

21. Entropie druhá věta termodynamiky

Témata přednášky:

Vratný proces

Entropie

Carnotův cyklus

Lednička

Reálný stroj

21

Entropie



Anonymní nápis na zdi v jedné kavárniče na Pecan Street v Austinu v Texasu nám sděluje: „Čas je způsob, jak Bůh zajistil, aby se všechno nestalo najednou“. Čas má také směr: některé děje se odehrávají v jisté posloupnosti a nikdy obráceně. Tak třeba vajíčko, které vám vyklouzlo z výšky do kelímku. Nestane se, aby se rozbité a rozlité vajíčko zpátky sebralo do původního tvaru a skočilo vám do ruky. Ale proč vlastně ne? Proč nemůže tento děj probíhat pozpátku tak, jako bychom si ho promítali obráceně na videu? Co vlastně určuje ve světě směr toku času?

21.1 VRATNÉ A NEVRATNÉ DĚJE

Představte si, že jste se vrátili za velmi chladného dne a tisknete svými zkrchlými rukama horký hrnek kakaa. Ruce se vám ohřívají, hrnek chladne. Nikdy se nestane obráceně, že by vaše ruce přitom ještě více promrzly a hrnek se ohřál.

Uvedme si další nevratné děje: (1) Krabice klouzající po stole se za chvilku zastaví. Ale nikdy nevidíte, že by se původně klidná krabice sama od sebe dala do pohybu. (2) Upustíte-li hroudu kytu, spadne na zem. Ale klidná hrouda na zemi nikdy sama nevyškočí do vzduchu. (3) Propíchnete-li heliem naplněný balonek v místnosti, uteče z něj plyn a rozptýlí se po místnosti. Ale jednotlivé atomy helia se už nikdy samy neshluknou a nevrátí zpátky do balonku. Říkáme, že takovéto děje jsou **nevratné**.

V termodynamice mají základní důležitost děje **vratné**. Příkladem vratného děje je pomalé rozpínání plynu, který vyměňuje teplo s lázní při nepatrném rozdílu teplot. Vratnost tohoto děje nevyplývá z toho, že plyn lze vrátit z koncového do počátečního stavu stlačením. Je vratný proto, že při pomalém stlačení (a) plyn vrátí lázni teplo, které jí při rozpínání odebral, (b) plyn přijme práci stejně velkou, jako je ta, kterou vykonal při rozpínání. Děj je vratný, je-li možno z koncového do počátečního stavu převést uvažovanou soustavu tak, že se do lázni vrátí tepla, která z nich byla odebrána a soustavě se vrátí práce, kterou vykonal. Případná pomocná zařízení se též musí vrátit do počátečního stavu. Dalším příkladem vratného děje je vytažení břemene motorem napájeným z akumulátoru. Nabije-li se akumulátor při spuštění břemene tak, že má počáteční energii, je uvažované vytažení břemene děj vratný. Spotřebuje-li se část energie třením nebo nárazem, je vytažení závaží děj nevratný.

Nevratnost většiny termodynamických dějů je natolik běžná, že ji pokládáme za samozřejmou. Kdyby snad takové děje proběhly *samovolně* v „nesprávném“ směru, byli bychom tím naprosto šokováni. Ale žádný z těchto „nesprávně probíhajících“ dějů by nenarušoval zákon zachování energie. Na příkladu s hrnkem kakaa by byl tento zákon splněn i při opačném toku tepla — z rukou do hrnku. Byl by splněn, i kdyby klidná krabice na stole nebo klidná hrouda kytu náhle převedly část své tepelné energie na kinetickou energii a daly se do pohybu. A byl by splněn, i kdyby atomy helia, které utekly z balonku, se samy od sebe vrátily zpátky — a nestálo by je to žádnou energií.

Změny energie v uzavřeném systému tedy neukazují směr nevratných dějů. Tento směr je dán jinou vlastností, kterou budeme v této kapitole probírat — **změnou entropie** ΔS systému. Změnu entropie systému budeme definovat až v dalším článku, ale už nyní formulujeme její hlavní vlastnost, často zvanou **postulát entropie**:

Probíhá-li v uzavřeném systému nevratný děj, entropie S systému vždy roste a nikdy neklesá.

Entropie se od energie liší tím, že pro ni *neplatí* zákon zachování. *Energie* uzavřeného systému se zachovává; zůstává stále konstantní. Při nevratných dějích však *entropie* uzavřeného systému stále roste. Pro tuto vlastnost se změna entropie někdy nazývá „šipkou času“. Tak třeba vejce na úvodní fotografii, které právě nevratně puká při dopadu do kelímku, můžeme spojit s chodem času kupředu a s nárůstem entropie. Opačný směr času (kdyby páska videa běžela pozpátku), by odpovídal rozbitému vajíčku, které se promění na celé, nerozbité a vznese se do vzduchu. Takový obrácený děj, při němž by klesala entropie, nikdy samovolně nenastane.

Jsou dvě ekvivalentní cesty, jak definovat změny entropie v systému: (1) makroskopicky: použitím pojmu teploty systému a tepla, které systém získá nebo ztratí; (2) mikroskopicky: počítáním možností, jak mohou být uspořádány atomy nebo molekuly tvořící systém. První přístup využijeme v dalším článku, druhý v článku 21.8.

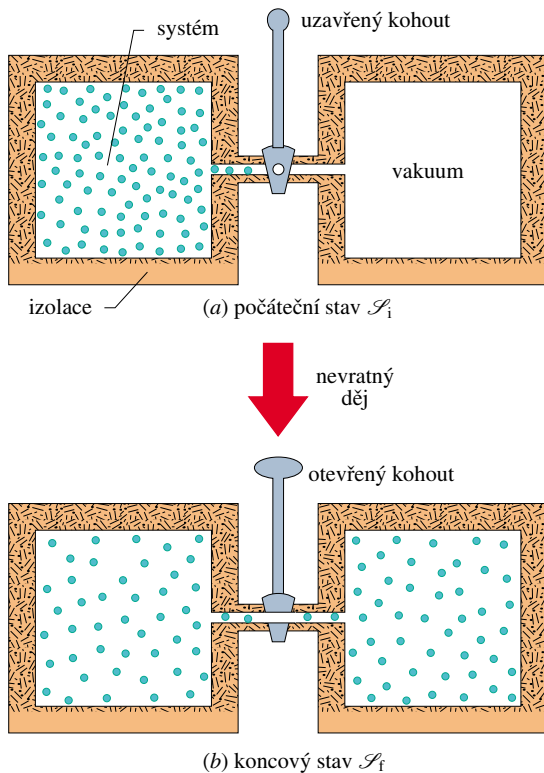
21.2 ENTROPIE

Přistoupíme k definici *změny entropie* tím, že znovu rozebereme děj z čl. 19.10 a 20.11: volnou expanzi plynu. Obr. 21.1a ukazuje plyn v jeho počátečním rovnovážném stavu \mathcal{S}_i , udržovaný v levé polovině tepelně izolované nádrže zavřeným kohoutkem. Otevřeme-li kohoutek, plyn vytryskne ven a plní celou nádobu, až konečně dospěje do koncového stavu \mathcal{S}_f z obr. 21.1b. Tento děj je nevratný; už nikdy se samovolně nevrátí všechny molekuly plynu do levé části nádrže.

p - V diagram děje podle obr. 21.2 ukazuje tlak a objem plynu v jeho počátečním stavu \mathcal{S}_i a koncovém stavu \mathcal{S}_f . Tlak a objem jsou *stavové veličiny* (neboli stavové proměnné), veličiny, které závisí jen na okamžitém stavu plynu a nikoli na tom, jak tohoto stavu plyn dosáhl. Další stavové proměnné jsou teplota a energie. Plyn má však ještě další stavovou veličinu — **entropii**. Zavedeme **přírůstek entropie** $S_f - S_i$ systému během děje, který vede z počátečního stavu ke koncovému, jako

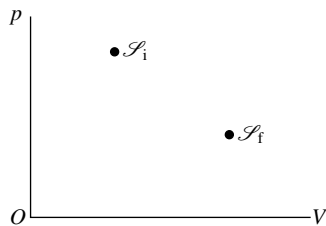
$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} \frac{dQ}{T} \quad (\text{definice změny entropie}). \quad (21.1)$$

Zde Q je energie přenesená jakožto teplo do systému nebo z něj během děje, a T je teplota systému v kelvinech. Změna entropie tedy závisí nejenom na množství přeneseného tepla, ale i na teplotě, při které přenos probíhá. Protože T je



Obr. 21.1 Volná expanze ideálního plynu. (a) Plyn se nachází pouze v levé části izolované nádrže, obě části nádrže jsou odděleny kohoutem. (b) Otevřeme-li kohout, plyn rychle zaplní celou nádrž. Tento děj je nevratný; to znamená, že nikdy samovolně neproběhne obráceně, tedy tak, že by se plyn sám od sebe vrátil do levé části nádrže.

vždy kladné, je znaménko ΔS stejné jako znaménko Q . Z rov. (21.1) je zřejmé, že jednotkou entropie a změny entropie v systému SI je joule na kelvin.



Obr. 21.2 p - V diagram ukazuje počáteční S_i a koncový S_f stav volné expanze z obr. 21.1. Přechodné stavy nelze zakreslit, neboť nejsou rovnovážné.

Při použití rov. (21.1) na volnou expanzi podle obr. 21.1 se však vyskytne problém. Plyn se chaoticky řítí do dosud prázdné části nádrže a jeho tlak, teplota a objem se přitom nepředvídatelně mění. Během přechodu z výchozího rovnovážného stavu S_i do koncového rovnovážného

stavu S_f nemají uvedené veličiny v přechodných stavech žádné dobře definované rovnovážné hodnoty. Proto nemůžeme zakreslit např. změnu tlaku v závislosti na objemu jako křivku do p - V diagramu (obr. 21.2), a což je ještě důležitější, nemůžeme najít vztah mezi Q a T , který by nám dovolil provést integraci, kterou vyžaduje rov. (21.1).

Pokud je však entropie skutečně stavová veličina, musí její změna mezi stavy S_i a S_f záviset *pouze na těchto stavech* a vůbec ne na cestě, kterou se systém dostal z jednoho stavu do druhého. Předpokládejme tedy, že nevratný děj volné expanze (obr. 21.1) nahradíme dějem *vratným*, který bude také spojovat stavy S_i a S_f . U vratného děje již můžeme najít a zakreslit trajektorii změny tlaku v závislosti na teplotě v p - V diagramu. Můžeme též najít vztah mezi Q a T , jenž nám umožní použít rov. (21.1) a získat tak změnu entropie.

V části čl. 20.11 jsme viděli, že teplota ideálního plynu se během volné expanze nemění: $T_i = T_f = T$. Stavy S_i a S_f na obr. 21.2 tedy musí být na téže izotermě. Vhodným náhradním dějem je proto vratná izotermická expanze ze stavu S_i do stavu S_f , která probíhá právě *podél* této izotermu. Protože T je během vratné izotermické expanze konstantní, integrál v rov. (21.1) se navíc výrazně zjednoduší.

Obr. 21.3 ukazuje, jak takovou vratnou izotermickou expanzi provést. Uzavřeme plyn do izolovaného válce umístěného na tepelné lázni, který je udržován na teplotě T . Začneme umístěním právě tolika olovených kuliček na pohyblivý píst, aby tlak a objem plynu odpovídaly počátečnímu stavu S_i z obr. 21.1a. Potom kuličky postupně odebíráme (kousek po kousku), dokud tlak a objem nedosáhnou hodnot koncového stavu S_f (obr. 21.1b). Teplota plynu se nemění, neboť plyn je během celého děje v tepelném kontaktu s lázní.

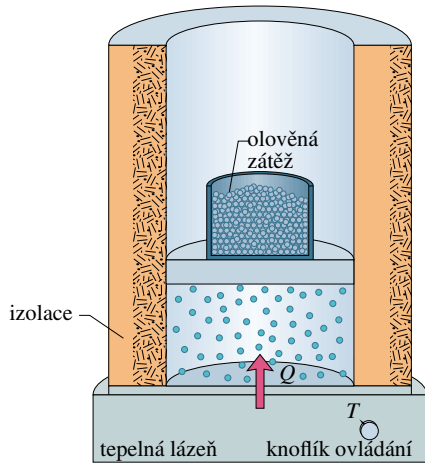
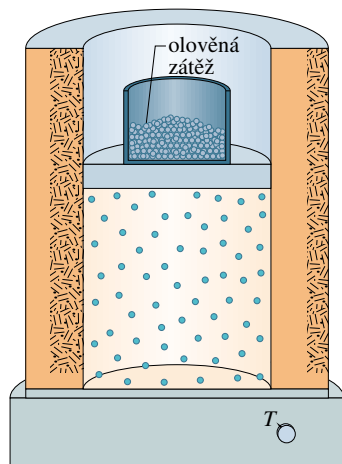
Vratná izotermická expanze z obr. 21.3 je fyzikálně zcela odlišná od nevratné volné expanze, znázorněné na obr. 21.1. Přesto *oba děje mají též počáteční a též koncový stav, a tedy musí mít stejnou změnu entropie*. Protože jsme olovené kuličky odebírali postupně, přechodné stavy plynu byly rovnovážné, takže je můžeme vynést do p - V diagramu (obr. 21.4).

Rov. (21.1) upravíme a použijeme na izotermickou expanzi: konstantní teplotu T vytkneme před integrál a dostaneme

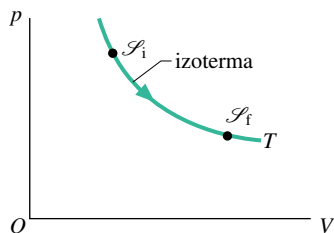
$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T} \int_{S_i}^{S_f} dQ.$$

Protože platí $\int dQ = Q$, kde Q je celková energie přenesená během děje ve formě tepla, získáme nyní rovnici

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T} \quad (\text{změna entropie, izotermický děj}). \quad (21.2)$$

(a) počáteční stav \mathcal{S}_i (b) koncový stav \mathcal{S}_f

Obr. 21.3 Izotermická expanze ideálního plynu provedená vratně. Výchozí \mathcal{S}_i a koncový \mathcal{S}_f stav plynu je též jako v případě nevratného děje z obr. 21.1 a 21.2.



Obr. 21.4 p - V diagram vratné izotermické expanze znázorněné na obr. 21.3. Jsou zde zakresleny přechodné stavy, které jsou nyní zvoleny jako rovnovážné.

Aby teplota T plynu byla během izotermické expanze (obr. 21.3) konstantní, muselo být teplo Q přenášeno z lázně

do plynu. Teplo Q je tedy kladné a entropie plynu během izotermického děje i během volné expanze (obr. 21.1) *roste*. Shrňme:

Změnu entropie ΔS_n soustavy během nevratného děje mezi dvěma rovnovážnými stavy určíme takto: Uvažujeme mezi těmito stavy libovolný vratný děj a změnu entropie ΔS_v vypočítáme pro něj z rov. (21.1). Pak platí $\Delta S_n = \Delta S_v$.

Pokud je změna teploty ΔT systému malá v porovnání s teplotou (v kelvinech) před a po ději, lze změnu entropie aproximovat jako

$$\Delta S = S_f - S_i \approx Q/\bar{T}, \quad (21.3)$$

kde \bar{T} je průměrná teplota systému během děje.

KONTROLA 1: Na kamnech ohříváme vodu. Její teplota vzroste (a) z 20 °C na 30 °C, (b) z 30 °C na 35 °C, (c) z 80 °C na 85 °C. Seřaďte tyto děje sestupně podle změny entropie vody.

PŘÍKLAD 21.1

Jeden mol dusíku v plynném skupenství je uzavřen v levé části nádrže z obr. 21.1. Otevřeme kohout a objem plynu se zdvojnásobí. Jaká je změna entropie plynu při tomto nevratném ději? Uvažujme ideální plyn.

ŘEŠENÍ: Při řešení využijeme dvou skutečností: (1) Změna entropie závisí výhradně na počátečním a koncovém stavu a nikoli na způsobu přechodu mezi nimi. Nevratný a těžko popsatelný děj tedy můžeme nahradit vhodným jednoduchým vratným dějem. (2) Při volné expanzi ideálního plynu se nemění jeho teplota, jak víme z čl. 20.11. Stejně jako v předchozím případě tedy nahradíme nevratný děj z obr. 21.1 izotermickou expanzí z obr. 21.3 a 21.4 a vypočítáme změnu entropie při tomto ději.

