

# TERMIKA VI

- Pfaffovy formy;
- Absolutní termodynamická teplota;
- Entropie trochu jinak;
- Termodynamické proměnné nechemických systémů;
- Tepelná kapacita  $K_V$  a  $K_p$ ;

## Pfaffovy formy

Pro Carnotův cyklus víme, že

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = -\frac{\Theta_1}{\Theta_2} \quad \text{kde} \quad \Theta = \alpha\Phi(\vartheta)$$

**Q:** Lze funkci  $\Phi$  určit explicitně?

**A:** Ano! I když konečná forma závisí na zvoleném empirickém teploměru.

**Pozn:** abychom postoupili potřebujeme rozvinout teorii integrujících faktorů Pfaffových forem

⊗ Pfaffovou formou: (také diferenciální 1-formou)  $\omega_n$  v úplných diferenciálech  $dx_1, \dots, dx_n$  nezávisle proměnných  $x_1, \dots, x_n$  rozumíme výraz

$$\omega_n(x_1, \dots, x_n) = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = \mathbf{X} \cdot d\mathbf{x}$$
$$X_i \equiv X_i(x_1, \dots, x_n)$$

V dalším budu předpokládat, že  $X_i$  jsou diferencovatelné a jednoznačné.  
Platí-li podmínky integrability

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_j} \equiv \frac{\partial X_j}{\partial x_i}, \quad \forall i, j$$

pak  $\omega_n$  je úplným diferenciálem jisté funkce  $g(x_1, \dots, x_n) \Rightarrow$

$$X_i = \frac{\partial g}{\partial x_i}, \quad \forall i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{X} = \text{grad } g = \nabla g$$

Neplatí-li podmínky integrability, pak může existovat nenulová funkce  $\mu(x_1, \dots, x_n) =$  integrující faktor t.ž.  $\mu\omega_n \equiv d\sigma$  je úplným dif., t.j.

$$\begin{aligned} \mu\omega_n \equiv d\sigma &= (\mu X_1)dx_1 + (\mu X_2)dx_2 + \dots + (\mu X_n)dx_n \\ \wedge \frac{\partial}{\partial x_k}(\mu X_i) &= \frac{\partial}{\partial x_i}(\mu X_k), \quad \forall i, k \end{aligned}$$

Podmínka integrability je v tomto případě ekvivalentní k

$$\frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k} = X_i \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial x_k} - X_k \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial x_i}$$

což je  $\binom{n}{2} = \frac{1}{2}n(n-1)$  parc. dif. rovnic prvního řádu pro  $\mu$ .

!!! Pro  $\omega_2$  je integrující faktor řešením *jedné p.d.r. o dvou proměnných*

!!! Pro  $\omega_3$  je integrující faktor řešením *tří p.d.r. o třech proměnných*

!!! Pro  $\omega_n, n > 3$  je počet rovnic větší než počet proměnných

⇒ integrující faktor existuje za vyjímečných okolností

⊗ Diskuse speciálních případů:  $n = 2, \omega_2 = Xdx + Ydy$

V tomto případě máme

$$X \frac{\partial}{\partial y} \lg \mu - Y \frac{\partial}{\partial x} \lg \mu = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}$$

Z teorie p.d.r.  $\Rightarrow$  řešení pro  $\omega_2$   $\mu$  vždy existuje, např. pokud  $\mu$  nezávisí na proměnné  $x \Rightarrow$  obyčejná diferenciální rovnice

$$\frac{d}{dy}(\lg \mu) = \frac{1}{X} \left( \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right) \equiv \varphi(y)$$

$$\Rightarrow \mu(y) = \textit{konst.} \exp \left( \int \varphi(y) dy \right)$$

Případ  $n = 3$ :  $\omega_3 = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3$

Definujme:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\lg \mu) = y_i, \quad F_{ik} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_k}$$

Rovnice pro  $\mu$  mají tvar

$$\left. \begin{array}{l} X_2 y_3 - X_3 y_2 = F_{23} \\ X_3 y_1 - X_1 y_3 = F_{31} \\ X_1 y_2 - X_2 y_1 = F_{12} \end{array} \right\} \Leftrightarrow \mathbf{X} \times \mathbf{y} = \text{rot } \mathbf{X} = \nabla \times \mathbf{X}$$

Po skalárním vynásobení vektorem  $\mathbf{X} \Rightarrow$

$$\mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = \mathbf{X} \cdot (\mathbf{X} \times \mathbf{y}) = 0$$

Protože  $\mathbf{X} \neq 0$  a  $\text{rot } \mathbf{X} \neq 0$  (nesplnění integrability) předchozí rovnice je nutnou podmínkou pro existenci  $\mu$ . (t.j., existence  $\mu \Rightarrow \mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = 0$  )

Na druhé straně, hodnost sustavy rovnic pro  $\mu$  je 2. Podmínka  $\mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = 0$  zajišťuje, že hodnost rozšířené matice je také 2 (*Frobeniova věta*)  $\Rightarrow$  systém má alespoň jedno řešení pro  $\mu$ . (t.j.,  $\mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = 0 \Rightarrow \mu$  existuje)

Nutnou a postačující podmínkou existence  $\mu$  pro  $\omega_3$  je splnění rovnice

$$\mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = X_1 \left( \frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right) + X_2 \left( \frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right) + X_3 \left( \frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right) = 0$$

**Pozn I:** Pfaffova forma se nazývá holonomní pokud je úplným diferenciálem nebo pokud má integrující faktor.

**Pozn II:** Pfaffova forma se nazývá anholonomní pokud není ani úplným diferenciálem ani nemá integrující faktor.

*Příklad 1:* forma

$$\omega_3 = yzdx + xzdy + xyzdz$$

nesplňuje podmínky integrability, např.

$$\frac{\partial yz}{\partial z} \neq \frac{\partial xyz}{\partial x}$$

nicméně forma je holonomní ( $\mathbf{X} \cdot \text{rot } \mathbf{X} = 0$ ). Integrující faktor je

$$\begin{aligned} \mu = \frac{1}{xyz} \quad \Rightarrow \quad \mu\omega_3 &= \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y} + dz = d(\lg x) + d(\lg y) + dz \\ &= d[\lg x + \lg y + z] \end{aligned}$$

