

Matematický základ 2:

Funkce více proměnných

Termodynamické vlastnosti systému typicky závisí na více proměnných. Například vnitřní energie závisí na látkovém množství, objemu a teplotě. Abychom porozuměli, jak se vlastnosti systému mění s podmínkami, je třeba umět zacházet s jejich derivacemi. Tato problematika je záležitostí počtu s více proměnnými.

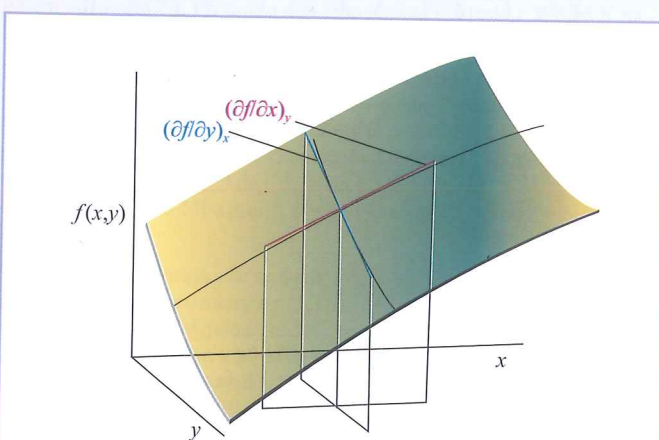
MB2.1 Parciální derivace

Parciální derivace funkce více proměnných, např. $f(x,y)$, je derivace funkce podle jedné z proměnných za podmínky, že všechny ostatní proměnné jsou udržovány konstantní (viz Obr. MB2.1). Parciální derivace ukazuje, jak se mění funkce, když se mění jedna příslušná proměnná. Parciální derivace je však také možné využít pro zjištění změny funkční hodnoty způsobené infinitezimální změnou více proměnných. Řečeno jinak, je-li f funkcí x a y a změní-li se tyto proměnné o dx a dy , pak f se změní o

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{MB2.1})$$

Symbol ∂ se používá (místo d) k označení toho, že se jedná o parciální derivaci, a index u závorky označuje proměnnou, která je udržována konstantní. Veličina df se nazývá **diferenciál** f . Vícenásobné smíšené derivace mohou být provedeny v libovolném pořadí, a pokud jsou spojité, pak se rovnají

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right)_y \quad (\text{MB2.2})$$



Obr. MB2.1: Funkce dvou proměnných $f(x,y)$ je znázorněna barevnou plochou. Dvě parciální derivace $(\partial f/\partial x)_y$ a $(\partial f/\partial y)_x$ jsou směrnice tečen k řezu grafu funkce rovinou $y = \text{konst.}$ a rovinou $x = \text{konst.}$. Zobrazená funkce je $f(x,y) = ax^3y + by^2$, kde $a = 1$ a $b = -2$

Názorný příklad: Předpokládejte, že $f(x,y) = ax^3y + by^2$ (viz funkce uvedená na Obr. MB2.1). Pak

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3ax^2y \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = ax^3 + 2by$$

Když x a y se infinitezimálně změní, f se změní o $df = 3ax^2ydx + (ax^3 + 2by)dy$. Dále ověříme, že nezáleží na pořadí derivování

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^2y)}{\partial y}\right)_x = 3ax^2$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^3 + 2by)}{\partial x}\right)_y = 3ax^2$$

Vyzkoušejte se sami MB 2.1: Vyjádřete df pro $f(x,y) = 2x^2 \sin 3y$ a ověřte, že druhá smíšená derivace nezávisí na pořadí derivování. ($df = 4x \sin 3y dx + 6x^2 \cos 3y dy$)

Máme-li funkci tří proměnných, např. $f(x,y,z) = 2x + 3y + 5z$, můžeme vypočítat její parciální derivaci

$$\partial x/\partial y = 2$$

která vyjadřuje, jak se mění f v závislosti na x za podmínky, že y a z jsou konstantní. Jsou-li však proměnné x , y a z svázané podmínkou (podobně jako veličiny p , V a T jsou svázané stavovou rovnicí) ve tvaru rovnice $g(x,y,z) = 0$, např. $7x + 11y + 13z = 0$, pak můžeme uvažovat derivaci f podle x za podmínky, že z je konstantní a y závisí na x v důsledku $g(x,y,z) = 0$. Tuto derivaci značíme $(\partial f/\partial x)_z$. Je-li např. $z = 0$, pak z podmínky $7x + 11y + 13z = 0$ dostaneme $y = -7/11x$, a tedy $f = 2x + 3y + 5z = 2x + 3(-7/11x) = 1/11x$. Pak $(\partial f/\partial x)_z = 1/11$.

Podobně pro konstantní y , např. $y = 0$, dostaneme z podmínky $7x + 11y + 13z = 0$ závislost $z = -7/13x$, a potom $f = 2x + 3y + 5z = 2x + 5(-7/13x) = -9/13x$ a $(\partial f/\partial x)_y = -9/13$.

Obecně platí:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} \left(\frac{\partial g/\partial x}{\partial g/\partial y}\right)$$

a analogicky

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial z} \left(\frac{\partial g/\partial x}{\partial g/\partial z}\right)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial z} \left(\frac{\partial g/\partial y}{\partial g/\partial z}\right)$$

Spojením posledních tří rovnic dostaneme

Vztah 1:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (\text{MB2.3a})$$

Obdobně lze odvodit

Vztah 2

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z} \quad (\text{MB2.3b})$$

Vztah 3

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (\text{MB2.3c})$$

Kombinací tohoto vztahu se vztahem 2 dostaneme **Eulerův cyklický vztah**

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1 \quad \text{Eulerův cyklický vztah} \quad (\text{MB2.4})$$

MB2.2 Totální diferenciály

Diferenciál funkce můžeme napsat ve tvaru

$$df = g(x,y) dx + h(x,y) dy \quad (\text{MB2.5})$$

Jestliže funkce g je rovna $(\partial f/\partial x)_y$, a funkce h je $(\partial f/\partial y)_x$, tzn. vztah má formu rov. (MB2.1), pak df je **totální diferenciál**. K otestování toho, zda funkce má totální diferenciál se využívá vztahu (MB2.2), který přechází na tvar

$$(\partial g/\partial y)_x = (\partial h/\partial x)_y \quad \text{test totálního diferenciálu} \quad (\text{MB2.6})$$

Názorný příklad: Uvažujme nyní diferenciál $df = 3ax^2ydx + (ax^2 + 2by)dy$ (od diferenciálu v předešlém **Názorném příkladu** se liší pouze tím, že člen ax^3 byl nahrazen členem ax^2). Diferenciál obsahuje funkce g a h

$$df = \overbrace{3ax^2y}^{g(x,y)} dx + \overbrace{(ax^2 + 2by)}^{h(x,y)} dy$$

K otestování toho, zda se jedná o totální diferenciál, vyhodnotíme derivace

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^2y)}{\partial y}\right)_x = 3ax^2$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^2 + 2by)}{\partial x}\right)_y = 2ax$$

Jelikož získané výrazy nejsou stejné, df není totální diferenciál a neexistuje odpovídající funkce $f(x,y)$, která by vznikla integrací df .

