, jako nám rovnice (53) poskytla pravděpodobnostní rozdělení polohy molekuly, může nám posloužit i ke zjištění rozdělení pravděpodobností rychlosti. Za tím účelem napíšeme energii

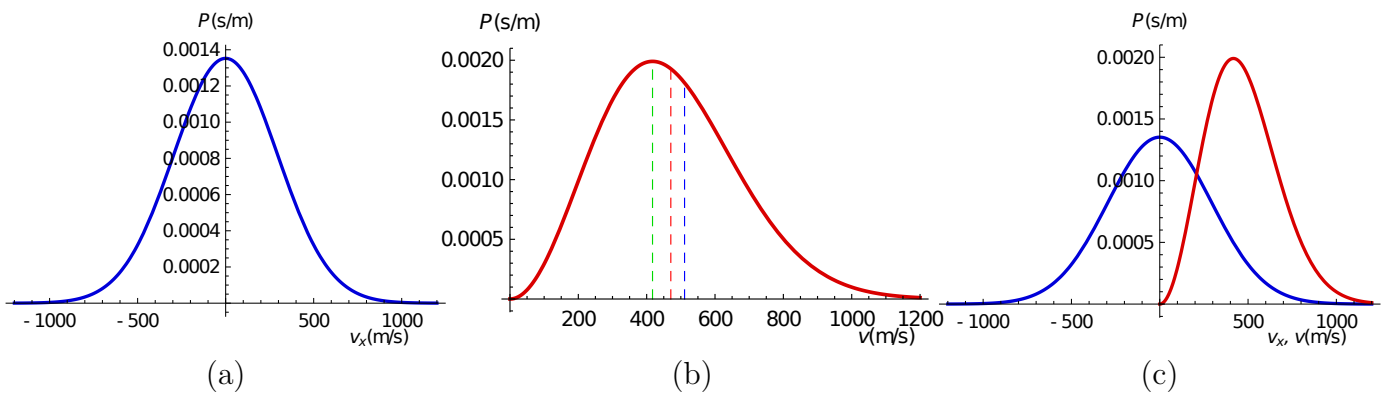
molekuly jako součet kinetické energie, která závisí na složkách rychlosti, a ostatních forem energie  $E'$  – ta bude zahrnovat potenciální energii molekuly, rotační kinetickou energii, dále energii jejího vnitřního stavu (tj. např. elektronového stavu) atd. Tedy  $E = \frac{1}{2}mv^2 + E'$ . Dosazením do rovnice (53) pak dostaneme podobným způsobem jako v sekci 12.1 pravděpodobnostní rozdělení složek rychlosti jako

$$P(v_x, v_y, v_z) = C \exp \left[ -\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right] = C \exp \left[ -\frac{mv_x^2}{2kT} \right] \exp \left[ -\frac{mv_y^2}{2kT} \right] \exp \left[ -\frac{mv_z^2}{2kT} \right] \quad (58)$$

kde  $C$  nezávisí na složkách rychlosti. Odtud dále plyne, že rozdělení samotné  $x$ -ové složky rychlosti je dáno funkcí  $\exp \left[ -\frac{mv_x^2}{2kT} \right]$  vynásobenou normovacím faktorem (z rovnice (63) je zřejmé, že kvůli symetrii tento faktor musí být roven  $C^{1/3}$ ), a stejné rozdělení mají i ostatní složky. Normovací konstantu určíme z podmínky  $\int_{-\infty}^{\infty} P(v_x) dv_x = 1$ . Rozdělení  $x$ -ové složky rychlosti pak můžeme zapsat jako

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp \left[ -\frac{mv_x^2}{2kT} \right]. \quad (59)$$

To je tzv. Maxwelllovo rozdělení kartézské složky rychlosti. Je znázorněno na obr. 28(a). Stejné rozdělení mají i další složky rychlosti  $v_y, v_z$ .



Obrázek 28: Maxwelllovo rozdělení rychlostí molekuly dusíku za pokojové teploty (20 °C). (a) Pravděpodobnostní rozdělení kartézské složky rychlosti  $v_x$ , má tvar normálního (Gaussova) rozdělení. (b) Pravděpodobnostní rozdělení velikosti rychlosti  $v$  s vyznačenou nejpravděpodobnější rychlostí  $v_{\text{nejp}} = 417$  m/s (zelená), střední velikostí rychlosti  $v_{\text{str}} = 471$  m/s (červená) a střední kvadratickou rychlostí  $v_{\text{kvad}} = 510$  m/s (modrá). (c) Obě rozdělení v jednom grafu pro srovnání.