## Příklad 2: pro IP

$$\omega_2 \equiv \delta Q = nC_V d\Theta + p dV$$

podmínka integrability není splněna

$$C_V \frac{\partial n}{\partial V} = \frac{C_V}{V_m} = \frac{nC_V}{V} \neq \frac{\partial p}{\partial \Theta} = \frac{nR}{V}$$

forma je holonomní s integrujícím faktorem

$$\begin{aligned} \mu = \frac{1}{\Theta} \Rightarrow \mu \delta Q &= n \frac{C_V}{\Theta} d\Theta + \frac{nR}{V} dV = d\{nC_V(\lg \Theta) + nR(\lg V)\} \\ &\Rightarrow S = nC_V(\lg \Theta) + nR(\lg V) + S_0 \end{aligned}$$

**Pozn:** Pokud je  $\mu$  i.f., t.j.,  $d\sigma = \mu \omega_n$  pak také  $\bar{\mu} = \mu f(\sigma)$  je i.f.

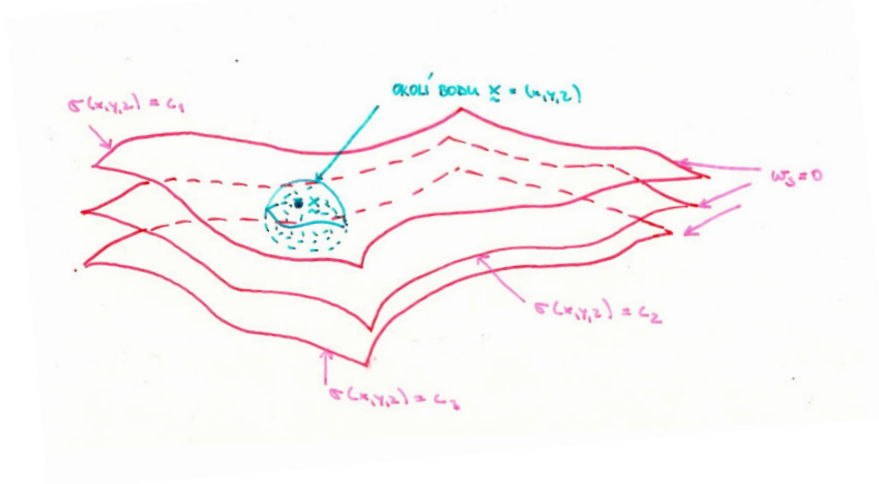


$$\Leftrightarrow \bar{\mu} \delta\omega_n = f(\sigma) d\sigma = d\left(\int_0^\sigma f(\sigma') d\sigma'\right)$$

**Pozn I:** Lze dokázat, že nutnou a postačující podmínkou pro holonomnost formy  $\omega_n$  je aby v libovolném okolí každého bodu  $\mathbf{x}$  existovaly body nedosažitelné po cestě  $\omega_n = 0$ . Např., pro  $n = 3$

$$\omega_3 = Xdx + Ydy + Zdz = 0 \Rightarrow d\sigma = \mu(Xdx + Ydy + Zdz) = 0$$

$$\Rightarrow \sigma(x, y, z) = \text{konst.}$$



$\Rightarrow$  nadplochy konstantního  $\sigma(x, y, z)$  se nemohou protínat  
(např. adiabáty se neprotínají)

**Pozn II:** Vybereme-li  $\omega_n = \delta Q$  a  $\mathbf{x} = \{\mathbf{a}, \vartheta\}$  (t.j, vnější parametry a empirickou teplotu) získáme Carathéodoryho verzi 2.P.T.

## Absolutní termodynamická teplota

Z Carathéodoryho formulace II.P.T. víme, že  $\delta Q$  má vždy integrující faktor, t.j.

$$dS(\mathbf{a}, \vartheta) = \mu(\mathbf{a}, \vartheta)\delta Q(\mathbf{a}, \vartheta) \Rightarrow dS = \frac{\partial S}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta$$
$$\mu(\mathbf{a}, \vartheta) = ? \quad (\mathbf{a} = (V, \mathbf{B}, \mathbf{D}, L, \dots))$$

Mějme systém v termod. rovnováze a rozdělme jej na dva podsystemy.  
Pro dodané teplo potom platí

$$\delta Q_1(\mathbf{a}_1, \vartheta) = \frac{1}{\mu_1(\mathbf{a}_1, \vartheta)} dS_1(\mathbf{a}_1, \vartheta) \quad \wedge \quad \delta Q_2(\mathbf{a}_2, \vartheta) = \frac{1}{\mu_2(\mathbf{a}_2, \vartheta)} dS_2(\mathbf{a}_2, \vartheta)$$

Pro celý systém tedy platí

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2, \quad \delta Q(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta) = \frac{1}{\mu(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta)} dS(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta)$$

$$\Rightarrow dS(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta) = \frac{\mu(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta)}{\mu_1(\mathbf{a}_1, \vartheta)} dS_1 + \frac{\mu(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \vartheta)}{\mu_2(\mathbf{a}_2, \vartheta)} dS_2$$

Předpokládejme pro jednoduchost, že  $\mathbf{a} \equiv a$  a zaved'me nové proměnné:

$$S_1 = S_1(a_1, \vartheta); \quad S_2 = S_2(a_2, \vartheta) \quad \mapsto \quad a_1 = a_1(S_1, \vartheta); \quad a_2 = a_2(S_2, \vartheta)$$

$$\Rightarrow dS(S_1, S_2, \vartheta) = \frac{\mu(S_1, S_2, \vartheta)}{\mu_1(S_1, \vartheta)} dS_1 + \frac{\mu(S_1, S_2, \vartheta)}{\mu_2(S_2, \vartheta)} dS_2 + 0d\vartheta$$

**Pozn:** Pokud se vyjádří  $S$  prostřednictvím  $S_1, S_2$  už není funkcí teploty  $\vartheta$ .

Podmínka integrability pro  $S$  v proměnných  $S_1, S_2, \vartheta$  je

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{\mu}{\mu_1} \right) = 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{\mu}{\mu_2} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial \mu_1}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\mu_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial \vartheta}$$
$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\lg \mu_1(S_1, \vartheta)) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\lg \mu_2(S_2, \vartheta)) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\lg \mu(S_1, S_2, \vartheta)) = -\beta(\vartheta)$$

**Pozn I:** Další p.i.  $\frac{1}{\mu_1} \frac{\partial \mu}{\partial S_2} = \frac{1}{\mu_2} \frac{\partial \mu}{\partial S_1}$  bude nakonec automaticky splněna.