Podle tab. 20.5 je teplo Q , dodané ideálnímu plynu při izotermické expanzi za teploty T z počátečního objemu V_i na koncový objem V_f , rovno

$$Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i},$$

kde n je počet molů daného plynu. Z rov. (21.2) je změna entropie při tomto vratném ději rovna

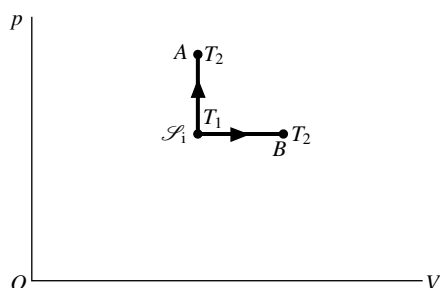
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \ln(V_f/V_i)}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}.$$

Dosadíme-li $n = 1,00$ mol a $V_f/V_i = 2$, dostáváme

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} = (1,00 \text{ mol})(8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(\ln 2) = \\ &= +5,76 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{Odpověď})$$

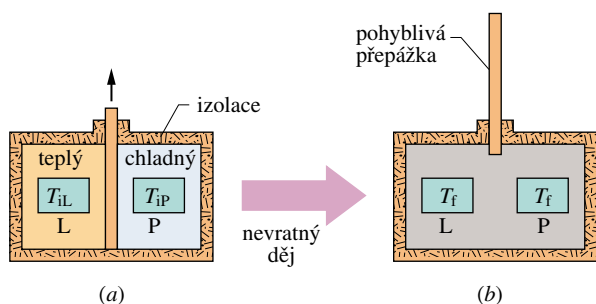
Toto je také změna entropie při volné expanzi — a při všech ostatních procesech, spojujících počáteční a koncový stav z obr. 21.2. Zde je ΔS je kladné, entropie tedy roste v soulase s postulátem o entropii z čl. 21.1.

KONTROLA 2: Ideální plyn podle přiloženého obrázku má ve výchozím stavu \mathcal{S}_i teplotu T_1 . Ve výsledných stavech A i B má teplotu T_2 vyšší. Dosáhne je podél naznačených cest. Je změna entropie podél cesty do bodu A větší, menší, nebo stejná, nežli změna podél cesty do bodu B ?



PŘÍKLAD 21.2

Obr. 21.5a znázorňuje dva stejné měděné bloky o hmotnosti $m = 1,5 \text{ kg}$: levý blok L má teplotu $T_{iL} = 60^\circ\text{C}$ a pravý blok P teplotu $T_{iP} = 20^\circ\text{C}$. Bloky jsou v tepelně izolované schránce a jsou odděleny izolující přepážkou. Zvedneme-li přepážku, bloky časem dosáhnou rovnovážné teploty $T_f = 40^\circ\text{C}$ (obr. 21.5b). Jaká je celková změna entropie tohoto systému dvou bloků během popsáného nevratného děje? Měrná tepelná kapacita mědi je $386 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.



Obr. 21.5 Příklad 21.2. (a) V počátečním stavu jsou dva měděné bloky L a P (identické až na teplotu) v izolované schránce a jsou odděleny izolující přepážkou. (b) Po odstranění přepážky si bloky začnou vyměňovat teplo a posléze dosáhnou koncového stavu, oba se stejnou teplotou T_f . Tento děj je nerovnovážný, soustavě L + P nelze přisoudit v mezistavech teplotu (která by byla shodná pro všechny její části).

ŘEŠENÍ: Naši soustavu tvoří dva stejné bloky. Uvažujeme vyrovnání teplot bloků přenosem tepla, tedy děj nevratný.

K výpočtu změny entropie při nevratném ději obecně musíme najít *vratný* děj, převádějící uvažovanou soustavu z počátečního stavu do koncového. V našem případě k tomu použijeme dva válce s písty. V obou válcích je ideální plyn, v prvním má teplotu 60°C , ve druhém 20°C . Válce přiložíme k blokům o odpovídajících teplotách. Píst v prvním válci začneme pomalu vysouvat, čímž pozvolna ochlazujeme plyn a ten zas ochlazuje blok, a to při nepatrném rozdílu teplot. Vždy při poklesu teploty bloku o dT předá blok plynu teplo $dQ = mc dT$ a entropii $dS = dQ/T = mc dT/T$. Píst ve druhém válci začneme pomalu zasouvat a obdobně usoudíme, že studenější blok se tím ohřívá; vztahy pro dQ ani dS se nezmění. Podle rov. (21.1) je pak změna entropie teplejšího bloku L, odpovídající přechodu z počátečního stavu do koncového rovna

$$\begin{aligned}\Delta S_L &= \int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_{iL}}^{T_f} \frac{mc dT}{T} = mc \int_{T_{iL}}^{T_f} \frac{dT}{T} = \\ &= mc \ln \frac{T_f}{T_{iL}}.\end{aligned}$$

Po dosazení zadaných hodnot dostaneme

$$\begin{aligned}\Delta S_L &= (1,5 \text{ kg})(386 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \ln \frac{(313 \text{ K})}{(333 \text{ K})} = \\ &= -35,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

Obdobně pro studenější blok P máme

$$\begin{aligned}\Delta S_P &= (1,5 \text{ kg})(386 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \ln \frac{(313 \text{ K})}{(293 \text{ K})} = \\ &= +38,23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

Celková změna entropie naší soustavy dvou bloků tedy je

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_L + \Delta S_P = \\ &= -35,86 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} + 38,23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \doteq 2,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.\end{aligned}$$

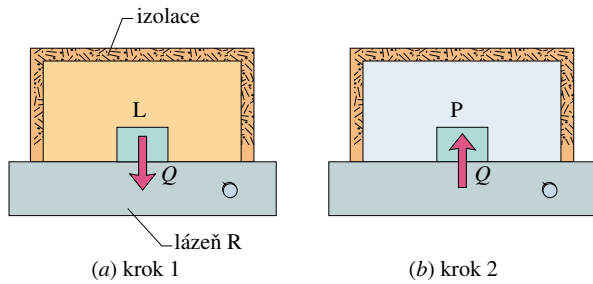
Změna entropie, tak jako změna teploty nebo tlaku, závisí jen na příslušném výchozím a konečném stavu soustavy. Tyto stavy jsou pro uvažovaný vratný i nevratný děj stejné, a proto platí

$$\Delta S_{\text{nevr}} = \Delta S = 2,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}. \quad (\text{Odpověď})$$

Všimněte si, že vratnost uvažovaného děje nevyplývá z toho, že při obrácení chodu pístů přejde naše soustava z koncového stavu do počátečního. Podstatné pro vratnost je, že (a) při zpětném chodu pístů plyn v prvním válci vrátí bloku L všechno teplo, které mu předtím odebral (a obdobně pro blok P), a (b) práce pístů při zpětném chodu kompenzuje jejich práci při chodu přímém (tj. součet prací je nulový).

Z řešení příkladu je dále patrné, že k výsledku jsme mohli dojít bez uvažování vratného děje, protože ústřední vztah

$dS = mc dT/T$ může platit i pro děj nevratný, předpokládáme-li, že teplota uvnitř bloku L i P se vyrovnává v každém okamžiku děje. Takový přístup je naznačen na obr. 21.6 a vede ke správnému výsledku. Je však třeba zdůraznit, že tento přístup nemusí být obecně správný, protože vztah $dS = dQ/T$ platí obecně jen pro vratné děje. Pro nevratné děje platí $dS > dQ/T$.



Obr. 21.6 Bloky z obr. 21.5 mohou z počátečního do koncového stavu přejít procesem, v němž známe v každém mezistavu teplotu T zkoumané soustavy. Použijeme lázeň R, u které lze řídit teplotu, abychom zvolna (a) odebrali teplo z bloku L a (b) dodali teplo bloku P.

Entropie jako stavová funkce

Předpokládali jsme, že stejně jako tlak, energie a teplota je i entropie vlastnost stavu systému a že je nezávislá na tom, jak jsme tento stav dosáhli. To, že entropie je skutečně *stavová funkce* (což je jen jiný název pro stavovou veličinu), můžeme vyvodit jen z experimentu. Můžeme ale dokázat, že entropie je stavovou funkcí ve speciálním a důležitém případě, kdy ideální plyn prochází vratným dějem.

Abychom dosáhli vratného procesu, provádíme pomalu posloupnost malých kroků tak, že plyn je na konci každého kroku v rovnovážném stavu. Pro každý malý krok je teplo předané plynu dQ , práce vykonaná plynem dW a změna vnitřní energie dU . Tyto veličiny jsou spojeny prvním zákonem termodynamiky, který v diferenciálním tvaru zní:

$$dU = dQ - dW.$$

Protože prováděné kroky jsou vratné (plyn je v rovnovážných stavech), můžeme za dW dosadit $p dV$ podle rov. (19.22) a za dU dosadit $nC_V dT$ podle rov. (20.35). Pak lze vyjádřit dQ takto:

$$dQ = p dV + nC_V dT.$$

Použijeme rovnici pro ideální plyn a nahradíme podle ní p výrazem nRT/V . Pak obě strany rovnice vydělíme T a dostáváme:

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}.$$

Nyní integrujme každý člen této rovnice v intervalu mezi jakýmkoli počátečním stavem \mathcal{S}_i a jakýmkoli koncovým stavem \mathcal{S}_f :

$$\int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} \frac{dQ}{T} = \int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} nR \frac{dV}{V} + \int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} nC_V \frac{dT}{T}.$$

Výraz na levé straně je změna entropie $\Delta S = S_f - S_i$, definovaná rov. (21.1). Dosazením tohoto vztahu a integrací členů na pravé straně získáme rovnici

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (21.4)$$

Všimněme si, že jsme při integraci nemuseli určit konkrétní vratný děj. Proto integrace musí být platná pro všechny vratné děje, které převádějí plyn ze stavu \mathcal{S}_i do stavu \mathcal{S}_f . Změna entropie ΔS mezi počátečním a koncovým stavem ideálního plynu závisí pouze na vlastnostech počátečního stavu (V_i ; T_i) a koncového stavu (V_f ; T_f). Změna ΔS nezávisí na tom, jak plyn přejde z jednoho stavu do druhého.

21.3 DRUHÝ ZÁKON TERMODYNAMIKY

Stojíme před záhadou. V př. 21.1 jsme viděli, že když necháme proběhnout vratný děj podle obr. 21.3 z *a* do *b*, je změna entropie plynu (který je nyní naším systémem) kladná. Protože je ale děj vratný, můžeme ho nechat proběhnout z *b* do *a* prostě tak, že budeme pomalu přidávat olovenou zátěž na píst z obr. 21.3b, dokud nedosáhneme původního objemu plynu. V tomto zpětném ději musí být teplo *plynu odebíráno*, aby jeho teplota zůstala konstantní. Zde je Q záporné a entropie plynu tedy musí podle rov. (21.2) klesat.

Neporušuje tento pokles entropie plynu postulát o entropii z čl. 21.1, který říká, že entropie se vždy zvyšuje? Neporušuje — protože tento postulát platí pouze pro *nevratné* děje v *uzavřených* systémech. Postup, který jsme navrhli výše, tyto podmínky nesplňuje: jednak jde o vratný děj, ale především náš systém, tvořený samotným plynem, *není* uzavřený (protože energie je přenášena ve formě tepla z plynu do lázně).

Pokud ovšem do systému zahrneme kromě plynu i lázeň, získáme uzavřený systém. Prozkoumejme nyní změnu entropie zvětšeného systému *plyn + lázeň* při ději z obr. 21.3, probíhající z *b* do *a*. Během vratného děje se energie ve formě tepla přenáší z plynu do lázně, tj. z jedné části našeho rozšířeného systému do druhé. Označme $|Q|$ velikost tohoto tepla. Použitím rov. (21.2) pak můžeme vy počítat odděleně změny entropie plynu (který ztrácí $|Q|$) a lázně (která získává $|Q|$). Dostáváme

$$\Delta S_{\text{plyn}} = -\frac{|Q|}{T} \quad \text{a} \quad \Delta S_{\text{láz}} = +\frac{|Q|}{T}.$$

Změna entropie uzavřeného systému je součet těchto dvou hodnot, což dává nulu.

Nyní tedy můžeme pozměnit postulát o entropii z čl. 21.1 tak, abychom zahrnuli vratné i nevratné děje:

Entropie uzavřeného systému roste při ději nevratném a zůstává stálá při ději vratném. Entropie uzavřeného systému nikdy neklesá.

V části uzavřeného systému entropie může klesat, ale vždy lze najít stejně velký či větší přírůstek entropie v jiné části téhož systému, takže entropie jako celek nikdy neklesá. Tato skutečnost je jednou z forem **druhého termodynamického zákona** a lze ji napsat takto:

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{druhý termodynamický zákon, pro uzavřený systém}), \quad (21.5)$$

kde znaménko $>$ platí pro nevratné děje a rovnítko pro děje vratné. Tento vztah platí pouze pro uzavřené systémy.

Ve skutečném světě je většina dějů do jisté míry nevratná kvůli tření, víření a podobným činitelům. Entropie reálných uzavřených systémů při reálných dějích tedy vždy vzrůstá. Děje, při nichž se entropie nemění, jsou vždy pouze idealizací dějů skutečných.

21.4 ENTROPIE KOLEM NÁS: MOTORY

Tepelný stroj

Tepelný stroj je takový stroj, který se svým okolím vyměňuje teplo a práci. (Připomeňme z čl. 19.6, že jde o výměnu *energie*; označením „teplo“ a „práce“ rozlišujeme způsob, děj, jakým se přenos odehrál.) Může to být tepelný motor, který s okolím vyměňuje teplo a dodává práci; zabýváme se jím v tomto článku. Může to být také chladnička anebo tepelné čerpadlo (tepelná pumpa). Těm dodáváme práci, aby odebíraly teplo chladnější lázni a dodávaly ho lázni teplejší; těm se budeme zabývat v čl. 21.5. A může to být i kombinace uvedených strojů — např. plynová chladnička, kde dodáváme teplo k tomu, abychom přečerpali teplo z chladnější lázně do teplejší.

Tepelný motor

Tepelný motor nebo stručně jen **motor** je zařízení, které odebírá ze svého okolí teplo a koná užitečnou práci. Srdcem takového stroje — nebo ještě výstižněji jeho krví — je **pracovní látka**. V parním stroji je pracovní látkou voda, a to jak kapalná, tak i pára. V automobilovém motoru je pracovní látkou směs benzinových par a vzduchu, a to spálená i nespálená. Stroj má pracovat trvale, ne jednorázově.

Předpokládáme proto, že probíhá **cyklus**, to znamená, že pracovní látka prochází jistou posloupností termodynamických stavů; děje mezi nimi nazýváme **takty**. Na konci každého cyklu se stroj vrátí do výchozího stavu. Podívejme se nyní, co nám může o činnosti motorů říci termodynamika.

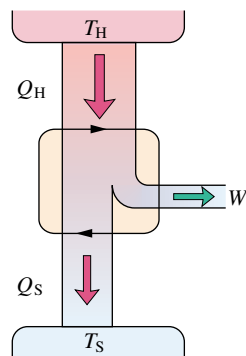
Carnotův motor

Viděli jsme již, že pro studium chování skutečných plynů je účelné zabývat se ideálním plynem, který vyhovuje jednoduchému zákonu $pV = nRT$. Je to rozumný přístup; ačkoliv ideální plyn neexistuje, každý reálný plyn se mu svým chováním blíží za předpokladu, že je dostatečně zředěný. V podobném duchu budeme studovat chování reálných motorů na základě rozboru **ideálního motoru**.

V ideálním motoru jsou všechny děje vratné. Nenastává žádný ztrátový přenos energie způsobený například třením nebo vířením pracovní látky.

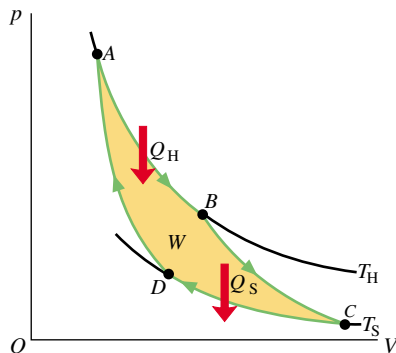
Soustředíme se na speciální ideální stroj zvaný **Carnotův**, podle francouzského vědce a inženýra Carnota (Sadi Nicolas Léonard Carnot), který formuloval tuto ideu v roce 1824. Později ukážeme, že tento stroj je v principu nejlepší v tom smyslu, že převádí teplo na práci s nejvyšší možnou účinností. Carnotova prozíravost překvapuje ještě více, když si uvědomíme, že svůj rozbor provedl dříve, než byl formulován první zákon termodynamiky, a mnohem dříve, než byl zaveden pojem entropie.

