

# Komentované výpočty v termodynamice

Petr Kácovský  
Katedra didaktiky fyziky MFF UK

2022

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>2</b>
Přehled systémů, které vystupují v jednotlivých úlohách . . . . .	3
<b>Parciální derivace a jejich interpretace</b>	<b>5</b>
Strmost izotermy a adiabaty ideálního plynu . . . . .	6
Zahřívání pryžové tyčinky . . . . .	7
Izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti . . . . .	9
Kritický stav van der Waalsova plynu . . . . .	10
<b>První termodynamický zákon, výpočet práce</b>	<b>12</b>
Izotermická expanze . . . . .	12
Adiabatická expanze . . . . .	14
Pryžová tyčinka – práce, teplo, změna vnitřní energie . . . . .	15
Redlichův–Kwongův model plynu . . . . .	17
<b>Tepelná kapacita</b>	<b>18</b>
Tepelná kapacita a ideální plyn . . . . .	18
Rozdíl tepelných kapacit pro jednoduchý obecný systém . . . . .	21
Rozdíl tepelných kapacit pro konkrétní systémy . . . . .	22
<b>Vztah „90 % termodynamiky“</b>	<b>25</b>
Odvození vztahu . . . . .	25
Aplikace na plynné systémy . . . . .	26
Kalorická stavová rovnice pro pryžovou tyčinku . . . . .	28
Vnitřní energie fotonového plynu . . . . .	29

# Úvod

Výuka termodynamiky, kterou na KDF realizujeme, je zaměřená výrazně konceptuálně, a proto je matematizaci některých situací v prezenční výuce věnována menší pozornost, než na kterou jste byli v jiných předmětech (např. v teoretické či kvantové mechanice) zvyklí.

Cílem tohoto textu je proto nabídnout sadu řešených příkladů, které ilustrují matematické postupy typické pro termodynamické úlohy, a přitom je doprovázet relevantním fyzikálním komentářem.

V textu je využíván následující barevný kod:

**Červeně** jsou zvýrazněna zadání početních úloh.

**Modře** jsou zvýrazněny fyzikální komentáře k matematickým výsledkům úloh.

## Přehled systémů, které vystupují v jednotlivých úlohách

V následujícím textu budeme pracovat s různými termodynamickými systémy. Abychom nemuseli vždy znovu připomínat jejich vlastnosti, následuje zde, v úvodu textu, stručný popis jednotlivých systémů jim příslušejících stavových rovnic. Pokud si v jednotlivých úlohách nejste jisti, jak se systém, se kterým máte pracovat, chová, doporučujeme vrátit se na toto místo a základní fakta si připomenout.

### Model ideálního plynu

Ideální plyn (IP) je nejjednodušším modelem plynu, který neuvažuje silové působení mezi částicemi plynu ani jejich rozměry. V termodynamice je definován termickou stavovou rovnicí

$$pV = nRT,$$

(kde  $p$  je tlak,  $V$  objem,  $n$  látkové množství,  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  univerzální plynová konstanta a  $T$  termodynamická teplota) a kalorickou stavovou rovnicí

$$U(T) = C_V T,$$

kde  $C_V$  je tepelná kapacita plynu při stálém objemu. Při stálém látkovém množství IP tedy jeho vnitřní energie závisí explicitně pouze na jeho teplotě. Diferenciál práce je, stejně jako u dalších plynných systémů, dán vztahem  $dW = -pdV$ .

### Van der Waalsův model plynu

Model van der Waalsova plynu uvažuje některé vlastnosti reálného plynu, které model IP zanedbává – konkrétně jsou zohledněny nenulové rozměry molekul plynu a síly, které mezi nimi působí. Termická stavová rovnice van der Waalsova plynu má tvar

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

kde  $a, b$  jsou konstanty experimentálně stanovené pro jednotlivé plyny.

### Redlichův–Kwongův model plynu

Redlichův–Kwongův model, který byl navržen výhradně na základně empirie, sice nemá fyzikální názornost van der Waalsova modelu plynu, ale ve většině situací popisuje chování reálných plynů věrněji (především za vyšších teplot). Termická stavová rovnice má tvar:

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{\sqrt{TV}(V + nb)},$$

kde  $a, b$  jsou konstanty experimentálně stanovené pro jednotlivé plyny.

**Pryžová tyčinka**

Stav tyčinky budeme popisovat její klidovou délkou  $L$ , aktuální délkou  $x$ , termodynamickou teplotou  $T$  a silou  $F$ , která tyčinku deformuje. Vnitřní energie tyčinky závisí explicitně pouze na její teplotě, tj. kalorická stavová rovnice má tvar  $U = U(T)$ . Termická stavová rovnice je dána vztahem

$$F(x, T) = \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right) = \alpha T \frac{x}{L} \left( 1 - \left( \frac{L}{x} \right)^3 \right),$$

kde  $\alpha > 0$  je konstanta. Diferenciál práce pro tento systém má tvar  $dW = Fdx$ .

**Fotonový plyn**

Představme si dutinu o objemu  $V$ , jejíž stěny mají teplotu  $T$ . Pokud z této dutiny vyčerpáme veškerý vzduch (nebo ještě přesněji, odebereme veškeré částice s nenulovou klidovou hmotností), zůstane dutina vyplněna pouze fotony, které jsou emitovány (ale také absorbovány) jejími stěnami. Tento systém fotonů se označuje jako fotonový plyn. Jestliže je střední počet emitovaných fotonů roven střednímu počtu absorbovaných fotonů, je tento systém v termodynamické rovnováze.

Pro popis této rovnováhy budeme využívat stejné veličiny jako pro popis „molekulárních“ plynných systémů, tj. tlak  $p$ , objem  $V$  a teplotu  $T$ ; také diferenciál práce má stejný tvar, tj.  $dW = -pdV$ . Termická stavová rovnice má podobu

$$p = \frac{1}{3}bT^4,$$

kde  $b = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J K}^{-4} \text{ m}^{-3}$  je konstanta spojená se Stefanovou-Boltzmannovou konstantou  $\sigma$  vztahem  $b = \frac{4\sigma}{c}$ , kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu.

# Parciální derivace a jejich interpretace

V předcházejících partiích fyziky jste se setkávali s mnoha parciálními derivacemi a obvykle nebylo těžké rozhodnout, co a podle čeho derivovat. Typicky jste derivovali funkce typu  $F = F(\vec{r}, t)$ , které explicitně závisely na čase a na prostorových souřadnicích.<sup>1</sup> Bylo jasné, které veličiny jsou závislé (derivujeme *je*) a které nezávislé (derivujeme *podle nich*). Také bylo jasné, jak naložit s veličinami, které jsou nezávislé, ale nederivujeme podle nich – ty jsme automaticky považovali za konstantní, aniž bychom měli potřebu to explicitně zapisovat. Výraz  $\frac{\partial F}{\partial x}$  tedy například jednoznačně signalizoval, že zbylé prostorové souřadnice  $y$  a  $z$  a čas  $t$  považujeme za konstanty.

V termodynamice bude ale situace složitější. To, které veličiny jsou závislé a které nezávislé, závisí na konkrétní situaci, kterou matematizujeme, na experimentu, který zkoumáme. A ani když správně rozklíčujeme, které veličiny derivovat podle kterých, musíme navíc správně určit „cestu“, na které příslušnou derivaci počítáme – tato cesta je typicky charakterizována veličinou nebo výrazem, který se na ní zachovává a který pro jednoznačnost zapisujeme jako dolní index parciální derivace. Pojdme nyní výše uvedené ilustrovat na konkrétním příkladu.

---

<sup>1</sup>Případně jste také uvažovali závislost na zobecněných souřadnicích a hybnostech.

## Strmost izotermy a adiabaty ideálního plynu

**Zadání 1:** Uvažujme, že naším systémem je IP stálé hmotnosti. Jednou necháme tento plyn podstupovat děj izotermický, podruhé děj adiabatický, a v obou případech nás bude zajímat, jak rychle se mění tlak se změnou objemu – jinými slovy, budeme určovat sklon příslušné křivky (izotermy či adiabaty) v  $pV$ -diagramu. V případě izotermy tedy půjde o to spočítat derivaci  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ , zatímco v případě adiabaty derivaci  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{pV^\kappa}$ .

