

Kapitola 5

Druhý zákon termodynamiky

Historie:

Td-stroje-2.tex: Ponechány Td potenciály; pumpa $\rightarrow$ čerpadlo; někde upřesněno stroj $\rightarrow$ motor; izoterma čára $\times$ nadplocha; uvozovky „účinnost“ u jiného stroje než motoru; integrace $1/x$ vede na $\ln x/x_0$, nikoli na samotné $\ln x$. Stylistické změny.

Td-stroje-1.tex: Výřez ze skript pro UJEP v Ústí n.L.

5.1 Základní idea

Přenos tepla i konání práce jsou podle prvního zákona termodynamiky dva různé způsoby přenosu energie. Praxe však ukazuje na podstatnou nesymetrii mezi nimi: zatímco různé druhy práce připomínají různé „tvrdé měny“ navzájem beze ztráty volně směnitelné, je teplo měnou jaksi méněcennou: snadno ji nakoupíte, obtížně prodáváte. Projevem práce bývá zvětšení energie potenciální, kinetické, elektrické, magnetické, chemické¹, které lze v principu vratně „vybrat“ toutéž nebo jinou formou. Projevem dodání tepla je zpravidla zvýšení teploty (nikoli však vždycky, viz Fázové přechody), to však volně vratné není. Smícháním studené a teplé vody získáme vodu vlažnou; nestane se však, aby se vlažná voda rozdělila na studenou a teplou. Také zahříváním zadřené ložisko se kolo samo neroztočí. Touto nesoouměrností se zabývá *druhý zákon termodynamiky*.

$\hookleftarrow$ Jádro rozdílu mezi prací a teplem je v uspořádanosti. Práce je popisem uspořádaného, vratného přenosu, zatímco teplo je popisem přenosu dokonale chaotického. Mechanický pohyb pístu je typickou *prací*, ale neorganizovaný, byť mechanický pohyb tisíce mravenečků získává některé rysy *tepla*. Podobně přenos energie prostřednictvím vlny přesného tvaru např. $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ se chová jako práce; je koherentní, tedy přesně „vypočitatelný“, interferencí lze vytvořit stojaté vlny apod. Naproti tomu hluk či světlo žárovky přenáší energii jako teplo; obsahuje záplavu nejrůznějších frekvencí i polarizací, není vratný, přenášená energie je nenulová, ale nelze definovat např. u světla vektor $\mathbf{E}$, má-li záření být izotropní. Nelze také např. k neznámému hluku vyslat „antihluk“, aby interferencí obou nastalo ticho. Přenos energie částečně koherentním světlem leží mezi prací a teplem; precizovat takové jevy lze až poté, co bude k dispozici kvantitativní popis neuspořádanosti, tj. entropie.

Nicméně systém, kterému dodáváme teplo, může také produkovat práci. Rovněž, i když teplo samovolně přechází jen z teplejšího tělesa na chladnější, jsou způsoby, jak

¹ Pokud je ovšem lze vůbec navzájem odlišit. To není samozřejmé, někdy to ani není možné; v dalším to však naštěstí není podstatné.

ochladit plyn (např. pracovní médium v chladničce) jinak než stykem s ještě chladnějším prostředím. Popíšeme nejprve několik základních typů termodynamických strojů: **tepelný motor** „vyrábějící práci z tepla“, **chladničku** „vyrábějící chlad“ a **tepelné čerpadlo** „zahřívající teplejší prostředí teplem odčerpaným ze studenějšího prostředí“.

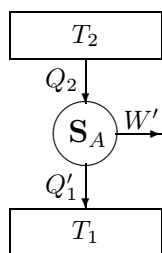
5.2 Termodynamické stroje

5.2.1 Cyklický stroj

Asi bychom nepřijali jako perpetuum mobile (přesněji: perpetuum mobile 1. druhu) natažené hodinové pero nebo bombu stlačeného plynu s tím, že z nich lze (jednorázově) uvolnit jistou energii. To, co zajímalo nadšence mnoha věků, byl stroj, který by energii mohl vydávat opakovaně; nejlépe, kdyby se čas po času vrátil to téhož stavu, abychom měli záruku, že energie vyrobená mezi oběma průchody týmž stavem nám byla dána a ne jen „zapůjčena“ z rozdílu energií počátečního a okamžitého stavu.

Definujme proto jako **cyklický stroj** takový systém, který se po jisté době (až vykoná celý **cyklus**) vrátí do původního stavu (koná tedy cyklický děj). Protože vnitřní energie U je stavovou veličinou, musí platit po provedení celého cyklu $0 = \oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta W$, tedy úhrnné přijaté teplo je rovno úhrnné vykonané (tj. záporně vzaté dodané) práci; úhrnné vydané teplo je rovno úhrnné dodané práci.

Ukazuje se, že je podstatné nejen to, kolik tepla se přejme, ale i při jaké teplotě se toto teplo předává. Zavedeme si proto značení podle vedlejšího obrázku.



Lázně jsou značeny hranatě, teplejší $\mathcal{L}_2$ o teplotě T_2 nahoře, chladnější $\mathcal{L}_1$ o teplotě T_1 dole; kroužek značí vlastní termodynamický stroj **S**. Během cyklu přijal stroj z lázně $\mathcal{L}_2$ teplo Q_2 při teplotě T_2 , předal lázni $\mathcal{L}_1$ teplo Q'_1 při teplotě T_1 a vykonal práci W' . (Eventuální čárka u veličin Q , W nahrazuje index W_{vyk} a připomíná, že jde o teplo či práci, které jdou ze systému ven a budou tedy v celkové bilanci se záporným znaménkem.) Šipky udávají jednak svou polohou typ energie (vodorovně=práce, svisle=teplo), jednak

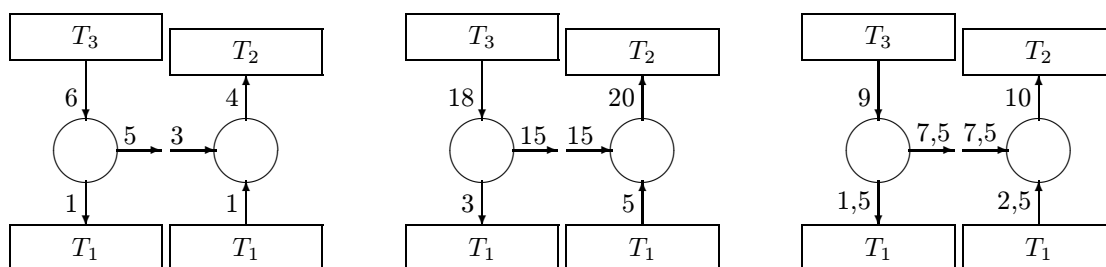
svou orientací tok energie (práce i tepla). Hodnoty energie budou zpravidla kladné (pokud by měly být záporné, změnili bychom orientaci příslušné šipky a tím i znaménko). První zákon termodynamiky zaručuje, že součet všech energií (práce i tepla) *vtékajících do stroje S* je nulový; v uvedeném případě tedy $Q_2 - Q'_1 - W' = 0$.

Výslovně opakujeme:

- 1) Q , W , Q' , W' jsou dějové veličiny
- 2) Číselné hodnoty dějových veličin udávají energii přenesenou za 1 cyklus
- 3) Šipka udává směr toku energie
- 4) Šipka svislá popisuje teplo, šipka vodorovná práci
- 5) Přidáme-li k číslům u šipek kladné znaménko pro šipky směřující ke stroji (kroužku) a záporné znaménko pro šipky směřující od stroje, pak jejich součet pro každý stroj samostatně musí být nulový.

Je-li stroj vratný, pak stroj k němu obrácený má absolutní hodnoty Q , W stejné, ale má obráceny smysly všech šipek. Předpokládáme také, že stroje můžeme navzájem kombinovat; práce je „volně směnitelná“. Dále předpokládáme, že strojů daného typu máme k dispozici libovolný počet.

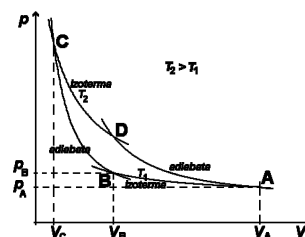
Pokud bychom potřebovali např. všech 5 jednotek práce vyrobené strojem S_A spotřebovat ve stroji S_B se vstupem 3, spojíme 3 stroje S_A s 5 stroji S_B . Tento trik (viz Záviška) nám umožní s libovolnou přesností užívat i neceločíselné „násobky“ stroje, kdykoliv toho bude zapotřebí vzhledem k ostatním strojům. Podobně můžeme vykrátit či vynásobit všechny hodnoty Q , W stroje touž konstantou (je-li stroj vratný, může být konstanta i záporná). V následující ukázce výsledek nakonec „vydělíme dvěma“.



Uvedená kombinace tepelného motoru a chladničky (tzv. tepelný transformátor, viz str. 5) může např. značně schématicky popisovat plynovou chladničku, odebírající teplo z lázně vysoké teploty (plynový plamen) a nízké teploty (obsah mrazáku) a předávající teplo do lázně střední teploty (okolní vzduch).

5.2.2 Idea tepelného motoru

Tepelný motor je zařízení vyměňující teplo (konkrétně: odebírající jisté teplo Q_2 od teplejší lázně a dodávající menší teplo Q_1' chladnější lázni) a dodávající práci. Jak ho navrhujeme? Vezměme ze zkušenosti, že např. vzduch teploty T_1 , atmosférického tlaku p_1 a objemu V_1 se rychlým (adiabatickým) stlačením na poloviční objem $V_2 = V_1/2$ zahřeje na teplotu $T_2 > T_1$ a bude mít tlak $p_2 > 2p_1$, zatímco pomalým stlačováním a udržováním konstantní teploty T_1 by při polovičním objemu měl jen zhruba dvojnásobný tlak. Na tom založíme svůj motor, konající **Carnotův cyklus**, viz kap. 5.4. Předpokládejme, že máme dvě tepelné lázně o teplotách $T_1 < T_2$. Plyn v motoru projde čtyřmi významnými stavy: $S_A \equiv (T_1, p_A, V_A)$, $S_B \equiv (T_1, p_B, V_B)$, $S_C \equiv (T_2, p_C, V_C)$, $S_D \equiv (T_2, p_D, V_D)$.



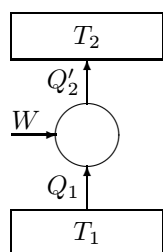
Na počátku ($\mathcal{S}_A$) ho v lázni $\mathcal{L}_1$ (tedy izotermicky) stlačujeme až do objemu V_B v bodě B ; lázeň udržuje stálou teplotu T_1 plynu tím, že mu postupně odebere teplo Q_{AB} . Poté pokračujeme ve stlačování, ale s adiabatickou izolací: $Q_{BC} = 0$. Tlak i teplota plynu roste, stlačování ukončíme, až dosáhneme teploty T_2 v bodě C . Dále necháme plyn rozpínat: nejprve izotermicky v lázni $\mathcal{L}_2$ při teplotě T_2 k bodu D , k čemuž je nutno dodat teplo Q_{CD} , poté adiabaticky k bodu A , při čemž $Q_{DA} = 0$ a plyn se bude ochlazovat. Stav $\mathcal{S}_D$ změny zvolíme tak, aby se plyn právě dostal do výchozího stavu $\mathcal{S}_A$.