Vyzkoušejte se sami MB 2.2: Určete, zda výraz $df = (2y - x^3)dx + xdy$ je totálním diferenciálem.

Skutečnost, že df je totální diferenciál, má dva důležité důsledky:

(1) ze znalosti funkcí g a h je možno sestavit funkci f ;
(2) integrál df v určitých mezích nezávisí na cestě, která meze spojuje.
První důsledek můžeme ilustrovat následujícím příkladem.

Názorný příklad: Uvažujme diferenciál $df = 3ax^2ydx + (ax^3 + 2by)dy$, o kterém víme, že je totální. Jelikož $(\partial f/\partial x)_y = 3ax^2y$, pro získání f můžeme integrovat podle x při konstantním y , tzn.

$$f = \int df = \int 3ax^2y dx = 3ay \int x^2 dx = ax^3y + k$$

kde integrační konstanta k může záviset na y (které bylo během integrace uvažováno konstantní), ale nezávisí na x . Pro zjištění funkce $k(y)$ využijeme toho, že víme, že $(\partial f/\partial y)_x = ax^3 + 2by$, a můžeme tedy psát

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(ax^3y + k)}{\partial y}\right)_x = ax^3 + \frac{dk}{dy} = ax^3 + 2by$$

a tudíž

$$\frac{dk}{dy} = 2by$$

z čehož plyne, že $k = by^2 + \text{konstanta}$. Zjistili jsme tedy, že $f(x,y) = ax^3y + by^2 + \text{konstanta}$

což je, až na konstantu, původní funkce uváděná v prvním **Názorném příkladu**. Hodnota konstanty je svázaná s počátečními podmínkami. Jestliže víme, že $f(0,0) = 0$, pak konstanta je nulová.

Vyzkoušejte se sami MB 2.3: Potvrďte, že $df = 3x^2 \cos y dx - x^3 \sin y dy$ je totální diferenciál a nalezněte funkci $f(x,y)$. [$f = x^3 \cos y$]

Ukázat, že integrál df nezávisí na integrační cestě, je nyní poměrně jednoduché. Jelikož df je diferenciál, pro jeho integrál v mezích od a do b platí

$$\int_a^b df = f(b) - f(a)$$

Hodnota integrálu závisí pouze na hodnotách funkce v počátečním a koncovém bodě a nezávisí na cestě mezi těmito body. Kdyby df nebyl totálním diferenciálem, funkce f by neexistovala a uvedený postup by nebylo možné aplikovat. V takových případech integrál df závisí na integrační cestě. Uvažujme nyní neúplný diferenciál (viz druhý **Názorný příklad**)

$$df = 3ax^2ydx + (ax^2 + 2by)dy$$

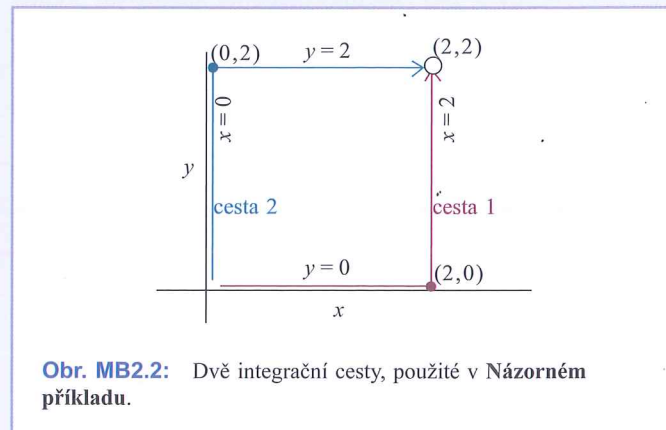
a předpokládejme, že chceme integrovat df od $(0,0)$ do $(2,2)$ podél dvou cest znázorněných na **Obr. MB2.2**. Podle cesty 1 dostaneme

$$\begin{aligned} \int_{\text{cesta 1}} df &= \int_{0,0}^{2,0} 3ax^2ydx + \int_{2,0}^{2,2} (ax^2 + 2by)dy = \\ &= 0 + 4a \int_0^2 dy + 2b \int_0^2 ydy = 8a + 4b \end{aligned}$$

a podle cesty 2 dostaneme

$$\int_{\text{cesta 2}} df = \int_{0,2}^{2,2} 3ax^2 y dx + \int_{0,0}^{0,2} (ax^2 + 2by) dy = \\ = 6a \int_0^2 x^2 dx + 0 + 2b \int_0^2 y dy = 16a + 4b$$

Získané integrály nejsou stejné.



Obr. MB2.2: Dvě integrační cesty, použité v Názorném příkladu.

Názorný příklad: Již jsme ukázali, že diferenciál $df = 3ax^2 y dx + (ax^2 + 2by) dy$ je neúplný. Stejně je tomu i v případě, že $b = 0$. Uvažujme tedy diferenciál $df = 3ax^2 y dx + ax^2 dy$.

Vynásobíme-li tento diferenciál členem $x^m y^n$ a označíme-li $x^m y^n df = df'$, dostaneme

$$df' = \overbrace{3ax^{m+2} y^{n+1} dx}^{g(x,y)} + \overbrace{ax^{m+2} y^n dy}^{h(x,y)}$$

Vyhodnotíme následující parciální derivace

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(3ax^{m+2} y^{n+1})}{\partial y}\right)_x = 3a(n+1)x^{m+2} y^n$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial(ax^{m+2} y^n)}{\partial x}\right)_y = a(m+2)x^{m+1} y^n$$

Aby byl nově vytvořený diferenciál totální, musí se obě parciální derivace sobě rovnat, tzn.

$$3a(n+1)x^{m+2} y^n = a(m+2)x^{m+1} y^n$$

což je možné zjednodušit na

$$3(n+1)x = m+2$$

Jediné řešení, které je nezávislé na x je $n = -1$ a $m = -2$. Z něho pak vyplývá, že

$$df' = 3adx + (a/y)dy$$

je totální diferenciál. Pomocí výše uvedeného postupu lze získat jeho integrovanou formu $f'(x,y) = 3ax + a \ln y + \text{konstanta}$.

Vyzkoušejte se sami MB 2.4: Potvrďte, že integrace totálního diferenciálu $df = 3ax^2 y dx + (ax^3 + 2by) dy$ podél obou uvedených cest povede ke stejnému výsledku.

V některých případech může být neúplný diferenciál převeden na totální diferenciál jeho vynásobením určitým součinitelem nazývaným **integrační faktor**. Příkladem může být faktor $1/T$, který převádí neúplný diferenciál dq_{rev} na totální diferenciál dS (viz Kap. 3).