### Řešení 1:

V případě izotermického děje dostaneme závislost  $p = p(V)$  přímočaře z termické stavové rovnice, tedy:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nRT}{V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}.$$

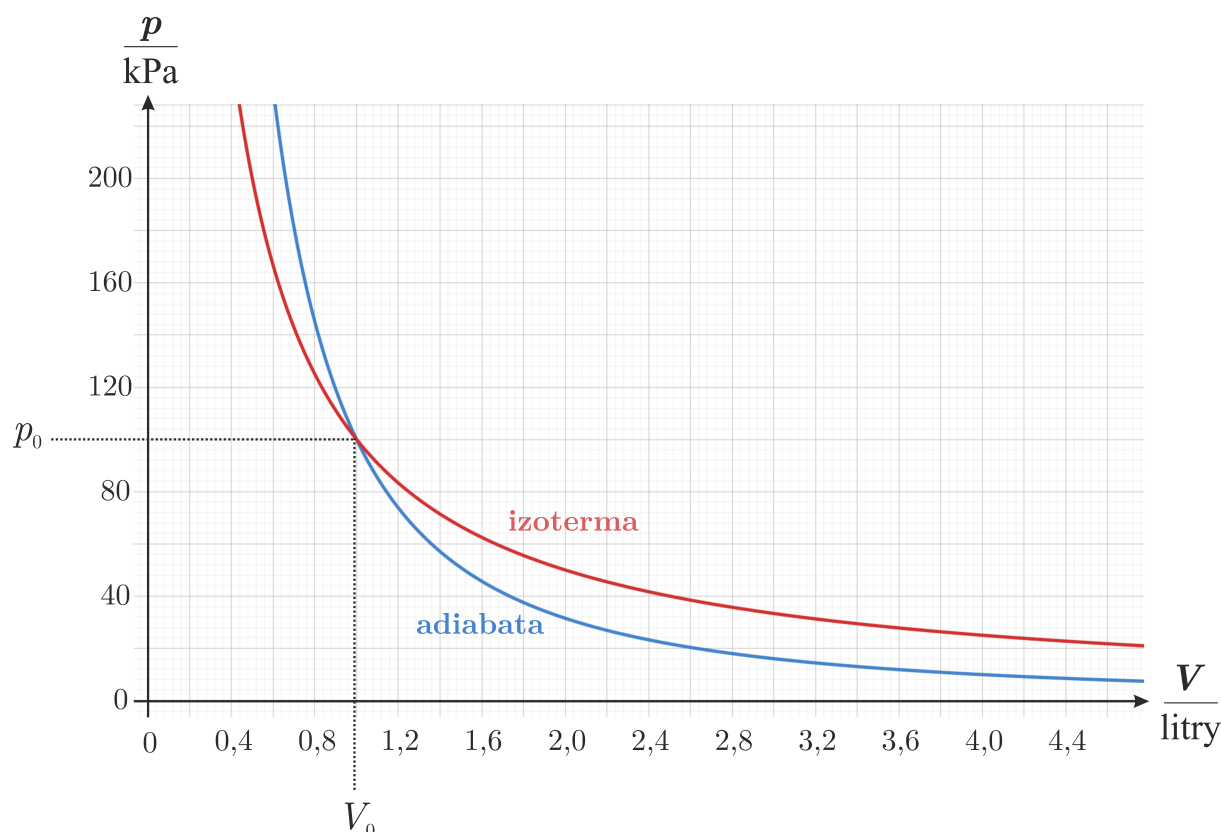
U adiabatického děje si nejprve připomeňme, že jde o děj, při kterém nedochází k tepelné výměně a který je pro IP vymezen rovností  $pV^\kappa = K$ , kde  $K$  je konstanta daná počátečním rovnovážným stavem, tj. tlakem plynu  $p_0$  a jeho objemem  $V_0$  ( $p_0V_0^\kappa = K$ ). Konstanta  $\kappa > 1$  se označuje jako Poissonova konstanta a její číselná hodnota souvisí s typem molekul, které plyn tvoří (např. pro jednoatomové molekuly je  $\kappa = \frac{5}{3}$ , zatímco pro molekuly dvouatomové je  $\kappa = \frac{7}{5}$ ). Závislost  $p = p(V)$  vyjádříme z podmínky  $pV^\kappa = K$  a stavovou rovnici IP využijeme až v závěru výpočtu:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{pV^\kappa} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{K}{V^\kappa}\right)_{pV^\kappa} = -\kappa \frac{K}{V^{\kappa+1}} = -\kappa \frac{pV^\kappa}{V^{\kappa+1}} = -\kappa \frac{p}{V} = -\kappa \frac{nRT}{V^2}.$$

K výpočtu lze přistoupit i jiným způsobem – rovnost  $pV^\kappa = K$ , resp.  $pV^\kappa - K = 0$  zadává průběh adiabaty  $p = p(V)$  implicitně, a derivaci  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{pV^\kappa}$  tedy můžeme spočítat také s využitím věty o derivaci implicitní funkce, samozřejmě se stejným výsledkem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{pV^\kappa} = -\frac{\frac{\partial}{\partial V}(pV^\kappa - K)_p}{\frac{\partial}{\partial p}(pV^\kappa - K)_V} = -\frac{\kappa pV^{\kappa-1}}{V^\kappa} = -\kappa \frac{p}{V} = -\kappa \frac{nRT}{V^2}.$$

Pojďme se fyzikálně podívat na oba výsledky. Předně je patrné, že obě derivace jsou záporné – to není překvapivé, v obou případech se s rostoucím objemem snižuje tlak. Dále vidíme, že strmost poklesu adiabaty je  $\kappa$ -krát větší než strmost poklesu izotermy, což odpovídá už ze střední školy známé poučce, že „adiabata je strmější než izoterma“. To ale může být poněkud zavádějící formulace – když se pozorně podíváme na průběh obou křivek zachycených na obr. 1, vidíme, že například v oblasti větších objemů klesá izoterma strměji, než adiabata – křivky se k sobě v této oblasti přibližují a nakonec se pro limitně nekonečný objem znovu setkají... Není to ve sporu s našimi výpočty? Není. Uvědomme si, že abychom mohli výsledky obou výpočtů porovnat, musíme do obou dosazovat stejné  $T$  a  $V$ ; ze stavové rovnice pak musí být stejný i tlak  $p$ . Jinými slovy, strmost porovnáme v bodě, kde se obě křivky protínají – a v tomto bodě (na obrázku 1 má souřadnice  $[V_0, p_0]$ ) je skutečně adiabata strmější. Porovnávat strmosti obou křivek v jiných bodech nedává žádný fyzikální smysl.



Obrázek 1: Adiabata a izoterma ideálního plynu protínající se za pokojových podmínek, tedy pro  $p_0 = 100$  kPa,  $V_0 = 1$  litr,  $T_0 = 300$  K (odtud plyne látkové množství plynu  $n = 0,04$  mol).

## Zahřívání pryžové tyčinky

**Zadání 2:** V následujícím výpočtu bude naším systémem pryžová tyčinka, která prochází termodynamickým dějem zachyceným na [tomto videu](https://www.youtube.com/watch?v=ASa6iciNwA0)<sup>2</sup>. Video zhlédněte a navrhněte, jakou parciální derivací byste popsali děj, který na videu probíhal. Tuto derivaci potom spočítejte.

### Řešení 2:

V zachyceném experimentu dochází ke změně aktuální délky gumové tyčinky v závislosti na její teplotě. To vše se děje při stálém zatížení tyčinky (prostřednictvím síly, kterou působí na tyčinku zavěšené závaží). Vhodný výraz, který popisuje tento děj, je tedy  $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_F$  – tato derivace popisuje teplotní roztažnost, konkrétně rychlost, s jakou se tyčinka prodlužuje se zvyšující se teplotou. Z termické stavové rovnice není snadné vyjádřit  $x$  jako funkci  $F$  a  $T$ , proto derivaci spočítáme alternativně buď pomocí věty o derivaci implicitní funkce, nebo pomocí věty o derivaci inverzní funkce. Pro porovnání provedeme nyní oba výpočty.

<sup>2</sup><https://www.youtube.com/watch?v=ASa6iciNwA0>



1. Dle věty o derivaci implicitní funkce:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_F = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T} = -\frac{\alpha \frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)\right)_x}{\alpha \frac{\partial}{\partial x} \left(T \left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)\right)_T} = \frac{\frac{L^2}{x^2} - \frac{x}{L}}{T \left(\frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3}\right)} = \frac{x}{T} \cdot \frac{\frac{L^3}{x^3} - 1}{1 + \frac{2L^3}{x^3}}.$$

2. Ve druhém případě využijeme skutečnost, že ze stavové rovnice sice není snadné vyjádřit  $x = x(F, T)$ , ale vyjádřit  $T = T(F, x)$  je jednoduché. Před aplikováním věty o derivaci inverzní funkce je výhodné nejdříve spočítat derivaci  $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_F$ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_F = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{\alpha \left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)}\right)_F = -\frac{F}{\alpha} \cdot \frac{\frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3}}{\left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)^2}.$$

Za  $F$  můžeme dosadit z termické stavové rovnice a upravit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_F = -\frac{\alpha T \left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)}{\alpha} \cdot \frac{\frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3}}{\left(\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}\right)^2} = -T \frac{\frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3}}{\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}}.$$

Nyní už jen aplikujeme větu o derivaci inverzní funkce:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_F = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_F} = -\frac{1}{T} \cdot \frac{\frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2}}{\frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3}} = \frac{x}{T} \cdot \frac{\frac{L^3}{x^3} - 1}{1 + \frac{2L^3}{x^3}}.$$

Výsledky (červeně) získané první i druhou metodou se (nepřekvapivě) shodují; stojí ale za povšimnutí, že v tomto konkrétním příkladě vede použití věty o implicitní funkci poměrně rychle k cíli, zatímco výpočet pomocí derivace inverzní funkce je pracnější.

I nyní se pojdme nad výsledkem fyzikálně zamyslet, primárně z hlediska jeho znaménka. V naší situaci byla tyčinka díky zavěšenému závaží protažena, tedy během celého experimentu bylo  $x > L$ , a tedy  $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_F < 0$ . Jinými slovy, zvyšování teploty by mělo způsobovat zkracování tyčinky, což je ve shodě se zhlédnutým videozáznamem. Kdyby byla naopak pryžová tyčinka při experimentu stálou silou  $F$  stlačena na délku  $x < L$ , bude  $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_F > 0$ , a tedy zahřátí tyčinky bude vést k jejímu prodlužování.

