



Výfučení: Termodynamika

Úvod

Dostáváte do rukou poslední Výfučení tohoto školního roku, jehož ústředním tématem je oblast fyziky nazývaná termodynamika. Termodynamika se zabývá popisem procesů a chování látek spojených s předáváním tepla a jinými tepelnými jevy. K popisu používá takzvaný *fenomenologický* přístup, což znamená, že její základní zákony jsou založeny pouze na výsledcích experimentů. Tato skutečnost však nijak nesnižuje důležitost termodynamiky. Naopak, jak se v tomto textu snad sami přesvědčíte, termodynamika nám umožňuje dozvědět se mnoho o chování látky bez jakékoliv znalosti její vnitřní struktury nebo vnitřních mechanismů. Úvahy a argumenty, které používáme, mohou být náročné na porozumění, proto jsme se rozhodli některé příslušné odstavce označit jako dobrovolné a ponecháváme na čtenářích, jestli se ponoří do náročnějších úvah, nebo pouze přijmou uvedené výsledky, které sice stačí k vypočítání příkladů, ale neumožňují pohlédnout hlouběji až k samotné podstatě chování našeho světa.

Stav systému

V termodynamice objekt našeho studia nazýváme *termodynamický systém* a k popisu jeho vnějšího (makroskopického) stavu používáme tzv. *stavové fyzikální veličiny*. Často přitom požadujeme, aby všechny procesy v našem systému byly v rovnováze, tedy aby se stav našeho systému bez přítomnosti nějakých vnějších změn neměnil. Za těchto podmínek už jsme schopni měřit příslušné stavové veličiny.

Jako příklad termodynamického systému si můžete představit třeba hélium v nafukovacím balónku. Stavové veličiny takového systému jsou například tlak, objem a teplota. K těmto veličinám si sice nejspíše každý čtenář dokáže vytvořit nějakou intuitivní představu, i přesto si je však pro úplnost pečlivěji vysvětlíme.

Tlak se definuje jako síla působící kolmo na nějakou plochu. Co je však skutečným původcem tlaku v našem balónku, kde se síla bere? Tlak vzniká v důsledku nárazů atomů a molekul dané látky na podložku (stěnu balonku). Tyto molekuly a atomy mají svoji hybnost a při nárazu do podložky se odrážejí. Ze zákona akce a reakce vyplývá, že tím působí na stěnu silou, kterou přepočítáváme na jednotku plochy. Dostáváme tak tlak. Krom balónku se s tlakem setkáme třeba u atmosférického tlaku v předpovědi počasí, ale nemusíme se omezovat jen na plyny, stejně to platí i u hydrostatického tlaku, který působí např. na ponorku.

Objem je jednoduše definován jako velikost prostoru, který systém zabírá. Toto si lze představit opravdu jednoduše.

Dalšími důležitými pojmy jsou *teplo* a *teplota*. Teplem rozumíme množství energie chaotických pohybů částic uvnitř látky. Pokud mezi dvěma navzájem spojenými systémy dochází k samovolnému přesunu tepla, pak říkáme, že mají různou teplotu. U dvou systémů v rovnováze říkáme, že mají navzájem stejnou teplotu. V této definici teploty hovoříme pouze o relativních teplotách, ale nestanovili jsme žádnou absolutní stupnici. Každému systému lze však vskutku přiřadit nějaké číslo (jeho teplotu) a systémy se stejným číslem (stejnou teplotou) jsou navzájem v rovnováze. Jedno praktické provedení tohoto konceptu je v praxi hodně používaná Celsiova stupnice, jejíž počátek je v bodě tuhnutí vody a používá se, protože je pro nás jednoduše pochopitelná a jsme na ni zvyklí.

V termodynamice se pro teplotu používá Kelvinova stupnice, tzv. termodynamická teplota, které se budeme věnovat později v textu. Zatím jen řekneme, že v případě rozdílu teplot se stupnice chovají stejně, tedy pokud je látka o $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ teplejší, pak je teplejší i o 1 K a její nula v Celsiově stupnici odpovídá teplotě $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Také prozradíme, že tato teplota souvisí s množstvím uloženého tepla (energie chaotických pohybů částic) v látce a nulová teplota pak odpovídá stavu, kdy už nemůžeme žádné další teplo látce odebrat. V tomto textu a tím pádem i ve všech příslušných výpočtech budeme používat výhradně Kelvinovu teplotní stupnici.