Protože jsme zmenšovali objem plynu při nižším tlaku a jeho objem se zvětšoval za vyššího tlaku, získali jsme jistou kladnou práci; ta je podle 1.ZTd rovna rozdílu tepel $Q_{CD} - Q_{AB}$. Úhrnným dodáním kladného tepla (tj. dodáním více tepla z $\mathcal{L}_2$ a odebráním méně tepla z $\mathcal{L}_1$) jsme tedy získali práci.

Účinností tepelného motoru budeme rozumět výraz $\eta = \frac{W'}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q'_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q'_1}{Q_2}$ vzhledem k rovnosti $Q_2 - Q'_1 = W'$, plynoucí z 1.ZTd. Jak se dá očekávat, pro tepelné motory, vyrábějící práci z tepla, bude účinnost vždy *menší* než 1.

5.2.3 Idea chladničky

Chladnička je stroj, který dodanou prací odčerpává teplo z chladnějšího prostředí.

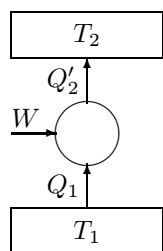


Carnotův děj z předchozího odstavce budeme provádět obráceně, při čemž začneme ve stavu $\mathcal{S}_D$ při pokojové teplotě T_2 . Stlačujeme plyn; abychom mu udrželi stálou teplotu T_2 , odebereme mu postupně teplo Q_{DC} . Poté ho adiabaticky izolujeme a necháme vratně expandovat (tj. konat přitom práci); teplota plynu poklesne na T_1 ve stavu $\mathcal{S}_B$. Odstraníme adiabatickou stěnu a studený plyn necháme dále expandovat; plyn odebírá svému okolí teplo při teplotě T_1 (a udržuje tím své okolí studené). Po dostatečné expanzi do stavu $\mathcal{S}_A$ plyn opět adiabaticky stlačíme do původního stavu $\mathcal{S}_D$. Dodáním práce jsme umožnili odebrání tepla při teplotě T_1 nižší než teplota okolí T_2 .

Výraz $\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q'_2 - Q_1}$, vystihující „účinnost“ chladničky, se nazývá **chladicí faktor**; může být *libovolný*, tedy i menší, i větší než 1. Maximální hodnotu nabývá pro vratný stroj: $\beta_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$.

5.2.4 Idea tepelného čerpadla

Tepelné čerpadlo zahřívá i tak teplé prostředí ještě více, a to převáděním tepla z chladnějšího. Princip je přesně stejný jako u chladničky, jen důraz kládeme na něco jiného. Vezměme obyčejnou chladničku, ale zkonstruuje ji trochu neobvykle: obrátíme ji naruby, dřívější vnitřní mrazák ponoříme do blízkého potoka o teplotě vody T_1 např. 10°C a naopak trubice za lednicí, v nichž se stlačený plyn udržuje při teplotě T_2 např. 40°C , budou vyhřívat naši místnost. Nyní si tedy oproti původní chladničce „nevážíme chladu“, ale naopak tepla; dodáváním práce přecerpáváme teplo z chladnější nádrže (řeka, okolí) do teplejší (naš pokoj). Schéma tepelného čerpadla je totožné se schématem chladničky.



Jeho „účinnost“ však vystihuje jiný výraz (proč?), totiž $\epsilon = \frac{Q_2'}{W} = \frac{Q_2'}{Q_2' - Q_1} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2' - Q_1}$ a nazývá se **topný faktor**; je vždy *větší* než 1 (i u jakkoli nedokonalého reálného stroje!). Zřejmě platí $\epsilon = \beta + 1$; maximální hodnotu nabývá pro vratný stroj, a to $\epsilon_{\max} = 1 + \frac{T_1}{T_2 - T_1}$.

Práci bychom ovšem mohli proměnit v teplo (nevratně) přímo, např. v elektrických kamínkách; v čerpadle však za tutéž práci dostaneme ještě navíc teplo, které jsme přecerpali. Jak uvidíme v kap. 5.5 a kap. 5.7, má čerpadlo mezi 5°C řekou v zimě a 25°C pokojem teoretickou „účinnost“ 1490%, tedy skoro $15\times$ větší než přímotopné těleso se 100% účinností. Ekonomický a ekologický význam jistě není třeba zdůrazňovat.

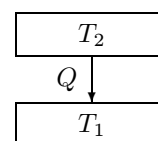
Tepelný měnič

resp. **termotransformátor** vznikne z tepelného motoru, jímž vyrobená práce pohání tepelné čerpadlo (pracující v jiném intervalu teplot). Příkladem je na str.3 zmíněná plynová chladnička.

5.2.5 Nevratné stroje

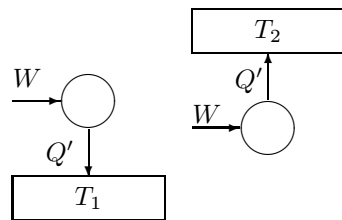
Vedení tepla

Ze zkušenosti víme, že lze nevratně převést teplo z teplejší lázně přímo do studenější. K tomu stačí měděná tyč nebo jakákoliv diatermická stěna. Žádnou práci při tom nezískáváme ani neztrácíme. Připomeňme, že teplo lze přenést z teplejší lázně do studenější i vratně, koná-li při tom systém práci. Příkladem je před chvílí popsáný tepelný motor.



Přeměna práce v teplo

Mechanické stroje s třením, elektrická zařízení s nenulovým odporem atd. realizují nevratný proces, při němž se „práce mění v teplo“; tím míníme, že použitím práce dostaneme týž výsledek, jaký by šlo také získat použitím tepla, např. zvýšení energie lázně jisté teploty. Jelikož se zahřívá jediný objekt (lázeň), je ovšem jedno, zda ho označíme jako „teplejší“ nebo „studenější“.



Předpokládáme, že práci můžeme (nevratně) převést na teplo vždy.

↔ Fakticky jde o zvýšení entropie $dS = dQ/T$ systému, viz kap. 5.8.2. To nastává při dodání tepla vždy, je-li teplota T systému kladná.

↔ U systémů se zápornou teplotou $T < 0$ (což se projevuje jako teplota nikoli nižší než nulová, ale naopak vyšší než nekonečná!) je situace opačná: dodání tepla vede ke snížení entropie, takže u takových systémů lze naopak měnit neomezeně teplo v práci, zatímco změna práce v teplo je podrobena analogickým omezením, jaká známe z kladných teplot se změnou tepla v práci.

5.3 Druhý zákon termodynamiky

Poznatek, že práce se koná jen tehdy, přechází-li teplo (přes vhodný stroj) z teplejšího tělesa na studenější, formuloval již v r. 1824 Carnot.

♣ Pozoruhodná byla jeho výborná intuice; ve svých úvahách totiž vycházel z (nesprávné) **fluidové teorie tepla**. Podle ní by teplo bylo **fluidum** (nevažitelná tekutina) podobné např. vodě padající pod jezem na mlýnské kolo. Ve stroji z kap. 5.2.2 by tedy bylo $Q_{AB} = Q_{CD}$, práce W' by byla úměrná jednak Q_{AB} , jednak rozdílu $T_2 - T_1$ obou pracovních teplot, podobnému rozdílu výšek hladin nad a pod jezem. Přes tyto nesprávné výchozí ideje došel Carnot ke správným závěrům, které umožnily překonat fluidovou teorii a posléze ji nahradit správnými termodynamickými představami.

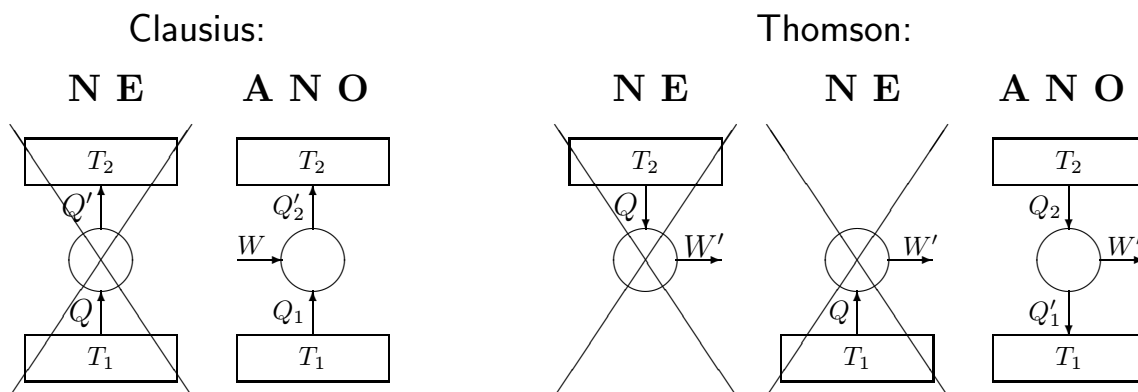
Z Carnotových prací vyšel Clausius a vyslovil v r. 1850 tvrzení², které nazval **druhý zákon termodynamiky**. Uvedeme několik formulací tohoto zákona:

Clausius: *Je nemožné cyklickým procesem přenášet teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž se přitom změní jisté množství práce na teplo.*

Ekvivalentní formulace Thomsonova (1851) zní:

Thomson 1: *Je nemožné cyklickým procesem odnímat jednomu tělesu teplo a měnit je v kladnou práci, aniž přitom přejde jisté množství tepla z tělesa teplejšího na chladnější.*

²Kvasnica, str. 87, uvádí omylem rok 1854



Jiná formulace Thomsonova (1851) zní³:

Thomson 2: *Je nemožné získat cyklickým procesem práci jen tím, že by se jedna lázeň ochlazovala pod teplotu nižší, než je teplota nejchladnějšího místa v okolí.*

♣ Je-li jediná lázeň, nemá smyslu rozlišovat, zda je zakreslena nahoře či dole (jinými slovy, zda je teplejší či chladnější — ale než co ??)

Ostwald zavedl termín **perpetuum mobile 2. druhu** (PM2) pro stroj, který by získával práci tím, že by pouze ochlazoval okolní tělesa (aniž by tedy jiná, ještě chladnější tělesa zahříval). Při tomto označení zní zákon velmi stručně:

Ostwald: *Nelze sestavit perpetuum mobile druhého druhu (tj. stroj, který by cyklicky získával práci jen ochlazením okolních těles).*

♣ Toto označení, paralela k „obyčejnému“ perpetuu mobile, upřesněnému pro odlišení jako **perpetuum mobile 1. druhu** (PM1), je velmi výstižné a hluboké. PM2 by totiž byl snad ještě výhodnější než PM1. Protože se v přírodě konečkonců každý přenos energie „znevratňuje“ na teplo, přehrálo by nám masové nasazení PM1 atmosféru apod. PM1 ovšem neexistuje, což je fyzikálně vyjádřeno principem zachování energie. Naproti tomu PM2 by s principem zachování energie nebyl v rozporu a — v souladu s ním — by odpadové teplo, např. teplo oceánů, měnil zpět („recykloval“) v užitečnou energii.