**Pozn II:** Protože  $S_1$  a  $S_2$  jsou libovolné, závisí  $\beta(\vartheta)$  jen na empirické teplotě  $\Rightarrow$  tři předchozí rovnice mají řešení ve tvaru:

$$\lg \mu_1(S_1, \vartheta) = - \int \beta(\vartheta) d\vartheta + \lg \psi_1(S_1)$$

$$\lg \mu_2(S_2, \vartheta) = - \int \beta(\vartheta) d\vartheta + \lg \psi_2(S_2)$$

$$\lg \mu(S_1, S_2, \vartheta) = - \int \beta(\vartheta) d\vartheta + \lg \psi(S_1, S_2)$$

nebo ekvivalentně

$$\mu_1(S_1, \vartheta) = \psi_1(S_1) \exp\left(-\int \beta(\vartheta) d\vartheta\right)$$

$$\mu_2(S_2, \vartheta) = \psi_2(S_2) \exp\left(-\int \beta(\vartheta) d\vartheta\right)$$

$$\mu(S, \vartheta) = \psi(S) \exp\left(-\int \beta(\vartheta) d\vartheta\right)$$

Protože  $\psi_i$  jsou jen funkcemi entropie  $\Rightarrow$  nejjednodušší int. faktor je

$$\mu = \textit{konst.} \exp\left(-\int \beta(\vartheta) d\vartheta\right)$$

Z II. Carnotova teorému  $\Rightarrow$

$$\underbrace{\Theta = \frac{1}{\mu}}_{\text{II. Carnotův teorém}} = \alpha \exp\left(\int \beta(\vartheta) d\vartheta\right) \underbrace{= \alpha \Phi(\vartheta)}_{\text{z analýzy Carnotova cyklu}}$$

Předchozí výraz lze ekvivalentně psát ve tvaru

$$\Theta = \Theta(\vartheta_0) \exp \left( \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \beta(\vartheta') d\vartheta' \right)$$

**Pozn I:** Znaménková konvence pro  $\beta(\vartheta)$  je vybrána tak, že když  $\beta$  je rostoucí funkcí  $\vartheta$  potom:

$\vartheta_2 > \vartheta_1 \Rightarrow \Theta_2 > \Theta_1$  t.j., absolutní a empirická stupnice mají stejné uspořádání teplot.

**Pozn II:** Absolutnost předchozí definice teploty tkví ve faktu, že  $\beta(\vartheta)$  se dá určit z experimentu. Platí totiž, že

$$\beta(\vartheta) = \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V}{p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\vartheta}$$

Navíc  $\beta(\vartheta)$  je opravdu monotónní funkcí proměnné  $\vartheta$ .

Základní kroky důkazu: Uvažujme pro jednoduchost homogenní chemickou soustavu. V takovém případě víme, že

$$dS = \frac{1}{\Theta} \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] dV \right\}$$

Protože  $dS$  je tot.dif., podmínka integrability dává

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left\{ \frac{1}{\Theta} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \right\}_V &= \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{\Theta} \left( \frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_V \right\}_\Theta \\ \Rightarrow \underbrace{p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta}_{***} &= \Theta \left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \quad \Rightarrow \quad p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\vartheta = \Theta \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_V \frac{d\vartheta}{d\Theta} \end{aligned}$$

Použili jsme faktu, že  $\Theta = konst. \Leftrightarrow \vartheta = konst.$

Použitím pravidla pro derivaci inverzní funkce obdržíme

$$\frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} = \frac{1}{\frac{d\vartheta(\Theta)}{d\Theta}} \Rightarrow \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{d\vartheta} = \frac{d \ln \Theta}{d\vartheta} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta} = \beta(\vartheta)$$

Na pravých stranách rovnice jsou veličiny měřené v libovolné empirické stupnici  $\vartheta$ , takže pravá strana umožňuje určit absolutní teplotu pomocí cejchovacího teploměru.

Tvrzení: ačkoli tvar funkce  $\Theta = \Theta(\vartheta)$  závisí na volbě stupnice  $\vartheta$ , odpovídající číselné hodnoty absolutní teploty nezávisí na volbě stupnice  $\vartheta$ .

Důkaz: Mějme dvě stupnice  $\vartheta_1$  a  $\vartheta_2$ . Necht'  $\vartheta_1 = \vartheta_1(\vartheta_2)$  a necht'  $\Theta_1 = \Theta_1(\vartheta_1)$ ,  $\Theta_2 = \Theta_2(\vartheta_2)$  jsou příslušné absolutní teploty.



Stejným postupem jako v předchozím odvození dostaneme

$$\frac{1}{\Theta_1} \frac{d\Theta_1}{d\vartheta_1} = \frac{d \ln \Theta_1}{d\vartheta_1} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_1}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta_1}} = \beta_1(\vartheta_1)$$

$$\frac{1}{\Theta_2} \frac{d\Theta_2}{d\vartheta_2} = \frac{d \ln \Theta_2}{d\vartheta_2} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_2}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta_2}} = \beta_2(\vartheta_2)$$

Užitím faktu, že  $\vartheta_1 = konst. \Leftrightarrow \vartheta_2 = konst.$  a křížového pravidla

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_2}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_1}\right)_V \frac{d\vartheta_1}{d\vartheta_2}$$

dostáváme

$$\beta_2(\vartheta_2) = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_2}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta_2}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta_1}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta_1}} \frac{d\vartheta_1}{d\vartheta_2} = \beta_1(\vartheta_1) \frac{d\vartheta_1}{d\vartheta_2}$$

Hledaný vztah mezi  $\Theta_1$  a  $\Theta_2$  plyne z relace

$$\begin{aligned}\Theta_2(\vartheta_2) &= \Theta_2(\vartheta_{02}) \exp\left(\int_{\vartheta_{02}}^{\vartheta_2} \beta_2(\vartheta'_2) d\vartheta'_2\right) = \Theta_2(\vartheta_{02}) \exp\left(\int_{\vartheta_{02}}^{\vartheta_2} \beta_1(\vartheta'_1) \frac{d\vartheta'_1}{d\vartheta'_2} d\vartheta'_2\right) \\ &= \Theta_2(\vartheta_{02}) \exp\left(\int_{\vartheta_{01}}^{\vartheta_1} \beta_1(\vartheta'_1) d\vartheta'_1\right) = \frac{\Theta_2(\vartheta_{02})}{\Theta_1(\vartheta_{01})} \Theta_1(\vartheta_1)\end{aligned}$$