Vyzkoušejte se sami MB 2.5: Pro neúplný diferenciál $df = (2y - x^3) dx + x dy$ nalezněte integrační faktor ve tvaru $x^m y^n$ a integrovanou formu nově vytvořeného totálního diferenciálu.

$$[df' = xdf, f' = yx^2 - \frac{1}{5}x^5 + \text{konstanta}]$$

Druhý zákon termodynamiky

3

V této kapitole vysvětlíme příčinu samovolného průběhu fyzikálních a chemických dějů. Prozkoumáme dva jednoduché děje a ukážeme, jak definovat, měřit a používat vlastnost zvanou entropie ke kvantitativnímu popisu samovolných změn. Zavedeme také další veličinu zásadní důležitosti, Gibbsovu energii, která umožní vyjádřit spontánnost procesu pomocí vlastností daného systému a také určit maximální neexpanzní (neobjemovou) práci, kterou je schopen systém při ději vykonat. Jak již ukázala kapitola 2, jedním z cílů termodynamiky je nacházet vztahy mezi vlastnostmi, které jinak spolu zdánlivě vzájemně nesouvisí. Několik takových vztahů můžeme zkonstruovat, využijeme-li skutečnost, že Gibbsova energie je stavovou veličinou. Uvidíme také, jak odvodit vztahy pro změny Gibbsovy energie s teplotou a tlakem a jak je konkrétně vyjádřit pro případ reálného plynu. Tyto vztahy se budou hodit později pro vysvětlení vlivu teploty a tlaku na rovnovážné konstanty.

Některé věci se dějí samovolně, jiné nikoli. Plyn expanduje, aby vyplnil celý objem nádoby, horké těleso se ochlazuje na teplotu svého okolí a chemická reakce probíhá v jednom směru mnohem ochotněji než ve směru opačném. Nějaká podstata našeho světa tedy určuje **samovolný (spontánní) směr** dějů. Směr, ve kterém změna probíhá, aniž by k tomu bylo třeba dodávat práci. Plyn ale může být stlačen do menšího objemu, těleso může být ochlazen na teplotu nižší, než má jeho okolí, některé reakce mohou probíhat i v opačném směru (elektrolýza vody oproti spalování vodíku). Avšak žádný z těchto dějů není spontánní – aby tyto děje proběhly, musíme jim zvenčí dodat práci. V této souvislosti poznamenejme, že pojem „spontánní“ je třeba chápat jako **přirozenou tendenci**, která může vést k opravdovému uskutečnění daného děje, ale také nemusí. Termodynamika totiž neříká nic o rychlosti, kterou spontánní změna vlastně probíhá. A tak některé spontánní děje (například přeměna diamantu na grafit) mohou být tak pomalé, že se tato tendence v praxi nikdy neuskuteční, zatímco jiné (například expanze plynu do vakua) proběhnou téměř okamžitě.

Rozlišení mezi dvěma druhy dějů, samovolným a nesamovolným, je předmětem **druhého zákona termodynamiky**. Tento zákon lze vyjádřit celou řadou různých ekvivalentních výroků. Jedno jeho znění zformuloval Kelvin:

Děj, jehož jediným výsledkem by byla úplná přeměna tepla odebíraného z tepelného zásobníku na práci, není možný.

Bylo například dokázáno, že není možné zkonstruovat stroj schematicky znázorněný na Obr. 3.1, který by teplo odebírané z tepelného zásobníku beze zbytku přeměňoval na práci. Všechny skutečné tepelné stroje mají nejen zdroj tepla, ale i chladič, přičemž část odebraného tepla je vždy odevzdána chladiči a není přeměněna na práci.

Kelvinův výrok je zobecněním jiné banální zkušenosti: míč v klidu na podložce sám od sebe nikdy nevyskočí vzhůru. Takovýto výskok by totiž odpovídal tomu, že by se teplo z podložky samovolně přeměnilo na práci.

3.1 Směr samovolného děje

Co určuje směr spontánní změny? Celková energie izolovaného systému to není. První zákon termodynamiky říká, že při každém ději se energie zachovává. To nemůžeme ignorovat a jednoduše říct, že vše spěje ke stavu nižší energie. Celková energie izolovaného systému je totiž neměnná.

3. Druhý zákon termodynamiky

3.1 Směr samovolného děje

3.1.1 Disipace energie

3.1.2 Entropie

I-3.1 Využití v inženýrství. Chlazení

3.1.3 Změny entropie doprovázející vybrané děje

3.1.4 Třetí zákon termodynamiky

I-3.2 Využití v chemii materiálů. Defekty v krystalech

3.2 Vlastnosti systému

3.2.1 Helmholtzova a Gibbsova energie

3.2.2 Standardní molární Gibbsovy energie

3.3 Spojení prvního a druhého zákona

3.3.1 Fundamentální rovnice

3.3.2 Vlastnosti vnitřní energie

3.3.3 Vlastnosti Gibbsovy energie

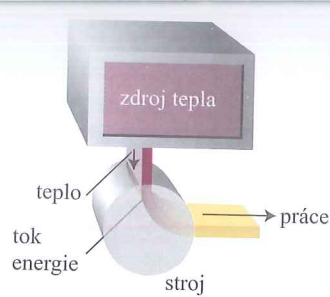
Seznam nejdůležitějších vztahů

Doplňující informace

Otázky

Cvičení

Problémově orientované úlohy



Obr. 3.1: Kelvinova formulace druhého termodynamického zákona nedovoluje zde znázorněný děj, ve kterém je teplo zcela přeměňováno na práci, aniž by docházelo k nějaké další změně. Tento děj ale není v rozporu s prvním termodynamickým zákonem, neboť energie se v něm zachovává

Je to tedy snad energie vlastního systému, jež směřuje k dosažení nějakého minima? Proti tomu svědčí dva argumenty. Zprvu jestliže ideální plyn expanduje do vakua, jeho vnitřní energie se nemění. Zadržte pokud energie systému během samovolné změny poklesne, o stejnou hodnotu musí vzrůst energie jeho okolí (tak praví první zákon termodynamiky). Vzrůst energie okolí je právě tak spontánním procesem, jako je pokles energie uvažovaného systému.

Při průběhu děje zůstává tedy celková energie izolovaného systému konstantní, ale určitým způsobem se přerozdělí. Není to ale tak, že směr změny souvisí s distribucí energie? Ukážeme si, že tato myšlenka je klíčem k řešení našeho problému a že samovolné změny jsou vždy doprovázeny rozptýlováním (disipací) energie.

3.1.1 Disipace energie

Důležité pojmy:

V průběhu samovolné přeměny v izolovaném systému se celková energie rozptyluje do neuspořádaného tepelného pohybu částic tvořících systém.

Rozptýlování (**disipaci**) energie můžeme dobře ilustrovat na příkladu míče (systém) poskakujícího po podlaze (okolí). Míč se nedostane po každém následujícím odrazu do stejné výšky kvůli neelastickým ztrátám energie do materiálu míče i do podlahy. Kinetická energie pohybu míče jako tělesa je rozptýlována do energie tepelného pohybu jeho částic a částic podlahy, na kterou naráží. Samovolná změna tedy směřuje ke stavu, kdy se míč zastaví na podlaze a veškerá jeho kinetická energie je rozptýlena do neuspořádaného tepelného pohybu molekul vzduchu a atomů prakticky nekonečné podlahy (viz **Obr. 3.2**).