Obr. 21.7 ukazuje schematicky činnost Carnotova motoru. Během každého cyklu stroje pohltí pracovní látka teplo $|Q_H|$ z tepelné lázně za stálé teploty T_H a předá studenější tepelné lázni teplo $|Q_S|$ za stálé (nižší) teploty T_S . (H = „horká“, S = „studená“.)



Obr. 21.7 Schéma tepelného motoru. Smyčka se dvěma černými šipkami ve středu obrázku symbolizuje pracovní látku cyklického stroje a připomene nám p - V diagram. Teplo Q_H se přenáší z horké lázně o teplotě T_H do pracovní látky. Teplo Q_S se naopak přenáší z pracovní látky do studené lázně o teplotě T_S . Motor vykonává práci W na vhodném objektu v okolí systému.

Obr. 21.8 ukazuje p - V diagram pro Carnotův cyklus. Jak ukazují šipky, cyklus probíhá po směru otáčení hodinových ručiček. Představme si, že pracovní látkou je plyn, uzavřený ve válci s pístem podle obr. 21.3. Válec můžeme umístit do některé ze dvou teplotních lázní podle obr. 21.3, nebo ho tepelně izolovat. Obr. 21.8 ukazuje, že dáme-li válec do kontaktu s horkou lázní o teplotě T_H , přenáší se teplo $|Q_H|$ z lázně do pracovní látky a plyn se izotermicky rozpíná z objemu V_A do objemu V_B . Podobně, je-li pracovní látka v kontaktu se studenou lázní o teplotě T_S , přenáší se teplo $|Q_S|$ z pracovní látky do lázně a plyn se izotermicky stlačuje z objemu V_C do objemu V_D .



Obr. 21.8 p - V diagram Carnotova cyklu motoru z obr. 21.7. Cyklus sestává ze dvou izotermických dějů AB , CD a dvou adiabatických dějů BC , DA . Zvýrazněná plocha uzavřená smyčkou má velikost rovnou práci, kterou Carnotův motor vykoná během jednoho cyklu.

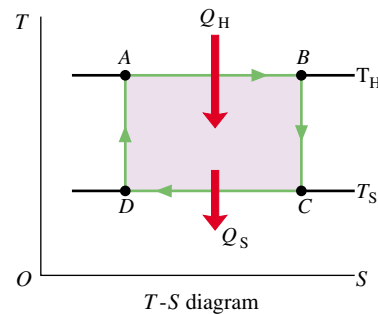
Teplo: Ve stroji na obr. 21.7 předpokládáme, že výměna tepla mezi pracovní látkou a lázněmi se koná výhradně během izotermických procesů AB a CD na obr. 21.8. Procesy zobrazené na obrázku čarami BC a DA , které spojují izotermu odpovídající teplotám T_H a T_S , musí být vratné adiabatické děje; nepřenáší se při nich žádná energie formou tepla. Abychom to zajistili, umístíme během těchto dějů válec do tepelné izolace. Píst se přitom pohybuje a plyn může vyměňovat práci s okolím.

Během dějů AB a BC na obr. 21.8 se pracovní látka rozpíná a koná tedy kladnou práci zdviháním pístu. Tato práce je v obr. 21.8 zobrazena jako plocha pod křivkou ABC . Během dalších dvou dějů CD a DA se pracovní látka stlačuje, což znamená, že koná zápornou práci na svém okolí neboli že okolí koná kladnou práci na systému tím, že stlačuje píst. Tato práce je na obrázku zobrazena plochou pod křivkou CDA . Celková práce během cyklu, která je v obr. 21.7 i 21.8 označena W , je dána rozdílem mezi těmito dvěma plochami a je kladná; je rovna ploše uzavřené cyklem $ABCD$ v obr. 21.8. Tato práce W se

koná na nějakém vnějším objektu, například na proměnné zátěži, kterou zvedáme (a nahoře uložíme stranou).

Rov. (21.1), tj. $\Delta S = \int dQ/T$ říká, že každý přenos tepla je spojen se změnou entropie. Abychom znázornili změnu entropie v Carnotově motoru, nakreslíme Carnotův cyklus v T - S diagramu (proměnné teplota a entropie), obr. 21.9. Stavů označené jako A , B , C a D v obr. 21.9 odpovídají týmž písmenům v obr. 21.8. Dvě vodorovné čáry v obr. 21.9 popisují izotermické děje v Carnotově cyklu (protože teploty jsou konstantní). Děj AB je izotermické rozpínání. Protože pracovní látka (vratně) přijímá během rozpínání teplo $|Q_H|$ za (stálé) teploty T_H , roste její entropie. Podobně během izotermického stlačení CD předává pracovní látka (vratně) teplo $|Q_S|$ za (stálé) teploty T_S a její entropie klesá.

Dvě svislé čáry v obr. 21.9 odpovídají dvěma adiabatickým dějům Carnotova cyklu. Protože se během těchto dvou dějů nepřenáší žádné teplo, nemění se během nich entropie pracovní látky.



Obr. 21.9 Carnotův cyklus stroje podle obr. 21.8 vyneseny do diagramu proměnných entropie S a teploty T (neboli T - S diagram). Během dějů AB a CD zůstává teplota stálá. Naopak během dějů BC a DA zůstává stálá entropie S .

Práce: Abychom vypočítali úhrnnou práci vykonanou Carnotovým motorem během cyklu, použijeme rov. (19.24), tj. prvního zákona termodynamiky ($\Delta U = Q - W$). Pracovní látka opakovaně prochází počátečním stavem cyklu. Jestliže proto označíme X libovolnou stavovou veličinu pracovní látky (např. tlak, teplotu, objem, vnitřní energii nebo entropii), musí platit $\Delta X = 0$ pro každý cyklus. Z toho plyne, že $\Delta U = 0$ pro úplný cyklus pracovní látky. Připomeneme-li si, že Q v rov. (19.24) je celkové teplo vyměněné během cyklu a W je celková vykonaná práce během cyklu, můžeme zapsat první zákon termodynamiky pro Carnotův cyklus ve tvaru

$$W = |Q_H| - |Q_S|. \quad (21.6)$$

Změny entropie: V Carnotově motoru probíhají dva vratné přenosy tepla, a proto dochází ke dvěma změnám entropie pracovní látky — jedna za teploty T_H , druhá za teploty T_S . Úhrnná změna entropie pracovní látky během cyklu je tedy rovna

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_S|}{T_S}, \quad (21.7)$$

kde ΔS_H je kladné, protože energie $|Q_H|$ je dodána pracovní látce ve formě tepla (nárůst entropie); ΔS_S je naopak záporné, protože energie $|Q_S|$ je pracovní látce ve formě tepla odebrána (úbytek entropie). Protože entropie je stavová veličina, musí platit $\Delta S = 0$ pro úplný cyklus. Dosazením $\Delta S = 0$ do rov. (21.7) získáme

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_S|}{T_S}. \quad (21.8)$$

Protože platí $T_H > T_S$, musí platit $|Q_H| > |Q_S|$. Odebrali jsme tedy více tepla z teplejší lázně, nežli jsme dodali tepla studenější lázni. Z posledních dvou rovnic odvodíme výraz pro účinnost Carnotova motoru.

Tato rozvaha o entropii svádí k závěru, že $\Delta S = 0$ platí pro jakýkoliv cyklus, protože pracovní látka se při uzavření cyklu vrátí do počátečního stavu a tedy všechny stavové veličiny včetně entropie znovu nabudou počáteční hodnoty. Ve skutečnosti platí $dS > 0$, a to pro nevratné cykly, tedy pro všechny reálné motory. Probíhá-li totiž cyklus rychle, nelze vůbec rov. (21.7) napsat, protože pracovní látka nestihne vyrovnávat teplotu s lázněmi, v pracovní látce se žádná teplota neustaví. V takovém nerovnovážném cyklu dochází ke zvýšení entropie pracovní látky zvaném produkce entropie. Změnu entropie lázní však lze vypočítat obvyklým způsobem, takže pro celkovou změnu entropie uzavřené soustavy podle druhého termodynamického zákona dostáváme

$$-\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_S}{T_S} + \Delta S > 0.$$

Tepelná účinnost

Tepelná účinnost (či jednoduše **účinnost**) motoru je mírou jeho schopnosti měnit teplo na práci. U motoru z obr. 21.7 je Q_H tou energií, za kterou platíme třeba ve formě nákladů na palivo do nádrže auta. Získáváme za to energii W , kterou můžeme používat. Je tedy rozumné definovat účinnost motoru jako

$$\eta = \frac{\text{energie získaná}}{\text{energie zaplacená}} = \frac{|W|}{|Q_H|} \quad (21.9)$$

(účinnost jakéhokoli motoru).

(Používáme absolutní hodnoty, protože chceme získat poměr velikostí.) Pro Carnotův stroj stačí dosadit za práci W z rov. (21.6):

$$\eta_C = \frac{|Q_H| - |Q_S|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_S|}{|Q_H|} \quad (21.10)$$

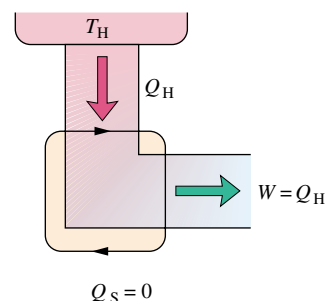
a dosazením z rov. (21.8)

$$\eta_C = 1 - \frac{T_S}{T_H} \quad (\text{účinnost Carnotova motoru}), \quad (21.11)$$

kde teploty T_S , T_H jsou v kelvinech. Podle této rovnice je tepelná účinnost Carnotova stroje nutně menší než jednička, tj. menší než 100%. Vidíme to i na obr. 21.7, kde zřejmě jen část energie odebrané jako teplo z horní, teplejší lázně odejde jako práce W ; zbytek přejde jako teplo do studenější lázně. V čl. 21.6 ukážeme, že *žádný* stroj pracující mezi dvěma lázněmi T_S a T_H nemůže mít tepelnou účinnost větší než Carnotův motor.

Objevitelé nedosti odborně fundovaní se neustále snaží zlepšit účinnost motorů snížením energie $|Q_S|$, která je „ztracena“, „vyhozena“ během každého cyklu. Nemají-li dobré teoretické zázemí, je jejich snem „**100% motor**“, znázorněný na obr. 21.10, kde $|Q_S|$ je potlačeno na nulu a $|Q_H|$ je beze zbytku přeměněno na práci $|W|$. Takový „100% motor“ na zámořském parníku by mohl odebírat teplo z mořské vody a používat této energie na pohon lodního šroubu bez jakéhokoliv paliva. Ale bohužel, takový „100% motor“ je jen snem; z rov. (21.11) je zřejmé, že $|Q_S|$ může být nulové jen tehdy, je-li buď $T_S = 0$ K, nebo $T_H \rightarrow \infty$, což jsou nesplnitelné požadavky. Místo toho nás po desítky let sbírané zkušenosti praktického inženýrství přesvědčují o této alternativní formě **druhého zákona termodynamiky**:

Není možné vytvořit takové cyklické děje, jejichž jediným výsledkem by bylo odebrání tepla z tepelné lázně a jeho úplná přeměna v práci.

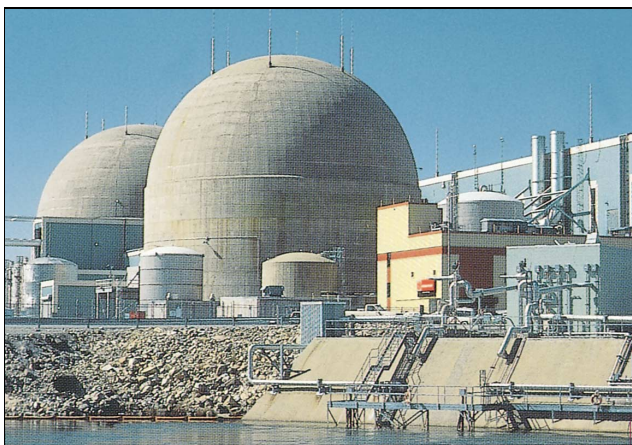


Obr. 21.10 Schéma „100% motoru“ (perpetua mobile 2. druhu), který by měnil teplo Q_H z horké lázně (fakticky z jediné lázně) beze zbytku v práci W se 100% účinností.

Stručně řečeno: *neexistuje „100% motor“*. Někdy se takový stroj nazývá **perpetuum mobile 2. druhu** na rozdíl od „obyčejného“ perpetua mobile, které se pro odlišení nazývá **1. druhu**. Každé z nich narušuje jeden fyzikální zákon, jak ukazuje následující tabulka:

perpetuum mobile:	narušuje:
1. druhu	zákon zachování energie
2. druhu	druhý zákon termodynamiky

Účinnost jsme odvodili pro Carnotův motor. Libovolný *reálný* motor se svými nevratnými ději a ztrátami užitečné energie je ještě méně účinný. Kdyby motor vašeho auta byl ideálním tepelným motorem, měl by podle rov. (21.11) účinnost asi 55 %; jeho skutečná účinnost je asi tak 25 %. Jaderná elektrárna na obr. 21.11 je mnohem složitější zařízení. Odebírá teplo z aktivní zóny reaktoru, koná práci pomocí turbíny a odvádí nadbytečné teplo do blízké řeky. Kdyby byla elektrárna ideálním motorem, měla by účinnost kolem 40 %; její skutečná účinnost je však kolem 30 %. Ať postavíte jakýkoli motor, nepodaří se vám obejít omezení, které na účinnost klade rov. (21.11).

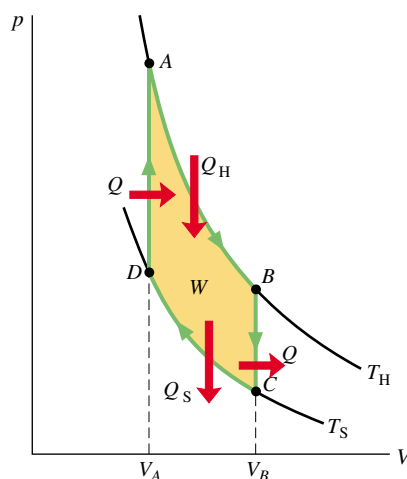


Obr. 21.11 Jaderná elektrárna North Anna poblíž Charlottesville ve Virginii s výkonem 900 MW. Elektrárna současně (podle plánu) rozptyluje v blízké říčce teplo s výkonem 2 100 MW. Tato elektrárna — stejně jako každá jiná podobná — rozptyluje více energie, než jí dodává v užitečné formě. Toto je reálná paralela k ideálnímu motoru z obr. 21.7.

Stirlingův motor

Rov. (21.11) neplatí pro všechny ideální stroje, ale jen pro takové, které můžeme popsat pomocí obr. 21.8, tj. pro stroje Carnotovy. Na obr. 21.12 je zobrazen operační cyklus jiného motoru — **Stirlingova**. Porovnáme-li ho s Carnotovým cyklem z obr. 21.8, vidíme, že oba stroje mají izotermické přenosy tepla při teplotách T_H a T_S . Ve Stirlingově

motoru podle obr. 21.12 jsou však obě izotermy spojeny nikoli adiabatickým dějem jako v Carnotově stroji, ale izochorickým dějem, probíhajícím při konstantním objemu. Abychom zahřáli plyn při konstantním objemu z T_S na T_H (děj DA na obr. 21.12), musíme pracovní látce dodat teplo z další tepelné lázně R , jejíž teplota se bude spojitě měnit mezi těmito mezemi. Analogický děj obráceným směrem probíhá během procesu BC , a to z téže lázně R — v tom je hlavní vtíp Stirlingova motoru. Přenos tepla (a odpovídající změna entropie) probíhá tedy ve Stirlingově motoru během všech čtyř taktů, nejenom během dvou taktů jako v Carnotově stroji. Účinnost Stirlingova motoru je stejná jako Carnotova motoru, je dána rov. (21.11). Obecně platí, že účinnost všech vratných motorů pracujících mezi dvěma danými teplotami T_H a T_S dosahuje maximální hodnoty η_C .



Obr. 21.12 p - V diagram Stirlingova stroje, pracujícího (pro jednoduchost) s ideálním plynem jako s pracovní látkou.

Stirlingův motor byl poprvé navržen v roce 1816 Robertem Stirlingem. Tento dlouho opomíjený motor se nyní vyvíjí pro použití v automobilech a v kosmických lodích. Byl již zkonstruován Stirlingův motor o výkonu 5 000 HP, tj. 3,7 MW.