V důsledku tedy dostáváme, že

$$\frac{\Theta_2(\vartheta_2)}{\Theta_2(\vartheta_{02})} = \frac{\Theta_1(\vartheta_1)}{\Theta_1(\vartheta_{01})} \quad \diamond$$

Zvolíme-li stejné měřicí jednotky pro  $\Theta_1$  a  $\Theta_2$  (např. mezi bodem mrazu a bodem varu vody je v obou případech sto dílků) pak dostáváme

$$\Theta_1(\vartheta_1^{100}) - \Theta_1(\vartheta_1^0) = \Theta_2(\vartheta_2^{100}) - \Theta_2(\vartheta_2^0) \xRightarrow{\diamond} \Theta_2(\vartheta_{02}) = \Theta_1(\vartheta_{01})$$

Takže nakonec můžeme psát:  $\Theta_2(\vartheta_2) = \Theta_1(\vartheta_1)$

## Pozn:

- ⊗ Absolutní teplota nemůže měnit znaménko  $\Rightarrow \text{sign}\Theta(\vartheta) = \text{sign}\Theta(\vartheta_0)$
- ⊗ Ze způsobu zavedení absolutní teploty  $\Rightarrow$  absolutní termodynamická stupnice je určena s přesností na multiplikační faktor  $\alpha = \Theta(\vartheta_0)$  který určuje měřicí škálu – velikost měřících jednotek.
- ⊗ Použijeme-li k určení empirické teploty plynovou stupnici s ideálním plynem:  $pV = nR\vartheta$  (zatím  $\vartheta$  reprezentuje pouze plynovou t.s.) potom

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta} = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \beta(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta} \Rightarrow \Theta(\vartheta) = \textit{konst.} \vartheta$$

$\Rightarrow$  Absolutní teplota je přímo úměrná plynové teplotě. Zvolíme-li, stupně absolutní stupnice  $\Theta$  tak aby mezi bodem mrazu a bodem varu vody bylo 100 dílků pak  $\textit{konst.} = 1$  a nulový bod absolutní stupnice

je jednoznačně určen - leží  $273,15^{\circ}\text{C}$  pod Celsiovou nulou. *Takto definovaná stupnice se nazývá Kelvinova.\**

⊗ Kromě Celsiovy a Kelvinovy stupnice se používají ještě např:

– Réaumurova t.s.: R.t.s ma stejný počátek jako Celsiova stupnice, ale hlavní teplotní interval je dělen na 80 nikoli 100 dílků, t.j.

$$\vartheta(^{\circ}\text{C}) = 5/4 \vartheta(^{\circ}\text{R})$$

– Fahrenheitova t.s.: neshoduje se s Celsiovou t.s. ani v počátku ani ve velikosti dílků:  $\vartheta(^{\circ}\text{C}) = 5/9 (\vartheta(^{\circ}\text{F}) - 32)$

– Rankinova t.s.: absolutní stupnice spojena s Fahrenheitovou t.s.

$$\Theta(^{\circ}\text{R}) = 9/5 \Theta(^{\circ}\text{K})$$

⊗ Pro měření do  $4^{\circ}\text{K}$  se k měření teploty hlavně využívá magnetická závislost materiálů na teplotě. Pro  $\Theta \in (4^{\circ}\text{K}, 1500^{\circ}\text{K})$  se používají hlavně

\*Přesněji se  $0^{\circ}\text{K}$  definuje jako teplota která je  $273,1598^{\circ}\text{C}$  pod trojným bodem vody, tj. bod na  $p - \Theta$  diagramu kde  $p = 0,6113 \text{ kPa}$  a  $\vartheta = 0,0098^{\circ}\text{C}$ .

plynové teploměry (vodíkové, héliové) a odporové (titanové, platinové, etc.) Při vyšších teplotách se používají optické metody, např. pyrometry.

**!!! Pozn:** Termodynamická notace pro derivace.

Symbol např.  $(\partial U/\partial p)_V$  označuje parciální derivaci  $U$  vzhledem k  $p$  při konstantním  $V$  a současně výraz indikuje, že uvažujeme  $U = U(p, V)$ . Podobně výraz  $(\partial U/\partial p)_\Theta$  předpokládá, že  $U = U(p, \Theta)$ . Výraz  $(\partial U/\partial p)$  je dvojznačný. Např. pro ideální plyn

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial C_V p V}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V V}{R} = n \frac{C_V \Theta}{p}$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\Theta = n \left(\frac{\partial C_V \Theta}{\partial p}\right)_\Theta = 0$$

## Entropie trochu jinak

**Q:** Existuje jednoduchý mentální obrázek *termodynamické* entropie?

**A:** Možností je několik. Nicméně statistická fyzika a informační teorie poskytují koncepčně hlubší pohled na entropii.

Z Clausiusova teorému víme, že

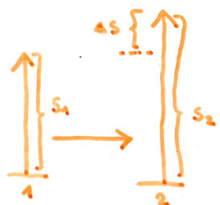
$$S(V_2, \Theta_2) - S(V_1, \Theta_1) \geq \int_{irev} \frac{\delta Q}{\Theta}$$

Pro termálně (adiabaticky) izolovaný systém  $\delta Q = 0$  okamžitě máme, že

$$S(V_2, \Theta_2) - S(V_1, \Theta_1) \geq 0$$

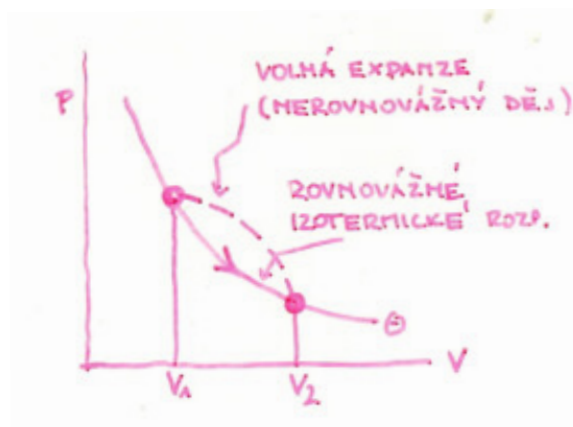
$\Rightarrow$  Entropie adiabaticky izolovaného systému roste. Ustálí se až v termální rovnováze ( $\Delta S = 0$ ) - stav maximální entropie.