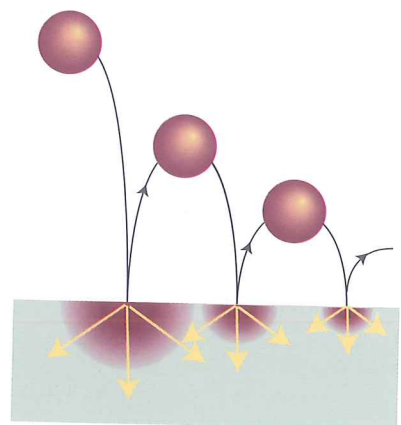
Nikdy nebyl pozorován opačný jev, tedy to, že by se míč položený na teplou podlahu sám odrazil a začal poskakovat. Aby k tomu došlo, muselo by se stát něco velmi zvláštního. Především by bylo třeba, aby se část energie tepelného pohybu atomů v podlaze akumulovala do jediného malého objektu, míče. Tato akumulace by samozřejmě vyžadovala, aby se energie obrovského množství vibrací atomů podlahy spontánně soustředila do mnohem menšího počtu atomů míče (viz **Obr. 3.3**). K tomu, aby míč vyskočil vzhůru, by se také všechny jeho atomy musely pohnout stejným směrem. Tepelný pohyb je ale neuspořádaný a soustředění nahodilého, neuspořádaného pohybu do pohybu uspořádaného a koordinovaného je tak nepravděpodobné, že ho lze pustit z hlavy jako prakticky nemožné¹⁾.

Zdá se, že jsme tedy našli ukazatel směru samovolného děje: **jeho cesta povede k většímu rozptýlu celkové energie izolovaného systému**. Tento princip vysvětluje směr děje v případě poskakujícího míče, neboť jeho energie je disipována do tepelného pohybu atomů podlahy.

Opačný pochod nemůže být samovolný, protože je vysoce nepravděpodobné, že se chaoticky rozptýlená energie soustředí a povede k lokalizovanému, organizovanému a jednotnému pohybu atomů míče. Plyn se nebude samovolně stlačovat, neboť by se musely jeho molekuly, a tedy i jejich energie samy soustředit do určité části nádoby. Obrácený pochod, spontánní expanze, je přirozeným důsledkem rozptýlování energie, ke kterému dochází tím, jak molekuly plynu zaujímají větší objem. Těleso spontánně nezvýší svou teplotu nad teplotu svého okolí, protože je nanejvýš nepravděpodobné, aby nahodilé kolize vibrujících atomů okolí vedly k soustředění takového tepelného pohybu v daném tělese. Obrácený děj, to znamená disipace energie objektu do okolí ve formě tepelného pohybu, je naopak přirozený.

Mohlo by se zdát paradoxní, že rozptýlování energie a hmoty může vést ke tvorbě tak uspořádaných struktur, jako jsou krystaly a proteiny. Nicméně časem uvidíme, že i organizované struktury mohou vznikat jako důsledek disipace ener-

1) Do určité míry souhlasný pohyb molekul, ale v mnohem menším měřítku, lze pozorovat prostřednictvím malých částic suspendovaných v tekutině. Je znám jako **Brownův pohyb**.



Obr. 3.2: Směr spontánní změny pro míč poskakující po podlaze. Při každém nárazu je část jeho energie znehodnocena převodem na tepelný pohyb atomů podlahy a tím se energie rozptyluje. Obrácený pochod nebyl v makroskopickém měřítku nikdy pozorován

gie a hmoty. Uvidíme, že přechod do neuspořádaného stavu vysvětluje směr přeměny ve všech jejích formách.

3.1.2 Entropie

Důležité pojmy:

- Entropie funguje jako ukazatel směru samovolné změny.
- Změna entropie se definuje na základě vyměňovaného tepla (Clausiova definice).
- Absolutní entropie se definuje počtem způsobů, kterými lze dosáhnout daného uspořádání (Boltzmanův vzorec).
- Carnotův cyklus se užívá k důkazu, že entropie je stavová funkce.
- Termodynamická teplotní stupnice a její realizace, Kelvinova stupnice, jsou definovány na základě účinnosti tepelného stroje.
- Clausiova nerovnost říká, že entropie při samovolném ději roste a představuje tedy konsistentní vyjádření druhého zákona.

První zákon termodynamiky vedl k zavedení pojmu **vnitřní energie**, U . Vnitřní energie je stavovou funkcí, jež umožňuje zjistit, zda je daná změna přípustná: mohou nastat jen takové změny, při nichž vnitřní energie izolovaného systému zůstane konstantní. Zákon, který umožňuje zjistit směr samovolné změny, druhý zákon termodynamiky, lze vyjádřit prostřednictvím jiné stavové veličiny, **entropie**, S . Uvidíme, že entropie (která představuje míru neuspořádanosti systému a kterou budeme zakrátko přesně definovat) umožní posoudit, zda do daného stavu systému je možné dospět z jiného jeho stavu samovolnou změnou, či nikoli. První zákon používá vnitřní energii, aby s její pomocí identifikoval **přípustné** změny systému; druhý zákon pak používá entropii, aby mezi přípustnými změnami systému našel ty, jež jsou **samovolné**.

Druhý zákon termodynamiky můžeme pomocí entropie vyjádřit takto:

Entropie izolovaného systému během spontánní změny roste, $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

kde ΔS_{tot} je celková entropie systému a jeho okolí. Termodynamicky nevrátelné děje (jako ochlazování na teplotu okolí nebo volná expanze plynů) jsou spontánní děje, a musí být tedy doprovázeny vzrůstem entropie.

3.1.2.1 Termodynamická definice entropie

Termodynamická definice entropie uvažuje změnu entropie, dS , ke které dochází v důsledku nějaké fyzikální či chemické změny (obecněji řečeno v důsledku děje). Tato definice vychází z představy, že změna stupně rozptýlení energie závisí na tom, jaké množství energie se vyměňuje ve formě tepla. Jak jsme už uvedli, teplo stimuluje neuspořádaný pohyb částic hmoty, podporuje tedy růst entropie. Naopak práce podporuje jednotný pohyb částic, a tudíž entropii nemění.

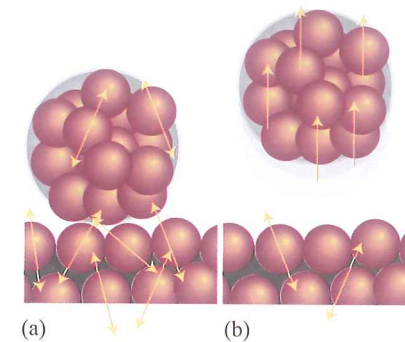
Termodynamickou definicí změny entropie vyjadřuje vztah

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad \text{definice změny entropie} \quad [3.1]$$

kde q_{rev} je vratně dodané teplo. Pro měřitelnou změnu mezi dvěma stavy i a f integrace tohoto vztahu dává

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad [3.2]$$

Abychom vypočítali rozdíl entropie mezi dvěma stavy systému, zvolíme nejprve jakoukoli **vratnou** cestu spojující tyto stavy a pak integrujeme podíl dodaného tepla a teploty systému odpovídající jednotlivým infinitezimálním úsekům této cesty.