Oba závěry můžeme shrnout do pozorování, že ať už je tyčinka stálou vnější silou natažena nebo zkrácena, při zvyšování teploty se snaží „vrátit“ na svoji klidovou délku  $L$  (tzv. Goughův–Jouleův efekt). Toto na první pohled nezvyklé chování souvisí s vnitřní strukturou gumy, která je tvořena dlouhými polymerovými řetězci. Pokud vnější silou vnutíme řetězcům deformovaný tvar (natáhneme je nebo zkrátíme), vracejí se při zahřátí (dodání tepla) do svého původního stavu s vyšší entropií.

## Izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti

**Zadání 3:** Určete izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti pro van der Waalsův plyn stálé hmotnosti.

### Řešení 3:

Veličina, kterou budeme určovat, nese název „izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti“ (označovaný  $\gamma$ ), odkud lze rozbořením jednotlivých slov dospět k tomu, že nás bude zajímat parciální derivace objemu podle teploty při stálém tlaku, tedy „jak se mění objem při změně teploty, pokud tlak neměníme“. Definice součinitele obsahuje navíc ještě jakési normování na aktuální objem, tedy matematicky je dán vztahem:

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Pohledem na termickou stavovou rovnici van der Waalsova plynu je zřejmé, že nelze nijak elegantně získat předpis  $V = V(p, T)$ , a tedy bude třeba využít větu o derivaci implicitní funkce nebo větu o derivaci inverzní funkce. Začneme-li implicitní funkcí, dostáváme:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V} \frac{\frac{nR}{V-nb}}{\frac{2n^2a}{V^3} - \frac{nRT}{(V-nb)^2}}.$$

Po jednoduchých, ale relativně pracných algebraických úpravách dojdeme k výsledku:

$$\gamma = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2na(V-nb)^2}.$$

Využití věty o derivaci inverzní funkce předpokládá, že budeme umět spočítat  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ , což termická stavová rovnice umožňuje:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{nR} \frac{\partial}{\partial V} \left( pV - pnb + \frac{n^2a}{V} - \frac{n^3ab}{V^2} \right)_p = \frac{1}{nR} \left( p - \frac{n^2a}{V^2} + \frac{2n^3ab}{V^3} \right).$$

Nyní dosadíme z termické stavové rovnice za  $p$ , použijeme větu o derivaci inverzní funkce, dosadíme do  $\gamma$  a dostaneme stejný výsledek jako v případě využití implicitní funkce.

Určitou kontrolou, že náš výpočet je správný, může být ověření, že pokud bude  $a = 0$  a současně  $b = 0$ , měli bychom získat výsledky pro model IP. A skutečně, v takovém případě je:

$$\gamma = \frac{RV^3}{RTV^3} = \frac{1}{T},$$

což je výsledek, který bychom získali, kdybychom vyjádřili závislost  $V = V(p, T)$  z termické stavové rovnice IP:

$$\gamma = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{p} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}.$$

Kromě součinitele  $\gamma$  se pro plyny zavádí také izochorický teplotní součinitel rozpínivosti  $\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  a součinitel izotermické stlačitelnosti  $\kappa \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ . S využitím věty o derivaci implicitní funkce lze snadno dopočítat, že  $\frac{\gamma}{\beta\kappa} = p$ , a to nezávisle na tom, zda jde o ideální či reálný plyn.

## Kritický stav van der Waalsova plynu

**Zadání 4:** Pro kritický stav van der Waalsova plynu nalezněte vztahy, pomocí kterých lze tlak, teplotu a objem v kritickém bodě vyjádřit pouze pomocí konstant  $a$  a  $b$ , případně látkového množství  $n$ .

### Řešení 4:

Odhlédněme nyní od toho, co se v kritickém bodě děje fyzikálně, tj. že zde končí křivka syté páry a při dalším zvyšování teploty nebo tlaku přechází látka do tzv. superkritické fáze, ve které se stírá rozdíl mezi kapalinou a její sytou párou. Z matematického hlediska je pro nás nejužitečnější informace, že kritický bod je inflexním bodem kritické izotermy – první i druhá parciální derivace tlaku podle objemu tedy musí být v kritickém bodě nulová. Nejprve tedy vyjádříme z termické stavové rovnice van der Waalsova plynu tlak

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (1)$$

a poté obě derivace spočítáme:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \right)_T = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3}, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2a}{V^3} \right)_T = \frac{2nRT}{(V - nb)^3} - \frac{6n^2a}{V^4}. \end{aligned}$$

V kritickém stavu jsou obě derivace nulové, tedy

$$\frac{nRT_C}{(V_C - nb)^2} = \frac{2n^2a}{V_C^3}, \quad (2)$$

$$\frac{2nRT_C}{(V_C - nb)^3} = \frac{6n^2a}{V_C^4}, \quad (3)$$

kde jsme indexem  $C$  označili, že jde o konkrétní tlak, objem a teplotu kritického stavu. Tyto veličiny (kritický tlak, objem a kritickou teplotu) nyní vyjádříme z rovnic (1), (2) a (3) (máme tedy tři rovnice o třech neznámých). Vydělíme-li rovnicí (2) rovnicí (3), dostaneme kritický objem  $V_C$ :

$$\frac{V_C - nb}{2} = \frac{V_C}{3} \Rightarrow V_C = 3nb.$$

Kritickou teplotu pak už snadno určíme dosazením do jedné ze dvou rovnic (2) nebo (3) (použijeme například první z nich) a kritický tlak spočítáme přímo z termické stavové rovnice, tj. vlastně rovnice (1):

$$\frac{nRT_C}{(2nb)^2} = \frac{2n^2a}{(3nb)^3} \Rightarrow T_C = \frac{8a}{27Rb},$$

$$p_C = \frac{nR \frac{8a}{27Rb}}{2nb} - \frac{n^2a}{(2nb)^2} = \frac{a}{27b^2}.$$

Povšimněme si, že zatímco ve vyjádření intenzivních veličin (teploty a tlaku) se vyskytují pouze konstanty  $a$  a  $b$ , v případě kritického objemu vystupuje i látkové množství, které zde „dodává extenzivnost“.

Pro plyny se někdy zavádí tzv. kompresibilní faktor  $Z = \frac{pV}{nRT}$ , který v jistém smyslu popisuje, nakolik se plyn liší od plynu ideálního; z definice je patrné, že pro IP je  $Z = 1$ , a to vždy, bez ohledu na stav, ve kterém se plyn nachází. Pokud se budeme ptát, jaký je kompresibilní faktor van der Waalsova plynu v kritickém stavu, stačí dosadit kritické hodnoty:

$$Z = \frac{p_C V_C}{nRT_C} = \frac{\frac{a}{27b^2} \cdot 3nb}{nR \frac{8a}{27Rb}} = \frac{3}{8}.$$

Můžeme vidět, že dle teorie nezávisí kompresibilní faktor v kritickém stavu na druhu reálného plynu, konstanty charakteristické pro jednotlivé plyny z vyjádření vypadly. Výsledek, tedy  $Z = 0,375$ , je od hodnoty 1 pro IP velmi vzdálen, což není překvapivé – v kritickém bodě (a vlastně ani nikde v blízkém okolí křivky syté páry či na ní) se chování reálného plynu modelu IP neblíží.

# První termodynamický zákon, výpočet práce

Aplikace prvního termodynamického zákona na jednoduché systémy s sebou obvykle přináší úkol určit pro vybraný děj tři základní veličiny – změnu vnitřní energie, konanou práci a vyměněné teplo. Právě výpočtům těchto tří veličin se budou věnovat následující komentované příklady.

*Připomeňme užitečnou znaménkovou konvenci, podle které budeme uvažovat hodnoty práce a tepla jako kladné, pokud zvyšují vnitřní energii systému, a naopak jako záporné, pokud vnitřní energii systému snižují.*

## Izotermická expanze

**Zadání 5:** Naším systémem budiž IP stálé hmotnosti. Určete změnu vnitřní energie, konanou práci a vyměněné teplo při *izotermické (IT) expanzi* plynu z počátečního objemu  $V_0$  na jeho dvojnásobek  $2V_0$ .

**Řešení 5:**

- Začneme určením změny vnitřní energie  $\Delta U_{IT}$ , což je v tomto případě triviální úkol. Vnitřní energie ideálního plynu stálé hmotnosti je přímo úměrná jeho termodynamické teplotě vztahem  $U = C_V T$ , kde  $C_V$  je tepelná kapacita plynu při stálém objemu<sup>3</sup>. Při izotermické expanzi se teplota, a tedy ani vnitřní energie nemění – odtud je  $\Delta U_{IT} = 0$ .

Zdůrazněme, že pro reálný plyn již vnitřní energie závisí explicitně nejen na teplotě, ale také na objemu plynu. Jinými slovy, při izotermické expanzi reálného plynu již není změna vnitřní energie nutně nulová.

---

<sup>3</sup>Otázkou, proč lze tepelnou kapacitu při stálém objemu používat jako konstantu úměrnosti i ve výpočtu pro izotermický děj, se budeme zabývat později, konkrétně na str. 18.

- Výpočet práce provedeme přímou integrací, kdy za tlak dosadíme ze stavové rovnice IP:

$$W_{IT} = \int dW = \int_{V_0}^{2V_0} -pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{nRT}{V} dV = -nRT [\ln V]_{V_0}^{2V_0} = -nRT \ln 2.$$

Vzhledem k tomu, že při izotermické expanzi plyn zvětšuje objem a tedy koná práci, není nijak překvapivé, že získaný výsledek je záporný.