⊗ Entropie zavedená v *termodynamice* – tkzv., termodynamická entropie (R. Clausius 1854) – Entropie daného stavu je mírou *užitečné energie* která v tomto stavu není dosažitelná.

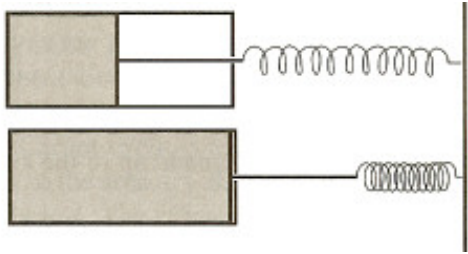


⇒ Zvýšení entropie odráží ztrátu užitečné energie (práce)

**Ilustrační příklad:** Uvažujme 1 mol I.P. při teplotě  $\Theta$  rozpínající se z  $V_1$  do  $V_2$ . Srovnajme změnu entropie  $\Delta S$  pro *reverzibilní izotermickou expanzi* a *irreverzibilní volnou expanzi* (tj. adiabatickou expanzi).



### Volná izotermická expanze:



$$\Delta Q = \Delta W = \int_{V_1}^{V_2} R\Theta/V dV = R\Theta \ln V_2/V_1$$

$$(\Delta S)_{\text{plyn}} = R \ln V_2/V_1$$

$$(\Delta S)_{\text{rezerv.}} = -\Delta Q/\Theta = -R \ln V_2/V_1$$

$$(\Delta S)_{\text{vesmiru}} = (\Delta S)_{\text{plyn}} + (\Delta S)_{\text{rezerv.}} = 0$$

### Volná expanze:



$$\Delta W = 0 \text{ (expanze do vakua)}$$

$$(\Delta S)_{\text{rezerv.}} = 0 \text{ (důsledek Jaulova–Thomsonova exp.)}$$

$$(\Delta S)_{\text{plyn}} = R \ln V_2/V_1 \text{ (} S \text{ je stavová funkce)}$$

$$(\Delta S)_{\text{vesmiru}} = R \ln V_2/V_1$$

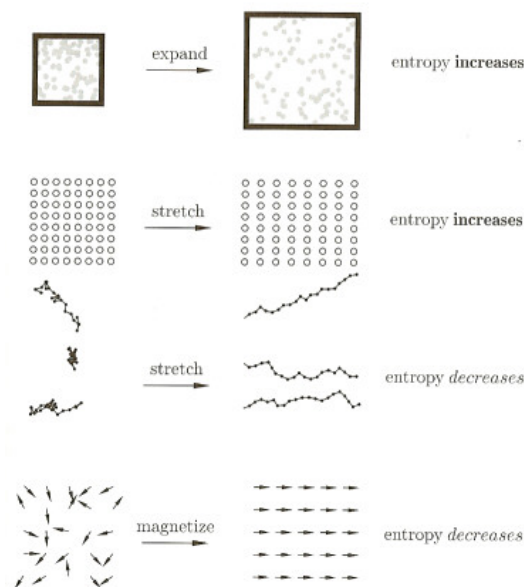
⇒ Jestliže by proces byl proveden reverzibilně, plyn by mohl vykonat práci rovnající se

$$\Delta W = R\Theta \ln \frac{V_2}{V_1} = \Theta(\Delta S)_{\text{vesmiru}}$$

⇒ Zvýšení entropie odráží ztrátu užitečné energie (tj. práce).



⊗ Entropie zavedená ve *statistické fyzice* – tkzv., statistická entropie (J.W. Gibbs 1902, L. Boltzmann 1871) – reprezentuje *potenciálnost*. T.j., měří potenciální počet mikrostavů daného makrosystému které jsou v souhlase s danými makroskopickými pozorovatelnými (stav. proměnnými).



a) plyn se expanduje izotermicky

b) kovová tyčka se roztahuje izotermicky

c) guma (polymer) se natahuje izotermicky, př. 17

d) paramagnet je magnetizován izotermicky

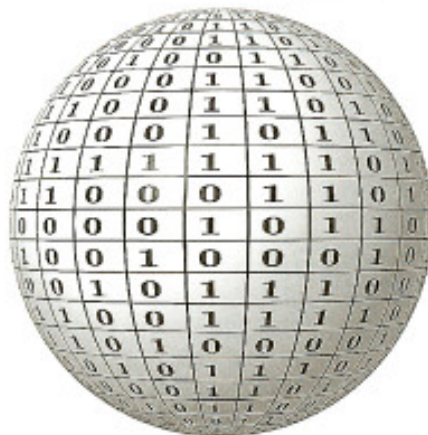
⊗ Entropie zavedená v *informační teorii* – tkzv., informační entropie (C.E. Shannon 1948,49) – reprezentuje *míru neurčitosti*. Minimální počet binárních (ano/ne) otázek které nás přivedou od naší znalosti systému až k určitosti.

Například v případě černých děr: Protože veškerá informace o pohlceném objektu je ztracena

⇒ č.d. jsou velkými zdroji chybějící informace ve vesmíru.

**Pozn:** Informační entropie je měřená v *bitech* a když se porovná s Hawkingovou–Bekensteinovou entropií ukáže se, že

*jeden bit informace odpovídá 4 Plankovým plochám povrchu č.d.*



Hawkingova–Bekensteinova entropie černé díry

⊗ V termodynamické limitě platí, že termodynamicky rovnovážné systémy mají stejnou statistickou, informační a termodynamickou entropii.

## Termodynamické proměnné nechemických systémů

Pro homogenní systém v term. rovnováze který je popsán  $\Theta$  a  $a_k$  (vnějšími parametry, např., objem, různá silová pole) jsou ostatní vnitřní parametry  $\beta_i$  (např., hustota, energie, tlak) popsány stavovou rovnicí:

$$\beta_i = \beta_i(\Theta, a_k)$$

### ⊗ Chemický homogenní systém

a) ideální plyn:  $pV = nR\Theta$ ,  $(p, V, \Theta)$

b) reálný plyn, např.