KONTROLA 3: Tři Carnotovy motory pracují mezi lázněmi o teplotách (a) 400 K a 500 K; (b) 600 K a 800 K; (c) 400 K a 600 K. Uspořádejte je sestupně podle jejich účinnosti.

PŘÍKLAD 21.3

Carnotův motor pracuje mezi lázněmi teplot $T_H = 850$ K a $T_S = 300$ K. Koná práci 1 200 J během každého cyklu trvajícího 0,25 s.

(a) Jakou má účinnost?

ŘEŠENÍ: Účinnost η_C Carnotova motoru závisí jen na podílu teplot (v kelvinech) obou lázní mezi nimiž pracuje. Podle rov. (21.11) je tedy

$$\eta_C = 1 - \frac{T_S}{T_H} = 1 - \frac{(300 \text{ K})}{(850 \text{ K})} = 0,647 \doteq 65 \%. \quad (\text{Odpověď})$$

(b) Jaký je střední výkon motoru?

ŘEŠENÍ: Střední výkon P je podíl práce W a doby cyklu t , během které je práce vykonána. Pro tento motor nalezneme

$$P = \frac{W}{t} = \frac{(1\,200 \text{ J})}{(0,25 \text{ s})} = 4\,800 \text{ W} = 4,8 \text{ kW}. \quad (\text{Odpověď})$$

(c) Kolik tepla $|Q_H|$ odebere motor během každého cyklu z horké lázně?

ŘEŠENÍ: Z rov. (21.9) plyne

$$|Q_H| = \frac{|W|}{\eta} = \frac{(1\,200 \text{ J})}{(0,647)} = 1\,855 \text{ J}. \quad (\text{Odpověď})$$

(d) Kolik tepla $|Q_S|$ dodá stroj v každém cyklu studenější lázni?

ŘEŠENÍ: Podle 1. zákona termodynamiky dostaneme

$$|Q_S| = |Q_H| - W = (1\,855 \text{ J}) - (1\,200 \text{ J}) = 655 \text{ J}. \quad (\text{Odpověď})$$

(e) O kolik se změní entropie pracovní látky v každém cyklu při kontaktu s teplejší (ΔS_H) a studenější (ΔS_S) lázní?

ŘEŠENÍ: V obou případech platí $\Delta S = Q/T$. U teplejší lázně entropie pracovní látky vzroste, u studenější poklesne. Protože jde o cyklický děj, budou obě změny co do velikosti stejné. Je tedy

$$\Delta S_H = \frac{Q_H}{T_H} = \frac{(1\,855 \text{ J})}{(850 \text{ K})} = +2,18 \text{ J/K} \quad (\text{Odpověď})$$

a podobně

$$\Delta S_S = \frac{Q_S}{T_S} = \frac{(-655 \text{ J})}{(300 \text{ K})} = -2,18 \text{ J/K}. \quad (\text{Odpověď})$$

PŘÍKLAD 21.4

Objevitel tvrdí, že postavil motor s účinností 75 %, pracující mezi body varu a tuhnutí vody. Je to možné?

ŘEŠENÍ: Z rov. (21.11) dostaneme

$$\eta = 1 - \frac{T_S}{T_H} = 1 - \frac{(0 + 273) \text{ K}}{(100 + 273) \text{ K}} = 0,268 \doteq 27 \%.$$

Ideální Carnotův motor pracující mezi danými teplotami by měl účinnost 27 %; jakýkoliv reálný motor (v němž nutně nastávají nevratné děje a ztrátové přenosy energií) bude méně účinný. Deklarovaná účinnost 75 % je tedy pro dané teploty nemožná.

RADY A NÁMĚTY

Bod 21.1: Jazyk termodynamiky

Při studiu termodynamiky ve vědě i v aplikacích se používá jazyk velmi bohatý, ale někdy zavádějící. A bez ohledu na svou specializaci budete muset tomuto jazyku rozumět. Dočtete se, že teplo je absorbováno, extrahováno, uvolněno, předáno, vyměněno, odvedeno, vyjmuto, dodáno, přijmuto, ztraceno nebo odejmuto či teplo proudí z jednoho tělesa na jiné (jako by se jednalo o kapalinu). Můžete také číst, že těleso *má* teplo (jako by bylo možné teplo uchopit nebo vlastnit), či teplo se *zvětšuje* nebo *zmenšuje*. Měli bychom si vždy uvědomit, co se míní výrazem *teplo*:

Teplo je energie přenesená z jednoho tělesa na jiné formou neuspořádaného pohybu mikročástic. Tento přenos je zpravidla důsledkem rozdílu teplot těles.

Zvolme jedno z těles za náš zkoumaný systém. Pak takovému přenosu energie *do* zkoumaného systému odpovídá *kladné* teplo $Q > 0$. Přenosu energie *ven* ze zkoumaného systému odpovídá záporná hodnota tepla $Q < 0$.

I pojem *práce* si zaslouží bližší pozornost. Dočtete se, že práce je konána nebo produkována, či proměněna na teplo nebo vyměňována za teplo. Výrazem *práce* míníme toto:

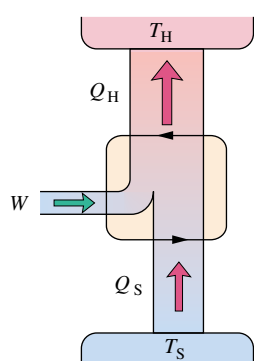
Práce je energie, která je přenesena z jednoho tělesa na jiné formou uspořádaného pohybu; zpravidla je to důsledkem vnější síly působící mezi tělesy.

Takovému přenosu energie *ven* ze zkoumaného systému odpovídá kladná práce $W > 0$ *konaná systémem na okolí*, resp. záporná práce $W' < 0$ *vykonaná okolím na systému*. A podobně přenos energie *dovnitř systému* popíšeme zápornou práci $W < 0$ *konanou systémem na okolí*, resp. kladnou práci $W' > 0$ *vykonanou okolím na systému*. To může být zavádějící. Jakmile tedy vidíte slovo *práce*, čtěte pozorně, aby vám neunikl správný směr přenosu, a tím správné znaménko.

Poslední způsob přenosu energie (zde neprobíraný) souvisí se vznikáním, zanikáním a výměnou částic. Např. v chemické reakci hoření vodíku „zanikají“ molekuly kyslíku a vodíku a „vznikají“ molekuly vody. Probíhá-li reakce vratně, má změna energie charakter práce. Nevratnost reakce posouvá charakter změny k výměně tepla. (Proto mluvíme např. o spalném teple; i hoření může sice probíhat vratně, ale za podmínek a rychlostí, které jsou pro praxi zpravidla nevhodné.)

21.5 ENTROPIE KOLEM NÁS: CHLADNIČKY

Chladnička je takový **tepelný stroj**, který využívá práce k čerpání tepla z chladnější lázně do teplejší, a to cyklickým vykonáváním vhodné posloupnosti dějů. Např. v domácí chladničce koná práci elektrický kompresor a přenáší teplo prostřednictvím pracovní látky (chladicího média) z prostoru pro uskladnění jídla (chladnější lázeň) do místnosti (teplejší lázeň). Obr. 21.13 ukazuje základní části chladničky.



Obr. 21.13 Složení chladničky. Smyčka se dvěma černými šipkami ve středu obrázku symbolizuje pracovní látku cyklického stroje, podobně jako v p - V diagramu. Teplo Q_S se přenáší ze studené lázně o teplotě T_S do pracovní látky. Teplo Q_H se přenáší z pracovní látky do horké lázně o teplotě T_H . Práce W je chladničce (resp. její pracovní látce) dodávána zvenčí.

Klimatizační zařízení a tepelná čerpadla jsou ve své podstatě chladničkami. Rozdíl jsou jen v povaze chladnější a teplejší lázně. Klimatizační zařízení čerpá teplo z místnosti (chladnější lázně, která se má ještě více ochladit) a odevzdává ho do okolí domu (teplejší lázeň). Tepelné čerpadlo pracuje obráceně: čerpá teplo z okolí domu (chladnější lázně) a dodává ho do místnosti (teplejší lázeň).

Jestliže předpokládáme, že všechny procesy v chladničce jsou vratné, máme **ideální chladničku**. Taková chladnička je totéž co (myslený) ideální tepelný motor pracující pozpátku.

V ideální chladničce probíhají všechny procesy vratně a nedochází k žádným ztrátovým přenosům energie (např. třením nebo vířením pracovní látky).

Obr. 21.13 ukazuje schéma ideální chladničky, která pracuje jako obrácený Carnotův motor z obr. 21.7. Jinými slovy, všechny přenosy tepla i práce probíhají opačným směrem nežli v Carnotově motoru. Takovou ideální chladničku budeme nazývat **Carnotova chladnička**.

Návrhář chladničky se bude snažit odebrat co možná největší množství tepla $|Q_S|$ z chladnější lázně (což chceme) za cenu minimálního množství práce W (za kterou platíme). Za vhodnou míru účinnosti (chlazení) můžeme považovat

$$K = \frac{\text{co chceme}}{\text{co za to platíme}} = \frac{|Q_S|}{|W|} \quad (\text{chladicí faktor}), \quad (21.12)$$

kde K se nazývá **chladicím faktorem** neboli **činitelem chlazení**. Jde-li o ideální Carnotovu chladničku, redukuje se první zákon termodynamiky na tvar $|W| = |Q_H| - |Q_S|$, kde $|Q_H|$ je velikost tepla přeneseného do teplejší lázně. Z rov. (21.12) pak dostaneme

$$K = \frac{|Q_S|}{|Q_H| - |Q_S|}. \quad (21.13)$$

Protože Carnotova chladnička je Carnotovým motorem pracujícím obráceně, můžeme do rov. (21.13) dosadit rov. (21.8) a po jednoduché úpravě dostaneme

$$K = \frac{T_S}{T_H - T_S} \quad (\text{chladicí faktor Carnotovy chladničky}). \quad (21.14)$$

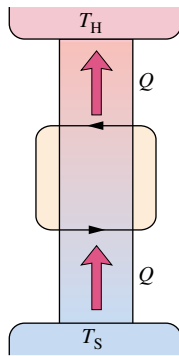
Pro běžná klimatizační zařízení bývá $K \doteq 2,5$, pro běžné domácí chladničky $K \doteq 5$. Je možná překvapující, že K je tím vyšší, čím jsou si teploty lázní bližší. Z tohoto důvodu jsou tepelná čerpadla účinnější v podnebí s malými výkyvy teplot než v podnebí, kde se teploty mění ve velkém rozsahu.

Bylo by krásné mít chladničku, která by nepotřebovala žádnou vstupní práci, tzn. kterou by nebylo nutné mít připojenou do zásuvky. Na obr. 21.14 je další „sen objevitelů“: **100% chladnička**, která přenosem tepla Q z chladnější lázně ohřívá teplejší lázeň, aniž by jí bylo nutné dodávat práci. (Zákon zachování energie by tím narušen nebyl.) Protože zařízení pracuje cyklicky, nemůže se entropie pracovní látky po skončení každého cyklu změnit. Entropie obou lázní se však mění: změna entropie chladnější lázně je $-|Q|/T_S$ a teplejší lázně $+|Q|/T_H$, změna entropie chladničky je nulová (chladnička se vrací do výchozího stavu), takže změna entropie celého systému je

$$\Delta S = -\frac{|Q|}{T_S} + \frac{|Q|}{T_H}.$$

Protože $T_H > T_S$, je pravá strana této rovnice záporná a změna celkové entropie uzavřeného systému *chladnička + obě lázně* je také záporná. Takový pokles entropie však porušuje druhý zákon termodynamiky (rov. (21.5)), a proto nemůže 100% chladnička existovat. (Jestliže chcete,

aby vám chladnička fungovala, nemůžete ji nechat vypoje-nou.) Jistě přijdete na to, že by to bylo jen jiné provedení perpetua mobile 2. druhu.



Obr. 21.14 Schéma „100% chladničky“, která by přenášela teplo z chladnější lázně do teplejší bez jakékoliv vstupní práce.

Tento výsledek vede k další (ekvivalentní) formulaci druhého zákona termodynamiky:

Není možné vytvořit takový cyklický děj, jehož jediným výsledkem by bylo odebrání tepla z tepelné lázně a předání do lázně teplejší.

Stručně řečeno: *neexistuje 100% chladnička.*

Tepelné čerpadlo neboli **tepelná pumpa** pracuje jako chladnička, ale svými „žebry“ vyhřívá náš byt, zatímco její „mrazák“ je vyveden do blízkého potůčku. Její **topný faktor** K je dán vztahem

$$K = \frac{\text{co chceme}}{\text{za co platíme}} = \frac{|Q_H|}{|W|} = 1 + \frac{|Q_S|}{|Q_H| - |Q_S|} = \frac{T_H}{T_H - T_S} \quad (\text{topný faktor}).$$

Snadno vidíme, že je vždy *větší* než 1. Jde o principiálně velice pokrokové a úsporné zařízení. Skutečně, reálné tepelné pumpy mají oproti teoretickým topný faktor asi poloviční; je výhodné, pracují-li mezi teplotami co nejbližšími.

KONTROLA 4: Chceme zvýšit chladicí faktor ideální chladničky. Můžeme toho dosáhnout mírným (a) zvýšením, (b) snížením požadované teploty mrazáku; přemístěním zařízení do nepatrně (c) teplejší, (d) chladnější místnosti. Změny teploty jsou ve všech čtyřech případech stejné. Seřadte tyto změny podle chladicího faktoru od největšího k nejmenšímu.

PŘÍKLAD 21.5

Ideální chladnička s chladicím faktorem $K = 4,7$ odebrá teplo z chladnější komory, a to 250 J/cyklos.

(a) Kolik práce na cyklus je nutné dodat, aby mohla chladnička fungovat?

ŘEŠENÍ: Z rov. (21.12) máme

$$|W| = \frac{|Q_S|}{K} = \frac{(250 \text{ J})}{(4,7)} = 53 \text{ J}. \quad (\text{Odpověď})$$

(b) Kolik tepla je při každém cyklu přivedeno do místnosti?

ŘEŠENÍ: Pro ideální chladničku, v níž jsou všechny procesy vratné a v níž nedochází k jiným přenosům energie než $|Q_H|$, $|Q_S|$, $|W|$, nám první zákon termodynamiky říká, že

$$\Delta U = (|Q_H| - |Q_S|) - |W|.$$

V našem případě $\Delta U = 0$, neboť pracovní látka pracuje cyklicky. Vyjádřením $|Q_H|$ a dosazením zadaných hodnot dostaneme

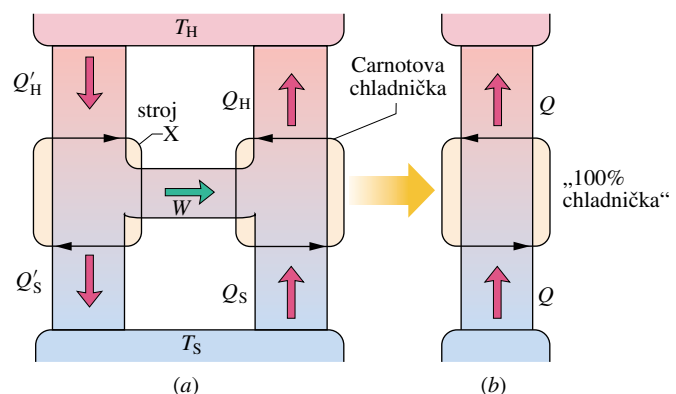
$$|Q_H| = |W| + |Q_S| = (53 \text{ J}) + (250 \text{ J}) = 303 \text{ J} \doteq 300 \text{ J}. \quad (\text{Odpověď})$$

21.6 ÚČINNOST REÁLNÝCH MOTORŮ

Označme jako dříve η_C účinnost Carnotova motoru pracujícího mezi dvěma danými teplotami. Dokážeme, že žádný reálný motor pracující mezi těmiž teplotami nemůže mít účinnost vyšší než η_C . Kdyby ji měl, narušoval by druhý zákon termodynamiky.

Představme si, že objevitel vytvořil ve své dílně motor X, který má údajně účinnost větší:

$$\eta_X > \eta_C \quad (\text{údajně}). \quad (21.15)$$



Obr. 21.15 (a) Motor X pohání Carnotovu chladničku. (b) Pokud by stroj X měl účinnost vyšší než Carnotův stroj, pak by kombinace (a) byla ekvivalentní „100% chladnička“ (b). To by ale narušovalo druhý zákon termodynamiky. Z toho usoudíme, že žádný tepelný stroj pracující mezi dvěma lázněmi nemůže mít účinnost větší než Carnotův stroj.