Obr. 3.3: Molekulová interpretace nevrátelnosti vyjádřená druhým termodynamickým zákonem: (a) míč v klidu na teplém povrchu; atomy vykazují tepelný pohyb (v tomto případě vibraci) jak naznačují šipky (b) aby míč vyletěl vzhůru, musela by se podstatná část neuspořádaného vibračního pohybu změnit na koordinovaný směřovaný pohyb – taková proměna je však vysoce nepravděpodobná

Správné použití: Vyjádříme-li teplo v joulech a teplotu v kelvinech, je podle rovn. (3.2) jednotkou entropie joule na kelvin (J K^{-1}). Entropie je extenzivní veličina. Molární entropie, tj. entropie dělená látkovým množstvím, je udávána v joulech na kelvin na mol ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$). Tato jednotka entropie je shodná s jednotkou univerzální plynové konstanty a molárních tepelných kapacit. Molární entropie je intenzivní veličina.

Příklad 3.1: Výpočet změny entropie pro izotermickou expanzi ideálního plynu

Vypočítejte změnu entropie vzorku ideálního plynu, který expanduje izotermicky z objemu V_i na objem V_f .

Postup: Definice entropie říká, že je nutno ji vypočítat po vratné cestě mezi počátečním a konečným stavem, bez ohledu na to, jakým způsobem ve skutečnosti děj probíhá. Jelikož podle zadání je expanze izotermická, teplota je konstantní a může být v rovn. (3.2) vytknuta před integrál. energii absorbovanou systémem během vratné izotermické expanze ideálního plynu můžeme vypočítat ze vztahů $\Delta U = q + w$ a $\Delta U = 0$, odkud plyne $q = -w$, a tedy pro vratnou změnu $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}}$. Práci vratné izotermické expanze ideálního plynu jsme již vypočítali v odst. 2.1.3.

Řešení: Protože teplota je konstantní, rovn. (3.2) přechází na tvar

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

a z rovn. (2.10) víme, že

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

takže pro příslušnou změnu entropie plyne $\Delta S = nR \ln(V_f / V_i)$.

Názorný příklad: Jestliže se objem jednoho molu libovolného ideálního plynu při konstantní teplotě zdvojnásobí, tj. $V_f/V_i = 2$, dostaneme

$$\Delta S = (1,00 \text{ mol}) \cdot (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot \ln 2 = +5,76 \text{ J K}^{-1}.$$

Vyzkoušejte se sami 3.1: Vypočítejte změnu entropie, když se tlak daného množství ideálního plynu izotermicky změní z p_i na p_f . Čím je tato změna způsobena? [$\Delta S = nR \ln(p_i/p_f)$; změnou objemu při kompresi plynu]

Definici v rovn. (3.1) můžeme využít k odvození vztahu pro změnu entropie okolí ΔS_{sur} . Uvažujme infinitesimální přenos tepla do okolí, dq_{sur} . Okolí bude představovat zásobník o konstantním objemu, takže dodaná tepelná energie bude odpovídat změně vnitřní energie okolí, dU_{sur} ²⁾. Vnitřní energie je stavová funkce a dU_{sur} je tedy totální diferenciál. Jak jsme již viděli, tyto skutečnosti znamenají, že dU_{sur} nezávisí na tom, jakým způsobem změna proběhla a tedy ani na tom, zda byl proces vratný, nebo nevratný. Totéž se týká i dq_{sur} , jemuž se dU_{sur} rovná. V tomto smyslu můžeme upravit definici v rovn. (3.1), tj. vynechat podmínku vratnosti, a psát

$$dS = \frac{dq_{\text{sur,rev}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{dq_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad \text{změna entropie okolí} \quad (3.3a)$$

Protože teplota okolí zůstává při jakékoli změně konstantní, pro měřitelnou změnu jeho entropie platí

$$dS = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \quad (3.3b)$$

To znamená, že bez ohledu na to, jak změna v systému proběhla (vratně, či nevratně), změnu entropie okolí lze vypočítat jako podíl převedeného tepla a teploty, při které převod proběhl.

²⁾ Alternativně lze uvažovat okolí při konstantním tlaku. V takovém případě by platilo $dq_{\text{sur}} = dH_{\text{sur}}$.

Rovnice (3.3) umožňuje velice jednoduše určit změnu entropie okolí spojenou s jakýmkoli procesem. Například pro adiabatický děj platí $q_{\text{sur}} = 0$, a proto pro adiabatickou změnu

$$\Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad (3.4)$$

Tento vztah platí bez ohledu na to, zda je děj vratný, či nevratný, ale pouze za předpokladu, že se v okolí lokálně netvoří žádná horká místa. To znamená, že platí potud, pokud okolí zůstává ve vnitřní rovnováze. Jestliže se ale horká místa vytvářejí, pak se lokalizovaná energie může dále spontánně disipovat, a tak generovat v okolí další entropii.

Názorný příklad: Uvažujme sloučení 1 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ z prvků za standardních podmínek a při 298 K. K výpočtu změny entropie okolí použijeme hodnotu slučovací entalpie kapalné vody, $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$ z Tab. 2.8. Uvolněné teplo se odevzdá okolí, které je při konstantním tlaku, takže $q_{\text{sur}} = +286 \text{ kJ}$. Odtud

$$\Delta S_{\text{sur}} = (2,86 \cdot 10^5 \text{ J})/298 \text{ K} = +960 \text{ J K}^{-1}$$

Tato výrazně exotermická reakce způsobí nárůst entropie okolí, protože energie uvolněná při reakci je do okolí předána ve formě tepla.

Vyzkoušejte se sami 3.2: Vypočítejte změnu entropie okolí pro vznik 1 mol $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ ze 2 mol $\text{NO}_2(g)$ za standardních podmínek při 298 K. [-192 J K^{-1}]

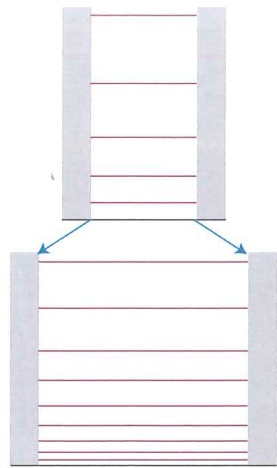
3.1.2.2 Statistický pohled na entropii

Výchozím bodem pro molekulovou interpretaci druhého zákona termodynamiky je Boltzmannovo zjištění probírané v odst. F.5.1, že atom nebo molekula může nabývat jen určitých hodnot energie, které jsou označovány jako jejich energetické hladiny. Stálý tepelný pohyb molekul, který pozorujeme ve vzorku hmoty při $T > 0$, způsobuje to, že jeho molekuly jsou rozděleny do dovolených energetických hladin. Boltzmann nalezl rovněž vztah mezi distribucí molekul do energetických hladin a entropií. Postuloval, že entropie systému je dána vztahem

$$S = k \ln W \quad \text{Boltzmannův vzorec pro entropii} \quad (3.5)$$

kde $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ a W je počet mikrostavů, tj. způsobů, kterými mohou být molekuly systému uspořádány tak, aby byla celková energie systému zachována. Každý mikrostav trvá jen okamžik a odpovídá určitému rozdělení molekul do dostupných energetických hladin. Když měříme vlastnosti systému, měříme zprůměrovanou hodnotu přes mnoho mikrostavů, kterých systém může dosáhnout za podmínek experimentu. Pojem počtu mikrostavů kvantifikuje poměrně špatně definované pojmy „chaos“ a „rozptylování energie a hmoty“, které se obvykle užívají k zavedení pojmu entropie: „chaotičtější“ rozdělení energie a hmoty odpovídá prostě většímu počtu mikrostavů spojených se stejnou celkovou energií.