*Van der Waalsův plyn:*  $(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nR\Theta$ ,  $(p, V, \Theta)$

*Dietericiho rovnice:*  $pV = nR\Theta \exp(-\alpha n/VR\Theta)$ ,  $(p, V, \Theta)$

práce  $\delta W = p dV$

⊗ Deskový kondenzátor:  $q = CU = \varepsilon(\Theta)SU/d$ ,  $(U, q, \Theta)$

$C$  je kapacita,  $U$  je potenciální rozdíl,  $q$  je náboj na deskách, a  $S, d$  jsou plocha desek a vzdálenost,  $\varepsilon$  je permitivita.

$$\beta_i = U, \quad a_k = q$$

$$\text{práce } \delta W = -Udq$$

⊗ (Para -)magnetikum v poli  $\mathbf{B} = (\mu\mathbf{H})$  indukuje magnetizaci  $\mathbf{M}$

a) vysoké teploty ( $\sim 10^3$ ):  $\mathbf{M} = \textit{konst. } n\mathbf{H}/\Theta$ ,  $(\mathbf{H}, \mathbf{M}, \Theta)$  (Curieův z.)

b) nízké teploty:  $\mathbf{M} = \textit{konst. } n\mathbf{H}/(\Theta - \textit{konst. } \varrho(\Theta))$ ,  $(\mathbf{H}, \mathbf{M}, \Theta)$

Užitečné vztahy:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

pro většinu látek (s výjimkou ferromagnetik) platí lin. vztah:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} \equiv \mu\mathbf{H}$$

práce při změně magnetické indukce o  $d\mathbf{B}$  je  $\delta W = -\mathbf{H}d\mathbf{B}$

⇒ práce vykonaná magnetikem při změně magnetizace o  $d\mathbf{M}$  :

$$\delta W = -\mu_0 \mathbf{H} d\mathbf{M} \quad \Rightarrow \quad \beta_i = \mathbf{H}, a_k = \mathbf{M}$$

**Pozn:** často se  $\mathbf{M}$  neměří v SI jednotkách, potom  $\delta W = -\mathbf{H} d\mathbf{M}$

⊗ Dielektrikum v poli  $\mathbf{E}$  indukuje polarizaci  $\mathbf{P}$

stavová rovnice:  $\mathbf{P} = konst. n\mathbf{E}/\Theta$ ,  $(\mathbf{E}, \mathbf{P}, \Theta)$  (Curieův z.)

Užitečné vztahy:

$$\mathbf{E} = (\mathbf{D} - \mathbf{P})/\varepsilon_0$$

pro většinu látek platí lineární vztah:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 (1 + \kappa) \mathbf{E} \equiv \varepsilon \mathbf{E}$$

práce při změně elektrické indukce o  $d\mathbf{D}$  je  $\delta W = -\mathbf{E} d\mathbf{D}$

⇒ práce vykonaná dielektrikem při změně polarizace o  $d\mathbf{P}$  :

$$\delta W = -\mathbf{E} d\mathbf{P} \quad \Rightarrow \quad \beta_i = \mathbf{E}, a_k = \mathbf{P} \text{ viz př. 8.3.-1}$$

⊗ Napnutá struna

stavová rovnice:  $\Delta L/L = \sigma/E(\Theta)$ ,  $(\sigma, L, \Theta)$  Hookův zákon

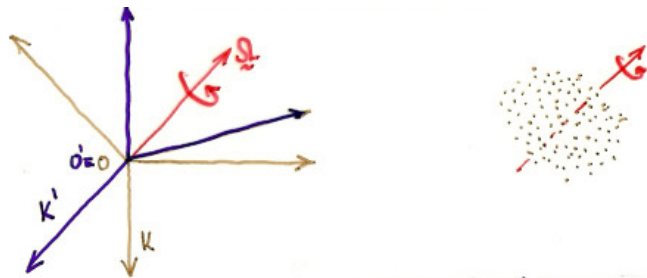
$L$  je délka,  $\sigma$  je napětí a  $E$  je modul pružnosti

práce vykonaná při prodloužení o  $dL$ :  $\delta W = -\sigma dL \Rightarrow \beta_i = \sigma, a_k = L$

⊗ Rovnoměrně rotující systém (s konstantní úhlovou rychlostí  $\Omega$ )

Užitečné vztahy z mechaniky:

Je-li  $E$  energie částice v klidové soustavě, a  $E'$  energie v rotující soustavě, pak mezi nimi platí vztah:  $E' = E - \Omega \mathbf{l}$ , kde  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$  je moment hybnosti



⇒ vnitřní energie rovnoměrně rotujícího tělesa má tedy extra příspěvek

od neinerciálního pohybu:

$$U' = \left\langle \sum_i E'_i \right\rangle = \left\langle \sum_i E_i \right\rangle - \Omega \left\langle \sum_i l_i \right\rangle = U - \Omega L$$

protože  $U$  nezávisí na vnějším parametru  $\Omega$  platí:

$$\left( \frac{\partial U'}{\partial \Omega_i} \right)_U = \left( \frac{\partial U'}{\partial \Omega_i} \right)_{S,V} = -L_i$$

⇒ pro homogenní chemický systém máme

$$dU' = dU - Ld\Omega = \Theta dS - pdV - Ld\Omega$$

na druhé straně

$$U' = U - \Omega L \Rightarrow dU = dU' + Ld\Omega + \Omega dL = \Theta dS - pdV + \Omega dL$$

Tento vztah je důležitý např. v *kosmologii* či *astrofyzice*.