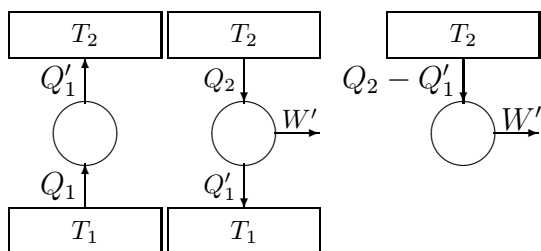
Formulace Planckova (1930):

Planck: *Je nemožné sestavit periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazením jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v ostatních tělesech.*

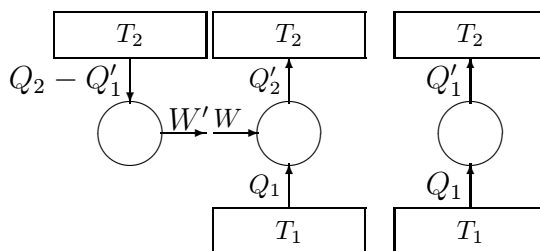
³Kvasnica, str. 87, uvádí omylem jméno „Thompson“ a datuje 1853.

Jak je vidět, uvedli jsme dva typy „fyzikálních“ formulací: jedny zakazují samovolný přechod tepla z chladnějšího tělesa na teplejší (ale neprotestují proti chladničce), druhé zakazují úplnou přeměnu tepla v práci (ale neprotestují proti tepelnému motoru). Vzájemnou ekvivalenci obou typů nahlédneme, přijmeme-li ze skutečnosti existenci tepelného motoru a chladničky. Následující obrázky ukazují, že stroj odporující jednomu typu by po doplnění vytvořil stroj odporující druhému typu formulací:

$\neg\text{Clausius} + \text{TS} = \neg\text{Thomson}$



$\neg\text{Thomson} + \text{Chl} = \neg\text{Clausius}$



$\longleftrightarrow$ Místo chladničky by stačila (nevratná) přeměna práce v teplo. Jak?

Všimněme si, že všechny uvedené formulace mají jen kvalitativní ráz a mají fakticky vždy formu jakéhosi zákazu. Je proto velmi poučné, jak z nich budou odvozeny i kvantitativní závěry, tedy zákony zavádějící nové veličiny (entropie) a zákony určující i číselné hodnoty různých fyzikálních veličin (účinnost strojů).

Omezení na cyklické děje ve všech dosavadních formulacích je podstatné. Odejmout teplo jedné lázni a změnit ho v práci lze např. takto: Pracovním prostředím bude 1 mol ideálního plynu, na počátku o teplotě okolí T_0 , s objemem V_0 a s atmosférickým tlakem p_0 . Kontaktem s lázní teploty $T_1 = 2T_0$ beze změny objemu (izochorickým dějem) dodáme plynu teplo; tím vzroste jeho tlak na $p_1 = 2p_0$. Poté ho necháme ve stálém kontaktu s lázní izotermicky rozpínat (počátečním tlakem p_1 proti atmosférickému tlaku p_0) na objem $V_1 = 2V_0$ a získáme tím práci (nakreslete si vše do p - V diagramu!)

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_0}^{V_1} (p - p_0) dV = \int_{V_0}^{V_1} \left(\frac{RT_1}{V} - p_0 \right) dV \\ &= RT_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) - p_0(V_1 - V_0) = RT_0(2 \ln 2 - 1) > 0. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Děj však není cyklický; na začátku je objem V_0 plynu teploty T_0 , na konci je objem $V_1 = 2V_0$ plynu teploty $T_1 = 2T_0$. Na převedení systému do výchozího stavu (ochladit, stlačit) bychom ovšem práci opět spotřebovali.

Formulaci druhého zákona termodynamiky přistupující z hlediska matematiky — integrability Pfaffových forem — podal **Carathéodory (1909)**:

Carathéodory: *V každém okolí každého stavu teplotně homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno libovolně přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů. (Existují tedy adiabaticky nedosažitelné stavy).*

♣ Názorná představa: Uvažujte stavový prostor, $2k$ -rozměrný, kde každý bod představuje možný rovnovážný stav systému. Každý děj (tj. posloupnost stavů), je zobrazen křivkou; poeticky řečeno nití osudu systému, která se vine stavovým prostorem. Jde-li např. o děj izotermický při teplotě T_0 , jsou všechny možné nitě osudu nalepeny na nadplochu s rovnicí $T(a_i, A_i) = T_0 = \text{konst}$. V libovolném bodě (tj. okamžiku v osudu systému) se vyskytnou libovolně blízko body izotermicky nedosažitelné: jsou to prostě body odpovídající jiné teplotě $T_1 \neq T_0$.

Uvedená formulace tvrdí, že adiabatické děje mají podobný charakter, třebaže je jejich křivka dána diferenciálně (rovnici $\oint Q \equiv dU + \sum a_i dA_i = 0$), tj. v každém bodě je určen jen směr, jak dál. Tvrdí, že i tyto křivky jsou nalepeny na určité plochy $S(a_i, A_i) = \text{konst}$ a vylučují tedy situaci, že by nit byla rozložena asi jako v obvyklém klubíčku nití, tj. vyplňovala (s přiměřenou přesností) nikoli plochu, ale celý objem, zaujímaný klubíčkem.

5.4 Carnotův cyklus

V kap. 5.2.2 jsme popsali nejjednodušší tepelný stroj, který odebírá teplo Q_2 z lázně $\mathcal{L}_2$ o teplotě T_2 , předává teplo $Q'_1 < Q_2$ do lázně $\mathcal{L}_1$ o teplotě $T_1 < T_2$ a koná práci W' . Uvažme, jak takový stroj může vypadat.

Výše byly již vysvětleny důvody, proč se zabýváme jen cyklickými ději. Příмым důsledkem toho, že vnitřní energie U je stavová veličina (na rozdíl od práce W a tepla Q), je splnění rovnosti $W' = Q_2 - Q'_1$ pro každý cyklus stroje.

Odebírání tepla Q_2 lázni $\mathcal{L}_2$ je zřejmě proces $\mathcal{T}_2$, který je izotermický ($T_2 = \text{konst}$). Proces $\mathcal{A}_{21}$ přechodu od lázně $\mathcal{L}_2$ k lázni $\mathcal{L}_1$ nesmí být spojen s výměnou tepla a je tedy adiabatický ($Q = 0$). Následné předání tepla Q'_1 lázni $\mathcal{L}_1$ je opět děj $\mathcal{T}_1$, který je izotermický ($T_1 = \text{konst}$) a konečně přechod $\mathcal{A}_{12}$ zpět k lázni $\mathcal{L}_2$ do výchozího stavu je adiabatický ($Q = 0$). Tento čtyřdílňý děj $\{\mathcal{T}_1 - \mathcal{A} - \mathcal{T}_2 - \mathcal{A} - \}$ se nazývá **Carnotův cyklus** a příslušný stroj **Carnotův stroj**.

Jsou snad možné jednodušší cyklické děje produkující práci? Ukážeme, že nikoli: probereme všechny myslitelné typy.

Cyklický děj $\{\mathcal{A} - \}$ tvořený samostatnou adiabatou je možný, ale nemůže konat práci podle 1.ZTd pro cyklické děje: je-li $Q = 0$, je i $W = 0$.

Cyklický děj $\{\mathcal{T} - \}$ tvořený samotnou izotermou je rovněž možný, ale nemůže konat práci, neboť by konal práci jen ochlazením jedné lázně, což odporuje 2.ZTd.

Cyklický děj $\{\mathcal{A} - \mathcal{T} - \}$ by rovněž odebíral teplo jen jediné lázni a nemůže proto konat práci.

← Není pravdivá rozšířená téze, že takový stroj neexistuje, tj. že adiabata nemůže mít s izotermou dva různé společné body. Především i v jednoduchém systému může adiabata s izotermou splývat; to je nejen případ absolutní nuly ($T = 0\text{ K}$), ale např. i vody při její maximální hustotě, tedy pro $T = 3,96^\circ\text{C}$. Přejdeme-li tedy z bodu **A** po této křivce coby adiabatě do bodu **B** a vrátíme-li se prostým opakováním stavů v opačném stavu po téže křivce coby izotermě do bodu **A**, vykonali jsme bezesporu cyklický děj $\{\mathcal{A}-T-\}$ (a také $\{\mathcal{A}-\}$ a také $\{T-\}$). Toto je jistě triviální případ („smyčka“ děje má nulovou plochu), ale ve složitějších systémech, popsáných $k > 1$ dvojicemi sdružených proměnných, jsou možné mnohem pestřejší situace. Uvažujme např. elektrický kondenzátor pod tlakem, popsáný dvojicemi (p, V) a (E, D) . Ve 4D prostoru⁴ (p, V, E, D) leží každá izoterma na jisté 3D nadploše⁵ o rovnici $T(p, V, D, E) = \text{konst}$. Také každá adiabata leží na jisté 3D nadploše. Každá rovnice adiabaty $A_p dp + A_V dV + A_E dE + A_D dD = 0$, kde každé A_i je obecně funkcí všech proměnných (p, V, D, E) , je integrabilní a je tedy po event. vynásobení vhodným integračním faktorem převeditelná na tvar $dS(p, V, D, E) = 0$ čili $S = \text{konst}$; to však není triviální tvrzení (jako pro pouhé dvě proměnné p, V), ale výrok ekvivalentní 2.ZTd. Tyto dvě nadplochy (pro izotermu a pro adiabatu) se obecně protínají, a to v 2D objektu $\mathcal{O}$, v němž každá křivka je současně adiabatou i izotermou. Lze tedy přímo v $\mathcal{O}$ sestrojit uzavřené smyčky mající nenulovou plochu, představující cyklický děj současně typu $\mathcal{A}$ i T .

Lze však také zvolit v $\mathcal{O}$ dva různé body a spojit je jednak izotermou ležící v T , ale mimo $\mathcal{O}$, jednak adiabatou ležící pro změnu v $\mathcal{A}$, ale mimo $\mathcal{O}$, a dostat tak „pocitivý“, netriviální děj typu $\{\mathcal{A}-T-\}$. Průmět ploch smyček do rovin (p, V) a (E, D) pro určení práce příslušného typu je nenulový, ale jejich součet, tedy úhrnná práce, je vždy nulový. Takový stroj tedy jen např. „mění mechanickou práci v elektrickou“ a pracuje jen s jedinou lázní; to však není v žádném sporu s 2.ZTd.

Cyklický děj typu $\{\mathcal{A}-T-\mathcal{A}-\}$ je identický s dějem $\{\mathcal{A}-T-\}$. (Proč?)

Cyklický děj typu $\{T_1-\mathcal{A}-T_2-\}$ není možný, protože izotermy T_1 a T_2 se nemohou protínat. (Jakou teplotu by měl zobrazovat jejich průsečík, je-li $T_1 \neq T_2$??)