Vnitřní energie

Výše jsme se již bavili o energii molekul v tělese a o jejím příoměru k termodynamické teplotě. S tím souvisí i pojem *vnitřní energie*. Vnitřní energie tělesa je součtem kinetických i potenciálních energií všech molekul tělesa. Můžeme na ní skvěle demonstrovat první termodynamický zákon – zákon zachování energie – například při brzdění. Těleso mající určitou hmotnost m se nejprve pohybuje průměrnou rychlostí v a působí na něj třecí síla F_t , těleso tedy zpomaluje, což podle vzorce $E_k = mv^2/2$ znamená, že se snižuje i jeho kinetická energie. Jenže první termodynamický zákon říká, že energie se nemůže jen tak někam ztratit. Proto místo toho, aby se ztratila, se jen přemění, a to do vnitřní energie. Takže díky tření se při brzdění ohřeje jak těleso samotné, tak podložka, o kterou se tře.

První termodynamický zákon

Měli bychom si zrekapitulovat, co praví první termodynamický zákon:

Celkové množství energie (všech druhů) izolovaného termodynamického systému zůstává zachováno, jednotlivé druhy energií se mezi sebou mohou převádět.

Příklad převodu energií, kde se kinetická energie měnila na teplo, byl uveden výše. Můžeme se setkat i s další formulací:

Nelze sestavit stroj, který by trvale dodával mechanickou energii, aniž by spotřeboval odpovídající množství energie jiného druhu.

Tato formulace říká, že neexistuje tepelný stroj (stroj využívající k práci teplo, např. parní stroj, který budeme více rozebírat níže), který by porušoval zákon zachování energie tím, že by cyklicky vykonával mechanickou práci bez přísunu energie. Takový stroj by se označoval jako *perpetuum mobile* prvního druhu.

Takže pokud chceme změnit vnitřní energii U tělesa, musíme tak učinit přidáním, případně odebráním energie v podobě tepla Q nebo konáním práce W .

Zapsáno matematicky v případě, když my konáme práci na tělese:

$$\Delta U = Q + W$$

a v případě, když těleso samo koná práci:

$$\Delta U = Q - W.$$

Z posledního vzorce je vidět, že když těleso koná práci, tak chladne. Zapsáno jedním obecným vzorcem:

$$\Delta U = \pm |Q| \pm |W|,$$

kde znaménko minus volíme, pokud těleso teplo ztrácí, resp. práci koná, a znaménko plus pokud okolí teplo dodává, resp. okolí práci koná.

Druhý termodynamický zákon

Viděli jsme, že při procesech, u kterých se vyskytuje tření (například brzdění auta), dokážeme přeměnit veškerou mechanickou energii na teplo. Je však možné takový proces obrátit? Neboli je možné odebrat látce teplo a vykonat pomocí něj práci? Ukazuje se, že taková zařízení skutečně existují, můžeme si to ověřit například na chování obyčejného gumového pásku¹. Když pásek natáhneme, tak můžeme pocítit jeho lehké zahřátí, a naopak když ho povolíme, tak pocítíme lehké ochlazení: natažením jsme vyměnili mechanickou energii za tepelnou energii (zahřátí). Důvodem je uspořádání molekul v pásku. Toto uspořádání si můžeme představit jako svazek velké spousty molekulárních řetězců, ty se při natažení nahustí a zapletou. To způsobí, že molekuly do sebe začnou rychleji narážet, a uvolní se tedy teplo. Naopak při uvolnění se řetězce oddálí a pásek zchladne. Funguje to i obráceně, když pásek zahřejeme, tak se smrští.

Gumový pásek je příkladem zařízení, které se nazývá *tepelný stroj*. Velká část termodynamiky se zabývá právě studiem těchto strojů.

Tepelný stroj je zařízení, jednoduché či složité, které dokáže za přívodu tepla Q konat práci W .