⊗ Černé díry (J.D. Bekenstein 1972,74; S. Hawking 1971,74,75 )

V klasické (obecné) teorii relativity:  $\Theta = 0$

Když se uvažují kvantové efekty pak č.d. vyzařuje s teplotou  $\Theta_H \equiv T = c^3 \hbar / 8\pi k_B G M a$  chová se jako absolutně černé těleso. (S. Hawking 1974)

stavová rovnice:  $PV = U(\Theta, V)/3$ ,  $U \propto \Theta^4$   $(P, V, \Theta)$   
(Stefan–Boltzmannův zákon)

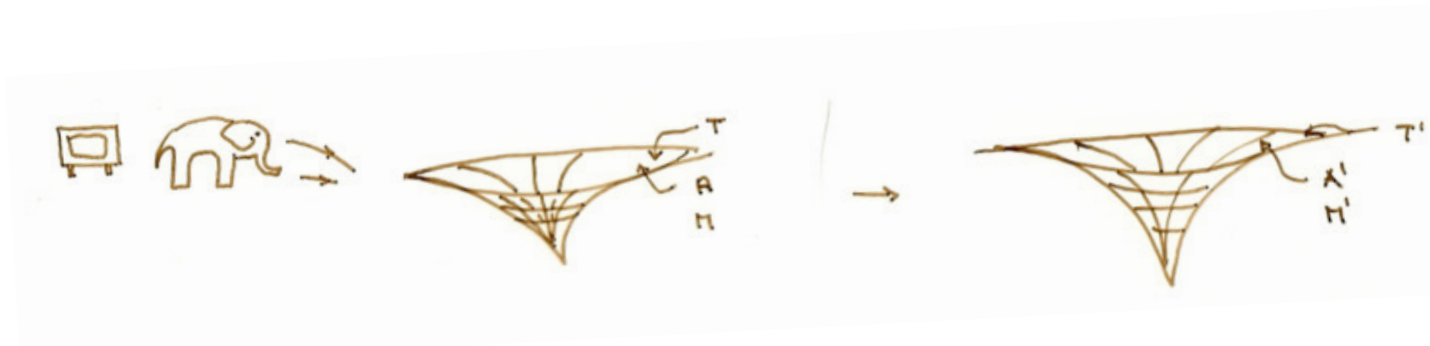
**Pozn:** V každém fyzikálně dovoleném procesu, celková plocha povrchů všech č.d. ve vesmíru neklesá, tj.  $\Delta A \geq 0$

(J. Bekenstein 1972, S. Hawking 1974)





**Pozn I:** Když nějaký objekt vletí do černé díry hmotnost se zvětší, povrch se zvětší a teplota vyzařování se zmenší.



**Pozn II:** Platí následující tabulka analogií - *Black Hole Thermodynamics*

zákon	termodynamika	černé díry
0.P.T.	$\Theta = konst.$ pro všechna tělesa v termální rovnováze	$\kappa = konst.$ pro celý horizont stacionární černé díry
1.P.T.	$dU = \Theta dS + \delta W$	$dM = \frac{1}{8\pi} \kappa dA + \Omega dL$
2.P.T.	$\Delta S \geq 0$ pro každý ad. is. systém	$\Delta A \geq 0$ pro každý ad. is. systéms
3.P.T.	Stav s $\Theta = 0$ se nedá dosáhnout	Stav s $\kappa = 0$ se nedá dosáhnout

Shoda vzniká pokud se formálně identifikují  $U \leftrightarrow M$ ,  $\Theta \leftrightarrow \alpha\kappa$  a  $S \leftrightarrow A/8\pi\alpha$ .  $\kappa$  je povrchová gravitace,  $A$  je plocha povrchu č.d., a  $\alpha = \hbar/2k_B\pi$  (S.Hawking 1974)

\* \* \*

**Pozn I:** Reálný fyzikální důvod pro identifikaci entropie s povrchem č.d. je stále nejasný. K plnému vysvětlení je nutná konzistentní kvantová teorie gravitace (struny, M brány?).

**Pozn II:**

– intenzivní veličiny: veličiny jejichž velikost nezávisí na množství látky v systému (např., teplota, tlak, hustota náboje, magnetizace, polarizace, atd.)

– extenzivní veličiny: veličiny jejichž velikost je úměrná množství látky v systému (objem, hmotnost, počet molů)

**Pozn III:** z analogie  $\delta W = F ds$  se  $\beta_i$  občas nazývají *zobecněné síly*, a  $a_k$  *zobecněná posunutí*.

## Tepelná kapacita $K_V$ a $K_p$

Množství tepla  $\delta Q$  které je nutno dodat soustavě (kvazist. cestou), aby se teplota soustavy zvýšila o 1 stupeň je

$$K = \frac{\partial Q}{\partial \Theta}$$

Bez určení způsobu jakým se realizuje výměna tepla není výraz jednoznačný, např. pro ideální plyn

$$K_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right)_p = \left\{ \begin{array}{l} nC_p \\ mc_p \end{array} \right\} \neq K_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right)_V = \left\{ \begin{array}{l} nC_V \\ mc_V \end{array} \right\} = n(C_p - R)$$

V dalších úvahách budu používat homog. chem. syst.  $(\Theta, V, p)$

a) Izochorický děj:  $(\Theta, V)$  jsou proměnné a  $V = konst.$   $\Rightarrow$

$$K_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right)_V = ?$$

$$\begin{aligned}
 ? \quad \Leftarrow \quad \delta Q &= dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \overbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right]}^{=0} dV \\
 \Rightarrow \quad K_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V
 \end{aligned}$$

b) Izobarický děj:  $(\Theta, p)$  jsou proměnné a  $p = konst.$   $\Rightarrow$

$$K_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta}\right)_p = ?$$

$$\begin{aligned}
 ? \quad \Leftarrow \quad \delta Q &= dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] dV(\Theta, p) \\
 &= \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p \right\} d\Theta + \overbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\Theta}^{=0} dp
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p$$

Předchozí dva výsledky poskytují zobecněný Mayerův vztah:

$$K_p - K_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p$$

Pro I.P.  $U = nC_V\Theta + konst.$   $\Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta = 0 \Rightarrow K_p - K_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p = nR$$

Při určování  $K_p$  se často vyskytuje  $U = U(\Theta, p)$  místo  $U = U(\Theta, V)$ . V takovém případě máme:

$$\begin{aligned}
\delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_p d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\Theta dp + p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p d\Theta + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\Theta dp \right] \\
&= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p \right] d\Theta + \overbrace{\left[ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\Theta + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\Theta \right]}^{=0} dp \\
\Rightarrow K_p &= \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p \right] = \frac{\partial}{\partial \Theta} [U + pV]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_p
\end{aligned}$$

**Pozn I:** Veličina  $U + pV \equiv H$  se nazývá *Entalpie* (tepelný obsah)

**Pozn II:** Všimněte si, že

$$K_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V, \quad K_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_p$$

Entalpie má tedy při *izobarických* procesech obdobný význam jako vnitřní energie při *izochorických* procesech.