Zůstává tedy Carnotův cyklus $\{T_1-\mathcal{A}-T_2-\mathcal{A}-\}$ nejjednodušším cyklem schopným měnit teplo na práci.

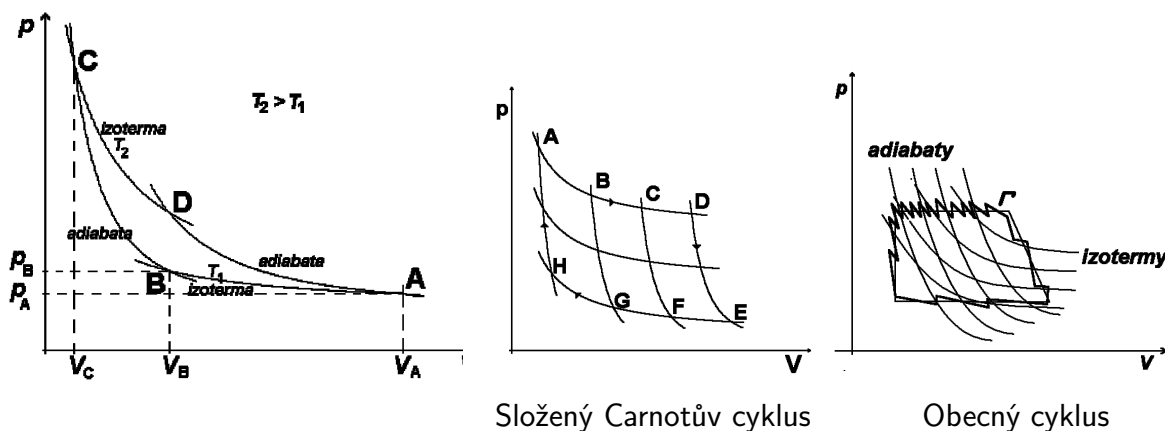
Pro úplnost bychom měli dodat, že se často Carnotovým cyklem nazývá i složitější cyklus střídající pravidelně adiabatou a izotermu; nazvěme si ho pro účely těchto skript **složený Carnotův cyklus**. Každý takový cyklus můžeme totiž vytvořit jako součet „elementárních Carnotových cyklů“ typu $\{T-\mathcal{A}-T-\mathcal{A}-\}$, stejně jako každou uzavřenou lomenou čaru Γ sledující linie čtverečkováného papíru lze složit z obdélníků na této síti; jejich vnější obvody tvoří dohromady Γ , zatímco každá z vnitřních čar je zásadně probíhána dvakrát v navzájem opačných směrech. Plocha omezená uzavřenou křivkou Γ je ovšem součtem ploch dílčích obdélníků.

Na druhém obrázku lze „velký“ Carnotův cyklus $A-D-E-H-A$ uvažovat jako součet tří Carnotových cyklů $A-B-G-H-A$, $B-C-F-G-B$, $C-D-E-F-C$. Trasy $B-G$, $C-F$ jsou probíhány vždy dvakrát (tam a zpět v opačných směrech). Vykonaná práce daná plochou $ADEHA$ je součet dílčích prací. Na třetím obrázku je naznačeno, jak libovolnou uzavřenou křivku Γ zobrazující zkoumaný cyklický děj lze „ozubit“ adiabatami a izotermami, a nahradit ji tak s dostatečnou přesností dostatečně velkým počtem Carnotových cyklů. (Podobně na milimetrovém papíře nahradíte křivku „ozubenou“ lomenou čarou s libovolnou přesností ve smyslu velikosti plochy a odchylky od čáry — nikoli ve smyslu délky čáry!)

⁴Zkratka 4D znamená čtyřrozměrný, angl. *4-dimensional*.

⁵I pro ni se často užívá označení *izoterma*.

¶ Termínu **izoterma** se užívá ve dvou blízkých, ale rozdílných významech: jednak je to 1D křivka popisující konkrétní děj se zachováním teploty, jindy je to (F-1)-rozměrná nadplocha tvořená body s toutéž hodnotou teploty T . S prominutím, ta první izoterma je čára ležící na té druhé izotermě. Totéž platí o termínech adiabata, izobara, izochora atp.



5.5 Účinnost termodynamických strojů

Účinností se myslí vždy poměr užitečné energie k celkové dodané energii. Z hlediska „filozofie parních strojů“, tj. tepelných motorů určených k transformaci dodaného tepla Q_2 na odebranou práci W' bez ohledu na chlazením odebrané teplo Q'_1 , je proto účinnost definována vztahem

$$\eta = \frac{W'}{Q_2} \quad \text{resp.} \quad \eta = \frac{Q_2 - Q'_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q'_1}{Q_2} \quad (5.2)$$

vzhledem k rovnosti $Q_2 - Q'_1 = W'$, plynoucí z 1.ZTd. Jak se dá očekávat, bude *pro tepelné motory (vyrábějící práci z tepla)* platit $\eta \leq 1$.

♣ V technické praxi a zejména v běžném životě budeme často vyjadřovat účinnost v procentech, tj. $\eta = 1$ odpovídá 100%. Předpokládáme, že vzájemný převod nebude činit čtenářům nejmenší potíže, stejně jako rozlišování údajů — prostě podle symbolu %.

Naproti tomu tentýž přístup aplikovaný na jiné stroje s jiným „rozložením zájmu“ dává účinnosti na první pohled překvapující, a to do té míry, že pro ně volíme i jiné termíny, neobsahující slovo „účinnost“. U chladniček (s opačnou orientací toku energie) je užitečnou energií teplo Q_1 odčerpané z chlazeného prostoru, zatímco dodaná energie je W ; pak ovšem *chladicí faktor* $\beta = Q_1/W$ může být i větší, i menší než 100%. U tepelného čerpadla je užitečnou energií teplo Q'_2 dodané do našeho pokoje, dodaná energie je opět W ; *topný faktor* $\epsilon = Q'_2/W$ je pak vždy větší než 100%, a to zpravidla výrazně. Rozvažte vše sami podrobně, uvažte i znaménka Q_1, Q'_2, W z hlediska činnosti, která nás na stroji zajímá.

Jako ilustraci, kterou si budete moci sami ověřit po probrání kap. 5.7, uvádíme tabulku „účinností“ *vratných* tepelných strojů — účinnosti η tepelného motoru, chladicího faktoru β chladničky a topného faktoru ϵ tepelného čerpadla, pracujících mezi teplotami jednak 5°C a 25°C , jednak 20°C a 500°C . Hodnoty byly zaokrouhleny na celá čísla. „Účinnosti“ *reálných* strojů se budou uvedeným účinnostem blížit natolik, na kolik se nám podaří přiblížit se vratnosti prováděných dějů. Budou vesměs nižší, což poznáme připojením typicky nevratného děje — přímého převedení ztrátového tepla Q_{ztr} z teplejší lázně T_2 do chladnější T_1 .

„Účinnosti“ vratných tepelných strojů							
teploty lázní		přenášené energie			typ stroje		
					motor: účinnost	chladnička: chladicí f.	čerpadlo: topný f.
t_1	t_2	$ Q_1 $	$ Q_2 $	$ W $	η	β	ϵ
$5^\circ\text{C} = 278\text{ K}$	$25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$	278	298	20	7%	1390%	1490%
$20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$	$500^\circ\text{C} = 773\text{ K}$	293	773	480	62%	61%	161%

Pro praxi jsou ovšem důležité i jiné aspekty. Z mimofyzikálních jsou to jistě cena a životnost zařízení; z fyzikálních také *rychlost*, s jakou stroj pracuje (např. doba jednoho cyklu). Je jistě velmi realistická představa, že dáme přednost menší účinnosti na rychleji pracujícím stroji. Je obecně známo, že spotřeba automobilu na ujetí 100 km narůstá prudce s rychlostí; přesto řada lidí spěchá.

5.6 Účinnost Carnotova stroje

5.6.1 Účinnost vratného stroje

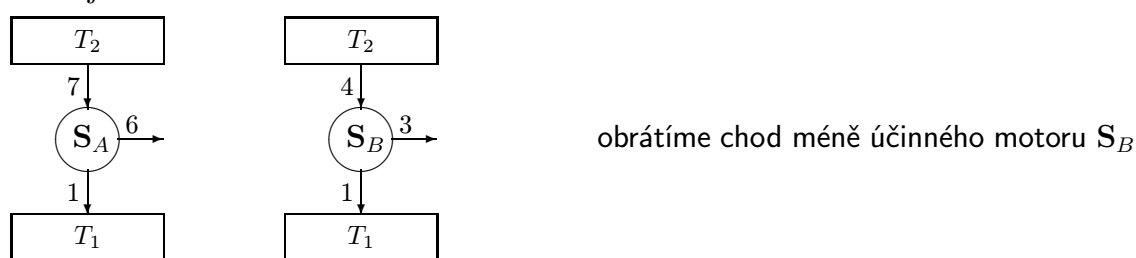
Vratný stroj vyměňující teplo mezi lázněmi $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$ daných (empirických) teplot T_1, T_2 (a ničím jiným), má účinnost $\eta(T_1, T_2)$ nezávislou na konstrukci stroje.

Toto velmi silné tvrzení tedy zajišťuje, že nezáleží ani na konstrukci, ani na pracovním médiu, ... , ale jen na teplotě lázní.

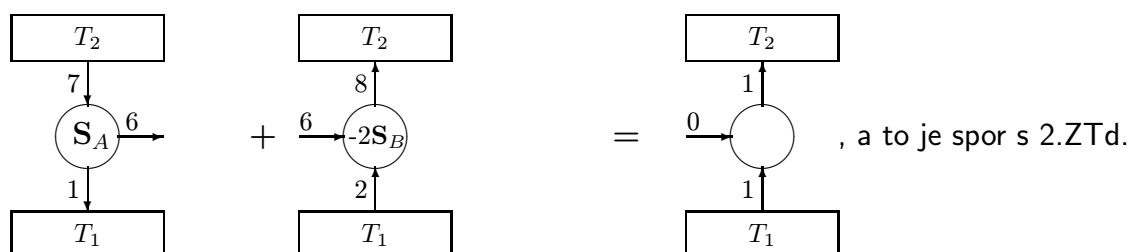
Důkaz: Především ze slovní formulace plyne, že jde o Carnotovy stroje, třebaže nebyly výslovně pojmenovány. Ovšem kontakt s tepelnou lázní je izotermický děj a výhradně při něm nastává přenos tepla. Naopak přechod od jedné lázně ke druhé probíhá bez výměny tepla a je tedy dějem adiabatickým.

Uvažujme nejprve tepelné motory. Kdyby dva vratné motory S_A , S_B měly při přeměně tepla v práci různé účinnosti a např. $\eta_B < \eta_A$ (viz obr.), pak bychom méně účinný motor S_B zapojili obráceně (tj.: dodanou prací by čerpal teplo ze studenější lázně do teplejší jako tepelné čerpadlo). Tím by S_B přenesl z lázně teploty T_1 do lázně vyšší teploty T_2 více tepla, než S_A spotřeboval. Jejich spojením by tedy vznikl stroj, který by přenesl (bez vnější dodávané práce) teplo ze studenější lázně do teplejší, což je spor s jednou z formulací druhého zákona termodynamiky. (S kterou?) Proto dva vratné motory pracující mezi týmiž teplotami musí mít stejnou účinnost.