Požadujeme, aby byl tento stroj i cyklický, což znamená, že jeho pohyb končí i začíná ve stejné pozici, a cyklus se tak může bez problémů stále opakovat a jeho provoz zajišťuje čistě jen přísun tepla. Skvělým příkladem cyklického tepelného stroje je parní stroj. Stačí jen přiložit pod kotlem, aby se voda změnila v páru, pohnula pístem a vykonala tak chtěnou práci. Pak se tlak páry uvolní a píst spadne působením tíhové síly na původní pozici. Již nepotřebná pára by se dala jen tak vypouštět do vzduchu, ale pak by se musela do kotle stále přičerpávat nová voda, což není úplně ideální, místo toho se nepotřebná pára svede do zařízení zvaného kondenzátor, kde se pomocí nějakého chladiva, třeba studené vody, mění opět na kapalnou vodu. Voda pak putuje opět do kotle, kde se znovu mění v páru a tak stále dokola. Pro provoz tohoto stroje je potřeba pouze udržovat oheň pod kotlem a zajistit přívod chladiva.

Všimněme si zvláštní vlastnosti parního stroje. Aby se po vykonání cyklu vrátil do původního stavu, musel odevzdat část tepla (ochlazení páry v kondenzátoru). Ptáme se, jestli by bylo možné tento proces vynechat, neboli jestli by bylo možné přeměnit veškeré teplo čistě na práci, a přesto vrátit systém do původního stavu. Druhý termodynamický zákon říká, že něco takového není možné. Můžeme jej formulovat podobně jako první zákon:

Nemůžeme za jedné konstantní teploty odebírat z termodynamického systému teplo a konat tím pouze práci, aniž by docházelo k nějakým jiným změnám ve stroji nebo okolí.

Každý cyklicky pracující tepelný stroj musí využívat alespoň dvě tělesa s různými teplotami, přičemž z teplejšího tělesa je teplo odebíráno a chladnějším odevzdáváno.

Existují i další formulace 2. zákona. Mohli bychom se například pokusit 2. zákon obejít tak, že necháme přecházet teplo z chladněšího tělesa na teplejší. Náš stroj by si pak toto teplo odebral, část by přeměnil na práci a zbytek odevzdal zpět chladněšímu tělesu. Jiná formulace druhého zákona nás proto ubezpečuje, že teplo samovolně (bez spotřebování jiné energie) z chladněšího tělesa na teplejší nikdy nepřechází. To samozřejmě neznamená, že by nebylo možné studenější těleso ochladit. Koneckonců každý má doma zařízení nazývané lednička, které tuto

¹O gumovém pásku poutavě vypráví Richard Feynman v minisérii *Fun to imagine*, která je k nalezení např. na Youtube https://www.youtube.com/watch?v=a_Fgy5nVmnk&ab_channel=IndiesScope.

činnost vykonává. Musíme si však uvědomit, že lednička je připojená do zásuvky a k ochlazování těles využívá elektrickou energii. Přechod tepla tedy není samovolný, je zprostředkováván konáním práce.

Carnotův ideální tepelný stroj

Tepelný stroj tedy nemůže mít nikdy stoprocentní účinnost. Provedeme logickou úvahu a pokusíme se najít tepelný stroj s co největší možnou účinností.²

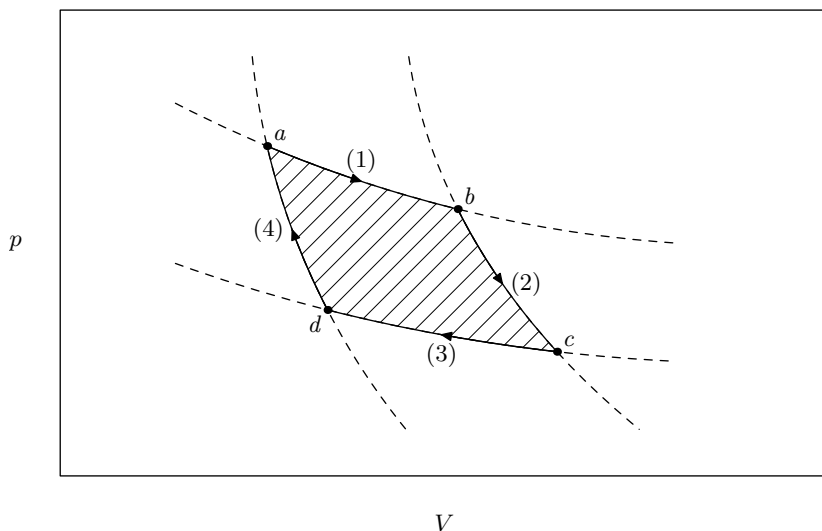
Aby měl náš hypotetický stroj největší možnou účinnost, musely by se všechny jeho součástky pohybovat bez tření. Představme si ho jako píst naplněný plynem, ke kterému budeme moci přikládat velmi chladné těleso o teplotě T_2 a horké těleso o teplotě T_1 . Tím, že jsme se zbavili tření, jsme zajistili, že když zatlačíme na píst z jedné strany nějakou silou, bude se tímto směrem pohybovat, a když směr síly obrátíme, otočí se i směr pohybu pístu. To samé musíme zajistit i u přechodu tepla, platí ale druhý termodynamický zákon. Teplo může přecházet z teplejšího tělesa na chladnější, ale ne naopak. Musíme tedy zajistit, aby měla tělesa přibližně stejnou teplotu, protože pak je možný přechod tepla na obě strany po jeho malém dodání jedné straně. Docílíme tak vlastně vratnosti tepelného stroje. To znamená, že tento tepelný stroj může běžet jedním směrem, spotřebovává teplo a konat práci, a nebo druhým, vyžadovat práci a produkovat teplo. Nyní si popíšeme jeden druh vratného stroje, abychom si ukázali, že je vytvoření výše popsaného idealizovaného vratného stroje možné. Tento stroj provádí tzv. *Carnotův cyklus*. Všechny procesy v něm musí být vratné, tedy musí umět běžet oběma směry.