Překvapivější bývá zjištění, že „výsledek nezáleží na tlaku ani na objemu plynu“. Takový závěr ale není přesný – explicitní závislost na tlaku ani na objemu jsme sice nedostali, ale součin počátečního tlaku  $p_0$  a počátečního objemu  $V_0$  nám jednoznačně určuje teplotu IP, a tedy vybírá, po jaké izotermě bude náš děj probíhat. Koneckonců, výsledek lze dle stavové rovnice IP přepsat například pomocí počátečních hodnot jako

$$W_{IT} = -p_0V_0 \ln 2.$$

Stejně tak je možné výsledek zapsat pomocí finálních hodnot tlaku a objemu jako  $W_{IT} = -p_{\text{final}}V_{\text{final}} \ln 2$ .

- Teplo vyměněné během děje snadno určíme z prvního termodynamického zákona (tedy ze vztahu  $\Delta U_{IT} = W_{IT} + Q_{IT}$ ):

$$Q_{IT} = \Delta U_{IT} - W_{IT} = 0 - (-p_0V_0 \ln 2) = p_0V_0 \ln 2.$$

Protože během děje se vnitřní energie nezměnila, ale plyn vykonal práci, muselo mu být dodáno „stejně velké“ teplo okolím systému.

Na tomto místě je vhodné upozornit na jednu z častých chyb, která plyne z argumentace středoškolským vztahem mezi teplem a změnou teploty, tedy vztahem  $Q = C\Delta T$ . Podle něj se může zdát, že při nulové změně teploty plynu by mělo být vyměněné teplo nulové, což je ve sporu s naším závěrem. Potíž je v tom, že na SŠ se tento vztah obvykle používá pro popis tepelné výměny mezi kapalinami a/nebo pevnými látkami, u kterých běžně zanedbáváme změny objemu – tedy konání práce. Jinými slovy, předpokládáme, veškeré teplo se využije na růst vnitřní energie, resp. teploty. V případě plynů již ale nejde změny objemu zanedbat – právě izotermický děj je příkladem děje, kdy se veškeré dodávané teplo využívá na zvětšení objemu plynu, tedy ke konání práce.

Také se nabízí otázka, co přesně vyjadřuje tepelná kapacita  $C$  ve středoškolském vyjádření vyměněného tepla – při jakém ději tuto tepelnou kapacitu uvažujeme? Většina běžně řešených situací (ohřev vody v otevřené nádobě, slévání lázní různé teploty apod.) probíhá izobaricky, tedy v tabulkách obvykle najdeme tepelnou kapacitu při stálém tlaku  $C_p$ . Vzhledem k tomu, že neuvažujeme konání práce, však vlastně není třeba děje rozlišovat.

V případě plynů, kdy konanou práci nelze zanedbat, se však ukazuje, že tepelná kapacita pro daný systém závisí na ději, kterým tento systém prochází. A právě izotermický děj je z pohledu tepelné kapacity poněkud extrémním případem – tepelná kapacita plynu při izotermickém ději je nekonečná, protože dodání či odebrání libovolně velkého tepla teplotu plynu nezmění. Vztah pro vyměněné teplo  $Q = C\Delta T$  tedy v případě izotermického děje vede na neurčitý výraz typu „ $0 \cdot \infty$ “.

## Adiabatická expanze

**Zadání 6:** Naším systémem budiž IP stálé hmotnosti. Určete změnu vnitřní energie, konanou práci a vyměněné teplo při *adiabatické (AD) expanzi* plynu z počátečního objemu  $V_0$  na jeho dvojnásobek  $2V_0$ .

**Řešení 6:**

- V této úloze je nejjednodušší začít od vyměněného tepla – to je při adiabatickém ději nulové:  $Q_{AD} = 0$ . První termodynamický zákon se tím redukuje na tvar  $\Delta U_{AD} = W_{AD}$  – stačí nám tedy určit jednu z těchto veličin.
- Výpočet práce provedeme přímou integrací. Využijeme skutečnost, že při adiabatickém ději s IP platí  $pV^\kappa = K$ , kde  $K$  je konstanta daná počátečním rovnovážným stavem, tj. tlakem plynu  $p_0$  a jeho objemem  $V_0$  ( $p_0V_0^\kappa = K$ ) a  $\kappa$  Poissonova konstanta pro daný plyn.

$$W_{AD} = \int dW = \int_{V_0}^{2V_0} -pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{K}{V^\kappa} dV,$$

$$W_{AD} = -\frac{K}{1-\kappa} [V^{1-\kappa}]_{V_0}^{2V_0} = \frac{K}{\kappa-1} (V_0^{1-\kappa}(2^{1-\kappa} - 1)).$$

Dosadíme za konstantu  $K = p_0V_0^\kappa$  a upravíme:

$$W_{AD} = \frac{p_0V_0^\kappa}{\kappa-1} (V_0^{1-\kappa}(2^{1-\kappa} - 1)) = \frac{p_0V_0}{\kappa-1} (2^{1-\kappa} - 1).$$

Protože jde o expanzi, očekáváme, že konaná práce bude záporná. Protože pro IP je  $1 < \kappa < 2$ , je závorka ve výsledku menší než nula a celý výraz je tedy záporný.

- Z prvního termodynamického zákona již víme, že změna vnitřní energie  $\Delta U_{AD}$  bude totožná s vykonanou prací  $W_{AD}$  – bude tedy záporná, vnitřní energie plynu se při adiabatické expanzi snižuje. Pojďme se ale pokusit spočítat změnu vnitřní energie ještě jiným způsobem – víme,

že vnitřní energie je stavová veličina, stačí tedy odečíst koncovou hodnotu  $U_{\text{fin}}$  od počáteční hodnoty  $U_0$ :

$$\Delta U_{\text{AD}} = U_{\text{fin}} - U_0 = C_V(T_{\text{fin}} - T_0).$$

Za teploty můžeme dosadit ze stavové rovnice IP

$$\Delta U_{\text{AD}} = C_V \left( \frac{p_{\text{fin}} V_{\text{fin}}}{nR} - \frac{p_0 V_0}{nR} \right).$$

Finální objem známe, je dvojnásobkem objemu počátečního ( $V_{\text{fin}} = 2V_0$ ). Finální tlak dopočítáme z předpisu adiabaty  $p_0 V_0^\kappa = p_{\text{fin}} V_{\text{fin}}^\kappa$ :

$$\Delta U_{\text{AD}} = \frac{C_V}{nR} \left( \frac{p_0 V_0^\kappa}{(2V_0)^\kappa} 2V_0 - p_0 V_0 \right) = \frac{C_V}{nR} p_0 V_0 \left( \frac{2}{2^\kappa} - 1 \right) = \frac{C_V}{nR} p_0 V_0 (2^{1-\kappa} - 1).$$

Abychom mohli tento výsledek porovnat s výsledkem získaným přímou integrací, musíme vyjasnit vztah mezi tepelnou kapacitou  $C_V$  a Poissonovou konstantou  $\kappa$ . Poissonova konstanta je definována jako  $\kappa = \frac{C_p}{C_V}$ , kde  $C_p$  je tepelná kapacita při stálém tlaku. Pro IP navíc platí tzv. Mayerův vztah, podle kterého je  $C_p - C_V = nR$  (viz odvození na str. 20). Když tyto vztahy spojíme, dostáváme:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + nR}{C_V} = 1 + \frac{nR}{C_V} \Rightarrow \frac{C_V}{nR} = \frac{1}{\kappa - 1}.$$

Odtud je vidět, že se oba červeně zvýrazněné výsledky skutečně rovnají.

## Pryžová tyčinka – práce, teplo, změna vnitřní energie

**Zadání 7:** Naším systémem budiž pryžová tyčinka. Určete změnu vnitřní energie, konanou práci a vyměněné teplo při *izotermické změně délky* tyčinky na  $k$ -násobek její klidové délky, kde  $k \approx 1$  (jinými slovy, uvažujeme jen malé změny délky). Na počátku děje má tyčinka klidovou délku  $L$ .

**Řešení 7:**

- Podobně jako v případě ideálního plynu nejprve využijeme toho, že vnitřní energie závisí explicitně pouze na teplotě – pokud jde tedy o izotermický děj, vnitřní energie se nezmění ( $\Delta U_{\text{IT}} = 0$ ).
- Práci při izotermické změně délky určíme přímou integrací:

$$W_{\text{IT}} = \int dW = \int_L^{kL} F dx = \int_L^{kL} \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right) dx = \alpha T \left[ \frac{x^2}{2L} + \frac{L^2}{x} \right]_L^{kL}$$



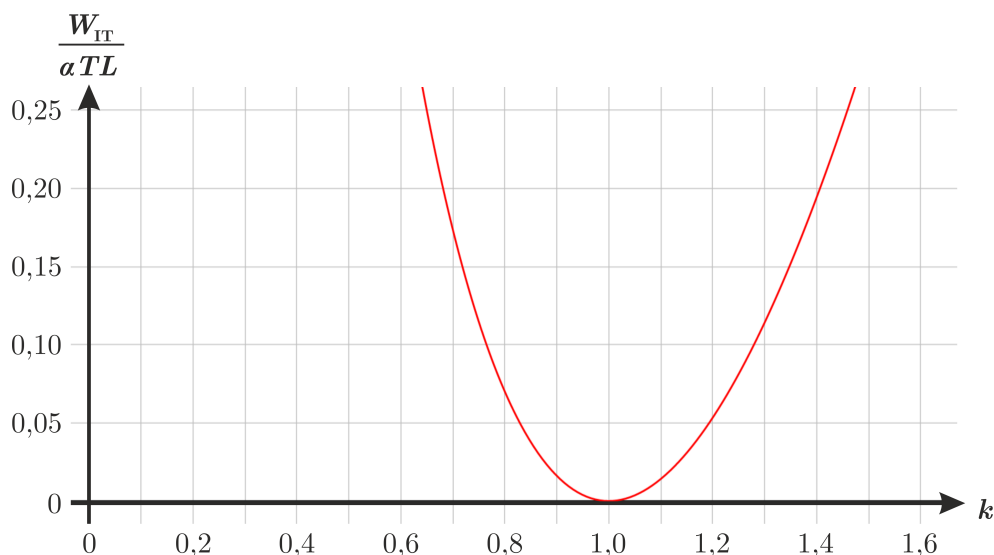
$$W_{\text{IT}} = \alpha T \left( \frac{(kL)^2}{2L} - \frac{L^2}{2L} + \frac{L^2}{kL} - \frac{L^2}{L} \right) = \alpha TL \left( \frac{k^2}{2} - \frac{3}{2} + \frac{1}{k} \right) = \alpha TL \left( \frac{k^3 - 3k + 2}{2k} \right).$$