Analogickou úvahu lze ovšem provést i pro čerpadlo, které je obráceným tepelným motorem. Je tedy účinnost vratného Carnotova stroje funkcí teplot lázní: $\eta = \eta(T_2, T_1)$ a ničeho jiného.



(aby S_B využil všechen příkon z motoru S_A , užijeme S_B dvakrát:)



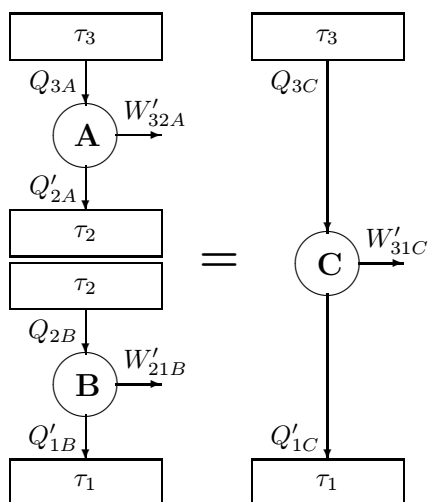
5.6.2 Účinnost nevratného stroje

V předchozím odstavci jsme rovnost účinností dvou vratných motorů dokázali tím, že jsme obrátili chod motoru s menší účinností a došli jsme ke sporu s druhým zákonem termodynamiky. Aplikujeme-li stejnou ideu na jeden vratný (S_A) a jeden nevratný (S_B) motor, je zřejmé, že vratný motor nemůže mít účinnost nižší než nevratný. Kdyby totiž účinnost vratného motoru byla menší, mohli bychom jeho chod obrátit a dospět ke sporu jako dříve. Obecně lze pro všechny tepelné stroje dokázat, že $\eta_{\text{nevr}} < \eta_{\text{vr}}$.

Účinnost libovolného nevratného stroje je menší než účinnost vratného stroje, pracujícího s lázněmi týchž teplot: $\eta_{\text{nevr}} < \eta_{\text{vr}}$.

5.7 Termodynamická teplota

Úvaha: Zvolme libovolnou konkrétní empirickou teplotu τ . Dokážeme, že účinnost η



Carnotova stroje pracujícího mezi lázněmi o teplotách $\tau_1, \tau_2 > \tau_1$ závisí na těchto teplotách speciálním způsobem: existuje taková funkce $T(\tau)$, že účinnost $\eta_{21} \equiv \eta(\tau_2, \tau_1) = 1 - \frac{T_1}{T_2}$, kde $T_k \equiv T(\tau_k)$.

Tato funkce T je rovněž (empirickou) teplotou, ale není již závislá na konkrétní volbě teplotoměrné látky či konkrétní konstrukci tepelného stroje; požadujeme jen, aby byl vratný. Proto ji nazveme *termodynamickou teplotou* (dříve *absolutní teplotou*). Zapojme za účelem důkazu jeden vratný stroj mezi lázně o teplotách τ_3, τ_2 a druhý mezi lázně o teplotách τ_2, τ_1 , kde předpokládáme $\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$. Seřídíme jejich výkon („rychlost“) tak, aby teplo Q'_{2A} dodané prvním strojem bylo právě rovno teplu Q_{2B} spotřebovanému druhým strojem, tj. $Q'_{2A} = Q_{2B}$.

Pak je lázeň $\mathcal{L}_2$ nadbytečná a oba stroje **A**, **B** lze pokládat za jediný stroj **C**, pracující mezi lázněmi $\mathcal{L}_3$ a $\mathcal{L}_1$. Výpočtem Q_k, Q'_j, W'_{jk} a rozбором pro stroje **A**, **B**, **C** zjistíme vztahy mezi účinnostmi η_{jk} těchto strojů.

Odvození: Stroje **A**, **B**, **C** jsou navrženy tak, aby platilo $Q_{3A} = Q_{3C}, Q'_{2A} = Q_{2B}, Q'_{1B} = Q'_{1C}, W'_{31C} = W'_{32A} + W'_{21B}$. Platí pro ně $\eta_{ik} = 1 - \frac{Q'_k}{Q_i}$, tedy $1 - \eta_{ik} = \frac{Q'_k}{Q_i}$, z čehož plyne $(1 - \eta_{31C}) = (1 - \eta_{32A})(1 - \eta_{21B})$. Protože však účinnosti η vratných strojů nezávisí na jejich konstrukcích, lze psát prostě $(1 - \eta_{31}) = (1 - \eta_{32})(1 - \eta_{21})$ bez uvádění typů strojů **A**, **B**, **C**. To lze splnit zavedením nové teploty T úměrné vyměněnému teplu $|Q|$, takže např. $1 - \eta_{31} = \frac{T_1}{T_3}$. Pak při libovolně, ale pevně zvolené hodnotě T_3 pro teplotu lázně $\mathcal{L}_3$ vyjdou již jednoznačně teploty T_1, T_2 chladnějších lázní $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$ vztahem

$$\boxed{\eta_{3k} = 1 - \frac{T_k}{T_3} \quad \left(= 1 - \frac{Q'_k}{Q_3} = 1 - \frac{|Q_k|}{|Q_3|} \right) \quad \text{neboli} \quad T_k = T_3(1 - \eta_{3k})}$$

Číselná hodnota T závisí na volbě teploty T_3 pro lázeň $\mathcal{L}_3$. Protože se T vyskytuje ve vzorci pro η v podílu, lze snadno nahlédnout, že T je dáno jednoznačně až na libovolný multiplikativní faktor (fyzikálně: volba velikosti jednotky). Ten byl zvolen tak, aby teplotní interval nové stupnice 1 K (kelvin) byl roven dosavadnímu teplotnímu intervalu, 1 °C (stupni Celsia). Za spolehlivý teplotoměrný bod byla vzata teplota trojného bodu vody⁶, podle stupnice Celsia 0,01 °C; té byla přiřazena hodnota $T = 273,16$ K, čímž byla dosažena shoda ve velikosti kroků 1 °C a 1 K. Teplotě, udávané v kelvinech, říkáme **termodynamická teplota** (nebo též, pro připomenutí jejího nulového bodu, **absolutní termodynamická teplota**).

⁶Tehdy vedle sebe může být v rovnováze (obvyklý) led, kapalná voda i její pára.

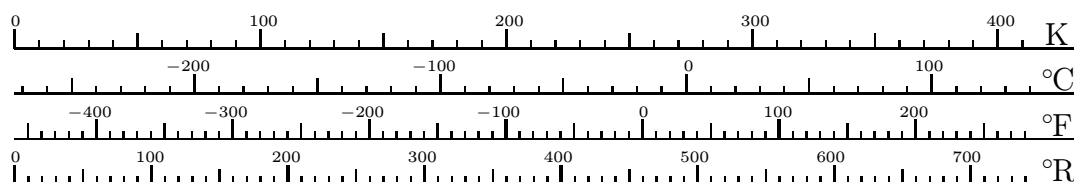
*Údaj Celsiovy stupnice t se od kelvinů T liší o 273,15; platí $T = t + 273,15$.
Velikost teplotního rozdílu je v obou stupnicích stejná:
rozdíl teplot o 1 K je totéž co rozdíl o 1 °C.*

Vedle Celsiovy stupnice a kelvinů se v anglofonních zemích užívají (z historických důvodů) i stupnice Fahrenheitova (°F) a k ní absolutní stupnice Rankinova (°R). Převodní vztahy mezi údaji K , C , F , R těchto stupnic plynou z jejich linearit a z definičních vztahů $0\text{ °C} = 32\text{ °F}$, $100\text{ °C} = 212\text{ °F}$. Pro pohodlí čtenáře jsou uvedeny v tabulce 5.1. Grafické porovnání všech čtyř stupnic je na obr. 5.1.

↔ Pro pamětníky dodejme, že stupně Réaumurovy, kde $0\text{ °C} = 0\text{ °Ré}$ a $100\text{ °C} = 80\text{ °Ré}$, se nyní už opravdu neužívají.

C	$=$	$K - 273,15$	$=$	$\frac{5}{9}(F - 32)$	$=$	$\frac{5}{9}R - 273,15$
$C + 273,15$	$=$	K	$=$	$\frac{5}{9}(F + 459,67)$	$=$	$\frac{5}{9}R$
$1,8C + 32$	$=$	$1,8K - 459,67$	$=$	F	$=$	$R - 459,67$
$1,8(C + 273,15)$	$=$	$1,8K$	$=$	$F + 459,67$	$=$	R

Tabulka 5.1: Převod údajů v kelvinech a stupních Celsia, Fahrenheita a Rankina



Obrázek 5.1: Srovnání kelvinů a stupnic Celsiovy, Fahrenheitovy a Rankinovy

↔ Jiná, ekvivalentní definice termodynamické teploty je uvedena v následující poznámce při zavedení entropie.

5.8 Entropie

5.8.1 Clausiova rovnost a nerovnost

Clausiova rovnost

Zabývejme se nejprve vratným Carnotovým cyklem. Již víme, že účinnost motoru je $\eta_{21} = 1 - Q'_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2$; z toho však plyne, že $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q'_1}{T_1}$. Zavedeme-li tzv. **redukované teplo** jako $\frac{Q}{T}$ a nezapomeneme-li, že vydanému teplu Q'_k odpovídá dodané teplo $Q_k = -Q'_k$, lze říci, že při cyklickém ději je celkové dodané redukované teplo rovno nule: $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$. Ověříme si to na jednoduchém Carnotově cyklu: podél adiabat je $\mathrm{d}Q = 0$, podél izoterem je T konstantní a lze ho vytknout před integrál; tepla Q_2 a $Q'_1 = -Q_1$ mají stejná znaménka a je tedy $Q_2/T_2 - Q'_1/T_1 = Q_2/T_2 + Q_1/T_1 = 0$. Přesně stejnou úvahu lze provést pro složený Carnotův cyklus (kap. 5.4): výsledkem je rovnost $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$ a v případě, že dělení zjemňujeme ve smyslu Riemannova integrálu, platí konečně pro vratné děje tzv. **Clausiova rovnost**:

$$\text{Pro vratné děje platí Clausiova rovnost: } \oint_{\Gamma} \frac{\mathrm{d}Q_{\text{vr}}}{T} = 0$$

Pro libovolný cyklický děj, který dokážeme dostatečně jemně nahradit složeným Carnotovým cyklem, platí ovšem Clausiova rovnost také.