Jednotlivé kroky Carnotova cyklu – pro zvědavé čtenáře Carnotův cyklus používá jako pracovní látku tzv. *ideální plyn*, což v praxi může být s dostatečnou přesností třeba vzduch. V jednom cyklu nejprve ohřejeme plyn na teplotu T_1 a necháme ho ve styku s horkým systémem. Zatímco probíhá přívod tepla do plynu, musíme velmi pomalu zvedat píst, abychom zabezpečili, že teplota plynu se nikdy příliš neodchýlí od T_1 . Kdybychom vytahovali píst příliš rychle, teplota plynu by silně klesla pod T_1 a proces by nebyl vratný. Pohybujeme-li pístem dostatečně pomalu, teplota plynu se nikdy příliš neodchýlí od T_1 . Vratíme-li pak píst pomalu zpět, teplota bude jen nepatrně vyšší než T_1 a teplo poteče obráceným směrem. Je tedy vidět, že takové *izotermické rozpínání* (rozpínání probíhající při stálé teplotě), je-li prováděno dostatečně pomalu a jemně, je vratným procesem.

Abychom lépe pochopili, co se při cyklu děje, ukážeme si graf závislosti tlaku plynu na jeho objemu (obr. 1). Začínáme v bodě *a*. Když se plyn rozpíná, tlak klesá. Křivka označená symbolem (1) nám ukazuje, jak se mění objem a tlak, když se teplota udržuje na hodnotě T_1 . Po dobu izotermické expanze tlak se vzrůstem objemu klesá, dokud se nedostaneme do bodu *b*. Současně musíme neustále do plynu přivádět z horkého tělesa určité teplo Q_1 , neboť jinak (jak už víme) by se plyn rozpínáním ochlazoval a děj by už neprobíhal za stálé teploty.

Když dokončíme izotermickou expanzi a dostaneme se do bodu *b*, přerušíme kontakt válce s horkým systémem a budeme pokračovat v expanzi. Tentokrát znemožníme jakýkoliv přísun

²Pozor ovšem, co všechno do účinností uvažujeme. V praxi se můžeme setkat s přístroji (např. klimatizace nebo tepelná čerpadla), která mají zdánlivě účinnost klidně i 400 procent. Je to tím, že „investujeme“ malé množství energie (elektřiny, kterou zaplatíme) a přístroj díky této investici umí využít volně dostupnou energii z okolí (např. ze Slunce, ze vzduchu), která je „zdarma“. Při tomto uvažování samozřejmě může účinnost vyjít opravdu velká (extrémní případ – nekonečná účinnost – je ohřev bazénu čistě pomocí sluneční energie). Příklad tohoto čerpadla naleznete ve 4. úloze 2. série 11. ročníku Výfuku: https://vyfuk.mff.cuni.cz/_media/ulohy/r11/s2/priklad2-4.pdf?cache=.