Propojme motor X s Carnotovou chladničkou podle obr. 21.15a. Nastavíme ještě rychlost chodu chladničky tak, aby její příkon byl právě roven výkonu vynálezce stroje. Naše kombinace tedy nevyměňuje žádnou práci s okolím. Je-li účinnost opravdu taková, jak vynálezce hlásá, platí podle rov. (21.15)

$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|} = \eta_C,$$

kde Q'_H je teplo odebrané vynálezčovým motorem; kdyby Carnotova chladnička nyní pracovala obráceně, tj. jako motor (je vratná!) odebrala by teplo Q_H . Z této nerovnosti plyne

$$|Q_H| > |Q'_H|. \quad (21.16)$$

Protože veškerou práci vynálezčovým motorem vyrobenou právě odebere chladnička, plyne z prvního zákona termodynamiky, že

$$W = |Q_H| - |Q_S| = |Q'_H| - |Q'_S|,$$

a tedy

$$|Q_H| - |Q'_H| = |Q_S| - |Q'_S| = Q, \quad (21.17)$$

kde teplo Q je podle rov. (21.16) kladné.

Porovnáním posledních rovnic je zřejmé, že kombinace vynálezce motoru a Carnotovy chladničky přenesla teplo $Q > 0$ ze studené lázně do teplé. Pracovala by tedy jako 100% chladnička, která je však ve sporu s druhým zákonem termodynamiky.

V našich předpokladech tedy musí být nějaká chyba — a jediné, co přichází v úvahu, je údajná účinnost vynálezce motoru, vyšší než účinnost Carnotova (vratného) tepelného motoru. Z toho uzavřeme, že *žádný reálný tepelný motor pracující mezi dvěma lázněmi nemůže mít účinnost vyšší než Carnotův motor, pracující mezi týmiž lázněmi*. Mohl by mít nanejvýš účinnost stejnou; pak by to byl ale také Carnotův motor.

Rozvažme ostatně toto: má-li vratný stroj odebírat teplo *jen* z lázně T_H a dodávat ho *jen* do T_S , pak tyto odběry jsou popsány příslušnými izotermami. Nemá-li mezitím odebírat žádné teplo, musí pracovat adiabaticky. Střídání izoterma – adiabata – izoterma – adiabata je ale právě typické pro Carnotův stroj. Takový stroj musí být tedy Carnotův.



21.7 TERMODYNAMICKÁ TEPLOTA

Koncept plynové teploty byl velmi dobrý; přesto však není dokonalý. Jednak je ideální plyn charakterizovaný vlastností $T = T_3(pV/p_3V_3)$ opět jen jednou speciální teploměrnou látkou. Ale hlavně: ideální plyn — stejně jako

ideální látka — má oproti všem možným výhodám jednu podstatnou nevýhodu: neexistuje. Víme přece, že při dostatečně nízké teplotě každý reálný plyn zkapalní a jeho objem se změní skokem, a to ideální plyn „neumí“. A dále — dosti zředěný plyn je dosti dobrým přiblížením, ale kolik to je „dosti“? Čím víc plyn zředíme, tím méně gramů ho v našem teploměru bude a tím více nám ovlivní chování teploměru jeho ostatní konstrukční materiály — trubice, nádoby apod. Tyto okolnosti by vedly k nepřesnostem v měření, takže přímkou z obr. 19.6, zobrazující rozptýlené naměřené hodnoty, by byly tím tlustší, čím více by se p_3 blížilo hodnotě 0. V přesném měření a zejména v **metrologii**, tj. v науce zabývající se definicí fyzikálních veličin a realizací jejich standardů, bychom tedy s ideálním plynem neuspěli.

Teoreticky bezvadnou možností zavést teplotu nám dává až druhý zákon termodynamiky. Z něj mj. plyne, že všechny *vratné* stroje, pracující cyklicky mezi dvěma tepelnými lázněmi — „studnou“ L_S a „horkou“ L_H — mají stejnou účinnost:

$$\eta = \frac{\text{odevzdaná práce}}{\text{dodané teplo}} = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_S|}{|Q_H|}.$$

Zde $|Q_H|$ je teplo dodané během jednoho cyklu stroji z teplejší lázně L_H , $|W|$ je práce strojem během cyklu odevzdaná a $|Q_S|$ teplo odevzdané chladnější lázni L_S . Poměr vyměněných tepel je tedy nezávislý na konstrukci stroje, pracovní náplni atd., pokud je stroj cyklický a vratný.

Na tomto základě je postaveno opravdu teoreticky bezvadné zavedení **termodynamické teploty**. Zvolíme opět trojný bod vody a přiřadíme* mu teplotu $T_3 = 273,16$ K. Každé tepelné lázni potom přiřadíme termodynamickou teplotu T úměrnou poměru tepel, které by vyměnil vratný Carnotův motor pracující mezi touto lázní (teplo Q) a lázní mající teplotu T_3 trojného bodu vody (teplo Q_3) podle vzorce

$$T = T_3 \frac{|Q|}{|Q_3|}.$$

Účinnost Carnotova stroje je pak dána termodynamickou teplotou pomocí vzorce

$$\eta = 1 - \frac{|Q_H|}{|Q_S|} = 1 - \frac{T_H}{T_S},$$

kde T_H , T_S jsou termodynamické teploty pracovních lázní (horké a studené).

* Volba čísla 273,16 byla vedena snahou co možno nezměnit dosavadní rozdíl teplot 1 stupně Celsia, 1 °C. Nejpřesnější současné měření ukazují, že tato volba byla nepatrně podhodnocena, takže teplotní rozdíl mezi tuhnutím a varem vody za tlaku 101 325 Pa je nepatrně menší než 100 °C.

Tím je teorie uspokojena úplně. Horší by to bylo v praxi, protože přiblížit se vratnému tepelnému stroji je v praxi určitě obtížnější než rozfedit plyn. Ale na štěstí, jak se říká, není praktičtější věci než dobrá teorie. Následující kroky vedou bezpečně od nejčistší teorie k neaktuálnější praxi:

- (1) Kvantová fyzika umí s dostatečnou přesností vypočítat vzájemnou energii malých soustav (*klastrů*) atomů a molekul, např. vodíku či helia.
- (2) Statistická fyzika umí z těchto energií vypočítat všechny rovnovážné hodnoty veličin rozsáhlých soustav, tedy velkého objemu plynu; rovnováha je zadána parametrem β jednoduše souvisejícím s termodynamickou teplotou T .
- (3) Pro kontrolu: V ideálním plynu na sebe částice na dálku nepůsobí a potenciální energii klastrů lze tedy zanedbat. Výsledky se získají jednoduše a potvrzují, že termodynamická teplota se shoduje s plynovou teplotou.
- (4) Pro dané množství skutečného, reálného plynu dostáváme (využitím energie klastrů) konkrétní vztahy mezi jeho tlakem p , objemem V a teplotou T , tzv. *stavovou rovnicí*.
- (5) Plynovým teploměrem, pracujícím nyní se skutečným plynem, se pak pomocí této stavové rovnice stanovují hodnoty dalších dobře reprodukovatelných teplot — body tání a varu různých látek v širokém teplotním rozmezí.
- (6) Podle těchto bodů tání a varu se cejchují precizní odporové teploměry z platiny, tzv. **sekundární etalony**.
- (7) Podle sekundárních etalonů se dále cejchují ostatní teploměry, které užíváme.

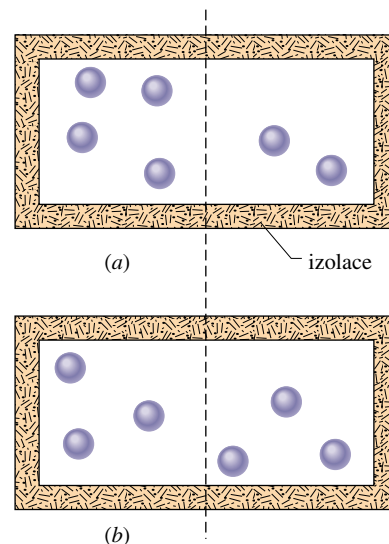
21.8 STATISTICKÝ POHLED NA ENTROPII

V kap. 20 jsme zjistili, že vlastnosti plynů můžeme vysvětlit pomocí jejich mikroskopického, resp. molekulárního chování; takovým zkoumáním se zabývá *statistická mechanika*. Připomeňme si například, že umíme vypočítat tlak

plynu působící na stěny nádoby pomocí hybnosti přenesené do těchto stěn při odrazech molekul.

Zde se zaměříme na jednoduchý problém týkající se molekul plynu v krabici rozdělené na dvě části. Tento problém se dostatečně jednoduše rozebírá a umožňuje nám použít statistickou mechaniku k výpočtu změny entropie pro volnou expanzi ideálního plynu. V př. 21.7 uvidíme, že statistická mechanika dá stejnou změnu entropie, jakou jsme dostali v př. 21.1 použitím termodynamiky.

Mějme krabici (obr. 21.16), která obsahuje šest identických molekul plynu. V každém okamžiku se bude daná molekula nacházet buď v levé, nebo v pravé části krabice. Protože obě části krabice mají stejný objem, má každá molekula stejnou pravděpodobnost, že se bude nacházet v levé, nebo v pravé části.



Obr. 21.16 Izolovaná krabice obsahující šest molekul plynu. Každá molekula může být se stejnou pravděpodobností v levé (L), nebo v pravé (P) polovině. Uspořádání v (a) odpovídá konfiguraci III v tab. 21.1 a (b) konfiguraci IV.

Tabulka 21.1 Šest molekul v krabici

KONFIGURACE		NÁSOBNOST W	W	$\frac{S}{10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$
OZNAČENÍ	$(n_L; n_P)$	(POČET MIKROSTAVŮ)	PODLE ROV. (21.18)	PODLE ROV. (21.19)
I	(6; 0)	1	$6!/(6!0!) = 1$	0
II	(5; 1)	6	$6!/(5!1!) = 6$	2,47
III	(4; 2)	15	$6!/(4!2!) = 15$	3,74
IV	(3; 3)	20	$6!/(3!3!) = 20$	4,13
V	(2; 4)	15	$6!/(2!4!) = 15$	3,74
VI	(1; 5)	6	$6!/(1!5!) = 6$	2,47
VII	(0; 6)	1	$6!/(0!6!) = 1$	0
Celkový počet mikrostavů:		64	$2^6 = 64$	

Tab. 21.1 pojednává o možných uspořádáních šesti shodných, ale navzájem rozlišitelných molekul; pojmenujeme je a, b, c, d, e, f . Uvažujme, kolika různými způsoby je lze umístit do dvou částí (levá, pravá) krabice. Každý jednotlivý způsob nazveme **mikrostav**. Tak například zápis $(abcd; ef)$ popisuje mikrostav se čtyřmi molekulami a, b, c, d v levé a dvěma molekulami e, f v pravé části nádoby. Středník symbolizuje přepážku mezi nimi. Tých mikrostavů můžeme ovšem zapsat i $(dabc; fe)$: nezáleží na pořadí, v jakém molekuly v příslušné části jmenujeme. Ovšem něco jiného, tedy jiný mikrostav, je třeba $(ebcd; af)$, kde se molekuly a, e prohodily z jedné části do druhé.

Ale i tak mají oba tyto mikrostavy něco společného: v levé části jsou čtyři molekuly, v pravé dvě. Toto budeme nazývat **konfigurací** neboli **makrostavem** a zapisovat $(4; 2)$. Je zřejmě sedm konfigurací: v tabulce jsou očíslovány římskými číslicemi I až VII. Například konfigurace I je $(6; 0)$, tj. všech šest molekul je v levé části krabice, pravá je prázdná. Je jen jediná možnost — jediný mikrostav, který tomu odpovídá, totiž $(abcdef;)$. V konfiguraci II, tj. $(5; 1)$, je v levé části pět molekul, zbývající molekula je v části pravé. Snadno najdeme všech 6 různých mikrostavů: v druhé části je totiž právě jediná z molekul, v levé části všechny ostatní. Jsou to mikrostavy $(bcdef; a)$, $(acdef; b)$, $(abdef; c)$, $(abcef; d)$, $(abcdf; e)$ a $(abcde; f)$. Zkusme nyní najít, jak obecně vypočítat, kolika různými mikrostavy lze vytvořit jistý makrostav.

Uvažme nejprve, kolika způsoby můžeme vyjmenovat všechny molekuly: kolik vytvoříme „slov“ typu $abcdef$, $bacdef$, $cbadef$, $dbcaef$, \dots , $fedcba$. Zřejmě musíme užít každé z písmen a až f , a to právě jednou. Každé písmeno bude na nějakém místě, v poloze první až šesté. Vezměme nejprve a ; máme pro něj šest poloh, tedy 6 možností, kam ho umístit. Pro b však už zbývá jen pět poloh, protože jedna ze šesti je obsazena písmenem a . Možností, jak rozmístit a a b , je proto celkem $6 \cdot 5 = 30$. Pro c zbydou už jen 4 polohy, takže písmena a, b, c mohou být rozmístěna $6 \cdot 5 \cdot 4 = 120$ způsoby. Pro d jsou další 3 polohy, pro e jen 2, až nakonec pro f zbyde jen jediná poloha. Všech šest písmen lze tedy uspořádat

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6! = 720$$

způsoby. Zde jsme zavedli znak **faktoriálu**, totiž vykřičník, k označení součinu všech přirozených čísel v klesajícím pořadí až po jednotku. Je např. $3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$. Pro úplnost definujeme ještě $1! = 1$ a také $0! = 1$.

Vraťme se však k molekulám. Všech „slov“ typu $(abcdef)$, popisujících molekuly v krabici, je 720, ovšem různá slova neznamenaají různé mikrostavy. Hledejme proto, kolik je např. opravdu různých mikrostavů pro konfiguraci $(2; 4)$. Vypíšeme proto všech 720 slov, přičemž za

druhým písmenem vždy vložíme středník (přepážku v krabici), tedy $(ab; cdef)$, $(ba; cdef)$, $(cb; adef)$, $(db; caef)$, \dots , $(fe; dcba)$. Ihned však vidíme, že např. první dvě slova jsou stejná v tom smyslu, že popisují tých mikrostav (třetí i čtvrté už se liší!). Molekuly ab jsou přitom v levé části, $cdef$ vpravo a to, že písmena v levé či pravé části krabice vyjmenujeme v jiném pořadí, nový mikrostav neudělá. Protože první dvě písmena můžeme uspořádat $2! = 2$ způsoby, musíme zmenšit celkový počet *různých* mikrostavů dvakrát. A protože zbývající čtyři písmena lze uspořádat $4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$ způsoby, zmenší se opět počet různých mikrostavů 24krát. Počet různých mikrostavů např. pro konfiguraci $(2; 4)$ je tedy roven

$$\frac{6!}{2! \cdot 4!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(2 \cdot 1) \cdot (4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)} = \frac{720}{2 \cdot 24} = 15.$$

Podobně pro konfiguraci $(3; 3)$ je počet roven

$$\frac{6!}{3! \cdot 3!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot (3 \cdot 2 \cdot 1)} = \frac{720}{6 \cdot 6} = 20.$$

Pro šest molekul na obr. 21.16 můžeme jednoduše sestavit seznam mikrostavů přiřazených každé ze sedmi konfigurací a pak nalézt jejich násobnosti. Tab. 21.1 zahrnuje výpočet W pro každou konfiguraci použitím následujícího vztahu. Pro obecný případ N molekul můžeme totiž určit násobnost konfigurace takto:

$$W = \frac{N!}{n_L! n_P!} \quad (\text{násobnost konfigurace}). \quad (21.18)$$

Zde je N celkový počet molekul, n_L počet molekul v levé polovině krabice a n_P počet molekul v pravé polovině.

Základním pravidlem statistické mechaniky je následující předpoklad:

Každý mikrostav může nastat se stejnou pravděpodobností jako kterýkoliv jiný.

To znamená, že kdybychom vzali mnoho snímků molekul náhodně rozmístěných v krabici a spočetli, kolikrát který mikrostav nastal, zjistili bychom, že každý mikrostav nastal stejně často. V každém daném okamžiku je tedy pravděpodobnost, že nalezneme molekuly v nějakém mikrostavu, rovná pravděpodobnosti, že je nalezneme v jakémkoliv jiném mikrostavu. To mj. znamená, že systém v průměru setrvává stejnou dobu v každém ze 64 mikrostavů tvořících konfiguraci v tab. 21.1.