Při izobarických dějích je entalpie jednou z nejnázve zjistitelných a také nejčastěji užívaných termodynamických charakteristik děje.

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \Theta}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \Theta}\right)_p \Rightarrow \Delta H = Q|_p$$

**Pozn I:** Značná aplikace je ve fyzikální chemii.

**Pozn II:** Tepelné kapacity lze také přepsat prostřednictvím entropie:

$$\delta Q = \Theta dS \Rightarrow K_V = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_V \quad \wedge \quad K_p = \Theta \left(\frac{\partial S}{\partial \Theta}\right)_p$$

*Praktická aplikace:*  $K_V$  hom. chem. syst., který je popsán *Van der Waalsovou stavovou rovnicí* nezávisí na objemu.

Důkaz: Stavová rovnice Van der Waalsova plynu pro 1 mol zní:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R\Theta \Rightarrow p = \frac{R\Theta}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

Chceme dokázat, že

$$\left(\frac{\partial K_V}{\partial V}\right)_{\Theta} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V\right)_{\Theta} = 0$$

Použitím rovnice \*\*\* (podmínka integrability pro  $S$ )

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} = \Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V$$
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_V + \Theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2}\right)_V$$

Použijeme-li nyní fakt, že

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_p = \frac{R}{V - b} \Rightarrow \Theta \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2}\right)_V = 0$$



a že podmínka integrability pro  $U$  (= záměnnost derivací) dává

$$\left(\frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V\right)_{\Theta}$$

dostáváme konečně

$$\left(\frac{\partial K_V}{\partial V}\right)_{\Theta} = \frac{\partial}{\partial V} K_V(\Theta, V) = 0$$

**Pozn:** Všimněte si, že tento závěr platí kdykoli je ve stavové rovnici  $p$  lineární funkcí teploty  $\Theta$ .

Ilustrační příklad: Určete zobecněný Mayerův vztah pro 1 mol Van der Waalsova plynu.

Řešení: Použijeme odvozeného vztahu

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \Theta \left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

**Pozn:** výraz  $(\partial V/\partial \Theta)_p$  lze spočítat několika způsoby:

⊗ Přímým rozřešením stavové rovnice vzhledem k  $V$  – bohužel vede na kubickou rovnici

$$p(V - b)V^2 = R\Theta V^2 - a(V - b)$$

⊗ Použitím identity

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_\Theta dV + \left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V d\Theta$$

pro  $p = konst.$  předchozí implikuje

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_\Theta}$$

⊗ Použitím metody Jacobiánů – viz cvičení

Nakonec tedy dostáváme:

$$C_p - C_V = \Theta \left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = - \frac{\Theta \left( \frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_\Theta} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{R\Theta V^3}}$$

\* \* \*

**Pozn:** Van der Waalsův plyn

Pro I.P.  $pV = nR\Theta \Rightarrow pV_m = R\Theta$  ( $V_m$  je molární objem)

Reálné plyny se tak bohužel nechovají, zvláště pokud je  $p$  veliké, či  $V$  malé

⊗ když je plyn dostatečně zchlazen tak kapalní, I.P. toto chování nepředpovídá (mezi-molekulární interakce jsou důležité)

⊗ i když reálný plyn nezkapalníme izotermy se odchyľují od I.P. při nízkých  $\Theta$

V.W. plyn bere do úvahy:

- a) mezi-molekulární interakce
- b) nenulovou velikost molekul

V.W. stavová rovnice se dá psát ve tvaru:

$$p = p_{\text{odpudivy}} + p_{\text{prizalivy}}$$

kde

$$p_{\text{odpudivy}} = \frac{R\Theta}{V_m - b}$$

$V_m - b$  je skutečný objem dostupný molekulám, t.j.,  $b$  je molární objem obsazený molekulami.

$$p_{\text{prizalivy}} = -\frac{a}{V_m^2}$$

$a$  kontroluje sílu mezi-molekulární interakce. Celkově tedy pro V.W. plyn máme

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R\Theta$$

**Pozn:** Existuje řada dalších zobecnění pro reálné plyny, např.

Dietericiho stavová rovnice

$$pV_m = R\Theta \exp\left(-\frac{a}{R\Theta V_m}\right) \quad \text{nebo také} \quad p(V_m - b) = R\Theta \exp\left(-\frac{a}{R\Theta V_m}\right)$$

či virialové rozvoje (H.K. Onnes, 1901)

$$\frac{pV_m}{R\Theta} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

$B$ ,  $C$ , atd. se nazývají *virialové koeficienty*

Ve vztazích na výpočet kapacit se často vyskytují derivace které jsou historicky známé pod určitými jmény. Tyto jsou

- ⊗ koeficient izobarické roztažnosti:  $\beta_p \equiv (\partial V / \partial \Theta)_p / V$
- ⊗ koeficient adiabatické roztažnosti:  $\beta_S \equiv (\partial V / \partial \Theta)_S / V$
- ⊗ koeficient izotermické stlačitelnosti:  $\varepsilon_\Theta \equiv -(\partial V / \partial p)_\Theta / V$
- ⊗ koeficient adiabatické stlačitelnosti:  $\varepsilon_S \equiv -(\partial V / \partial p)_S / V$
- ⊗ koeficient izochorické rozpínavosti:  $\gamma_V \equiv (\partial p / \partial \Theta)_V / p$

Užití: pro 1 mol

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\Theta + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p$$

např. pro I.P. máme

$$C_p - C_V = p \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = pV \beta_p$$

Protože  $V = V_0(1 + \gamma_p \Delta \Theta)$

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \gamma_p / (1 + \gamma_p \Delta \Theta) = \gamma_p + o(\gamma_p^2) \doteq \frac{1}{273,15}$$

\* \* \*

u plynů je  $\beta_p$  obecně nezanedbatelné ( $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ )  $\Rightarrow C_p \neq C_V$

u pevných látek a u většiny kapalin

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \Theta} \right)_p = \beta / (1 + \beta \Delta \Theta) \doteq \beta \sim 10^{-6} - 10^{-5}$$

takže  $\beta_p \rightarrow 0 \Rightarrow C_p \doteq C_V$