Obrázek 1: Carnotův stroj

tepla k válci. Expanzi budeme provádět pomalu a opět předpokládáme nepřítomnost tření, takže nebude důvod, proč bychom proces nemohli obrátit. Plyn pokračuje v rozpínání a teplota klesá, neboť do válce už nepřichází žádné teplo. Nechme plyn rozpínat se podle křivky označené (2), dokud teplota neklesne na hodnotu T_2 v bodě označeném c . Tento druh expanze bez dodání tepla se nazývá *adiabatická expanze*. Plyn v pístu dosáhl teploty T_2 , takže pokud ho uvedeme do kontaktu s velmi chladným tělesem s teplotou T_2 , nenastanou nevratné změny. Nyní plyn pomalu stlačíme, přičemž ho ponecháváme ve styku s velmi chladným tělesem o teplotě T_2 ; toto stlačování proběhne podle křivky označené (3). Protože píst je ve styku s velmi chladným systémem, teplota nevzroste, ale teplo Q_2 přeteče z pístu do velmi chladného tělesa o teplotě T_2 . Po izotermickém stlačení plynu podle křivky (3) až k bodu c přerušíme kontakt mezi pístem a velmi chladným systémem s teplotou T_2 a budeme plyn dále stlačovat, přičemž nedovolíme teplu uniknout. Teplota vzroste a tlak se bude měnit podle křivky označené (4). Kdybychom provedli každý krok pečlivě, vrátíme se do bodu a při teplotě T_1 , z něhož jsme vyšli, a celý cyklus můžeme zopakovat znovu.

Podle diagramu vykonal plyn úplný cyklus, v jehož průběhu jsme dodali teplo Q_1 při teplotě T_1 a odebrali teplo Q_2 při teplotě T_2 . Důležité je, že cyklus je vratný, takže všechny kroky můžeme provést opačným směrem. Mohli bychom jít nazpět a ne dopředu: mohli bychom začít v bodě a při teplotě T_1 , nechat expandovat plyn podle křivky (4), dále expandovat při teplotě T_2 , absorbovat teplo Q_2 atd., tedy uskutečnit obrácený cyklus. Probíhá-li cyklus jedním směrem, musíme vykonat práci, probíhá-li cyklus opačně, koná práci sám plyn.

Účinnost ideálního stroje

Nyní, když jsme si ukázali jednoduchý příklad vratného stroje, budeme předpokládat, že existují i jiné takové stroje. Předpokládejme, že máme vratný stroj A , který odebírá teplo Q_1 při

teplotě³ T_1 , koná práci W a odevzdává určité teplo při teplotě T_2 . Připomínáme, že kvůli druhému termodynamickému zákonu také odevzdává „odpadní“ (na práci nevyužitelné) teplo Q'_1 a z prvního termodynamického zákona platí $W = Q_1 - Q'_1$ – zde však využijeme pouze Q_1 a W .

Dále předpokládáme, že máme nějaký jiný, člověkem zkonstruovaný stroj B , už existující nebo ještě nevynalezený, využívající páru (nebo cokoliv jiného), vratný nebo nevratný, který je navržen tak, že odebírá stejné množství tepla Q_1 při teplotě T_1 a odevzdává teplo při teplotě T_2 . Předpokládáme, že stroj B koná práci W' . Ukážeme si, že práce W' nemůže být větší než W , tedy že žádný stroj nevykonává více práce než vratný stroj.

Uvažujeme, že by W' bylo větší než W . Popíšeme nyní jeden proces, který bychom mohli vykonat: nejprve můžeme vzít teplo Q_1 od horkého systému o teplotě T_1 , pomocí stroje B konat práci W' a určité teplo odevzdávat chladnému systému o teplotě T_2 . Když to uděláme, můžeme ušetřit určitou část práce W' (řekli jsme, že $W' > W$). Z celkové práce tedy odebereme část o velikosti W a zbytek $W' - W$ využijeme k užitečné práci někde mimo soustavu strojů. S prací W necháme stroj A běžet obráceně, protože je vratný. Tento stroj A spotřebuje určité teplo chladného systému o teplotě T_2 a odevzdá horkému systému o teplotě T_1 teplo Q_1 .