Mikrostavy jsou stejně pravděpodobné, ale konfigurace sestávají z *různého počtu mikrostavů* (říkáme, že mají různé **násobnosti**), proto konfigurace *nebudou* stejně pravděpodobné. *Pravděpodobnost (výskytu) konfigurace* je dána

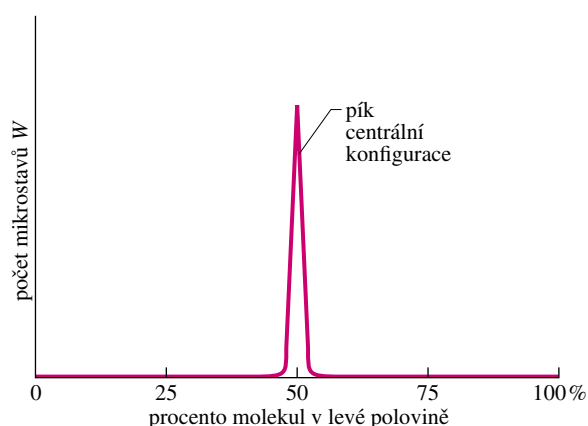
poměrem její násobnosti k celkovému počtu mikrostavů systému. V tab. 21.1 má např. konfigurace III s patnácti mikrostavy (a tedy násobností 15) pravděpodobnost výskytu $15/64 = 0,234$. To znamená, že systém je ve stavu s konfigurací III 23,4 % času. Konfigurace I a VII, ve kterých plyn zabírá jen polovinu krabice, jsou nejméně pravděpodobné, a to s pravděpodobnostmi $1/64 = 0,0156$, resp. 1,56 % pro každou z nich.

Připomeňme si volnou expanzi z př. 21.1; zjistili jsme, že stav, ve kterém je plyn v celé nádobě, má vyšší entropii než plyn, který se nachází jen v polovině nádoby. Zde jsme zjistili, že stav (nebo konfigurace), ve které plyn vyplňuje celou nádobu rovnoměrně, je pravděpodobnější než stav, kdy se plyn nachází jen v polovině nádoby. Zdá se tedy, že stav s vyšší entropií má také větší pravděpodobnost výskytu.

Uvažovaný počet šesti molekul v krabici ($N = 6$) není příliš velký na to, abychom na něm mohli založit nějaký závěr. Zvětšme počet molekul N na 100 a porovnejme opět množství času, kdy je celá krabice vyplněná molekulami plynu a kdy jsou molekuly jen v levé polovině krabice. Tento poměr už nebude 20 : 1 (jako pro $N = 6$ v tabulce tab. 21.1), ale okolo $10^{29} : 1$. Představte si, jak velký by tento poměr musel být pro reálnější případ $N = 10^{22}$, což je řádově počet molekul v nafukovacím balonku. Zdaleka největší pravděpodobnost pak je pro rozložení molekul v krabici, které je velmi blízké rovnoměrnému.

Pro velká N je také velký počet mikrostavů. Ale téměř všechny mikrostavy odpovídají přibližně rovnoměrnému rozdělení molekul do obou polovin krabice, jak je znázor-

něno na obr. 21.17. Přestože změřená teplota a tlak plynu zůstávají konstantní, plyn stále fluktuuje, jak molekuly „navštěvují“ všechny možné mikrostavy se stejnými pravděpodobnostmi. Protože jen velmi málo stavů leží mimo úzký pík centrální konfigurace z obr. 21.17, můžeme velmi dobře předpokládat, že molekuly plynu jsou stále rovnoměrně rozděleny do obou polovin krabice. A jak jsme viděli, je to konfigurace s největší entropií.



Obr. 21.17 Závislost počtu mikrostavů na různých zastoupeních molekul v levé části pro velký počet molekul v krabici. Téměř všechny mikrostavy odpovídají přibližně stejnému rozdělení molekul do obou polovin krabice; tyto mikrostavy tvoří pík centrální konfigurace. Pro $N \approx 10^{22}$ by byl pík centrální konfigurace příliš úzký, než aby jej bylo možné zakreslit na tento obrázek.

Někdy se v přírodě vyskytne překvapující řád. (a) Giant's Causeway (Obří cesta) v severním Irsku sestává z vysokých kamenných sloupců, z nichž většina má šestiúhelníkový průřez a vypadá jako by byla uměle vytvořena. Tyto sloupce vznikly, když se horké magma vylilo ze země a ochladilo. (b) Řád také můžeme pozorovat v *uspořádaných kruzích* štěrku a kamínků, které přirozeně vznikly na ostrově na sever od Norska. Dodnes se diskutuje o tom, jak tyto sloupce a kruhy přesně vznikly, ale je zjištěno, že entropie magmatu a kamínků klesala, a to za cenu, že výrazně rostla entropie okolí.

(a)



(b)



PŘÍKLAD 21.6

Představme si, že v krabici z obr. 21.16 je 100 stejných molekul. Kolika různými způsoby (mikrostavy) lze vytvořit konfiguraci s $n_1 = 50, n_2 = 50$? A kolika způsoby konfiguraci s $n_1 = 100, n_2 = 0$? Interpretujte výsledek pomocí relativních pravděpodobností výskytu obou konfigurací.

ŘEŠENÍ: Násobnost W konfigurace identických molekul v krabici nalezneme jako počet navzájem různých mikrostavů realizujících tuto konfiguraci; použijeme rov. (21.18). Pro konfiguraci (50; 50) dostaneme

$$\begin{aligned} W &= \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{100!}{50!50!} = \\ &= \frac{9,33 \cdot 10^{157}}{(3,04 \cdot 10^{64})(3,04 \cdot 10^{64})} = \\ &= 1,01 \cdot 10^{29}. \end{aligned} \quad (\text{Odpověď})$$

Podobně pro konfiguraci (100; 0) dostaneme

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{100!}{100!0!} = \frac{1}{1 \cdot 1} = 1. \quad (\text{Odpověď})$$

Rozdělení (50; 50) je tedy 10^{29} krát pravděpodobnější než rozdělení (100; 0). Kdybychom uměli počítat všechny mikrostavy rozdělení (50; 50) fantastickou rychlostí 1 mikrostav za 1 ns (tj. miliardu mikrostavů za sekundu), trvalo by nám to kolem $3 \cdot 10^{12}$ let, což je asi 750krát víc než stáří Vesmíru. A přitom 100 molekul je *velmi malý* počet. Představte si, jaké by byly příslušné pravděpodobnosti například pro 1 mol, tedy asi $N = 10^{24}$ molekul! Opravdu se tedy nemusíte bát, že by se náhodou na chvilku ocitly všechny molekuly vzduchu v jednom rohu vaší pracovny.

Pravděpodobnost a entropie

Viděli jsme, že konfigurace s větší pravděpodobností výskytu mají také větší entropii. Protože násobnost je měrou její pravděpodobnosti, můžeme také říci, že stavy s větší násobností mají větší entropii. Rakouský fyzik Ludwig Boltzmann v roce 1877 poprvé určil následující vztah mezi těmito dvěma veličinami:

$$S = k \ln W \quad (\text{Boltzmannova rovnice pro entropii}), \quad (21.19)$$

kde S je entropie konfigurace, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K je Boltzmannova konstanta, se kterou jsme se poprvé setkali v kap. 20.5 a W je násobnost konfigurace. Tento slavný vztah je vytesán na Boltzmannově náhrobku.

Je přirozené, že entropie S a násobnost W , úměrná pravděpodobnosti, spolu souvisejí logaritmicky. Úhrnná entropie dvou nezávislých systémů je rovna *součtu* dílčích

entropií, zatímco úhrnná pravděpodobnost dvou nezávislých jevů je rovna *součinu* jejich pravděpodobností. Protože $\ln ab = \ln a + \ln b$, je zřejmě logaritmus tou pravou funkcí na převod mezi S a W .

Poslední sloupec tab. 21.1 ukazuje entropii konfigurací systému šesti molekul z obr. 21.16 vypočtenou pomocí rov. (21.19). Konfigurace IV, která má největší násobnost, má také největší entropii.

Budete-li používat rov. (21.18) pro výpočet W , může vám kalkulačka signalizovat chybu „Přeplnění“ při výpočtu faktoriálů větších čísel (např. $70! \doteq 1,2 \cdot 10^{100}$). Naštěstí existuje velmi dobrá aproximace, známá jako Stirlingův* vzorec, a to nikoli pro $N!$, ale pro $\ln N!$, tedy přesně pro to, co potřebujeme v rov. (21.19). Má tvar

$$\ln N! \approx N(\ln N) - N \quad (\text{Stirlingův vzorec}). \quad (21.20)$$

KONTROLA 5: V nádobě je obsažen jeden mol plynu. Uvažujte dvě konfigurace: (a) obě poloviny nádoby obsahují právě polovinu molekul a (b) všechny třetiny nádoby obsahují právě jednu třetinu molekul. Která konfigurace má více mikrostavů?

PŘÍKLAD 21.7

V př. 21.1 jsme ukázali, že pokud n molů ideálního plynu zdvojnásobí svůj objem volnou expanzí, je vzrůst entropie z počátečního stavu \mathcal{S}_i do koncového stavu \mathcal{S}_f dán jako $S_f - S_i = nR \ln 2$. Odvoďte tento výsledek použitím statistické mechaniky.

ŘEŠENÍ: Nechť N je počet molekul v n molech plynu. Z rov. (21.18) plyne, že násobnost počátečního stavu, ve kterém je všech N molekul v levé polovině nádoby (obr. 21.1), je

$$W_i = \frac{N!}{N!0!} = 1.$$

Násobnost koncového stavu, ve kterém je $N/2$ v obou polovinách nádoby, je

$$W_f = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}.$$

Z rov. (21.19) plyne, že entropie na začátku a na konci děje je

$$S_i = k \ln W_i = k \ln 1 = 0,$$

$$S_f = k \ln W_f = k \ln(N!) - 2k \ln((N/2)!). \quad (21.21)$$

Při úpravách jsme použili rovnost

$$\ln \frac{a}{b^2} = \ln a - 2 \ln b.$$

* Stirling, který objevil tuto aproximaci je jiný než ten, který zkonstruoval Stirlingův motor.

Nyní dosadíme rov. (21.20) do (21.21) a dostaneme tak

$$\begin{aligned} S_f &= k \ln(N!) - 2k \ln[(N/2)!] = \\ &= k[N(\ln N) - N] - 2k[(N/2) \ln(N/2) - (N/2)] = \\ &= k[N(\ln N) - N - N \ln(N/2) + N] = \\ &= k[N(\ln N) - N(\ln N - \ln 2)] = kN \ln 2. \end{aligned} \quad (21.22)$$

Za kN můžeme dosadit ze vztahu

$$k = \frac{R}{N_A} \quad \text{a} \quad N = nN_A$$

z rov. (20.21) a (20.2). Zde N_A je Avogadrova konstanta a R je univerzální plynová konstanta. Z těchto vztahů vidíme, že $kN = nR$. Dosazením do rov. (21.22) dostaneme

$$S_f = nR \ln 2.$$

Změna entropie z počátečního do koncového stavu tedy je

$$S_f - S_i = nR \ln 2 - 0 = nR \ln 2, \quad (\text{Odpověď})$$

což jsme měli ukázat. V př. 21.1 jsme vypočetli vzrůst entropie pro volnou expanzi z termodynamiky nalezením ekvivalentních procesů a výpočtem změny entropie pro *takový* proces pomocí teploty a přenosů energie. Zde jsme vypočetli stejný nárůst pomocí statistické mechaniky a užitím faktu, že systém je složen z molekul.

$dQ = T dS$. Je tak automaticky dána i velikost „dílku“ na stupnici entropie, není však určen *počátek* této stupnice: entropie je zatím určena až na libovolnou aditivní konstantu (asi jako potenciální energie v mechanice). Můžeme ji určit?

V mikroskopické teorii jsme rovněž zavedli entropii vztahem $S = k \ln W$. Zde je už entropie určena „se vším všudy“, i s počátkem: je-li totiž $W = 1$, je $S = 0$. Protože W je přirozené číslo, je toto i jeho nejmenší možná hodnota.

Studovali jsme konkrétní příklady rozložení částic v krabici, zatím bez vnějších vlivů. Kdyby ale např. šlo o horní a dolní polovinu nádoby v poli zemské tíže, pak by částice v různých místech měly navíc různou potenciální energii. Snadno lze nahlédnout, že existuje takový stav, který má minimální energii, a že je jediný (všechny molekuly leží v naprostém klidu ($\mathbf{v} = \mathbf{0}$), a to co možná nejnižší v nádobě). Úhrnné mikroskopické mechanické energii tohoto stavu (tj. kinetická + potenciální) můžeme přiřadit hodnotu 0; jeho entropie bude také rovna nule: $k \ln W = k \ln 1 = 0$.

Protože teplota u systémů, které jsme zkoumali, byla určena střední kvadratickou rychlostí molekul a protože ta je v základním stavu rovna nule, je v základním stavu nulová i teplota: $T = 0$, tzv. „absolutní nula“.

Při absolutní nule je i entropie systému nulová: je-li $T = 0$, je i $S = 0$.

Z toho však plynou další hluboké důsledky, zejména *nedosažitelnost teploty absolutní nuly*:

Teploty absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem kroků.

Již mnohem dříve totiž bylo známo, že další ochlazení látky je tím obtížnější, čím nižší teplotu už látka má. Jak se blížíme absolutní teplotě, mění se totiž vlastnosti látek. Jak zjistil a v r. 1906 formuloval W. Nernst, v blízkosti absolutní nuly se adiabatický děj přibližuje izotermickému. Tím se ovšem ztrácí účinnost libovolné ochlazovací metody založené na střídání těchto dějů, např. Carnotovy chladničky. V současné době jsme se již *přiblížili* k absolutní nule až na 280 pK (spinová teplota jader rhenia, Helsinky, 1994). Ale *dosáhnout* ji nebudeme moci nikdy.



21.9 TŘETÍ ZÁKON TERMODYNAMIKY

Nultý zákon termodynamiky zavedl pojem teploty. První zákon přivedl do světa termodynamiky pojem energie a zavedl jednak vnitřní energii, jednak teplo jakožto jistým (neuspořádaným) způsobem přenášenou energii. Druhý zákon termodynamiky ve svých důsledcích umožnil definovat měření teploty způsobem zcela nezávislým na konkrétních materiálech. Jedinou volitelnou veličinou zůstala „velikost dílku“, tj. teplota zůstala určena až na multiplikační faktor. Ten byl z praktických důvodů stanoven volbou teploty trojného bodu vody $T_3 = 273,16$ K tak, aby zvětšení teploty o 1 K bylo co možná rovno dosavadnímu přírůstku o 1 °C. Druhý zákon termodynamiky také umožnil zavést entropii — přesněji řečeno přírůstek entropie vztahem

PŘEHLED & SHRNU TÍ

Entropie

Nevratný děj je takový, který nemůže být obrácen pomocí malých změn okolí. Směr, ve kterém může nevratný děj probíhat, je dán změnou entropie systému ΔS během děje. Entropie S je stavovou veličinou (nebo stavovou funkcí) systému; to znamená, že závisí jen na stavu systému a ne na způsobu, jakým se systém do tohoto stavu dostal. *Postuláty o entropii* především říkají: *Jestliže v uzavřeném systému dochází k nevratným dějům, musí entropie takového systému růst.*

Výpočet změn entropie

Změna entropie ΔS pro nevratný děj, který probíhá z počátečního stavu \mathcal{S}_i do koncového stavu \mathcal{S}_f se právě rovná změně entropie ΔS libovolného vratného děje, který probíhá mezi stejnými dvěma stavy. Tu pak umíme vypočítat ze vztahu

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{\mathcal{S}_i}^{\mathcal{S}_f} \frac{dQ}{T}, \quad (21.1)$$

kde Q je energie přenesená jako teplo do systému nebo ze systému během děje a T je teplota systému (v kelvinech).

Pro vratný izotermický děj se rov. (21.1) zjednodušuje na

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{Q}{T}. \quad (21.2)$$

Je-li změna teploty ΔT systému malá vzhledem ke své velikosti (v kelvinech) před i po ději, můžeme změnu entropie odhadnout jako

$$\Delta S = S_f - S_i \approx \frac{Q}{\bar{T}}, \quad (21.3)$$

kde \bar{T} je průměrná teplota systému během děje.