Clausiova nerovnost

Zabývejme se nyní nevratným Carnotovým cyklem. Účinnost η_{nevr} nevratného motoru je nižší, než účinnost η_{vr} vratného motoru pracujícího s týmiž lázněmi. Je tedy $\eta_{\text{nevr}} \equiv 1 - Q'_{1\text{nevr}}/Q_{2\text{nevr}} < 1 - T_1/T_2$, odkud plyne $\frac{Q_2}{T_2} < \frac{Q'_1}{T_1}$. Postupem jako výše odvodíme pro nevratné děje tzv. **Clausiovu nerovnost**:

$$\text{Pro nevratné děje platí Clausiova nerovnost: } \oint_{\Gamma} \frac{\mathrm{d}Q_{\text{nevr}}}{T} < 0$$

5.8.2 Zavedení entropie

Platí-li rovnost $\oint_{\Gamma} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$ pro každou dráhu Γ , znamená to, že výraz $\frac{\mathrm{d}Q}{T}$ je totálním diferenciálem (na rozdíl od samotného $\mathrm{d}Q$, který totálním diferenciálem není). Lze tedy psát

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad \text{pro vratné děje,} \quad (5.3)$$

a zavést tak novou stavovou funkci S , zvanou **entropie**. Zřejmě při vratném adiabatickém ději ($\mathrm{d}Q = 0$) platí též $\mathrm{d}S = 0$ neboli $S = \text{konst}$; entropie se zachovává a vratný adiabatický děj můžeme nazvat též dějem **izentropickým**.

♣ Lze tedy říci, že výraz δQ pro teplo má **integrační faktor** $\frac{1}{T}$.

↪ Termodynamickou teplotu lze též definovat jako převrácenou hodnotu integračního faktoru tepla. Je tím opět určena jednoznačně až na multiplikační konstantu.

Veličina δQ *není* totálním diferenciálem a její integrál $\int_{\Gamma} \delta Q$ by tedy byl závislý na dráze — fyzikálně řečeno na průběhu děje, který probíhal. Nyní vidíme, že výraz δQ může být vyjádřen *totálním diferenciálem* dS stavové proměnné entropie, jako $\delta Q = T dS$. Tento zápis umožňuje dosadit konkrétní tvar dráhy (= průběh děje) a integraci provést.

Zcela analogicky, s využitím Clausiovy nerovnosti pro nevratné děje, dostaneme výsledek

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{pro nevratné děje.} \quad (5.4)$$

Samotný fakt existence entropie je ekvivalentní druhému zákonu termodynamiky; nejjasnější je to ovšem z Carathéodoryho formulace: z daného stavu, který má entropii S_0 , jsou totiž adiabaticky nedosažitelné všechny stavy mající jinou entropii $S \neq S_0$.

Entropie jako fyzikální veličina má však bohužel jednu velikou nevýhodu: neexistuje „entropiometr“, tedy přístroj, který bychom mohli, jako třeba teploměr, vsunout do systému, a on by nám ukázal, jakou entropii systém má. Entropii, resp. její přírůstek či úbytek, počítáme ze změřených veličin jiných, např. z vyměněného tepla a teploty. To bylo také důvodem, proč řada významných fyziků (Nernst jako jeden za mnohé) zpočátku entropii neuznávali a vyhýbali se jí. Např. Nernstovy formulace termín *entropie* nepoužívají vůbec.

♣ Na druhou stranu, energiometr také nemáme, a nevádí nám to v používání energie.

Entropie a pravděpodobnost

Na tomto místě musíme předběhnout a ještě uvést něco navíc ze statistické fyziky. Prozradíme, že entropie systému S ve stavu $\mathcal{S}$ souvisí velmi úzce s pravděpodobností. Je úměrná logaritmu počtu N různých mikrostavů, které by mohly realizovat týž makrostav $\mathcal{S}$.

Zanedlouho (str. 23) ukážeme, že při nevratných dějích entropie roste, a to zcela obecně; přírůstkem entropie můžeme dokonce kvantitativně hodnotit „vzdálenost systému od rovnováhy“. Z praxe však víme, že vlastnost, která sama od sebe roste, je nepořádek — neuspořádanost v systému. To nás přivádí na myšlenku vzájemné souvislosti entropie a neuspořádanosti. Neuspořádaný systém je více pravděpodobný; lze ho realizovat větším počtem mikroskopicky různými, ale makroskopicky stejnými mikrostavy. Rozdělíme-li systém S na dvě části S_1 , S_2 , pak entropie je aditivní: $S = S_1 + S_2$, zatímco pravděpodobnost w i počet různých mikrostavů N realizujících daný makrostav jsou multiplikativní: $w = w_1 \cdot w_2$ resp. $N = N_1 \cdot N_2$. Funkce, převádějící multiplikativní veličinu na aditivní, je logaritmus; proto je entropie úměrná logaritmu pravděpodobnosti $\ln w$ (se zápornou konstantou úměrnosti, neboť $w < 1$) resp. logaritmu počtu mikrostavů $\ln N$ (s kladnou konstantou úměrnosti).

Entropie je tedy, jak říká okřídlené úsloví, mírou nepořádku v systému. Tím se nám stane pochopitelné, proč při vratných dějích se entropie nemění a při samovolných nevratných dějích roste. Rovněž bude jasné, že stav s nulovou teplotou, mající nejnižší energii a realizovaný tím jediným mikrostavem s nejnižší teplotou ($N = 1$) má entropii nulovou: $\ln N = \ln 1 = 0$. Úplný výklad však patří až do statistické fyziky.

↔ Entropie definovaná pravděpodobností či počtem různých, ale makroskopicky stejných mikrostavů daleko překračuje rámec termodynamiky i celé fyziky. Je použitelná např. i v teorii informace.

5.8.3 „Spojené zákony termodynamické“

Získané výsledky nám dovolují spojit první a druhý termodynamický zákon pro vratné děje do tvaru (pro obecný resp. jednoduchý systém):

$$dU = T dS + \bar{d}W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU = T dS - p dV. \quad (5.5)$$

Snadno se přesvědčíme, že pro nevratné děje, pro něž $\bar{d}Q < T dS$, platí

$$dU < T dS + \bar{d}W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU < T dS - p dV \quad (5.6)$$

a společně tedy platí

$$dU \leq T dS + \bar{d}W \quad , \quad \text{resp.} \quad dU \leq T dS - p dV \quad ;$$

rovnost platí pro vratné děje.

5.8.4 Souvislost kalorické a termické stavové rovnice

Jako jednoduché cvičení ukážeme, že závislost vnitřní energie na objemu $\left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T$ v kalorické stavové rovnici je již dána termickou stavovou rovnicí.

Vztah $dU = T dS - p dV$ upravíme na $dS = \frac{1}{T} (dU + p dV)$ a vyjádříme dU v proměnných V, T : $dS(V, T) = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T + p\right) dV$. Nyní použijeme podmínky integrability, tj. rovnosti $\frac{\Delta^2 S}{\Delta V \Delta T} = \frac{\Delta^2 S}{\Delta T \Delta V}$:

$$\text{L: } \frac{\Delta}{\Delta V} \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta^2 U}{\Delta V \Delta T}\right) \quad ;$$

$$\text{P: } \frac{\Delta}{\Delta T} \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T + p\right) = \frac{-1}{T^2} \left(\left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T + p\right) + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\Delta^2 U}{\Delta T \Delta V}\right) + \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V\right),$$

odkud porovnáním dostaneme

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T = T \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V - p \quad (5.7)$$

a to je na začátku skript zmíněný vztah mezi kalorickou a termickou stavovou rovnicí.

5.8.5 Entropie konkrétních soustav

Do rovnice $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\Delta U}{\Delta V} \right)_T + p \right) dV$ pro diferenciál entropie dosadíme právě zjištěnou závislost $\left(\frac{\Delta U}{\Delta V} \right)_T = T \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V - p$; tím dostaneme rovnici

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V dV. \quad (5.8)$$

Do ní stačí dosazovat konkrétní stavové rovnice a integrovat vzniklou Pfaffovu formu (o níž víme, že je totálním diferenciálem entropie). Jelikož je entropie dána diferenciálem, je určena až na libovolnou aditivní konstantu. Tou se budeme zabývat až ve třetím zákonu termodynamiky na str. 27; zatím ji zvolíme zcela libovolně. Protože zatím používáme jen diferenciál entropie (např. $T dS$) nebo její derivaci nebo přírůstek (rozdíl dvou hodnot entropie), aditivní konstanta se nijak neprojeví.

Entropie ideálního plynu

Uvažujme nejprve ideální plyn s konstantní tepelnou kapacitou C_V , charakterizovaný stavovými rovnicemi $pV = RT$, $U = C_V T + U_0$. Dosazením do (5.8) dostaneme vztah

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV. \quad (5.9)$$

„Triviální integrace“ $S = C_V \ln T + R \ln V$ by byla *chybná* !!! Integrační konstanta, byť neurčená jednoznačně, je zde totiž nepostradatelná, nechceme-li se dostat do problémů s rozměrem výrazů $\ln T$, $\ln V$ a ještě do tzv. Gibbsova paradoxu. Správný výsledek s explicitní závislostí na množství látky n zní

$$S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + S_0, \quad (5.10)$$

kde S_0 je entropie n_0 molů plynu ve stavu s objemem V_0 a teplotou T_0 a ponecháme na čtenáři, zda je srozuměn.

♣ Jinými slovy:

- 1) ověřte, že (5.10) vyhovuje rovnici (5.8);
- 2) ověřte, že je to nejobecnější řešení (pro pevný počet molů);
- 3) zapamatujte si trik s odstraněním rozměrových problémů u logaritmu: za primitivní funkci k $1/x$ berte vždy $\ln(x/x_0)$ s libovolnou konstantní hodnotou x_0 , nikoli jen $\ln x$. A k tomu celému lze ovšem ještě přičíst integrační konstantu, která takto bude bezrozměrová.

Podrobný výklad celého problému je na jiném materiálu („Gibbsův paradox“) pro obecný počet molů.

Nejobecnější ideální plyn s proměnnou tepelnou kapacitou $C_V(T)$ má entropii, jak čtenář jistě snadno dokáže sám, rovnu

$$S = \int_{T_0}^T \frac{C_V(\tau)}{\tau} d\tau + R \ln \frac{V/n}{V_0/n_0} + S_0. \quad (5.11)$$

Entropie van der Waalsova plynu

Dosazením stavové rovnice ve tvaru $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$ do (5.8) a analogickou integrací dostaneme (za předpokladu $C_{V_m} = \text{konst}$) výsledek

$$S = nC_{V_m} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V - nb}{V_0 - nb} + nS_{0m}. \quad (5.12)$$

Výsledek zřejmě vyhovuje pro vyšší teploty, nikoli pro $T \rightarrow 0$.

Entropie ideálního krystalu

Předpoklad $C_{V_m} = 3qR = \text{konst}$ pro ideální krystal s harmonickými kmity (který, jak víme, pro $T \rightarrow 0$ K nesouhlasí se skutečností) dává pro energii rovnici tvaru $U_m(V, T) = 3qRT + U_m(V)$, z níž plyne

$$S = n \cdot 3qR \ln \frac{T}{T_0} + n \cdot S_{0m}. \quad (5.13)$$

Výsledek je dobře použitelný pro většinu látek při pokojové teplotě a vyšších (použitelnost je stejná jako u Dulongova-Petitova zákona). Pro $T \rightarrow 0$ K zřejmě nevyhovuje.