Podívejme se na bilanci energií: ze systému o teplotě T_1 jsme odebrali Q_1 a následně vrátili Q_1 , tedy nic se nezměnilo. Dále jsme ze systému o teplotě T_2 vzali nějaké množství tepla (nespecifikovali jsme ho) a vykonali práci navíc, konkrétně $W' - W$. Tedy celkově jsme odebrali teplo a přeměnili jej na práci. Ale zde si již vzpomeneme na druhý termodynamický zákon: stroj, který odebere teplo a přemění ho se stoprocentní účinností na práci se nazývá *perpetuum mobile druhého druhu* a jeho existence je podle 2. zákona nemožná. Nemůžeme takovýto stroj sestrojit, a proto ani nemůže platit $W' > W$.

Nyní uvažujeme, že stroj B je také vratný. Potom samozřejmě nejenže W' nesmí být větší než W , ale můžeme to i obrátit a ukázat, že W nemůže být větší než W' . Jsou-li oba stroje vratné, musí být schopné konat stejnou maximální práci. Přicházíme tak k vynikajícímu závěru:

Je-li stroj vratný, nezáleží na tom, jak je konkrétně zkonstruován. Pokud absorbuje určité množství tepla při teplotě T_1 a odevzdá určité teplo při teplotě T_2 , je práce, kterou vykoná, vždy stejná.

Jde o vlastnost našeho světa, a ne o vlastnost konkrétního vratného stroje⁴.

Teď si vypočítáme tuto maximální účinnost každého vratného stroje. Z prvního zákona víme, že pro vykonanou práci platí:

$$W_v = Q_1 - Q_2.$$

Účinnost stroje definujeme jako poměr přijatého tepla a vykonané práce, tedy:

$$\eta = \frac{W_v}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Jestliže mají mít všechny vratné stroje pracující mezi stejnými teplotami stejnou účinnost, pak musí mezi tepley Q_1 a Q_2 existovat nějaká spojitost. Tento vztah bychom mohli najít, kdybychom například na jednotlivé kroky v Carnotově cyklu aplikovali známé zákony ideálního plynu. Pak bychom dostali:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad Q_1 = Q_2 \cdot \frac{T_1}{T_2}.$$

³Zde teplotou myslíme tzv. termodynamickou teplotu, o které se zmíníme detailněji v sekcích níže.

⁴Ovšem v reálném světě může být složitě vratný stroj sestrojit.

Účinnost Carnotova cyklu je v rámci vratných strojů nejvyšší možná, a je proto rovna

$$\eta = \frac{Q_2 \frac{T_1}{T_2} - Q_2}{Q_1 \frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Entropie

Zatím jsme se věnovali vysvětlení termodynamických zákonů pomocí principů a fyzikálních veličin, které nejspíše dobře znáte z běžného života. V několika případech jsme však záměrně zamlčeli vysvětlení některých důležitých skutečností. V případě teploty jsme bez udání důvodů zavedli novou stupnici, jejíž počátek je posunutý o $273,15^\circ$ oproti Celsiově, a při výpočtu účinnosti vratných strojů nám vzorec

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

jakoby spadl z nebe. Nyní se k těmto problémům vrátíme a pokusíme se je lépe vysvětlit. Zavedeme při tom novou fyzikální veličinu nazývanou entropie.

Nová teplota

Ještě než přejdeme k vysvětlení nového pojmu nazývaného entropie, se kterým se můžeme často setkat v různých filmech se sci-fi tematikou, musíme zavést úplnou definici teploty. Až doteď jsme teplotu používali pouze v souvislosti s tepelným tokem. Řekli jsme, že u dvou látek, které jsou v přímém kontaktu, pozorujeme samovolný přesun tepla (připomeňme, že teplo je forma energie; díky znalosti vnitřní struktury látek konkrétně víme, že je to energie chaotických pohybů částic), pak teplo přechází z teplejší látky na studenější (2. zákon) a pokud tepelný tok nepozorujeme, tak jsou tělesa v rovnováze a říkáme, že mají stejnou teplotu. Všimněme si, že v tomto kontextu jsou důležité pouze rozdíly teplot a jejich absolutní číselná hodnota nemá žádný význam.

Dále jsme o teplotě mluvili v souvislosti s tepelnými stroji. Naše tepelné stroje byly vratné a zjistili jsme, že všechny vratné stroje pracující mezi dvěma konkrétními teplotami mají stejnou účinnost.