Přejde-li ideální plyn vratně z počátečního stavu s teplotou T_i a objemem V_i do koncového stavu s teplotou T_f a objemem V_f , bude změna entropie ΔS plynu rovna

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}. \quad (21.4)$$

Druhý zákon termodynamiky

Tento zákon (v jedné ze svých formulací) říká: *Jestliže děj nastává v uzavřeném systému, tak entropie systému roste pro nevratné děje a zůstává konstantní pro děje vratné. Entropie uzavřeného systému nikdy neklesá.* To můžeme zapsat vztahem

$$\Delta S \geq 0. \quad (21.5)$$

Tepelné motory

Motor je cyklicky pracující zařízení, které odebírá teplo $|Q_H|$ z teplejší lázně, koná jisté množství práce $|W|$ a odevzdává teplo $|Q_S|$ chladnější lázni. Účinnost motoru η je definována jako

$$\eta = \frac{\text{energie získaná}}{\text{energie zaplacená}} = \frac{|W|}{|Q_H|}. \quad (21.9)$$

Ideální motor je takový, ve kterém jsou všechny děje vratné a ve kterém jedinými úhrnnými přenosy energie jsou $|Q_H|$, $|W|$ a $|Q_S|$. Carnotův motor je ideální motor pracující v cyklu podle obr. 21.8. Jeho účinnost je

$$\eta_C = 1 - \frac{|Q_S|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_S}{T_H}, \quad (21.10, 21.11)$$

kde T_H , resp. T_S jsou teploty teplejší („horké“), resp. chladnější („studené“) lázně. Reálné motory mají vždy nižší účinnost, než je dána vztahy (21.9) a (21.10).

100% motor (perpetuum mobile 2. druhu) je hypotetický cyklický motor, ve kterém by se veškeré teplo odebrané teplejší lázni přeměnilo na práci. Protože by taková přeměna způsobovala pokles entropie systému během každého cyklu, porušoval by 100% motor druhý zákon termodynamiky. Tento zákon je možné přeformulovat také takto: *Není možné vytvořit takový cyklický děj, jehož jediným výsledkem by bylo odebrání tepla z tepelné lázně a jeho úplná přeměna na práci.*

Chladničky

Chladnička (což může být i klimatizační zařízení nebo tepelné čerpadlo) je cyklicky pracující zařízení, které odebírá teplo $|Q_S|$ z chladnější lázně, odevzdává teplo $|Q_H|$ teplejší lázni, a které dodává práci $|W|$. *Chladicí faktor* K chladničky je definován vztahem

$$K = \frac{\text{co chceme}}{\text{co za to platíme}} = \frac{|Q_S|}{|W|}. \quad (21.12)$$

Ideální chladnička je taková, ve které jsou všechny děje vratné a jedinými úhrnnými toky energie v cyklu jsou $|Q_H|$, $|Q_S|$ a $|W|$. Pro ideální chladničku přejde rov. (21.12) na

$$K = \frac{|Q_S|}{|Q_H| - |Q_S|} = \frac{T_S}{T_H - T_S}, \quad (21.13, 21.14)$$

kde T_H , resp. T_S je teplota teplejší, resp. chladnější lázně.

100% chladnička je hypotetické zařízení, ve kterém je veškeré teplo odebrané z chladnější lázně odvedeno do teplejší lázně bez nutnosti dodání práce zvenčí. Protože takový přenos způsobuje pokles entropie systému během každého cyklu, porušuje 100% chladnička druhý zákon termodynamiky. Tento zákon může být také přeformulován následovně: *Neexistuje žádný cyklický stroj, který by převáděl teplo ze studenější lázně do teplejší bez dodání práce.*

Tepelné čerpadlo

Tepelné čerpadlo je chladnička, která ochlazuje okolí a získaným teplem ohřívá soustavu: chladí tedy okolí našeho domu a vyhřívá náš byt. Její mírou účinnosti je topný faktor K :

$$K = \frac{|Q_H|}{W} = 1 + \frac{|Q_S|}{|Q_H| - |Q_S|} = \frac{T_H}{T_H - T_S}.$$

Je vždy větší než 1. Reálná čerpadla mívají asi polovinu teoretické hodnoty.

Statistický pohled na entropii

Entropie systému může být definována i pomocí rozdělení molekul v systému. Každé možné rozdělení molekul nazýváme *mikrostavem* systému. Všechny ekvivalentní mikrostavy seskupujeme do *konfigurace* systému, přičemž počet mikrostavů v konfiguraci nazýváme násobností W konfigurace; je to její *statistická váha*.

Pro systém o N molekulách, které mohou být rozděleny do dvou polovin nádoby, je dána násobnost vztahem

$$W = \frac{N!}{n_L! n_P!} \quad (21.18)$$

ve kterém n_L , resp. n_P je počet molekul v levé, resp. v pravé části nádoby. Základním postulátem *statistické mechaniky* je předpoklad, že všechny mikrostavy mohou nastat se stejnou pravděpodobností. Konfigurace s největší násobností tedy nastávají nejčastěji. Je-li N velmi velké (např. $N = 10^{22}$ molekul

nebo více), jsou molekuly téměř vždy v konfiguraci s $n_L \doteq n_P$.

Násobnost W konfigurace systému a jeho entropie S v takové konfiguraci jsou svázány Boltzmannovým vztahem pro entropii:

$$S = k \ln W, \quad (21.19)$$

kde $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K je Boltzmannova konstanta.

Je-li N velmi velké (což je obvyklé), je výhodné používat aproximaci pro $\ln N!$ ze Stirlingova vzorce:

$$\ln N! \approx N(\ln N) - N. \quad (21.20)$$

Třetí zákon termodynamiky

Podle třetího zákona termodynamiky má systém ve stavu s nulovou teplotou ($T = 0$, „absolutní nula“) nulovou i entropii. Tento stav je nedosažitelný konečným počtem kroků a můžeme se mu jen přibližovat. Při tom se různé vratné děje (izotermický, adiabatický) navzájem blíží, což mj. snižuje účinnost chladicích postupů.

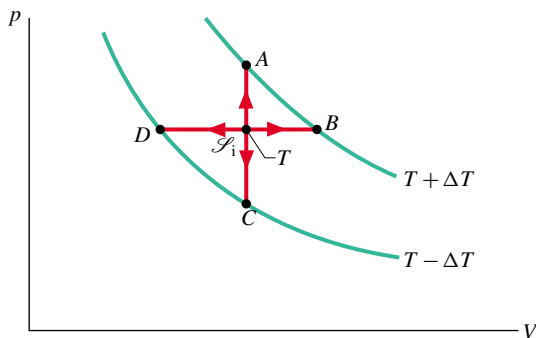
OTÁZKY

1. Plyn uzavřený do izolačního válce je adiabaticky stlačen na polovinu svého původního objemu. Zjistěte, jestli entropie plynu roste, klesá, či zůstává během stlačování konstantní.

2. Bloky A a B různých počátečních teplot byly ve čtyřech pokusech dány do kontaktu v izolované krabici (jako v př. 21.1) a ponechány až do vyrovnání teploty. Změny entropie bloků v těchto pokusech měly hodnoty podle tabulky (v $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), ale ne nutně v tomto pořadí. Přiřaďte správně hodnoty pro blok B hodnotám pro blok A.

BLOK	HODNOTY			
A	8	5	3	9
B	-3	-8	-5	-2

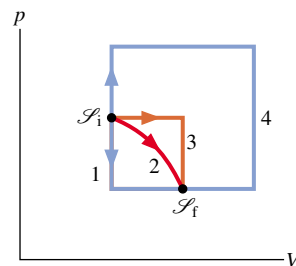
3. Na obr. 21.18 je označen počáteční stav \mathcal{S}_i ideálního plynu o teplotě T . Seřadte změny entropie plynu při dějích ze stavu \mathcal{S}_i



Obr. 21.18 Otázka 3

do stavů A, B, C, D od největší k nejmenší za předpokladu, že všechny děje probíhají vratně.

4. Ideální plyn ve styku s řízeným termostatem lze převést z počátečního stavu \mathcal{S}_i do koncového \mathcal{S}_f čtyřmi různými cestami podle obr. 21.19. Uspořádejte cesty sestupně podle velikosti změny entropie (a) plynu, (b) termostatu, (c) systému plyn + termostat.



Obr. 21.19 Otázka 4

5. Ideální plyn necháme nejprve volně rozepnout z objemu V do objemu $2V$. Potom jej necháme rozepnout z tohoto objemu $2V$ do objemu $3V$. Je úhrnná změna entropie pro tyto dvě expanze větší, menší, či rovná změně entropie, která by nastala, pokud bychom nechali plyn rozepnout z objemu V přímo do objemu $3V$?

6. Tři Carnotovy motory pracují mezi teplotami (a) 400 K a 500 K; (b) 500 K a 600 K; (c) 400 K a 600 K. Každý motor odebírá stejné množství energie na cyklus z teplejší lázně. Seřadte velikosti prací vykonaných motory za cyklus od největší k nejmenší.

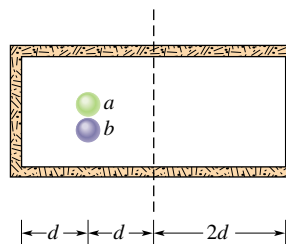
7. Rozhodněte, zda entropie následujících motorů roste, klesá, či zůstává konstantní: (a) ideální motor, (b) reálný motor, (c) 100% motor (který samozřejmě nelze sestrojít).

8. Jak se změní teplota kuchyně, necháte-li v ní dveře chladničky otevřené po několik hodin. Vzroste, klesne, nebo zůstane stejná? Předpokládejte, že kuchyň je uzavřená a dokonale izolovaná.

9. Rozhodněte, jestli entropie (a) ideální chladničky, (b) reálné chladničky a (c) 100% chladničky (kterou samozřejmě nelze zkonstruovat) během jednoho cyklu vzroste, klesne, či zůstane stejná.

10. Nádoba obsahuje 100 atomů v konfiguraci, kdy je v obou jejích polovinách po 50 atomech. Předpokládejte, že použitím superpočítače můžeme počítat jednotlivé mikrostavy této konfigurace rychlostí miliarda mikrostavů za sekundu. Bez písemného výpočtu odhadněte, kolik času by k tomu bylo potřeba: den, rok, nebo více než rok?

11. Obr. 21.20 ukazuje polohu molekul a a b v nádobě v okamžiku $t = 0$ (podobně jako na obr. 21.16). Molekuly mají stejnou hmotnost m i velikost rychlostí v , srážky mezi nimi i se stěnami nádoby jsou pružné. S jakou pravděpodobností bude na obrázku v čase (a) $t = 0, 10d/v$, (b) $t = 10d/v$ molekula a v levé a molekula b v pravé polovině nádoby? (c) S jakou pravděpodobností bude někdy později v pravé půlce nádoby kinetická energie rovna právě poloviční hodnotě celkové kinetické energie?



Obr. 21.20 Otázka 11

CVIČENÍ & ÚLOHY

ODST. 21.2 Entropie

1C. Vzorek 2,50 mol ideálního plynu se izotermicky a vratně rozpíná při teplotě 360 K. Jeho objem se zvýší na dvojnásobek počátečního objemu. O jakou hodnotu vzroste entropie?

2C. Kolik tepla je potřeba pro vratně izotermické rozeptnutí ideálního plynu při 132 °C, jestliže jeho entropie vzroste o 46,0 J/K?

3C. Čtyři moly ideálního plynu změni svůj objem z V na $2V$. Pokud je expanze plynu izotermická při teplotě 400 K, určete (a) práci vykonanou plynem, (b) změnu jeho entropie. (c) Jestliže je expanze plynu vratná a adiabatická, určete také změnu jeho entropie.

4C. Ideální plyn se vratně izotermicky rozpíná při 77,0 °C z objemu 1,30 l na 3,40 l. Jeho entropie přitom vzroste o 22,0 J/K. S kolika moly tohoto plynu probíhá pokus?

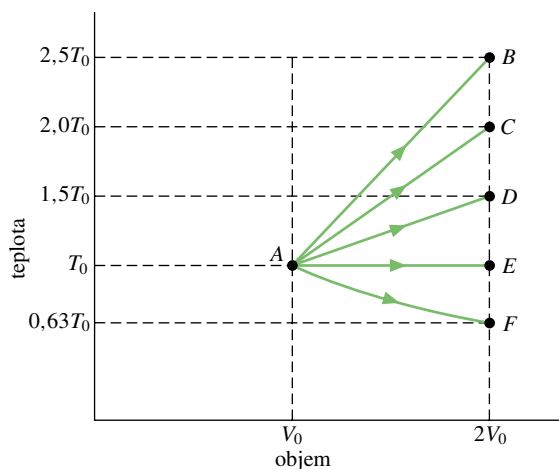
5C. Určete pohlcené teplo a změnu entropie měděného bloku, jehož teplota se zvýší vratným dějem z 25 °C na 100 °C. Hmotnost bloku je 2,00 kg. Měrná tepelná kapacita mědi je $386 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

6C. Ideální jednoatomový plyn má teplotu T_0 a objem V_0 . V každém z pěti dějů znázorněných na obr. 21.21 zvýší svůj objem na $2V_0$. Určete, který z dějů je (a) izotermický, (b) izobarický a (c) adiabatický. Své odpovědi zdůvodněte. (d) Určete, v kterém z dějů se sníží entropie plynu.

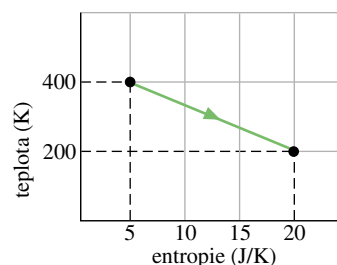
7C. (a) Jak se změní entropie kostky ledu o hmotnosti 12,0 g, která se úplně rozpustí ve kbelíku s vodou. Voda ve kbelíku má nepatrně vyšší teplotu, než je teplota tání ledu. (b) Jak se změní entropie 5,00 gramů vody v kávové lžičce, když se úplně vypaří při teplotě nepatrně vyšší, než je teplota varu vody?

8U. V 2,0 mol jednoatomového ideálního plynu proběhl vratný

děj znázorněný na obr. 21.22. (a) Jaké teplo přijal plyn? (b) Jak se změnila jeho vnitřní energie? (c) Jakou práci plyn vykonal?



Obr. 21.21 Cvičení 6



Obr. 21.22 Úloha 8

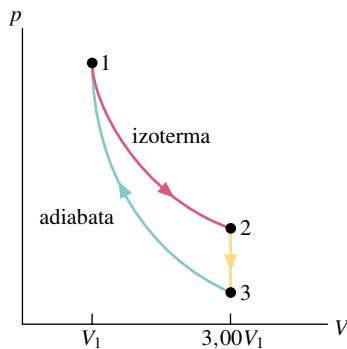
9U. 200 g hliníku o teplotě 100 °C ponoříme do 50,0 g vody o teplotě 20 °C, přitom měrná tepelná kapacita hliníku je

$900 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (a) Jaká bude výsledná teplota vody a hliníku po nastolení rovnováhy? Jak se změní entropie (b) hliníku, (c) vody, (d) soustavy hliník + voda?

10Ú. Na obr. 21.5 je znázorněn nevratný děj. Počáteční teploty dvou stejných bloků L a P jsou $305,5 \text{ K}$ a $294,5 \text{ K}$. Pro ustanovení rovnováhy mezi nimi by muselo přejít z jednoho bloku na druhý 215 J tepla. Pak pro vratný děj podle obr. 21.6 vypočítejte změnu entropie (a) bloku L, (b) jeho lázně, (c) bloku P, (d) jeho lázně, (e) systému tvořeného oběma bloky L + P, (f) systému tvořeného oběma bloky L + P a jejich lázněmi.

11Ú. Pomocí zařízení na obr. 21.6 ukažte neplatnost druhého termodynamického zákona, jestliže by se děj na obr. 21.5 stal vratným.

12Ú. Ideální dvouatomový plyn, jehož molekuly rotují, ale neoscilují, vykoná cyklický děj znázorněný v obr. 21.23. Stanovte pro všechny tři děje (a) p_2, p_3, T_3 , (b) $W, Q, \Delta S$ a ΔU pro jeden mol za předpokladu, že známe p_1, V_1, T_1 a R .



Obr. 21.23 Úloha 12

13Ú. Blok z mědi o hmotnosti $50,0 \text{ g}$ má teplotu 400 K . Blok je umístěn v izolující nádobě spolu s kusem olova o hmotnosti 100 g a teplotě 200 K . (a) Jaká bude výsledná teplota systému měděné + olověné těleso? (b) Vypočítejte změnu vnitřní energie systému mezi počátečním stavem a rovnovážným stavem. (c) Jaká je změna entropie tohoto systému? Podívejte se na tab. 19.3.