Konstanta před závorkou je vždy kladná, o znaménku celého výrazu tedy rozhoduje zlomek v závorce. Jeho hodnoty v závislosti na  $k$  ukazuje graf na obr. 2. Z něj je zřejmé, že pro  $k = 1$  je práce nulová (dolní a horní mez integrálu splynou, tj. neměníme délku tyčinky), zatímco pro všechna ostatní  $k \approx 1$  je kladná.

Pojďme tento závěr fyzikálně okomentovat. Je-li  $k > 1$ , pak tyčinku izotermicky natahujeme, je-li  $k < 1$ , tyčinku stlačujeme. V obou případech dodáváme z okolí práci do systému. Jinými slovy, pro tyčinku je při stálé teplotě „pohodlné“ setrávat v její klidové délce a jakákoliv změna délky vyžaduje dodání práce z okolí. Povšimněme si také, že křivka na obr. 2 není v okolí bodu  $k = 1$  symetrická, ale strměji roste „směrem k nule“. Jinými slovy, pokud tyčinku o určitou délku stlačíme, budeme muset investovat více práce, než kdybychom ji o stejnou délku natáhli. (Srovnajme: V případě pružiny je práce nutná k jejímu stlačení a k jejímu natažení o stejnou délku stejná. Asymetrie patrná u pryžové tyčinky je dána asymetrií termické stavové rovnice.)

- Vyměněné teplo  $Q_{\text{IT}}$  již snadno určíme z prvního termodynamického zákona. Protože změna vnitřní energie  $\Delta U_{\text{IT}}$  je nulová, platí:

$$Q_{\text{IT}} = -W_{\text{IT}} = -\alpha TL \left( \frac{k^3 - 3k + 2}{2k} \right).$$



Obrázek 2: Závislost velikosti práce dodané okolím na  $k$

## Redlichův–Kwongův model plynu

**Zadání 8:** Naším systémem budiž reálný plyn popsáný Redlichovým–Kwongovým modelem. Určete práci konanou při izotermické expanzi takto popsaného plynu na dvojnásobek jeho původního objemu  $V_0$ .

**Řešení 8:** Pustíme se do přímé integrace konané práce:

$$W_{\text{IT}} = \int dW = \int_{V_0}^{2V_0} -pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{nRT}{V-nb} dV + \int_{V_0}^{2V_0} \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V+nb)} dV,$$

po vytknutí konstant:

$$W_{\text{IT}} = -nRT \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V-nb} dV + \frac{an^2}{\sqrt{T}} \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V(V+nb)} dV.$$

Člen  $\frac{1}{V(V+nb)}$  má tvar, který naznačuje, že vhodným postupem, jak si integrování usnadnit, je rozklad výrazu na parciální zlomky – připomeňme, že cílem tohoto způsobu je nalézt takové konstanty  $A$  a  $B$ , aby bylo možné uvedený člen rozepsat jako:

$$\frac{1}{V(V+nb)} = \frac{A}{V} + \frac{B}{V+nb}.$$

Úpravou tohoto požadavku dostáváme

$$1 = A(V+nb) + BV,$$

což je vlastně dvojice rovnic

$$0V = AV + BV,$$

$$1 = Anb,$$

odkud přímo plyne  $A = -B = \frac{1}{nb}$ . Integrál tedy můžeme přepsat jako:

$$W_{\text{IT}} = -nRT \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V-nb} dV + \frac{an^2}{\sqrt{T}} \frac{1}{nb} \left( \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V} dV - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V+nb} dV \right).$$

Nyní konečně zintegrujeme

$$W_{\text{IT}} = -nRT [\ln(V-nb)]_{V_0}^{2V_0} + \frac{an}{b\sqrt{T}} \left( [\ln V]_{V_0}^{2V_0} - [\ln(V+nb)]_{V_0}^{2V_0} \right)$$

a upravíme:

$$W_{\text{IT}} = -nRT \ln \frac{2V_0-nb}{V_0-nb} + \frac{an}{b\sqrt{T}} \ln \frac{2(V_0+nb)}{2V_0+nb}.$$

Vidíme, že na rozdíl od práce konané při izotermickém ději ideálním plynem je v tomto případě výsledek závislý na konkrétní hodnotě počátečního objemu  $V_0$ , respektive na tom, nakolik je  $V_0$  „blízké“ součinu  $nb$ .

# Tepelná kapacita

Tepelná kapacita je veličina, kterou známe už ze střední školy jako množství tepla, které je třeba systému dodat/odevzdat, aby systém svoji teplotu zvětšil/zmenšil o jeden kelvin (resp. stupeň Celsia). V tomto duchu budeme pracovat s tepelnou kapacitou i nyní:

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{\partial T},$$

kde symbol  $\delta$  používáme namísto  $\partial$  pro vyjádření skutečnosti, že teplo není stavovou, ale dějovou veličinou. Proto budeme také rozlišovat, k jakému ději se tepelná kapacita, o které hovoříme, vztahuje, což naši definici zpřesní:

$$C_x \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_x,$$

kde indexem  $x$  vyjadřujeme, která veličina se při ději zachovává, o jaký děj se jedná.

## Tepelná kapacita a ideální plyn

**Zadání 9:** Připomeňme, že kalorická stavová rovnice pro ideální plyn má tvar  $U(T) = C_V T$ ; tedy vnitřní energie IP nezávisí explicitně na objemu (na rozdíl od vnitřní energie reálného plynu). Změna vnitřní energie IP je proto dána jednoduše jako  $\Delta U = C_V \Delta T$ .

Není ale zvláštní, že v tomto vztahu vystupuje právě  $C_V$ ? Proč by nás měla zajímat tepelná kapacita při izochorickém ději, když chceme spočítat změnu vnitřní energie třeba při ději izobarickém, adiabatickém nebo úplně obecném? Kalorickou rovnici lze přece použít při libovolném ději...

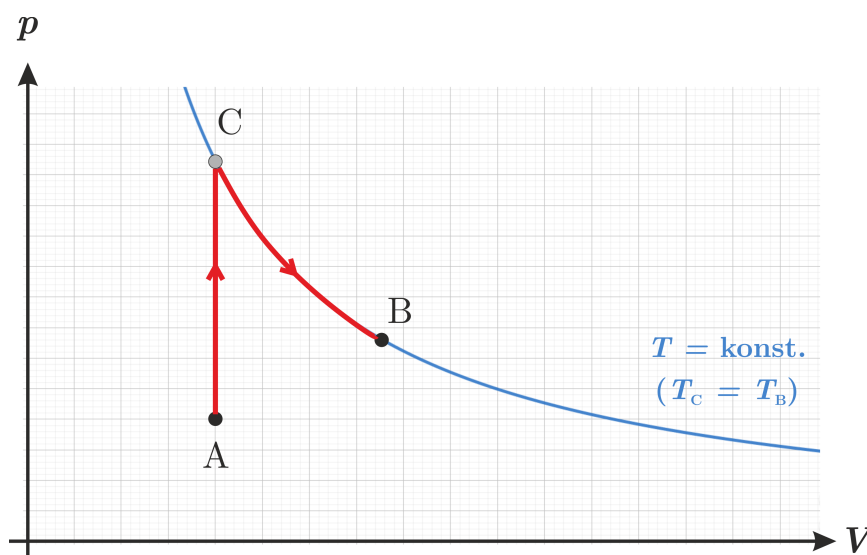
Dokažte proto, že vztah  $\Delta U = C_V \Delta T$  platí pro zcela obecný děj s IP, nikoliv pouze pro děj izochorický.

**Řešení 9:** Uvažujme zcela obecný děj s IP, který začíná ve stavu A a končí ve stavu B (tj.  $A \rightarrow B$ ). Oba stavy znázorníme v  $pV$ -diagramu – viz obr. 3. Z obrázku je ale patrné, že uvedené dva stavy lze spojit zkombinováním dvou dějů – děje izochorického ( $A \rightarrow C$ ) a děje izotermického ( $C \rightarrow B$ ), kde bod C je průsečíkem příslušné izochory a izotermy. Rozmyslete,

že to lze udělat vždy, ať zakreslíme stavy A a B jakkoliv (pokud budou ležet přímo na izochoře nebo izotermě, vystačíme si jen s jednou z křivek).

Nyní využijeme toho, že vnitřní energie je stavová veličina – její změna  $\Delta U_{A \rightarrow B}$  tedy nezáleží na tom, kterou cestou se z počátečního do koncového stavu dostaneme, a tedy

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow B}.$$



Obrázek 3: Přechod mezi libovolnými dvěma stavy (zde označenými A a B) lze vždy realizovat kombinací izochorického a izotermického děje.