Entropie Debyeova krystalu

Entropii Debyeova krystalu lze získat snadnou integrací:

$$S = 4nqRD(\beta) - 3nqR \ln(1 - e^{-\beta}) \quad (5.14)$$

Pro teploty $T \rightarrow 0$ K je $\beta \rightarrow \infty$ a platí přibližně $D(\beta) \doteq \frac{\pi^4}{5}\beta^{-3}$. Odtud

$$S \doteq \frac{4}{5}\pi^4 nqRT^3/T_D^3 \quad (5.15)$$

Výsledek velmi dobře vystihuje termodynamické vlastnosti většiny reálných látek pro $T \rightarrow 0$ K.

Entropie záření černého tělesa

Ze vztahu $U = uV = \sigma'VT^4$ plyne $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4\sigma'VT^3$. Rovnice pro totální diferenciál $dS = 4\sigma'T^2V dT + \frac{4}{3}\sigma'T^3 dV$ je snadno integrovatelná: $S = S_0 + \frac{4}{3}\sigma'T^3V$. Tento vzorec umožňuje zvolit integrační konstantu $S_0 = 0$ v souladu s třetím zákonem termodynamiky (kap. 6.1). Konečným výsledkem tedy je

$$S = \frac{4}{3}\sigma'T^3V \quad (5.16)$$

správný pro všechny teploty bez omezení.

5.9 Termodynamické potenciály

Při zavedení entalpie jsme vyřešili problém přechodu mezi různými proměnnými. Od proměnné V vyskytující se ve vnitřní energii U jsme přešli k p tím, že jsme provedli tzv. Legendrovu transformaci, kterou jsme zavedli místo vnitřní energie $U(S, V)$ entalpii $H(S, p) = U + pV$. Podobně můžeme vytvořit další **termodynamické potenciály**, vyjádřené v jiných proměnných:

volnou energii $F(V, T) = U - TS$

Gibbsův potenciál $G(p, T) = F + pV = H - TS = U - TS + pV$.

Význam těchto potenciálů je analogický významu vnitřní energie $U(S, V)$ pro adiabaticky izolovaný systém ($\delta Q = 0$, tedy $S = \text{konst}$) nekonaající práci ($p dV = 0$, tedy $V = \text{konst}$). Jsou to vesměs stavové veličiny a jejich změny vystihují změny tepla či práce (tedy dějových veličin) při speciálních dějích — takových, při nichž jsou nezávislými proměnnými jejich tzv. **přirozené proměnné**.

značka	přir. prom.	název
F	V, T	volná energie, Helmholtzova funkce
G	T, p	Gibbsův potenciál, volná entalpie
H	p, S	entalpie, (zastar. tepelný obsah)
U	V, S	vnitřní energie

Změna ΔF volné energie $F(V, T)$ udává při *vratném izotermickém ději* ($T = T_0 = \text{konst}$) dodanou práci W (resp. záporně vzatou vykonanou práci $-W' = W$). Tato práce se liší o teplo vyměněné s lázní teploty T_0 od práce, která by se vykonala při vratném adiabatickém ději ($S = S_0 = \text{konst}$) a která by byla rovna změně ΔU vnitřní energie $U(T, S)$.

Pokud pracujeme při konstantním tlaku a nikoli objemu (např. za atmosférického tlaku), může se měnit objem systému a konat tím práci; toto je typická situace pro chemické reakce. Pro takové případy je vhodné brát jako nezávisle proměnnou tlak p a udávat změny práce či tepla změnou Gibbsova potenciálu $G(p, T)$ či entalpie $H(p, S)$ podle toho, zda jde o děj izotermický či vratný adiabatický.

↔ Volná energie F je velmi významná ve statistické fyzice, neboť její proměnné V, T jsou výhodné parametry při mikroskopickém popisu (pravděpodobnost typu $\exp(-\frac{E}{kT})$).

↔ Gibbsův potenciál oceníme v systémech s proměnným počtem částic, tzv. otevřených systémech: molární Gibbsův potenciál je přímo roven chemickému potenciálu.

¶ Jiné názvy a značení:

„Volná energie F “ užívá ČSN ISO 31-4; Kvasnica; Leontovič se symbolem Ψ ; „Helmholtzova energie“, „Helmholtzova volná energie“ se symbolem A Moore, Bazarov; „Helmholtzova funkce“ připouští i ČSN ISO 31-4.

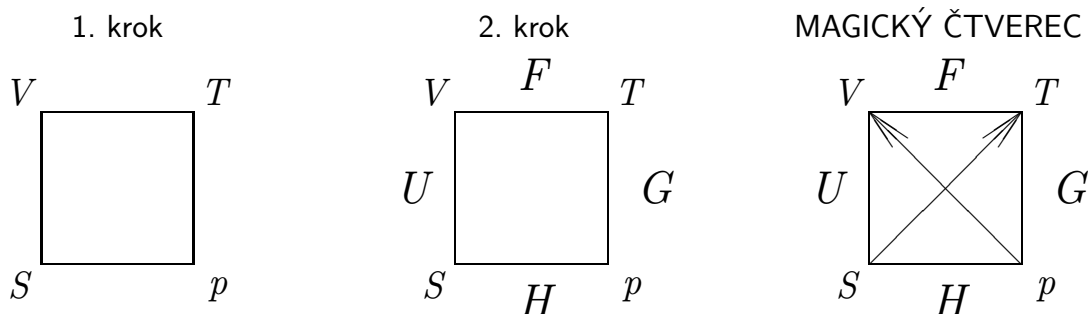
„Gibbsův potenciál G “ užívá Kvasnica; „Gibbsova (volná) energie“ Moore, Bazarov; „volná entalpie“ Leontovič se symbolem Φ ; „Gibbsova funkce“ je uvedena v ČSN ISO 31-4.

¶ Termín „potenciál“ je analogií k potenciálu v mechanice či v poli; derivací potenciálu podle (zobecněné) souřadnice získáváme intenzitu resp. (zobecněnou) sílu.

5.9.1 Magický čtverec

Řadu vztahů mezi termodynamickými proměnnými a potenciály pro jednoduchý systém si lze snadno mnemotechnicky zapamatovat z následujícího **magického čtverce**:

- 1) Do rohů čtverce zapíšeme V, T, p, S (jde o **V**elmi **T**ěžko **p**amatovatelné **S**chéma!)
- 2) Ke hranám přepíšeme v abecedním pořadí F, G, H, U
- 3) Magickou moc dodají šipky, směřující vzhůru (a určující pak znaménka výrazů).



Magický čtverec nám připomene následující fakta a vzorce:

1. Stavová funkce je potenciálem, je-li vyjádřena v „sousedních“ stavových proměnných:

$$F = F(V, T)$$

$$G = G(T, p)$$

$$H = H(p, S)$$

$$U = U(S, V)$$

2. Diferenciál potenciálu je lineární kombinací (Pfaffovou formou) diferenciálů jejich proměnných (v rozích). Pro koeficienty této formy si dojdeme naproti. Jdeme-li po šipce, znaménko bude „+“, jdeme-li proti šipce, bude „−“. Tedy:

$$dF = -p dV - S dT$$

$$dG = -S dT + V dp$$

$$dH = V dp + T dS$$

a „spojené věty termodynamické“ $dU = T dS - p dV$.

3. Ze zápisu diferenciálů plynou rovnice $\left(\frac{\Delta F}{\Delta V}\right)_T = -p; \left(\frac{\Delta F}{\Delta T}\right)_V = -S$, a podobně

$$\left(\frac{\Delta G}{\Delta T}\right)_p = -S; \left(\frac{\Delta G}{\Delta p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right)_S = V; \left(\frac{\Delta H}{\Delta S}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta S}\right)_V = T; \left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_S = -p$$

4. Diferenciály ad 2) jsou ovšem úplnými diferenciály; musí proto platit podmínky integrability — Riemannovy-Cauchyovy rovnosti, vyjadřující záměnnost v pořadí proměnných u druhých derivací; zde se nazývají **Maxwellovy vztahy**:

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta p}\right)_T = -\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta S}\right)_p = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = -\left(\frac{\Delta p}{\Delta S}\right)_V$$

Příklad odvození první z rovnic záměnností druhých parciálních derivací F :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V = \frac{\Delta}{\Delta T} p(V, T) = \frac{\Delta}{\Delta T} \frac{-\Delta F(V, T)}{\Delta V} = \frac{-\Delta^2 F}{\Delta T \Delta V} = \frac{-\Delta^2 F}{\Delta V \Delta T} = \frac{\Delta}{\Delta V} \frac{-\Delta F(V, T)}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_T$$

V magickém čtverci jde o dva trojúhelníky s jednou společnou odvěsnou (na níž je potenciál, o jehož druhé derivace jde); opět šipky přepon určí znaménko.

4) Pro potenciály platí definiční vztahy; šipky opět určují znaménko:

$$\boxed{H = U + pV} \quad \boxed{U = F + ST} \quad \boxed{F = G - Vp} \quad \boxed{G = H - TS}.$$

5) Další fantazii se meze nekladou.

5.9.2 Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice

Při označení $\beta \equiv \frac{1}{kT}$, kde $k = \text{konst}$, můžeme odvodit a zapsat další důležité vztahy. Jsou to zejména

$$1. \text{ Gibbsova-Helmholtzova rovnice: } U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)_V$$

$$2. \text{ Gibbsova-Helmholtzova rovnice: } H = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G)_p$$

Odvodíme je takto:

$$\left(\frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} \right)_V = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{d\beta} = F + TS = U \quad (5.17)$$

$$\left(\frac{\partial (\beta G)}{\partial \beta} \right)_p = G + \beta \left(\frac{\partial G}{\partial \beta} \right)_p = G + \beta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{d\beta} = G + TS = H \quad (5.18)$$

Konstanta k může být libovolná; její fyzikální rozměr i multiplikativní konstanta se vždy vykrátí. V molekulové a statistické fyzice se využívá těchto vztahů s tzv. Boltzmannovou konstantou $k \doteq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Dalším užitečným vztahem je

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V = T^2 \left(\frac{\partial (J)}{\partial T} \right)_V \quad (5.19)$$

využívající tzv. **Massieuovy funkce** $J \equiv -\frac{F}{T}$; užitím jejím a **Planckovy funkce** $Y \equiv -\frac{G}{T}$ lze zjednodušit i výše uvedené Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice.

Tepelné kapacity lze též dobře vyjádřit potenciály:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p; \quad C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V.$$

5.10 Podmínky rovnováhy

5.10.1 Přechod izolovaného systému k rovnováze

Přechod izolovaného systému z nerovnovážného stavu do rovnovážného je nevratný děj „par excellence“; to plyne z nultého zákona termodynamiky a z definice rovnovážného stavu. Co nám o tom může říci termodynamika?

Druhý zákon stanoví, že některé děje samovolně neprobíhají, např. přechod tepla z chladnějšího tělesa na teplejší nebo přeměna tepla na práci; opačné děje mohou probíhat i samovolně. Práce a teplo jsou ovšem dějové a nikoli stavové veličiny. V dalším ukážeme, že nevratnost děje lze popsat i stavovou veličinou — entropií: při samovolném přechodu z nerovnováhy do rovnováhy entropie roste.

