

Z pohledu mikrosvětla a s užitím Boltzmannova vzorce

$$S = k \ln W. \quad (1)$$

ukážeme vztah $\Delta Q = T \Delta S$ mezi přírůstkem entropie ΔS a teplem ΔQ dodaným za teploty T .

Propočteme pokus, při němž zahříváme *ideální plyn* a necháváme ho proti vnější síle rozpínat tak, aby se neměnila jeho vnitřní energie; pak se nemění ani jeho teplota tlak p klesá. Dodané teplo bude právě rovno práci, kterou plyn předá do okolí roztažením proti vnější síle¹.

Ve válci o objemu V s pístem plochy A mějme n molů ideálního plynu. Má tlak p , teplotu T , vnitřní energii U (závislou jen na teplotě T), tvoří ho $N = n N_A$ molekul ($N_A = R/k$ je Avogadrova konstanta, tedy počet molekul v 1 molu látky) a platí $pV = nRT$. Aby byl plyn v rovnováze, musíme zvnějšku na píst tlačit silou $F_{\text{ext}} = p A$.

Dodáme-li plynu teplo ΔQ a koná-li přitom plyn práci ΔW_{ext} , zvětší se jeho vnitřní energie o $\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{ext}}$. Abychom energii plynu nezměnili, odebereme ji tím, že necháme plyn proti vnější síle rozpínout o objem ΔV . Píst se posune o $\Delta x = \Delta V / A$ a vykoná práci:

$$\Delta W_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \Delta x = p \Delta V; \quad (2)$$

plyn necháme rozpínout právě tak, aby $\Delta U = 0$, tedy aby platilo

$$\Delta Q = \Delta W_{\text{ext}} \quad (\equiv p \Delta V). \quad (3)$$

Zvolme pro názornost $\Delta V = V/8$. Po zahřátí a rozpnutí má plyn opět stejnou teplotu T (a tedy i energii U), menší tlak a větší objem $V_+ = 9/8 V$. Jak tím vzrostla entropie S plynu?

Představme si ono nesmírné množství W_+ různých mikrostavů²; každý mikrostav popisuje jednu z možností pro okamžitou polohu i rychlost každé molekuly **po rozpnutí plynu**. Některé z těchto mikrostavů – je jich celkem W – popisují i plyn **před rozpnutím** (mající tytéž rychlosti molekul, tedy tutéž vnitřní energii); jsou to ty mikrostavy, kde žádná z částic není v té nové, deváté osmině objemu. Po omezení polohy první částice zbude z počtu W_+ jen $\frac{8}{9} W_+$ stavů. Omezení polohy druhé částice opět zmenší $(\frac{8}{9})$ krát počet možných stavů, takže poté, co ohlídáme polohu všech N částic, zbude jen $(\frac{8}{9})^N W_+$ stavů – a to je hledaný počet W stavů původního souboru (před zahřátím a rozpnutím, ale s toutéž energií). Nárůst entropie při rozpnutí plynu je rozdíl mezi entropií koncového a počátečního stavu, tedy

$$\Delta S = k \ln W_+ - k \ln W = k \ln(W_+ / W) = k \ln(1 / (\frac{8}{9})^N) = k \ln(\frac{9}{8})^N = kN \ln(\frac{9}{8}). \quad (4)$$

Vrátíme-li se k původnímu obecnému případu rozpnutí o ΔV , dostaneme zřejmě

$$\Delta S = kN \ln\left(\frac{V_+}{V}\right) = kN \ln\left(\frac{V+\Delta V}{V}\right) = kN \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right), \quad (5)$$

a to upravíme podle přibližného vzorce $\ln(1+x) \approx x$, vhodného pro velmi malá x :

$$\Delta S = kN \Delta V / V. \quad (6)$$

Dosazením vztahu $kN = nR$ a stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$ určíme

$$\Delta S = p \Delta V / T, \quad (7)$$

a protože podle podmínek pokusu (rov. 2, 3) bylo $p \Delta V = \Delta Q$, dostaneme konečně

$$\Delta Q = T \Delta S. \quad (8)$$

¹ Proč můžeme proměnit teplo z jedné lázně v práci? Protože nejde o cyklický děj.

² Jistě vás nezmátá, že totéž písmeno W značí i konanou práci (W_{ext}), i počet mikrostavů (W, W_+).