- Mohlo by nás ale také zajímat rozdělení nikoli jednotlivých složek rychlosti, ale velikosti rychlosti. Za tím účelem si zavedeme rychlostní prostor, tedy 3D prostor, kde na osách máme složky rychlosti a bod o souřadnicích  $(v_x, v_y, v_z)$  v tomto prostoru odpovídá tomu, že molekula má právě tyto složky rychlosti.
- Má-li být velikost rychlosti v intervalu mezi  $v$  a  $v + dv$ , odpovídá to v rychlostním prostoru kulové slupce o poloměru  $v$  a tloušťce  $dv$ , která má objem  $4\pi v^2 dv$ . Proto pravděpodobnostní rozdělení velikosti rychlosti  $P(v)$  bude

$$P(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right] 4\pi v^2 dv. \quad (60)$$

To je Maxwelllovo rozdělení velikosti rychlosti. Je znázorněno na obr. 28(b,c).

- Z tohoto rozdělení lze určit nejpravděpodobnější rychlost  $v_{\text{nejp}}$  (zde má pravděpodobnost maximum), střední velikost rychlosti  $v_{\text{str}}$  a střední kvadratickou rychlost  $v_{\text{kvad}}$  s těmito výsledky:

$$v_{\text{nejp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad v_{\text{str}} = \int_0^{\infty} P(v)v \, dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad v_{\text{kvad}} = \left( \int_0^{\infty} P(v)v^2 \, dv \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (61)$$

- Střední kvadratická rychlost je taková, že kdyby ji molekula měla, její translační kinetická energie by byla stejná jako je střední hodnota její skutečné translační kinetické energie. Jak je snadno vidět z rovnice (61), tato energie by byla  $\frac{1}{2}mv_{\text{kvad}}^2 = \frac{3}{2}kT$ , což přesně odpovídá ekvipartičnímu teorému. To znovu potvrzuje platnost Boltzmannova (a následně Maxwellova) rozdělení.
- Je zajímavé porovnat uvedené rychlosti s rychlostí zvuku v plynu. Ta je v ideálním plynu rovna

$$v_{\text{zvuk}} = \sqrt{\frac{\kappa kT}{m}}, \quad (62)$$

takže je u ní stejná závislost na veličinách  $k, T$  a  $m$ , jako mají rychlosti  $v_{\text{nejp}}, v_{\text{str}}$  a  $v_{\text{kvad}}$ , a liší se jen numerický faktor. Dobrý odhad střední kvadratické rychlosti (a dalších charakteristických rychlostí z rovnice (61)) je tedy přímo rychlost zvuku vynásobená faktorem cca.  $3/2$ .

### 12.3 Střední volná dráha molekul plynu

- Každá molekula v plynu se sráží s dalšími molekulami. Vystává otázka, jak často k tomu dochází a jakou vzdálenost molekula průměrně urazí mezi dvěma srážkami – této vzdálenosti říkáme **střední volná dráha**.
- Střední volná dráha  $\ell$  se dá poměrně jednoduše určit. Představme si nejprve, že všechny ostatní molekuly jsou statické a pohybuje se jen ta, o kterou se zajímáme. Pak se dá čekat, že v daném směru, ve kterém se pohybuje, budou další molekuly, se kterými se může srazit, v odstupech o průměrné délce  $\ell$ .
- Kdy se molekula sráží s jinou? Když se k ní přiblíží na vzdálenost  $2r$  nebo méně, kde  $r$  je poloměr molekuly<sup>1</sup>. Součin střední volné dráhy a plochy kruhu o poloměru  $2r$  by tedy měl dát průměrný objem připadající na jednu molekulu, tj.  $\pi(2r)^2\ell = V/N = kT/p$ .
- Je ovšem ještě potřeba započíst faktor  $1/\sqrt{2}$  odpovídající tomu, že ostatní molekuly statické nejsou, ale také se pohybují, takže střední relativní rychlost naší molekuly vzhledem k ostatním molekulám je  $\sqrt{2}$ -krát větší než vzhledem k laboratorní soustavě. Celkově tak pro střední volnou dráhu dostaneme

$$\ell = \frac{V}{N} \frac{1}{\sqrt{2}\pi(2r)^2} = \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi r^2 p}. \quad (63)$$

- Pro vzduch za pokojové teploty a běžného tlaku vyjde střední volná dráha  $\ell \approx 66$  nm. Vzhledem ke střední kvadratické rychlosti okolo 500 m/s to odpovídá srážkové frekvenci kolem  $f_{\text{sr}} = v_{\text{kvad}}/\ell \approx 80$  GHz.