Rovnice (3.5) je známá jako Boltzmannův vzorec a entropie z něj vypočítaná se někdy nazývá **statistická entropie**. Vidíme, že když $W = 1$, což odpovídá jedinému mikrostavu (pouze jednomu možnému způsobu k dosažení dané energie, všechny molekuly v přesně stejném stavu), potom $S = 0$, neboť $\ln 1 = 0$. Pokud ale systém může existovat ve více než jednom mikrostavu, pak $W > 1$ a $S > 0$. Jestliže molekuly systému mají přístup k většímu počtu energetických hladin, pak existuje více možných způsobů k dosažení dané celkové energie, což znamená, že existuje více mikrostavů pro danou hodnotu celkové energie, takže W je větší, a tedy i entropie je větší, než když je přípustných méně stavů. Statistický výklad entropie shrnutý Boltzmannovým vzorcem je konzistentní s naším dřívějším tvrzením,



Obr. 3.4: Při zvětšování nádoby se energetické hladiny posouvají blíže k sobě a jejich počet dostupný molekulám plynu se zvětšuje. V důsledku toho roste partiční funkce a s ní i entropie

že entropie souvisí s disipací energie. Konkrétně pro částice plynu v nádobě se rozdíl mezi energetickými hladinami zmenšuje s tím, jak se nádoba zvětšuje (viz **Obr. 3.4**; toto je závěr plynoucí z kvantové teorie, který si ověříme v **Kap. 8**). Proto je možných více mikrostavů, W roste a S roste, přesně jak jsme odvodili z termodynamické definice entropie.

Boltzmannova molekulární teorie entropie také podporuje termodynamickou definici danou rovn. (3.1). Abychom to pochopili, uvědomme si, že molekuly v systému při vysoké teplotě mohou obsazovat velké množství dostupných energetických hladin, takže nějaký další malý přísun energie ve formě tepla způsobí jen relativně malé zvýšení počtu těchto dostupných hladin. Proto počet mikrostavů ani entropie systému příliš neporostou. Naproti tomu molekuly při nízké teplotě mají přístup k daleko menšímu počtu energetických hladin (při $T=0$ je k dispozici pouze nejnižší hladina), a proto přísun stejného množství tepelné energie zvýší počet dostupných energetických hladin a počet mikrostavů velmi významně. Odtud vyplývá, že změna entropie dodáním tepla bude větší, když bude tato energie dodána chladnému tělesu, než když bude dodána teplému tělesu. Tento argument ukazuje, že entropie by měla být nepřímo úměrná teplotě, při níž k převodu tepla dochází, což také tvrdí rovn. (3.1).

3.1.2.3 Entropie jako stavová veličina

Entropie je stavovou funkcí. K důkazu tohoto tvrzení musíme ukázat, že integrál dS nezávisí na cestě. K tomu postačí ukázat, že se integrál v rovn. (3.1) pro libovolný kruhový děj rovná nule, což zaručuje, že entropie je v počátečním i konečném stavu stejná, nezávisle na cestě probíhajícího děje (viz **Obr. 3.5**). To znamená, že třeba dokázat, že

$$\oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T_{\text{sur}}} = 0 \quad (3.6)$$

kde symbol \oint označuje integraci po uzavřené cestě. Důkaz provedeme ve třech krocích:

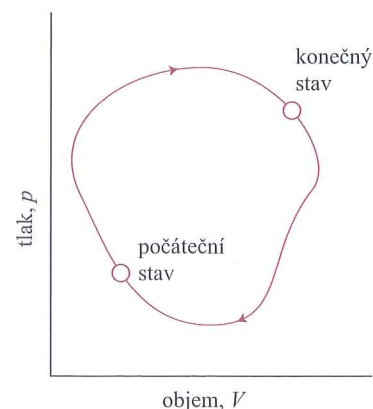
1. Nejprve ukážeme, že rovn. (3.6) platí pro speciální kruhový děj (zvaný Carnotův cyklus) uvažující jako náplň ideální plyn.
2. Potom dokážeme, že tento výsledek platí bez ohledu na pracovní médium.
3. Nakonec ukážeme, že tento výsledek platí pro jakýkoli cyklus.

Carnotův cyklus, pojmenovaný po francouzském inženýrovi Sadi Carnotovi, sestává ze čtyř dílčích vratných dějů (viz **Obr. 3.6**):

1. Vratná izotermická expanze z bodu A do bodu B při teplotě T_h ; změna entropie je q_h/T_h , kde q_h je energie dodaná systému ve formě tepla z tepelného zdroje (zásobníku).
2. Vratná adiabatická expanze z bodu B do bodu C. Žádná energie ve formě tepla neodchází ze systému, takže změna entropie je nulová. Během této expanze teplota systému klesá z T_h na teplotu chladiče T_c .
3. Vratná izotermická komprese z bodu C do bodu D při T_c . Energie ve formě tepla se odevzdává chladiči, změna entropie systému je q_c/T_c ; v tomto případě má q_c zápornou hodnotu.
4. Vratná adiabatická komprese z bodu D do bodu A. Systém nevyměňuje žádnou energii ve formě tepla, takže změna entropie je nulová. Teplota systému se zvýší z T_c zpět na T_h .

Celková změna entropie přes celý cyklus je součtem změn v jednotlivých dílčích krocích:

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$



Obr. 3.5: V termodynamickém cyklu (od počátečního stavu do konečného stavu a potom zase zpět do počátečního stavu) je celková změna stavové funkce nulová

Jak ukážeme v **Odůvodnění 3.1**, pro ideální plyn platí

$$\frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c} \quad (3.7)$$

Dosazení tohoto vztahu do předcházející rovnice dává nulu na pravé straně, což je to, co jsme chtěli dokázat.

Odůvodnění 3.1: Carnotův cyklus

K odůvodnění využijeme dvou charakteristických rysů Carnotova cyklu. Jedním je to, že teploty T_h a T_c v rovn. (3.7) leží na stejné adiabatě (viz **Obr. 3.6**). Druhým je pak to, že energie vyměňované jako teplo během dvou izotermických kroků jsou dány vztahy

$$q_h = nRT_h \ln(V_B/V_A) \quad q_c = nRT_c \ln(V_D/V_C)$$

Nyní ukážeme, že objemy příslušející bodům A, B, C a D jsou vázány velmi jednoduchým vztahem. Ze vztahu mezi teplotou a objemem pro vratný adiabatický děj ($VT^c = \text{konst.}$, rovn. (2.28)):

$$V_A T_h^c = V_D T_c^c \quad V_C T_c^c = V_B T_h^c$$

Vynásobením těchto dvou vztahů dává

$$V_A V_C T_h^c T_c^c = V_D V_B T_h^c T_c^c$$

což se po vykrácení teplot zjednoduší na

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$$

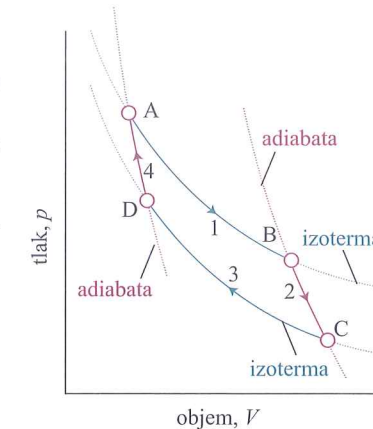
S využitím tohoto vztahu můžeme psát

$$q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$$

a tedy

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln(V_B/V_A)}{-nRT_c \ln(V_B/V_A)} = -\frac{T_h}{T_c}$$

což odpovídá rovn. (3.7).