Zkoumejme nyní dva vratné stroje, které odevzdávají stejné teplo Q_S při nějaké teplotě, kterou nazveme jeden stupeň, a ptáme se, jaká tepla přijaly, pokud pracují mezi různými teplotami, označme je T_1 a T_2 , kde $T_1 > T_2$. Pak stroj 1 musel přijmout větší teplo než stroj 2, tedy $Q_1 > Q_2$. Argument k tomu je jednoduchý, jelikož jsou stroje vratné, můžeme je nechat běžet i pozpátku, tedy tak, že odeberou teplo z chladnější zásoby a předají ho teplejší (musíme jim k tomu samozřejmě dodat práci, jinak bychom porušili 2. zákon). Stroj 1 zapojíme normálním způsobem, tedy dodáme mu Q_1 při T_1 , on ale při jednom stupni odevzdá svoje teplo Q_S rovnou stroji 2, který necháme běžet pozpátku. Stroj 1 vykonal práci $W_1 = Q_1 - Q_S$ a stroji 2 musíme dodat práci $W_2 = Q_2 - Q_S$ aby odevzdal teplo Q_2 při T_2 . Spočítejme nyní výslednou práci, kterou vykonal:

$$W = W_1 - W_2 = (Q_1 - Q_S) - (Q_2 - Q_S) = Q_1 - Q_2.$$

Výsledná práce vůbec není závislá na Q_S . Vypadá to tedy, že se tyto dva vratné stroje v sérii chovají úplně stejně jako jeden vratný stroj, označme ho stroj 3, pracující pouze mezi teplotami T_1 a T_2 , kterému dodáme teplo Q_1 . Jak ale víme, že stroj 3 odevzdá stejné teplo Q_2 ? Musí

odevdat stejné Q_2 , protože jinak bychom měli dva vratné stroje pracující s různou účinností a to jsme dokázali, že není možné.

Na základě předchozích, na první pohled velmi komplikovaných argumentů, vidíme následující: teplo Q , které vratný stroj přijímá, je tím vyšší, čím je vyšší jeho pracovní teplota. Toto je univerzální zákon nezávislý na konkrétní konstrukci stroje.

Je to tedy základní vlastnost našeho světa a naši novou teplotu tomuto zákonu přizpůsobíme. Zdefinujeme tzv. *termodynamickou teplotu* T tak, že nějakému⁵ referenčnímu systému přiřadíme teplotu 1 K. Onen 1 K použijeme jako chladnou teplotu. Teplo, které stroj přijímá, je pak rovno

$$Q = \Delta S \cdot T$$

a teplo, které odevzdává, je rovno

$$Q_s = \Delta S \cdot 1 \text{ K},$$

kde T je druhá teplota, na které stroj působí, a konstanta ΔS vyjadřuje změnu entropie, které se budeme věnovat v další sekci.

Představme si nyní stroj 1 s přijatým teplem Q_1 pracující mezi 1 K a T_1 a následně stroj 2 s přijatým teplem Q_2 pracující mezi 1 K a T_1 . Dále nechť oba stroje odevzdávají stejnou práci. Vidíme, že pro jejich přijatá tepla platí:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \Delta S = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Co kdybychom měli stroj, který pracuje mezi teplotami T_1 a T_2 ? Dejme tomu, že přijme energii Q_1 , jakou odevzdá energii Q_2 ? Určitě T_2 krát vyšší, než kdyby pracoval při horké teplotě 1 K, ale T_1 krát nižší, než kdyby pracoval při studené teplotě 1 K. Samozřejmě, kdyby stroj pracoval při nízké i vysoké teplotě 1 K, tak by nic nedělal a triviálně by odevzdal energii Q_1 . Z toho plyne následující užitečný vztah pro obecný vratný stroj mezi teplotami T_1 a T_2 :

$$Q_2 = Q_1 \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Tímto jsme tedy pečlivěji odvodili vztah pro vratné stroje, který jsme již ukazovali v sekcích výše.

Entropie roste, 2. zákon znovu

Náš předchozí výsledek můžeme interpretovat i následujícím způsobem. Vratný stroj v první části cyklu přijal nějaké množství Q/T (čehosi) a v druhé části stejné množství Q/T (čehosi) odevzdal. Zavedeme proto novou veličinu nazývanou *entropie* a řekneme, že změna entropie je rovna podílu Q/T . Pokud stroj přijme teplo, je změna jeho entropie kladná a pokud teplo odevzdá, tak je záporná. Vzhledem k rovnosti přijatého a odevzdaného Q/T říkáme, že vratných cyklech je změna entropie nulová. Tuto skutečnost jsme ukázali na příkladu stroje pracujícího mezi dvěma teplotami.