Protože děj  $C \rightarrow B$  je izotermický, vnitřní energie se při něm nemění ( $\Delta U_{C \rightarrow B} = 0$ ) – změnu vnitřní energie tedy „obstarává“ pouze děj  $A \rightarrow C$ :

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow C},$$

kde změnu vnitřní energie vpravo rozepíšeme pomocí 1. termodynamického zákona a uvážíme, že při izochorickém ději nedochází ke konání práce ( $W_{A \rightarrow C} = 0$ ):

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow C} + W_{A \rightarrow C} = Q_{A \rightarrow C}.$$

Výsledek, který jsme dostali, lze přeciť tak, že „změna vnitřní energie při ději  $A \rightarrow B$  je rovna teplu, které se vymění, pokud spojíme výchozí stav A izochoricky se stavem, který leží na stejné izotermě jako koncový stav B“. Teplu  $Q_{A \rightarrow C}$ , které se vyměnilo izochoricky, už snadno vyjádříme z definice tepelné kapacity:

$$\Delta U_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow C} = C_V \Delta T_{A \rightarrow C} = C_V (T_C - T_A) = C_V (T_B - T_A).$$

Dokázali jsme tedy, že vztah  $\Delta U = C_V \Delta T$  platí pro libovolný děj s IP.

**Zadání 10:** Pro ideální plyn vyjádřete rozdíl tepelných kapacit  $C_p - C_V$ .

**Řešení 10:** Při našich úvahách vyjdeme z 1. termodynamického zákona v diferenciálním tvaru  $dU = dQ + dW$ . Do něj dosadíme za diferenciál práce  $dW = -pdV$  a za změnu vnitřní energie  $dU = C_V dT$ , což jsme odvodili v předcházejícím úkolu (a platí to pouze pro ideální plyn!):

$$C_V dT = dQ - pdV.$$

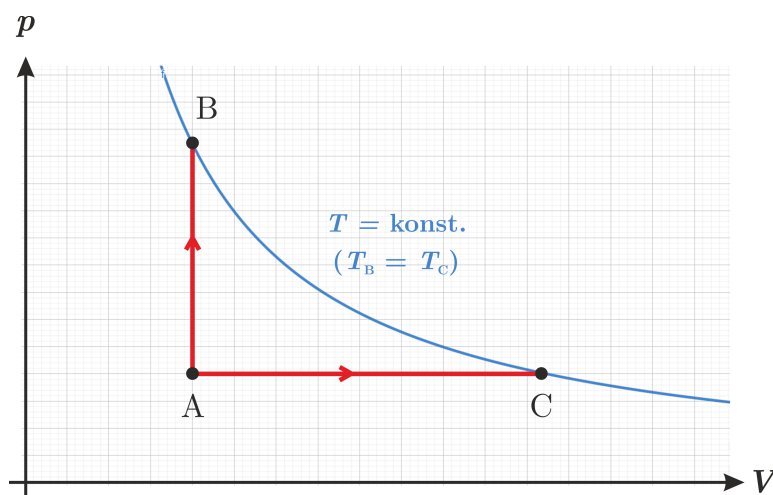
Rovnici nyní vydělíme členem  $dT$  za stálého tlaku:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

První člen napravo je z definice tepelná kapacita při stálém tlaku, tedy:

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

Získaná rovnost označuje jako tzv. **Mayerův vztah** a má jasnou fyzikální interpretaci. Fyzikálně nám říká, že pokud chceme zvýšit teplotu ideálního plynu o nějakou danou hodnotu, potřebujeme v případě izobarického děje dodat více tepla než v případě děje izochorického. Z prvního termodynamického zákona (nebo také obr. 4) je patrný také důvod, proč tomu tak je – zatímco v případě izochorického děje se veškeré dodané teplo použije na zvýšení vnitřní energie plynu, v případě děje izobarického je třeba dodat navíc ještě teplo, které bude práci plynem vykonanou kompenzovat.



Obrázek 4: K Mayerovu vztahu. Ze stavu A zvyšujeme teplotu IP jednou izochoricky (do stavu B), jednou izobaricky (do stavu C). Oba děje končí na stejné izotermě (modře), takže změna teploty i vnitřní energie je v obou případech stejná – stačí tedy porovnat vyměněná tepla. Protože při izobarickém ději koná plyn práci, musí být dodané teplo větší.

## Rozdíl tepelných kapacit pro jednoduchý obecný systém

**Zadání 11:** Uvažujme jednoduchý obecný systém popsaný termickou stavovou rovnicí  $A = A(a, T)$  a kalorickou stavovou rovnicí  $U = U(a, T)$ . Odvoďte vztah pro rozdíl tepelných kapacit  $C_A - C_a$ , je-li diferenciál práce  $dW = A da$ .

**Řešení 11:** Budeme postupovat ve zcela analogických krocích, jaké jsme dělali v předcházející úloze při odvozování Mayerova vztahu pro IP. I nyní vyjdeme z 1. termodynamického zákona, dosadíme do něj za diferenciál práce a rozepíšeme – nyní zcela obecně – totální diferenciál vnitřní energie:

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T da &= dQ + A da. \\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - A\right] da &= dQ. \end{aligned}$$

Rovnici nyní vydělíme členem  $dT$  za stálého  $A$  (připomeňme, že zcela analogicky jsme v předcházejícím odvození dělili  $dT$  za stálého tlaku):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_A. \quad (4)$$

Ve členu, který je v rovnici (4) na pravé straně, poznáváme definici tepelné kapacity  $C_A$ . Podobně derivace, která stojí zcela vlevo a která popisuje děj, při kterém se nekoná práce ( $a = \text{konst.}$ ), má význam tepelné kapacity  $C_a$ . Tedy:

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - A\right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A.$$

Hranatou závorku můžeme případně ještě upravit pomocí vztahu „90 % termodynamiky“, který odvodíme na str. 25, a získáme tak

$$C_A - C_a = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \quad (5)$$

Poslední úprava, kterou jsme provedli, ukazuje, že výpočet rozdílu  $C_A - C_a$  lze provést čistě na základě znalosti termické stavové rovnice, aniž bychom znali rovnici kalorickou. Pokud vztah (5) přepíšeme pro plynné systémy a dosadíme do něj termickou stavovou rovnicí IP, měli bychom se samozřejmě dostat k již jednou odvozenému Mayerovu vztahu:

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

## Rozdíl tepelných kapacit pro konkrétní systémy

**Zadání 12:** Odvoďte rozdíl tepelných kapacit  $C_p - C_V$  pro van der Waalsův plyn.

**Řešení 12:** Můžeme postupovat v zásadě dvěma způsoby – buď začít odvozovat přímo z 1. termodynamického zákona, jak jsme to udělali u Mayerova vztahu, nebo využít v minulé úloze odvozené vztahy pro obecný systém. Pro ilustraci se vydáme druhou cestou, tedy začneme od vztahu, který je upravenou verzí vztahu (5):

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (6)$$

Budeme potřebovat termickou stavovou rovnici van der Waalsova plynu, která, připomeňme, má tvar

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

Při pohledu na vztah (6) je zřejmé, že zatímco první parciální derivaci spočítáme bez obtíží, druhou bude třeba získat pomocí věty o derivate implicitní nebo inverzní funkce. Zvolme postup přes implicitní funkci (jako trénink můžete ale vyzkoušet i cestu využívající derivaci inverzní funkce):

$$C_p - C_V = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = -T \frac{\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

Dosadíme termickou stavovou rovnici a spočítáme derivace:

$$C_p - C_V = -T \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right)_V \right]^2}{\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right)_T} = -T \frac{\left( \frac{nR}{V-nb} \right)^2}{\frac{-nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3}}.$$

Po úpravách dostaneme:

$$C_p - C_V = \frac{nR^2 T V^3}{RTV^3 - 2na(V - nb)^2}.$$

Výsledek mj. ukazuje, že tepelné kapacity (a tedy i jejich rozdíl) jsou teplotně závislé. Pověsimně si také, že pro  $a = 0$  dostáváme opět Mayerův vztah.