Obr. 3.6: Základní schéma Carnotova cyklu. V kroku 1 probíhá izotermická vratná expanze při teplotě T_h . Krok 2 je vratná adiabatická expanze, při níž teplota poklesne z T_h na T_c . V kroku 3 probíhá vratná izotermická komprese při T_c a následující vratnou adiabatickou kompresí (krok 4) se systém vrací do počátečního stavu

Ve druhém kroku důkazu máme ukázat, že rovn. (3.6) platí pro jakékoli médium, nejen pro ideální plyn. K tomuto účelu zavedeme pojem **účinnost**, η (eta), tepelného stroje:

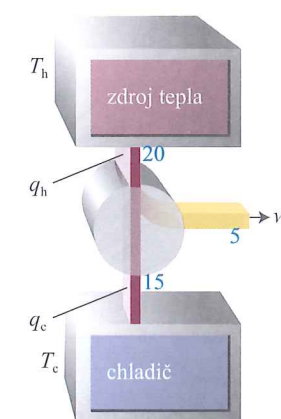
$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{teplo přijaté od tepelného zdroje}} = \frac{|w|}{|q_h|} \quad \text{definice účinnosti} \quad (3.8)$$

Absolutní hodnoty použijeme proto, abychom se vyhnuli komplikacím se znaménky: všechny účinnosti jsou kladná čísla. Tato definice říká, že čím je větší vykonaná práce při daném množství tepla dodaného z tepelného zásobníku, tím větší je účinnost stroje. Tuto definici lze vyjádřit pouze prostřednictvím vyměňovaných tepel, jelikož (jak vidíme z **Obr. 3.7**) strojem vykonaná práce je dána rozdílem tepla dodaného z tepelného zásobníku a tepla odevzdaného chladiči:

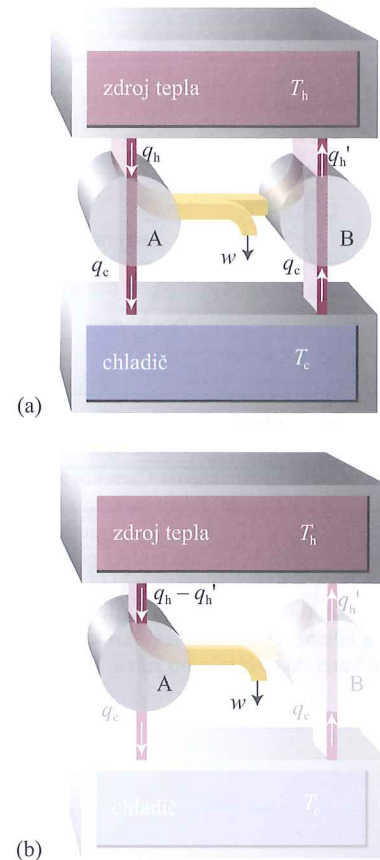
$$\eta = \frac{|q_h| - |q_c|}{|q_h|} = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} \quad (3.9)$$

S uvážením rovn. (3.7) potom pro Carnotův stroj dostaneme (uvědomte si, že pro absolutní hodnoty tepel záporné znaménko v rovn. (3.7) zmizí)

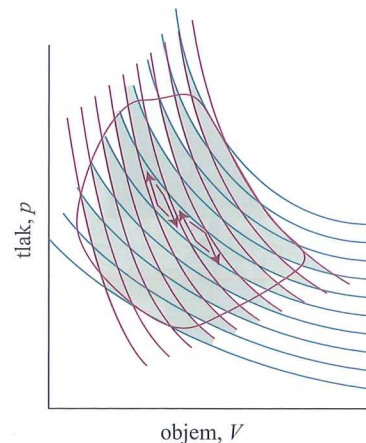
$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \text{Carnotova účinnost} \quad (3.10)$$



Obr. 3.7: Předpokládejme, že stroji je z tepelného zdroje dodána energie q_h (například 20 kJ), ze které se chladiči odevzdá q_c (například 15 kJ). Práce vykonaná strojem je $q_h + q_c$ (tj. 20 kJ + (-15 kJ) = 5 kJ). Účinnost stroje je dána podílem vykonané práce a energie dodané ze zdroje tepla



Obr. 3.8: (a) Stejná účinnost všech vratných strojů pracujících mezi stejnými tepelnými zásobníky je v tomto diagramu demonstrována na tocích energie (b) Výsledným efektem těchto dějů by byla přeměna tepla v práci bez použití chladiče, což odporuje druhému termodynamickému zákonu



Obr. 3.9: Každý cyklus lze rozdělit do malých Carnotových cyklů. Tento postup je exaktní v limitě infinitesimálně malých cyklů. Změny entropie v úsecích uvnitř této množiny cyklů se navzájem kompenzují a zůstávají jen změny v úsecích nacházejících se na jejím obvodu. Protože změna entropie je v každém jednotlivém cyklu nulová, nulovou hodnotu má také integrál přes celý obvod

Nyní přikročíme ke zobecnění tohoto výsledku. Z druhého zákona termodynamiky vyplývá, že **všechny vratné stroje mají stejnou účinnost bez ohledu na svou konstrukci**. Abychom se přesvědčili o pravdivosti tohoto tvrzení, uvažujme dva vzájemně spřažené vratné stroje pracující mezi stejnými tepelnými zásobníky (viz **Obr. 3.8**). Pracovní látky a detaily konstrukce ponechme zcela libovolné. Předpokládejme nejprve, že stroj A je účinnější než stroj B a že stroj B necháme pracovat obráceně, takže bude odebírat teplo z chladného zásobníku q_c a po dodání práce odevzdávat určité množství tepla teplému zásobníku. Protože stroj A je účinnější než stroj B, není nutné použít veškerou práci, jež vyprodukuje na obrácený chod stroje B a získaný rozdíl lze pak využít jinak.

Celkový výsledek je ten, že chladný zásobník zůstal nezměněn, vykonala se práce a teplý zásobník určité množství energie ztratil. Tento výsledek je ale v rozporu s Kelvinovou formulací druhého zákona, protože takový stroj by nedělal nic jiného, než že by měnil dodané teplo přímo na práci. V molekulárním vyjádření by se neuspořádaný tepelný pohyb molekul měnil na uspořádaný, jež je charakteristický pro práci. Protože tento závěr odporuje zkušenosti, musí být nesprávný předpoklad, že vratné stroje A a B mají různé účinnosti. Odtud pak dále plyne, že vztah mezi vyměňovaným teplem a teplotami musí být nezávislý na pracovním médiu a tedy že rovn. (3.10) platí pro jakoukoli látku podrobenou Carnotovu cyklu.