<sup>1</sup>Ve skutečnosti molekuly většinou nejsou sférické a také nemají nějaký ostrý okraj, takže se při srážkách nechovají jako tuhé koule. Výpočet zde uvedený je tedy spíše odhad střední volné dráhy, přičemž i samotné  $r$  není úplně dobře definováno.

## 12.4 Multiplicita a entropie ideálního plynu

- Uvažujme jednoatomový ideální plyn v nádobě o objemu  $V$ . Pokusme se odhadnout počet mikrostavů tohoto plynu odpovídající celkové energii  $E$ .
- Vezmeme objem části fázového prostoru odpovídající energii  $E$  a vydělíme jej velikostí buňky ve fázovém prostoru  $h^{3N}$ , jak jsme si to ukázali v sekci 8.3.
- Energie plynu se dá vyjádřit pomocí hybností jednotlivých molekul jako

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2). \quad (64)$$

- Zajímají nás takové kombinace  $6N$  veličin  $x_i, y_i, z_i, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), kdy energie nabývá dané hodnoty  $E$ , tedy kdy je splněna rovnice (64), a polohy molekul jsou uvnitř nádoby.
- Rovnici (64) můžeme chápat jako rovnici mnoharozměrné sféry (tj. povrchu hyperkoule) v  $3N$ -rozměrném prostoru s osami  $p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) o poloměru  $\sqrt{2mE}$ . Povrch takové sféry je úměrný jejímu poloměru umocněnému na  $3N - 1$ , podobně jako povrch trojrozměrné koule je úměrný jejímu poloměru na druhou.
- Podobně v souřadnicové části fázového prostoru je pro každou částici objem prostoru, kde se může nacházet trojice jejích souřadnic  $(x_i, y_i, z_i)$ , roven objemu nádoby  $V$ .
- Celkově tak dostaneme počet stavů (multiplicitu)

$$\Omega = \frac{A(2mE)^{\frac{3N-1}{2}} V^N}{N! h^{3N}}, \quad (65)$$

kde  $A$  je konstanta. Výraz  $N!$  ve jmenovateli zohledňuje fakt, že molekuly jsou nerozlišitelné, takže při záměně souřadnic a hybností kterýchkoli dvou z nich dostaneme opět stejný stav. Jinými slovy, daný mikrostav systému odpovídá ve fázovém prostoru nikoli jednomu, ale hned  $N!$  bodům.

- Logaritmováním  $\Omega$  dostaneme entropii ideálního plynu:

$$S = k \ln \Omega = k \left( \frac{3N-1}{2} \ln E + N \ln V \right) + B(N) \approx \frac{3}{2} Nk \ln E + Nk \ln V + B(N), \quad (66)$$

kde  $B(N)$  je konstanta závisící na počtu částic, ale nikoli na energii nebo objemu.

- Rovnice (66) představuje velmi silný výsledek. Abychom zjistili, co z ní dále plyne, provedme její diferenciál (při pevném počtu částic  $N$ ):

$$dS = \frac{3}{2} Nk \frac{dE}{E} + Nk \frac{dV}{V}. \quad (67)$$

- Srovnáním s termodynamickou identitou (30) přeepsanou do tvaru

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (68)$$

vidíme, že musí platit

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad \text{a} \quad pV = NkT \quad (69)$$

– dostali jsme tedy rovnou obě stavové rovnice, kalorickou i termickou!