**Zadání 13:** Odvoďte rozdíl tepelných kapacit  $C_F - C_x$  pro pryžovou tyčinku.

**Řešení 13:** Na úvod si připomeňme, že diferenciál práce je pro pryžovou tyčinku roven  $dW = F dx$  a termická stavová rovnice má tvar

$$F(x, T) = \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right),$$

kde  $\alpha > 0$  je konstanta. Vztah pro rozdíl tepelných kapacit má v příslušných proměnných tvar

$$C_F - C_x = -T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_x \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_F$$

Dostáváme se do podobné situace jako u van der Waalsova plynu – zatímco spočítat první derivaci je jednoduché, druhou bude třeba upravit pomocí věty o derivace implicitní nebo inverzní funkce. I nyní zvolíme derivaci implicitní funkce (...a i nyní doporučujeme z cvičných důvodů ověřit výsledek také pomocí derivace inverzní funkce):

$$C_F - C_x = T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_x \frac{\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_x}{\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_T} = T \frac{\left[ \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_x \right]^2}{\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_T}$$

Dosadíme termickou stavovou rovnici a spočítáme derivace:

$$C_F - C_x = T \frac{\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right) \right)_x \right]^2}{\frac{\partial}{\partial x} \left( \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right) \right)_T} = T \frac{\alpha^2 \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right)^2}{\alpha T \left( \frac{1}{L} + \frac{2L^2}{x^3} \right)}$$

Po drobných úpravách, jejichž cílem je získat ve výsledku bezrozměrné podíly  $\frac{L}{x}$ , dostaneme:

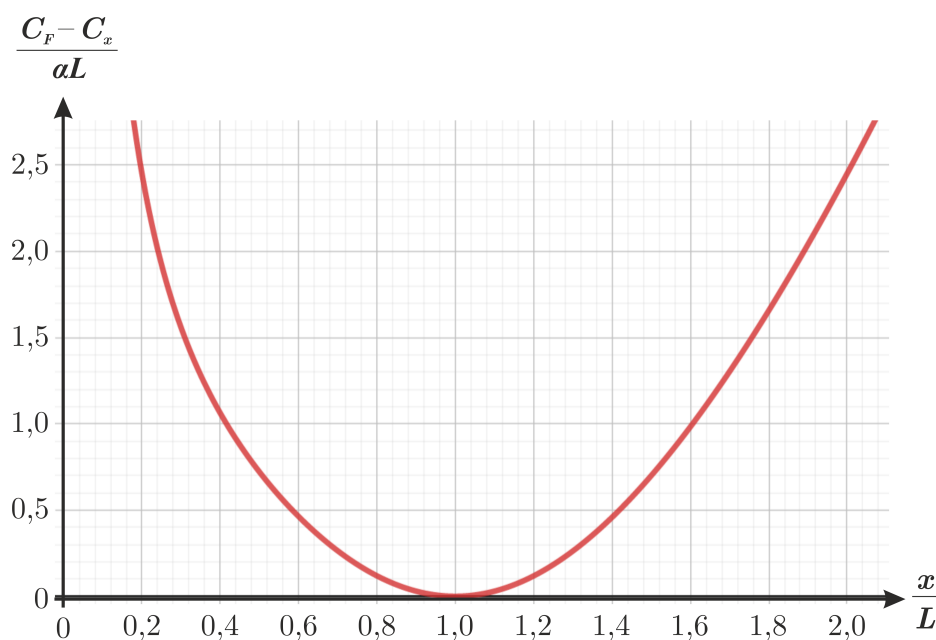
$$C_F - C_x = \frac{\frac{\alpha x^2}{L^2} \left( 1 - \frac{L^3}{x^3} \right)^2}{\frac{1}{L} \left( 1 + \frac{2L^3}{x^3} \right)} = \frac{\alpha x^2 \left( 1 - \left( \frac{L}{x} \right)^3 \right)^2}{L \left( 1 + 2 \left( \frac{L}{x} \right)^3 \right)}$$

Oproti výsledku, který jsem získali pro van der Waalsův plyn, zde lze získanou rovnici snadněji komentovat a interpretovat. Předně, rozdíl tepelných kapacit nezávisí na termodynamické teplotě  $T$  a je funkcí pouze aktuální délky tyčinky  $x$ . Můžeme si také povšimnout, že získaný rozdíl tepelných kapacit je vždy nezáporný a nule se rovná pouze při klidové délce tyčinky  $x = L$ ; konkrétně je průběh  $C_F - C_x$  jako funkce aktuální délky  $x$  zachycen v grafu na obr. 5. Vidíme, že s jedinou jmenovanou výjimkou je tedy vždy  $C_F > C_x$ , tedy probíhá-li děj při stálém  $F$ , je třeba ke stejné změně teploty dodat/odebrat více tepla, než pokud by děj probíhal při stálém  $x$ . Tento rozdíl roste s tím, jak se aktuální délka tyčinky vzdaluje od délky klidové.

Výsledek, který jsme dostali, je do jisté míry analogií Mayerova vztahu, dle kterého je pro ideální plyn  $C_p > C_V$ . V obou případech je menší z porovnávaných tepelných kapacit ta, která náleží ději, při kterém se nekoná práce (tj. konstantní  $V$ , resp. konstantní  $x$ ). V případě IP bylo třeba dodávat větší teplo při ději izobarickém, aby se kompenzovala práce plynem vykonaná. A jak je to v případě pryžové tyčinky? Rozdělme úvahy na dvě části:

1. **Tyčinka je natažená**, tj.  $x > L$  a odtud  $F > 0$ . Na str. 7 jsme odvodili, že pokud budeme tyčinku zahřívat, bude svoji délku zkracovat, tj.  $dx < 0$ . Odtud pro práci  $dW = F dx$  plyne  $dW < 0$  – tyčinka odevzdává do okolí energii konáním práce.





Obrázek 5: Závislost rozdílu  $C_F - C_x$ , přesněji  $\frac{1}{\alpha L}(C_F - C_x)$  na aktuální délce tyčinky  $x$  ( $L$  je počáteční = klidová délka tyčinky).

2. **Tyčinka je zkrácená**, tj.  $x < L$  a odtud  $F < 0$ . Na str. 7 jsme diskutovali, že v takovéto situaci povede zahřívání tyčinky k jejímu prodlužování, tj.  $dx > 0$ . Odtud pro práci  $dW = Fdx$  plyne  $dW < 0$  – tyčinka opět odevzdává do okolí energii konáním práce.

Pokud tedy tyčinku zahříváme a udržujeme stálou sílu  $F$ , vždy přitom tyčinka odevzdává do okolí energii konáním práce, a tedy dodávané teplo musí být větší než při ději se stálým  $x$ , při kterém nebylo třeba práci nijak kompenzovat.

Výše uvedené úvahy si vyzkoušejte také pro případ, že budeme tyčinku ochlazovat při stálém  $F$  – měli byste dospět k závěru, že v takovém případě bude naopak okolí vždy dodávat tyčince energii konáním práce, a tedy odebírané teplo bude muset být větší, než kdyby ke konání práce nedocházelo.

# Vztah „90 % termodynamiky“

Vztah označovaný někdy jako „90 % termodynamiky“ je nutnou (ale nikoliv postačující podmínkou), která je kladena na termickou a kalorickou rovnici jednoduchého termodynamického systému. Síla vztahu je v tom, že na základě znalosti jedné z rovnic (kalorické nebo termické) lze alespoň částečně usuzovat na tvar rovnice druhé.

## Odvození vztahu

**Zadání 14:** Uvažujme jednoduchý uzavřený termodynamický systém popsany sdruženými parametry  $a$  a  $A$ , termodynamickou teplotou  $T$  a vnitřní energií  $U = U(a, T)$ . Diferenciál práce budiž  $dW = A da$ . Pro takto obecně zadaný systém odvoďte vztah označovaný jako „90 % termodynamiky“, který má tvar:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - A = -T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a.$$

**Řešení 14:** V tomto případě nejde ani tak o početní úlohu, jako spíše o krokované standardní odvození, kde „víme, odkud začít a kam se dostat“. Výchozím vztahem pro nás budou spojené termodynamické zákony, ze kterých vyjádříme diferenciál entropie:

$$dU = TdS + A da \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU - \frac{A}{T}da.$$

Rozepíšeme totální diferenciál vnitřní energie dle jejích proměnných  $a$  a  $T$  a upravíme:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T da + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT - \frac{A}{T}da,$$

$$dS = \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - \frac{A}{T}\right] da + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a dT.$$

Protože diferenciál entropie je diferenciál úplný, mají výrazy před diferenciály  $da$  a  $dT$  významy parciálních derivací entropie, konkrétně:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T - \frac{A}{T},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a.$$

Vzhledem k tomu, že funkce  $S = S(a, T)$  je funkce hladká, jsou si její smíšené parciální derivace podle  $a$  a  $T$  rovny, tedy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \left( \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_a \right)_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial S}{\partial a} \right)_T \right)_a, \\ \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_a \right)_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - \frac{A}{T} \right)_a. \end{aligned} \quad (7)$$

Zderivujeme a výsledek upravíme na výsledný tvar:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial a \partial T} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a + \frac{A}{T^2}, \\ \left( \frac{\partial U}{\partial a} \right)_T - A &= -T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_a. \end{aligned}$$

## Aplikace na plynné systémy

**Zadání 15:** Ověřte platnost vztahu „90 % termodynamiky“ pro ideální plyn. Poté se pomocí tohoto vztahu pokuste na základě znalosti termické stavové rovnice van der Waalsova plynu získat nějaké informace o kalorické stavové rovnici van der Waalsova plynu.