14Ú. Jeden mol jednoatomového ideálního plynu změní svůj počáteční tlak p a počáteční objem V na tlak $2p$ a objem $2V$. Tato změna probíhá dvěma různými ději. (1) Nejprve plyn izotermicky zdvojnásobí objem a pak plyn zvýší svůj tlak izochorickým dějem. (2) Plyn je izotermicky stlačen na dvojnásobek svého počátečního tlaku a potom proběhne izobarická expanze plynu. (a) Znázorněte oba děje v p - V diagramu. Pro každý děj vypočítejte (b) teplo přijaté plynem v každé části děje, (c) práci vykonanou plynem v každé části děje, (d) změnu vnitřní energie plynu a (e) změnu entropie plynu $S_f - S_i$. Předpokládejme, že známe počáteční tlak p a objem V .

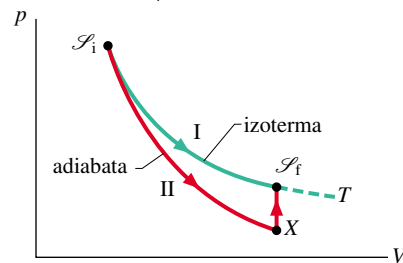
15Ú. Kostka ledu o hmotnosti 10 g a teplotě -10°C je umístěna v jezeře, jehož teplota je 15°C . Vypočítejte změnu entropie systému kostka ledu + jezero po ustanovení teplotní rovnováhy.

Měrná tepelná kapacita ledu je $2220 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. (Tip: Bude mít kostka ledu vliv na teplotu jezera?)

16Ú. Kostku ledu o hmotnosti $8,0 \text{ g}$ a teplotě -10°C dáme do termosky, která obsahuje 100 cm^3 vody o teplotě 20°C . Jak se změní entropie po dosažení rovnovážného stavu soustavy voda + ledová kostka? Měrná tepelná kapacita ledu je $2220 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

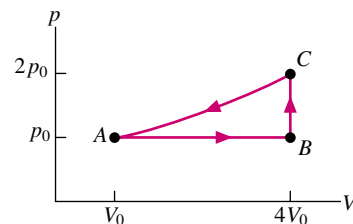
17Ú. Směs 1773 g vody a 227 g ledu je v rovnovážném stavu při teplotě $0,00^\circ \text{C}$. Směs je dále vratným procesem převedena do druhého rovnovážného stavu, při kterém je poměr hmotností vody a ledu $1 : 1$ při teplotě $0,00^\circ \text{C}$. (a) Vypočítejte změnu entropie při tomto ději. (Měrné skupenské teplo tání vody je $333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.) (b) Systém pak vrátíme do původního stavu nevratným dějem (například pomocí Bunsenova hořáku). Vypočítejte změnu entropie při tomto ději. (c) Jsou vaše odpovědi v souladu s druhým termodynamickým zákonem?

18Ú. Válec obsahuje n molů jednoatomového plynu. Jestliže plyn izotermicky expandujeme z počátečního objemu V_i na objem V_f (obr. 21.24), můžeme změnu entropie vypočítat podle vztahu $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$. Nyní vezměte v úvahu ještě druhou cestu (II) znázorněnou na témže obrázku. (a) Popište, jak provedete vratné děje, probíhající na cestě II. (b) Dokažte, že teplota plynu ve stavu X je $T_X = T_i(V_i/V_f)^{2/3}$. (c) Vypočítejte odevzdané teplo Q_I při cestě I a teplo Q_{II} při cestě II. Jsou si tato tepla rovna? (d) Jaká je změna entropie při cestě II? Jsou si změny entropie (I, II) rovny? (e) Vypočítejte T_X, Q_I, Q_{II} a ΔS pro $n = 1, T_i = 500 \text{ K}$ a $V_f/V_i = 2$.



Obr. 21.24 Úloha 18

19Ú. Jeden mol ideálního plynu vykonává cyklický děj znázorněný na obr. 21.25. (a) Plyn jde ze stavu A do stavu C přes stav B. Vypočítejte práci, kterou plyn při tomto ději vykoná. (b) Jaká je změna vnitřní energie a entropie mezi stavy B, C a (c) po celém cyklu? Předpokládejme, že ve stavu A známe tlak p_0 , objem V_0 a teplotu T_0 .



Obr. 21.25 Úloha 19

20Ú. Jeden mol ideálního jednoatomového plynu má počáteční tlak $5,00 \text{ kPa}$ a počáteční teplotu 600 K . Plyn se rozpne z počátečního objemu $V_i = 1,00 \text{ m}^3$ na objem $V_f = 2,00 \text{ m}^3$. Během expanze závisí tlak plynu na jeho objemu podle vztahu $p = 5,00 \exp((V_i - V_f)/a)$, kde tlak p je uveden v kilopascalích, V_i a V_f jsou v krychlových metrech a $a = 1,00 \text{ m}^3$. Jaký je (a) koncový tlak a (b) koncová teplota plynu? (c) Jak velkou práci vykoná plyn během expanze? (d) Jaká je změna entropie plynu během expanze? (Tip: Užijte dva jednoduché vratné děje k výpočtu změny entropie.)

ODST. 21.4 Entropie kolem nás: motory

21C. Carnotův motor přijme teplo 52 kJ a vydá 36 kJ tepla během jednoho cyklu. Vypočítejte účinnost a práci stroje, kterou vykoná během jednoho cyklu.

22C. Teplota chladiče Carnotova motoru je 17°C . Jeho účinnost je 40% . O jakou hodnotu musí vzrůst teplota ohřivače, aby účinnost motoru vzrostla na 50% ?

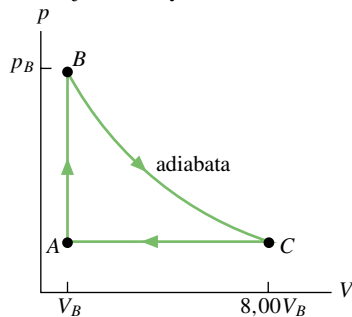
23C. Ideální motor vykonává Carnotův cyklus mezi teplotami 235°C a 115°C . Během jednoho cyklu přijme od ohřivače $6,30 \cdot 10^4 \text{ J}$ tepla. (a) Jaká je účinnost motoru? (b) Jakou práci je motor schopen vykonat během jednoho cyklu?

24C. Hypotetický jaderný fúzní reaktor má palivo deuterium o teplotě $7 \cdot 10^8 \text{ K}$. Jestliže by tento plyn mohl být použit pro ideální tepelný stroj o $T_S = 100^\circ\text{C}$, jaká by byla účinnost tohoto stroje?

25C. Účinnost Carnotova motoru je $22,0\%$. Pracuje s ohřivačem a chladičem, jejichž rozdíl teplot je $75,0^\circ\text{C}$. Jaké jsou teploty chladiče a ohřivače?

26Ú. Výkon Carnotova motoru je 500 W . Motor pracuje mezi ohřivačem o teplotě 100°C a chladičem o teplotě $60,0^\circ\text{C}$. (a) Kolik tepla za sekundu je přijato motorem? (b) Kolik tepla vystoupí z motoru za sekundu? Hodnoty teplot uveďte v kilojoulech.

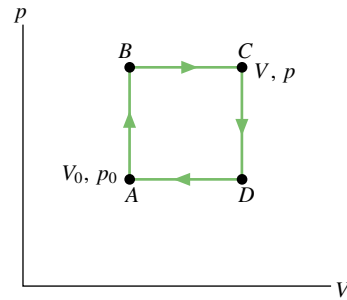
27Ú. Jeden mol jednoatomového ideálního plynu proběhne vratný cyklus znázorněný na obr. 21.26. Děj BC je adiabatická expanze s $p_B = 10,0 \text{ atm}$ a $V_B = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Určete (a) teplo přijaté plynem, (b) teplo odevzdané plynem, (c) práci vykonanou plynem a (d) účinnost jednoho cyklu.



Obr. 21.26 Úloha 27

28Ú. Ukažte, že plocha smyčky v T - S diagramu (tj. v proměnných T , S) Carnotova cyklu na obr. 21.9 má obsah rovný teplu přenesenému pracovní látkou stroje.

29Ú. Jeden mol ideálního plynu vykoná cyklus znázorněný na obr. 21.27. Předpokládejme, že $p = 2p_0$, $V = 2V_0$, $p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 0,0225 \text{ m}^3$. Vypočítejte (a) práci vykonanou během jednoho cyklu, (b) teplo přijaté během trasy ABC , (c) účinnost jednoho cyklu. (d) Jaká je účinnost ideálního motoru, který pracuje mezi nejvyšší a nejnižší teplotou během cyklu? Jak tuto hodnotu srovnáte s účinností vypočítanou v (c)?

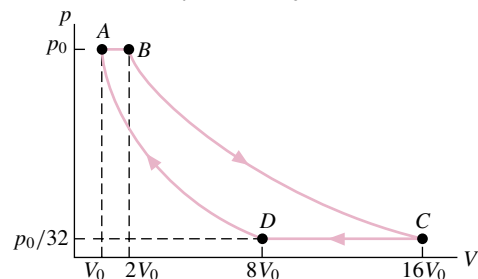


Obr. 21.27 Úloha 29

30Ú. V prvním stupni dvoustupňového ideálního motoru je přijato teplo Q_1 při teplotě T_1 . Vykonaná práce je W_1 a teplo Q_2 je předáno chladiči o teplotě T_2 . Druhý stupeň motoru přijme teplo Q_2 , vykoná práci W_2 a předá teplo Q_3 chladiči o ještě nižší teplotě T_3 . Dokažte, že účinnost takového stroje se vypočítá podle vzorce $(T_1 - T_3)/T_1$.

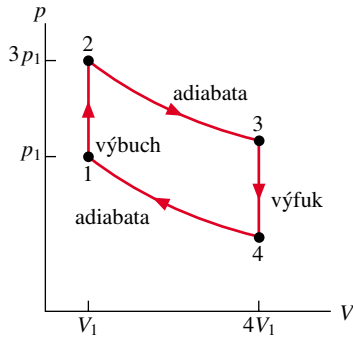
31Ú. Předpokládejme, že v zemské kůře poblíž zeměpisného pólu byla vyhloubena hluboká šachta. V okolí vrtu je teplota -40°C a na dně šachty je teplota 800°C . (a) Jaká je teoretická účinnost motoru pracujícího mezi těmito teplotami? (b) Jestliže by se všechno teplo předané chladiči použilo k tání ledu o teplotě -40°C , jaké množství tekuté vody o teplotě 0°C by bylo vyrobeno pomocí stroje o výkonu 100 MW ? Měrná tepelná kapacita ledu je $2220 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; měrné skupenské teplo tání ledu je $333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. (Poznamenejme, že motor může v tomto případě pracovat pouze mezi teplotami 0°C a 800°C . Energie získaná při teplotě -40°C nemůže být použita k růstu teploty ničeho nad -40°C .)

32Ú. Jeden mol ideálního plynu je pracovní látkou pro motor, který pracuje na cyklu znázorněném na obr. 21.28. Křivky BC a DA popisují vratné adiabaty. (a) Je plyn jednoatomový, dvouatomový, nebo víceatomový? (b) Jaká je účinnost motoru?



Obr. 21.28 Úloha 32

33Ú. Činnost vnitřního benzinového spalovacího motoru je znázorněna na obr. 21.29. Předpokládejme ideální plyn jako pracovní látku a použijme kompresi 4 : 1 ($V_4 = 4V_1$). Dále předpokládejme, že $p_2 = 3p_1$. (a) Určete tlak a teplotu v každém bodě p - V diagramu pomocí p_1 a T_1 a molární skupenské teploty plynu. (b) Jaká je účinnost jednoho cyklu?



Obr. 21.29 Úloha 33

ODST. 21.5 Entropie kolem nás: chladničky

34C. Ideální chladnička dodáme práci 200 J, aby odebrala teplo 600 J z ochlazovaného prostoru. (a) Jaký je její chladicí faktor? (b) Kolik tepla během cyklu je předáno do kuchyně?

35C. Carnotova klimatizace odebere z pokoje o teplotě 70 °F teplo a předá ho ven, kde je teplota 96 °F. Kolik joulů tepla je odebráno z místnosti na každý joule potřebný k fungování klimatizace?

36C. Tepelným čerpadlem odebíráme teplo z venku, kde je teplota $-5,0^\circ\text{C}$ a předáváme ho do místnosti o teplotě 17 °C. Jestliže je čerpadlo ideální, kolik joulů tepla je předáno do místnosti na každý joule elektrické energie potřebné k provozu čerpadla?

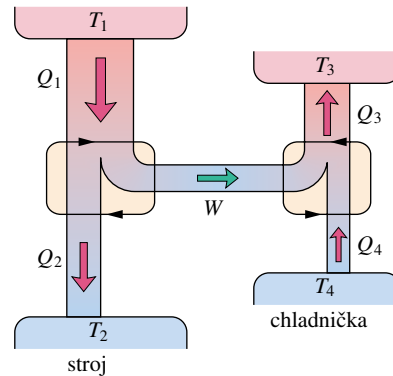
37C. Ideální tepelná pumpa slouží k vytápění budovy. Venku je teplota $-5,0^\circ\text{C}$ a teplotu uvnitř budovy udržujeme na 22 °C. Topný faktor pumpy je 3,8. Tepelná pumpa předává 7,54 MJ tepla do budovy každou hodinu. Jakou práci musíme dodávat pumpě, aby fungovala?

38C. Ohřívač ideální chladničky má teplotu 27 °C. Kolik práce musíme dodat chladničce pro převedení tepla 1,0 J z chladící teploty (a) 7 °C, (b) -73°C , (c) -173°C , (d) -223°C ?

39Ú. Klimatizace pracuje mezi teplotami 93 °F a 70 °F. Chladicí kapacita je 4 000 Btu/h. Její chladicí faktor je 27 % z chladicího faktoru ideální chladničky pracující mezi stejnými teplotami. Jaký výkon má motor klimatizace?

40Ú. Motor chladničky má výkon 200 W. Vypočítejte její ideální chladicí faktor, jestliže teplota uvnitř chlazeného prostoru je 270 K a venku je teplota 300 K. Jaké je maximální množství tepla, které může být odebráno z chlazeného prostoru za 10,0 min?

41Ú. Carnotův motor pracuje mezi teplotami T_1 a T_2 . Pohání ideální chladničku, která pracuje mezi teplotami T_3 a T_4 (obr. 21.30). Vypočítejte poměr Q_3/Q_1 pomocí T_1 , T_2 , T_3 a T_4 .



Obr. 21.30 Úloha 41

ODST. 21.8 Statistický pohled na entropii

42C. Vytvořte tabulku podle tab. 21.1 pro osm molekul.

43Ú. Dokažte, že pro N molekul v krabici je počet možných mikrostavů 2^N . Mikrostav je určen podle toho, zda daná molekula je v levé, nebo v pravé části krabice. Proveďte kontrolu pro situaci v tab. 21.1.

44Ú. Nádoba obsahuje N molekul plynu, rovnoměrně rozdělených do jejích dvou polovin. Pro $N = 50$: (a) Jaká je násobnost tohoto středního uspořádání? (b) Jaký je celkový počet mikrostavů systému? (Tip: Viz cvič. 45.) (c) Kolik procent času stráví systém ve středním uspořádání? (d) Opakujte (a) až (c) pro $N = 100$. (e) Opakujte (a) až (c) pro $N = 200$. (f) Když N zvětšujeme, zjistíme, že systém stráví méně času (a nikoli více) ve svém středním uspořádání. Vysvětlete, proč tomu tak je.

45Ú. Nádoba obsahuje N molekul plynu. Rozdělte si nádobu na tři shodné části. (a) Napište vzorec analogický vzorcí (21.18) pro násobnost jakékoli konfigurace. (b) Porovnejte dvě uspořádání: konfiguraci A se stejným počtem molekul ve všech třech částech nádoby a konfiguraci B se stejným počtem molekul v obou polovinách nádoby. Jaký je poměr W_A/W_B násobností konfigurací A a B? (c) Vypočítejte W_A/W_B pro $N = 100$. (100 není dělitelné třemi, dejte tedy 34 molekul do jedné třetiny nádoby a 33 molekul do každé z obou zbývajících třetin nádoby pro uspořádání A.)