Pro poslední krok naší argumentace si uvědomíme, že každý vratný cyklus může být aproximován souborem Carnotových cyklů a integrál přes libovolnou uzavřenou cestu součtem integrálů přes každý z těchto Carnotových cyklů (viz **Obr. 3.9**). Tato aproximace přejde na exaktní výsledek, jestliže jednotlivé uvažované dílčí cykly budou infinitesimální. Změna entropie pro každý individuální cyklus je nulová (jak jsme již ukázali), takže i součet změn entropie všech cyklů se rovná nule. Snadno nahlédneme, že v tomto součtu se změna entropie podél každé jednotlivé cesty vzájemně vruší se změnou entropie podél cesty, kterou sdílí se sousedním cyklem. Takto se všechny změny entropie vzájemně vruší kromě těch podél obvodu celého cyklu. To znamená, že

$$\sum_{\text{vše}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \sum_{\text{obvod}} \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

V limitě infinitesimálních cyklů kopírují hrany Carnotových cyklů, jejichž příspěvky se vzájemně neruší, přesně celkový cyklus a suma přechází na integrál. Rovnice (3.6) odtud pak přímo vyplyne. Tento výsledek říká, že dS je totální diferenciálem, a S je proto stavovou funkcí.

3.1.2.4 Termodynamická teplota

Předpokládejme, že máme stroj pracující mezi teplým zásobníkem o teplotě T_h a chladičem o teplotě T_c . Potom z rovn. (3.10) víme, že

$$T = (1 - \eta)T_h \quad (3.11)$$

Právě tento vztah umožnil Kelvinovi definovat **termodynamickou teplotní stupnici** na základě účinnosti tepelného stroje. Uvažujme stroj, jehož teplý zásobník má známou teplotu a teplota chladiče není známá. Tuto teplotu je pak možné určit teoreticky z měření účinnosti stroje. Kelvinova stupnice (jako speciální případ termodynamické teplotní stupnice) je definována tak, že hypotetickým tepelným zdrojem je voda při teplotě svého trojného bodu (přesně 273,16 K). Je-li pak například zjištěno, že účinnost takového stroje je 0,20, potom je teplota chladiče $0,80 \cdot 273,16 = 218,53$ K. Zdůrazněme, že tento výsledek nezávisí na použitém pracovním médiu.

3.1.2.5 Clausiova nerovnost

Nyní si ukažme, že definice entropie je v souladu s druhým zákonem. Začneme tím, že si připomeneme, že při vratném ději je vykonaná práce větší než při ději, který probíhá nevratně. To znamená, že $|dw_{\text{rev}}| \geq |dw|$. Protože dw_{rev} i dw

jsou záporné (energie odchází ze systému), je uvedená nerovnost ekvivalentní $-dw_{\text{rev}} \geq -dw$, a tudíž platí $dw - dw_{\text{rev}} \geq 0$. Protože vnitřní energie je stavová funkce, její změna mezi danými dvěma stavy je pro nevratnou i vratnou cestu stejná, takže můžeme psát

$$dU = dq + dw = dq_{\text{rev}} + dw_{\text{rev}}$$

Odtud plyne, že $dq_{\text{rev}} - dq = dw - dw_{\text{rev}} \geq 0$, neboli $dq_{\text{rev}} \geq dq$, a proto také $dq_{\text{rev}}/T \geq dq/T$. Nyní použijeme termodynamickou definici entropie, rovn. (3.1), $dS = dq_{\text{rev}}/T$, abychom zapsali

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \text{Clausiova nerovnost} \quad (3.12)$$

Tento vztah se nazývá **Clausiova nerovnost** a má velký význam pro diskusi samovolnosti chemických reakcí, což uvidíme v **odst. 3.2.1**.

Názorný příklad:

Uvažujme přenos energie ve formě tepla z jednoho systému – tepelného zdroje při teplotě T_h , do jiného systému – chladiče o teplotě T_c (viz **Obr. 3.10**). Když teplo $|dq|$ opouští tepelný zdroj (tj. $dq_h < 0$), platí podle Clausiovy nerovnosti $dS \geq dq_h/T_h$. Když je teplo $|dq|$ absorbováno chladičem (tj. $dq_c > 0$), platí podle Clausiovy nerovnosti $dS \geq dq_c/T_c$. Celkově tedy

$$dS \geq \frac{dq_h}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c}$$

Ale $dq_h = -dq_c$, takže vychází kladná hodnota pro dS

$$dS \geq -\frac{dq_c}{T_h} + \frac{dq_c}{T_c} = \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) dq_c$$

(protože $dq_c > 0$ a $T_h > T_c$). Přenos tepla z teplejšího tělesa na chladnější (ochlazení teplejšího tělesa) je tedy samovolný proces, což samozřejmě víme ze zkušenosti.

Nyní předpokládejme, že uvažovaný systém je izolovaný od svého okolí, takže $dq = 0$. Z Clausiovy nerovnosti pak vyplývá, že

$$dS \geq 0 \quad (3.13)$$

To znamená, že **entropie izolovaného systému roste nebo zůstává konstantní, nemůže však klesat**. Toto tvrzení vystihuje podstatu druhého zákona termodynamiky.

Využití v inženýrství

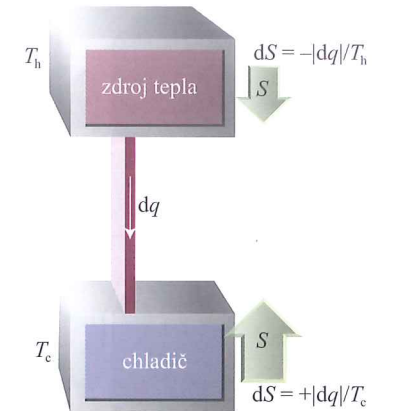
I-3.1 Chlazení

Argumenty, které jsme užívali při vysvětlení účinnosti tepelného stroje, můžeme využít k vyjádření účinnosti chladničky, tj. zařízení převádějícího teplo z chladnějšího objektu (obsahu chladničky) do teplejšího okolí (obvykle místnosti, v níž chladnička stojí). Čím méně práce musíme dodat k uskutečnění tohoto převodu, tím účinnější chladnička je.

Když se teplo $|dq_c|$ přesouvá z chladnějšího zásobníku při teplotě T_c do teplejšího při teplotě T_h , změna entropie je

$$\Delta S = -\frac{|q_c|}{T_c} + \frac{|q_c|}{T_h} < 0 \quad (3.14)$$

Proces není samovolný, jelikož v teplejším zásobníku není produkován dostatek entropie, který by překonal ztrátu entropie způsobenou v chladnějším zásobníku



Obr. 3.10: Když tepelný zdroj vydá energii ve formě tepla, jeho entropie poklesne. Pokud stejné množství tepla přijme chladič, jeho entropie vzroste o větší hodnotu. Celkově tedy dojde ke vzrůstu entropie a příslušný děj je spontánní. Velikost šipek znázorňuje relativní velikost změn entropie