### Řešení 15:

Pokud budeme pracovat s plynnými systémy, je diferenciál práce  $dW = A da = -pdV$ , vnitřní energii hledáme ve tvaru  $U = U(V, T)$  a pro sdružené parametry platí  $A = -p$  a  $a = V$ . To dává rovnici „90 % termodynamiky“ konkrétnější podobu:

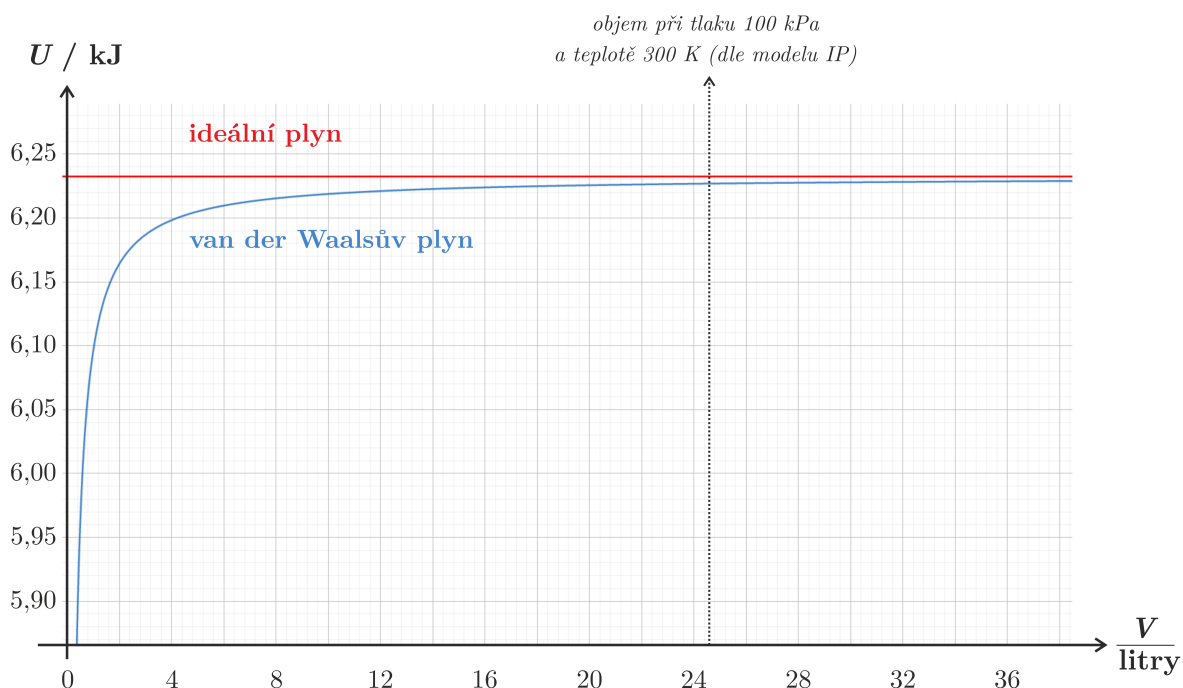
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Ověření rovnosti pro IP je jednoduchým dosazením stavových rovnic a doporučujeme ho z tréninkových důvodů. Zde se ale pustíme přímo do výpočtů s van der Waalsovým plynem; předpokládejme na úvod pouze znalost termické stavové rovnice, kterou do rovnice dosadíme a upravíme:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right)_V - \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) = \frac{n^2 a}{V^2}.$$

Pro samotnou vnitřní energii tedy integrací dostáváme kalorickou stavovou rovnici ve tvaru

$$U(V, T) = -\frac{n^2 a}{V} + f(T),$$



Obrázek 6: Závislost vnitřní energie na objemu při izotermickém ději. Napočítáno pro dusík  $N_2$  s konkrétními hodnotami  $n = 1$  mol,  $T = 300$  K,  $a = 0,137$  Pa m<sup>6</sup> mol<sup>-2</sup> a  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .

kde  $f(T)$  je pouze funkcí termodynamické teploty a zahrnuje také integrační konstantu (dle 1. a 2. termodynamického zákona je vnitřní energie určena až na konstantu).

Konkrétní tvar  $f(T)$  už nám vztah „90 % termodynamiky“ získat neumožňuje; teprve z experimentů nebo z odvození v rámci statistické fyziky zjistíme, že  $f(T) = C_V T$ , a tedy vnitřní energie van der Waalsova plynu je dána jako

$$U(V, T) = C_V T - \frac{n^2 a}{V}.$$

Pokud tedy budeme reálný plyn udržovat při stálé teplotě, bude se jeho vnitřní energie při stlačování (zmenšování objemu) snižovat – jinými slovy, plyn bude odevzdávat do okolí více tepla, než odpovídá práci potřebné na snížení objemu. Obrázek 6 ukazuje závislost vnitřní energie na objemu při stálé teplotě, a to pro IP i van der Waalsův plyn. Je zřejmé, že pro velké objemy se vnitřní energie van der Waalsova plynu blíží svým chováním vnitřní energii IP.

**Zadání 16:** Pomocí vztahu „90 % termodynamiky“ se pokuste získat nějaké informace o kalorické stavové rovnici pro plyn popsany Redlichovým–Kwongovým modelem.

**Řešení 16:**

Podobně jako v případě van der Waalsova plynu budeme pracovat se vztahem „90 % termodynamiky“ ve tvaru

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

do kterého dosadíme termickou stavovou rovnici dle Redlichova–Kwongova modelu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V + nb)} \right)_V - \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V + nb)} \right), \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left( \frac{nR}{V - nb} + \frac{an^2}{2\sqrt{T^3}V(V + nb)} \right) - \frac{nRT}{V - nb} + \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V + nb)} = \frac{3an^2}{2\sqrt{T}V(V + nb)}. \end{aligned}$$

Pro vnitřní energii tedy dostáváme:

$$U(V, T) = \frac{3an^2}{2\sqrt{T}} \int \frac{1}{V(V + nb)} dV = \frac{3an^2}{2\sqrt{T}} \frac{1}{nb} \left( \int \frac{1}{V} dV - \int \frac{1}{V + nb} dV \right),$$

kde jsme uplatnili stejný rozklad na parciální zlomky jako při výpočtu práce na str. 17. Po zintegrování získáváme:

$$U(V, T) = \frac{3an}{2b\sqrt{T}} \ln \frac{V}{V + nb} + f(T),$$

kde  $f(T)$  je pouze funkcí termodynamické teploty a opět zahrnuje také integrační konstantu. Podobně jako v případě van der Waalsova plynu nám vztah „90 % termodynamiky“ neumožňuje získat o této funkci více informací.

## Kalorická stavová rovnice pro pryžovou tyčinku

**Zadání 17:** Pomocí vztahu „90 % termodynamiky“ se pokuste získat nějaké informace o kalorické stavové rovnici pro pryžovou tyčinku.

**Řešení 17:**

Diferenciál práce jsme u pryžové tyčinky používali ve tvaru  $dW = A da = F dx$ , vnitřní energii hledáme ve tvaru  $U = U(x, T)$  a pro sdružené parametry platí  $A = F$  a  $a = x$ . Vztah „90 % termodynamiky“ tedy přepíšeme jako

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = -T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x + F$$

a dosadíme termickou stavovou rovnici:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right) \right)_x + \alpha T \left( \frac{x}{L} - \frac{L^2}{x^2} \right).$$

Po zderivování a sečtení dostáváme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = 0 \Rightarrow U \neq U(x) \Rightarrow U = U(T).$$

Jinými slovy, vnitřní energie pryžové tyčinky explicitně závisí pouze na teplotě (podobně jako vnitřní energie IP). Tuto vlastnost vnitřní energie, kterou jsme na str. 15 použili, jsme nyní odvodili ze znalosti termické stavové rovnice.

## Vnitřní energie fotonového plynu

**Zadání 18:** Pomocí vztahu „90 % termodynamiky“ se pokuste získat nějaké informace o kalorické stavové rovnici fotonového plynu.

**Řešení 18:**

Vnitřní energii hledáme ve tvaru  $U = U(V, T)$ . Protože diferenciál práce je  $dW = -pdV$ , můžeme rovnici „90 % termodynamiky“ použít ve stejném tvaru jako pro „běžné“ plyny:

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

Dosadíme za tlak, upravíme na

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{3}bT^4\right)_V - \frac{1}{3}bT^4 = bT^4$$

a zintegrujeme:

$$U(V, T) = bT^4V + f(T),$$

kde  $f(T)$  je pouze funkcí termodynamické teploty a opět zahrnuje také integrační konstantu.

*Poznámky:*

- Povšimněte si, že ačkoliv je fotonový plyn systém kvantově-mechanický a současně relativistický, je popis jeho termodynamické rovnováhy poměrně jednoduchý. Termická stavová rovnice přitom přímo spojuje teplotu a tlak – izotermické děje jsou pro fotonový plyn automaticky také izobarické.
- Za zmínku stojí, že ve stavových rovnicích nevystupuje počet fotonů. Termická stavová rovnice obsahuje pouze intenzivní veličiny a v kalorické zajišťuje extenzivitu vnitřní energie přímo objem systému. Střední počet fotonů je závislou veličinou, která se v rovnováze přizpůsobuje objemu dutiny a teplotě stěn, tj.  $\bar{N} = \bar{N}(V, T)$ . To také vysvětluje, proč tlak nezávisí na objemu dutiny – v rovnováze vyplní fotony libovolný objem a jejich tlak je přímo určen pouze teplotou stěn dutiny.

- Když nyní známe obě stavové rovnice pro fotonový plyn, můžeme řešit úkoly vycházející z 1. termodynamického zákona, kterými se zabývala kapitola *První termodynamický zákon, výpočet práce*. Můžeme například určit změnu vnitřní energie, konanou práci a vyměněné teplo při izotermické expanzi fotonového plynu na dvojnásobný objem (tj. při zvětšení objemu dutiny z  $V_0$  na  $2V_0$ ):

$$\Delta U_{\text{IT}} = U_2 - U_1 = bT^4(2V_0) - bT^4V_0 = bT^4V_0,$$

$$W_{\text{IT}} = \int dW = \int_{V_0}^{2V_0} -pdV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{3}bT^4 dV = -\frac{1}{3}bT^4 [V]_{V_0}^{2V_0} = -\frac{1}{3}bT^4V_0,$$

$$Q_{\text{IT}} = \Delta U_{\text{IT}} - W_{\text{IT}} = \frac{4}{3}bT^4V_0.$$

Vnitřní energie tedy při expanzi vzroste, práce konaná systémem je záporná, a tedy teplo musí být nutně kladné (tj. systému dodávané) a navíc nutně  $|Q_{\text{IT}}| > |\Delta U_{\text{IT}}|$ .