- Existuje nějaká souvislost rovnice (66) s již dříve získaným vztahem (26)? Ano, velmi těsná. Přesný výpočet (který by zahrnoval i numerické faktory u vyjádření povrchu mnoharozměrné hypersféry apod.) totiž odhalí, že platí

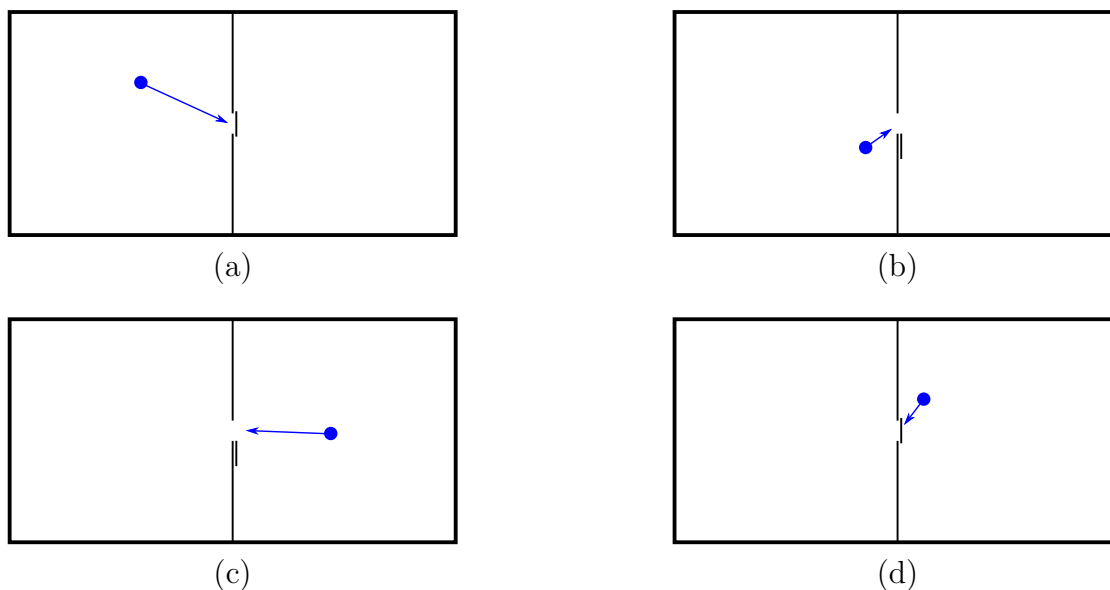
$$S(p, V) = Nk \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] = c_V \ln(pV^\kappa) + \underbrace{Nk \left( \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{Nh^2} + \frac{5}{2} \right)}_K. \quad (70)$$

Druhá část rovnice odpovídá našemu předchozímu výsledku (26) i s hodnotou předtím nám neznámé konstanty  $K$ .

- Dalo by se namítnout, že při výše uvedeném výpočtu jsme do multiplicity zahrnuli všechny mikrostavy plynu s energií  $E$ , ale správné by bylo zahrnout jen takové mikrostavy, které odpovídají rovnovážnému stavu plynu. Jak jsme ale viděli, rovnovážný stav je výrazně nejpravděpodobnější makrostav systému; ostatní (nerovnovážné) makrostavy jsou oproti němu naprosto mizivě pravděpodobné, takže nevádí, že zahrneme do multiplicity i je. Výsledná entropie bude v podstatě stejná.

## 12.5 Maxwellův démon

- Představme si takovýto myšlenkový experiment (pochází od J. C. Maxwella): máme nádobu s plynem rozdělenou na dvě poloviny přepážkou, ve které je malý otvor. Tento otvor lze podle potřeby otvírat a zavírat, což obstarává malá bytost, tzv. Maxwellův démon (s tímto názvem přišel Lord Kelvin).



Obrázek 29: Maxwellův démon monitoruje rychlosti molekul blížících se k otvoru mezi dvěma polovinami nádoby a podle toho otevírá nebo uzavírá otvor. (a) Rychlé molekuly dopadající zleva nepouští skrz otvor, ale (b) pomalé ano. Naopak (c) rychlé molekuly zprava pouští skrz a (d) pomalé ne. Tím se rychlé molekuly hromadí v levé polovině nádoby a pomalé v pravé polovině. Na každém obrázku je nakreslena jen jedna molekula, ve skutečnosti jich je mnoho.