Druhý zákon termodynamiky tvrdí, že při vratných adiabatických dějích se nemění jistá stavová veličina, totiž entropie S ; celý stavový prostor se tedy rozpadá na „slupky“ s konstantními entropiemi $S = \text{konst.}$ Vyjdeme-li z bodu na jedné z nich $S = S_0$, nemůžeme se vratným adiabatickým dějem dostat na žádnou jinou $S = S_1 \neq S_0$.

V dalším se budeme zabývat nevratnými adiabatickými ději; uvidíme, že jimi můžeme přejít na jiné „slupky“, ale jen na ty, které mají entropii větší. Clausiova nerovnost (kap. 5.8.1) říká, že $\oint \frac{\delta Q_{\text{nevr}}}{T} < 0$. Pokud tedy systém přejde samovolně adiabaticky ze stavu $\mathcal{S}_A$ do stavu $\mathcal{S}_B$ a zpět se dostane vratně (ne nutně adiabaticky!), musí platit

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{nevr}}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{vr}}}{T} = 0 + \int_B^A dS = S_A - S_B < 0 \quad (5.20)$$

a přechod tedy nastal ze stavu $\mathcal{S}_A$ s menší entropií S_A do stavu $\mathcal{S}_B$ s větší entropií S_B .

*Entropie nerovnovážného izolovaného systému může samovolně jen vzrůstat;
v rovnováze nabývá svého maxima.*

To nám dává možnost zkoumat situace v okolí rovnovážného stavu. Procházíme myšleně fázovým prostorem po jisté dráze a parametrizujeme ji libovolným parametrem τ (nemusí to být čas). Zjišťujeme přitom entropii $S = S(\tau)$. Pokud jsme prošli rovnovážným stavem systému při hodnotě τ_0 , pak bylo $S(\tau_0) \equiv S_0$ maximální. Má-li funkce $S(\tau)$ potřebné derivace, musí být $S'(\tau_0) = 0$ (extrém) a $S''(\tau_0) \leq 0$ (maximum).

5.10.2 Podmínky rovnováhy uvnitř systému

Uvažujme izolovaný systém složený ze dvou částí: $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 \cup \mathbf{S}_2$, na němž lze práci konat vícerým způsobem: $\delta W = -p dV + A da$, kde a je *extenzivní* veličina. Je-li systém v rovnováze, platí pro něj druhý zákon termodynamiky ve tvaru $dU = \delta W + \delta Q$, odkud dostaneme po vydělení T

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{A}{T} da. \quad (5.21)$$

Protože veličiny S , U , V , a jsou extenzivní, platí

$S = S_1 + S_2$; $U = U_1 + U_2$; $V = V_1 + V_2$; $a = a_1 + a_2$, takže lze psát

$$dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{A_1}{T_1} da_1 - \frac{A_2}{T_2} da_2. \quad (5.22)$$

Systém je izolovaný, takže $U = \text{konst}$, $V = \text{konst}$, $a = \text{konst}$, a proto

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0, \quad dV = dV_1 + dV_2 = 0, \quad da = da_1 + da_2 = 0. \quad (5.23)$$

Po dosazení do (5.22) dostaneme

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{A_1}{T_1} - \frac{A_2}{T_2} \right) da_1. \quad (5.24)$$

Projděme se nyní stavovým prostorem jako v předchozím odstavci a parametrizujme přitom $S(\tau)$, $U(\tau)$, $V(\tau)$, $a(\tau)$. V rovnováze τ_0 musí být $S'(\tau_0) = \frac{dS}{d\tau} = 0$ při libovolné parametrizaci; bude tedy vždy $dS = 0$. Svou cestu můžeme obměňovat tak, abychom na ní při změně τ měnili i U , V , a . (Nejste-li dosud zvyklí na práci s diferenciály, „vydělte“ rovnici (5.24) výrazem $d\tau$ a pracujte s derivacemi.) Pokud však musí být v rovnováze stále $dS = 0$, musí být všechny závorky u všech diferenciálů v (5.24) být rovny nule. Z toho ovšem plyne (provedte to sami), že ve stavu rovnováhy platí

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2; \quad A_1 = A_2. \quad (5.25)$$

Za sdružené parametry (A, a) můžeme brát cokoli, pokud je a extenzivní. Ve stavu rovnováhy mají tedy parametry sdružené k extenzivním parametrům stejnou hodnotu v každé části systému; jsou vždy intenzivní.

$\longleftrightarrow$ Při studiu chemické a fázové rovnováhy v systémech s proměnným počtem částic n vezmeme $A = \mu$, $a = n$.

Kapitola 6

Třetí zákon termodynamiky

6.1 Základní idea

První zákon termodynamiky definoval teplo, druhý zákon zavedl teplotu a entropii. Teplota je určena absolutně, svým počátkem i způsobem měření (účinností vratného Carnotova cyklu), a jediná libovůle spočívá ve velikosti měrné jednotky. Ta byla stanovena hodnotou 273,16 K pro teplotu trojného bodu vody; tím bylo zajištěno, aby se rozdíl teplot jeden kelvin co nejméně lišil od dosavadního jednoho stupně Celsia. Entropie však je definována jen diferenciálně tím, že pro vratné děje platí $\delta Q = T dS$. Je tedy dána až na aditivní konstantu S_0 , která se neprojeví ani v diferenciálu, ani při rozdílech entropií. (Naproti tomu jednotka entropie je dána jednoznačně, zvolíme-li jednotku teploty, protože jejich součin musí dávat jednotku energie.)

Třetí zákon termodynamiky v jedné ze svých formulací (Planck, Falk) odstraňuje tento nedostatek tím, že stanoví absolutní hodnotu entropie: zhruba řečeno, při teplotě absolutní nuly je entropie rovna nule.

Jiné, historicky starší formulace třetího zákona termodynamiky popisují fyzikální děje při teplotách $T \rightarrow 0$ K a poukazují na nedosažitelnost teploty $T = 0$ K konečným počtem kroků.

6.2 Formulace třetího zákona termodynamiky

Jak jsme již zmínili při zavedení entropie, neměli mnozí fyzikové entropii rádi; její bezprostřední neměřitelnost jim byla těžko přijatelnou. Upřednostňovali proto formulace obsahující jen přímo měřitelné veličiny, ze současného hlediska tedy výrazy s diferenciály či derivacemi entropie. Tak z Maxwellových vztahů víme, že $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ a že $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Experimenty však ukazují, že oba tyto výrazy se blíží nule pro teplotu klesající k absolutní nule. Pro $T \rightarrow 0$ se tedy entropie S stává nezávislou na p, V , pro vratné změny je $\Delta S \rightarrow 0$ pro $T \rightarrow 0$.

Nernstova formulace (1906) říká:

Nernst: *Pro teplotu klesající k absolutní nule probíhá vratný izotermický děj beze změny entropie; při absolutní nule, tj. $T = 0$, splývá vratná izoterma s adiabatou.*

Planck ve své formulaci z r. 1930 doplňuje navíc, že pro $T = 0$ je i $S = 0$; jinými slovy:

Planck: *Izoterma $T = 0$ chemicky čisté látky splývá s vratnou adiabatou $S = 0$.*

Důvod k omezení se na čisté látky je jasný: entropie směsi dvou různých látek by byla větší než součet entropií těchto látek nesmíchaných, a to právě o směšovací entropii, kterou poznáme v rozboru Gibbsova paradoxu. Zde však vzniká vzápětí další potíž — co je vlastně ta „chemicky čistá látka“? Většina prvků kolem nás se vyskytuje ve více izotopech, a prvky i jejich sloučeniny tedy představují z tohoto hlediska ještě velmi pestrou směs!

Další nutné omezení bylo na krystalickou látku, a to na její nejstabilnější krystalickou modifikaci. Amorfni látky (např. sklo) představují metastabilní, nikoli stabilní formy a mají proto nutně vyšší (tj. nenulovou) entropii. Z praktického hlediska je však toto omezení velmi nepříjemné tím, že přechod na stabilnější krystalickou modifikaci probíhá při nižších teplotách velmi pomalu.

♣ Např. pod 18°C je stabilní modifikací cínu nikoli onen lesklý kov známý z letování (krystalující v čtverečné soustavě s hustotou $\rho \doteq 7,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$), ale šedavý prášek $\rho \doteq 5,7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, krystalující v krychlové soustavě, tzv. cínový mor. Pokud ho neznáte v zimních měsících z každodenního života, je to hlavně pro pomalost přechodu na stabilnější šedou formu při nízkých teplotách.

↪ Pro poctivost je nutno dodat, že jsou i jiné, chemicky čisté látky, jejichž entropie pro $T \rightarrow 0\text{K}$ neklesá k nule, např. oxidy uhelnatý CO a dusnatý NO. Oba mají v základním stavu dvě možné struktury s téměř identickou energií (v kvantové terminologii téměř degenerovaný základní stav); pro nulovou entropii je však nutné, aby základní stav — stav s nejnižší energií — byl opravdu jen jediný.

Těmto praktickým i teoretickým obtížím čelí Falk (1959) následujícím přístupem:

Falk: *Energie a entropie libovolného fyzikálního systému mají každá odděleně svou nejmenší hodnotu, kterou lze normovat k nule.
Je-li energie minimální, je i entropie minimální.*

Obrácená věta neplatí; na jednoduché mechanické systémy můžeme nahlížet jako na soustavy s nulovou entropií, ale přitom s různou energií.

↪ Pro ještě větší poctivost se přiznáme, že ve statistické fyzice někdy vědomě studujeme i systémy, mající základní stav degenerovaný (tj. existuje více než 1 stav o téže, nejnižší energii), např. různé modely magnetických mříží. Tam samozřejmě je entropie základního stavu (tj. systému při $T = 0$) nenulová. Jistě však cítíme, že to není „popřením“ třetího principu v právě vysloveném znění.

6.2.1 Nedosažitelnost absolutní nuly

Reálné látky mají tu vlastnost, že pro $T \rightarrow 0$ se nule blíží nejenom jejich entropie, ale i její změny resp. derivace. Protože platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (6.1)$$

je zřejmé, že změny entropie lze snadno vyjádřit z přímo měřitelných veličin. Experiment však ukazuje, že tyto veličiny se rovněž blíží nule pro $T \rightarrow 0$; tím nám však klesá efektivita postupů vedoucích k ochlazování těles. Rovněž ty modely, které jsme poznali jako vyhovující pro $T \rightarrow 0$, tj. záření černého tělesa a Debyeův model pevné látky, vykazují C_V i C_p ubývající k nule jako T^3 .

Absolutní nule, tj. teplotě 0 K, se můžeme blížit, nemůžeme ji však dosáhnout konečným počtem kroků. Uvědomíme-li si, že stav $T = 0$ splývá s $S = 0$, je zřejmé, že ho nelze dosáhnout izentropickým dějem ze stavu $T \neq 0$ a tedy i $S \neq 0$.