- Na začátku je plyn v rovnováze, teplota v obou polovinách nádoby je stejná. Snažíme se docílit toho, aby v levé části nádoby byly rychlé molekuly a v pravé části pomalé molekuly. Proto když se zleva k otvoru blíží rychlá molekula (tj. s rychlostí větší než nějaká předem zvolená hodnota), otvor uzavřeme, zatímco pokud se bude zleva blížit pomalá molekula, otvor otevřeme a tím molekulu

pustíme do druhé poloviny nádoby, viz obr. 29. Budeme sledovat i rychlost molekul blížících se k otvoru zprava; rychlé molekuly pustíme, pomalé nepustíme. Po nějaké době by měla být teplota v levé polovině vyšší než v pravé, entropie tedy klesla. Tím ale zdánlivě narušujeme druhý zákon termodynamiky, protože jak měření rychlostí molekul, tak mechanismus uzavírání a otevírání otvoru lze provést tak, že je k tomu potřebná jen zcela zanedbatelná práce.

- Jak ukázal R. Landauer, ve skutečnosti k takovému narušení nedojde. Do výpočtu entropie je totiž třeba započíst i entropii samotného Maxwellova démona. Pokud pracuje tak, že se po čase vrátí do původního stavu (podobně jako tepelné stroje, které jsme rozebírali), pak nutně produkuje entropii. Jak? Démon musí mít určitý registr, paměť, kde má aspoň na chvíli uloženou informaci, jestli otvor otevřel nebo zavřel. Má-li se pak vrátit do původního stavu, musí tuto informaci vymazat, zapomenout. To je ovšem v principu nevratný proces – po zapomenutí informaci už nelze obnovit.
- Jak se ukazuje v teorii informace, se zapomenutím jednoho bitu informace (tj. právě takové, která říká, zda dvířka byla otevřena nebo uzavřena), je spojena produkce entropie  $\Delta\sigma = \ln 2$  a tedy  $\Delta S = k \ln 2$ . Pokud se započítá tento efekt, pak Maxwellův démon celkovou entropii snížit nedokáže a uvedené narušení 2.Z.T. tedy nenastane.
- Landauerův argument ukázal pozoruhodné propojení termodynamiky a teorie informace. A skutečně, s entropií se v teorii informace často setkáme, například u otázky, nakolik lze zkomprimovat nějaká data (do formátu .zip, .gz apod.). Čím vyšší entropie, tím méně lze data zkomprimovat.

## Užitečné číselné hodnoty některých veličin

- Atomová hmotnostní jednotka (Dalton):  $u = 1.66 \times 10^{-27}$  kg – hmotnost 1/12 jednoho atomu uhlíku  $^{12}\text{C}$ , tedy odpovídá přibližně hmotnosti 1 nukleonu
- Hmotnost atomu dusíku je  $14u = 2.32 \times 10^{-26}$  kg, hmotnost molekuly dusíku je  $28u = 4.65 \times 10^{-26}$  kg.
- Hustota vzduchu za pokojové teploty a tlaku u hladiny moře je cca.  $\rho = 1,2$  kg/m<sup>3</sup>.
- 1 litr vzduchu tedy obsahuje asi  $\frac{12\text{ g}}{46.5 \times 10^{-27}\text{ kg}} = 2,6 \times 10^{22}$  molekul.
- Boltzmannova konstanta  $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$  J/K.
- Střední kvadratická rychlost molekul vzduchu za pokojové teploty je  $v_k = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = 510$  m/s.
- Střední volná dráha za pokojové teploty a tlaku při hladině moře je  $\ell \approx 66$  nm.
- Srážková frekvence je pak  $f = v_k/l_s \approx 8$  GHz.

## Reference

- [1] <https://www.physics.muni.cz/~tomtyc/termika.html> – stránka předmětu Termika a molekulová fyzika (F1050) – zde najdete tyto Poznámky k přednáškám a mnoho simulací včetně jejich popisu.
- [2] Daniel V. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics*.
- [3] L. D. Landau a E. M. Lifšic, *Kurz teoretické fyziky – Statistická fyzika*, vydáno v mnoha jazycích, např. rusky, anglicky, německy.
- [4] R. P. Feynman, R. B. Leighton a M. Sands, *Feynmanovy přednášky z fyziky*.
- [5] D. Halliday, J. Walker, R. Resnick, *Fyzika*, nakl. Vutium.
- [6] A. Lacina, *Úvod do termodynamiky a statistické fyziky*. Vyd. 1. Brno: Rektorát UJEP, 1983.