⁵Neříkáme zde, jakému systému: děláme to tak, aby „správně“ vyšla poloha absolutní nuly.

Změny entropie u komplikovanějších strojů – pro zvědavé čtenáře Mohli bychom však mít vratný stroj, který by používal např. 10 různých teplot, nebo by se při přenosu tepla mohla měnit samotná teplota rezervoáru, kterému teplo odevzdáváme. Bude i v takto komplikovaném vratném cyklu stále změna entropie nulová? Ukazuje se, že ano. Můžeme to podpořit následujícím argumentem.

Představme si, že náš vratný stroj přechází z nějakého počátečního stavu A do stavu B a při tom nějakým komplikovaným způsobem odevzdává teplo při různých teplotách T . Každé teplo ΔQ , které takto odevzdá, předáme jiným vratným strojům při stejných teplotách T' a tyto stroje napojíme na teplotu 1 K. Teplo předané rezervoáru při jednotkové teplotě odpovídá změně entropie (takto jsme si změnu entropie původně definovali), proto při přechodu do stavu B stroj odevzdá celkovou entropii:

$$\Delta S = \text{součet všech } \frac{\Delta Q}{T'}.$$

Nyní se ptáme, kolik entropie náš stroj přijme při přechodu zpět do stavu A . Z předchozích odstavců víme, že vratný stroj pracující pouze mezi dvěma teplotami, kde jedna z nich je 1 K a druhé je nějaké T_1 , by v druhé fázi přijal stejné ΔS . Náš komplikovaný stroj sice přijímá tepla při jiných teplotách než T_1 , ale každé teplo, které přijme, bychom mohli opět pomocí dalších vratných strojů převést na teplotu T_1 (stejně jako jsme to udělali u teploty 1 K) a zde už je jasné, že součet entropií musí být opět roven ΔS , protože jinak bychom měli dva vratné cykly pracující mezi stejnými dvěma teplotami, ale s různou účinností a to by porušilo druhý zákon.

Zrekapitulujme si tedy výsledek naší argumentace. Ukázali jsme, že libovolně komplikovaný vratný stroj můžeme z pohledu změn entropie vždy převést na stroj pracující pouze mezi dvěma teplotami a pro tento typ strojů jsme dříve dokázali, že celková změna entropie je při každém cyklu nulová. Při vratných dějích se tedy celková entropie nemění a tento výsledek nijak nezávisí na vnitřním mechanismu dějů.

Změny entropie v nevratných dějích Podívejme se nyní, co se stane v případě nevratných dějů. Pokud bychom měli například stroj, ve kterém se vyskytuje nějaké vnitřní tření, pak práce W těchto třecích sil se nevratně přemění na teplo Q . Teplota stroje v ten okamžik je T , jeho entropie proto vzroste o W/T .

Dalším příkladem je vyrovnávání teplot dvou těles s různou teplotou. Až doteď jsme předávali teplo pouze mezi dvěma tělesy s přibližně stejnou teplotou (například náš stroj a rezervoár) a tento přenos jsme považovali za vratný. Co kdybychom však například hodili horký kámen do studené vody? V každý okamžik přejde nějaké malé teplo ΔQ z kamene do vody. Z kamene je teplo odebráno (změna entropie je tedy záporná) při teplotě T_1 a voda ho přijme při teplotě T_2 , celková změna entropie tedy je:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1}.$$

Teplota T_2 je menší než T_1 , proto je výsledná změna entropie kladná. Tím jsme vlastně našli jakési matematické vyjádření 2. zákona. Teplo může samovolně přecházet pouze z teplejšího tělesa na studenější a při těchto procesech entropie roste. Proto se někdy můžeme setkat s formulací druhého zákona, která říká: Celková entropie vesmíru vždy roste. Tato formulace sice nijak nebere v úvahu vratné děje, ve kterých se entropie nemění, ale my víme, že prakticky ve všech dějích, se kterými se každý den setkáváme, existují nějaké ztráty. Tyto procesy nejsou dokonale vratné, a proto skutečně můžeme říct, že celková entropie našeho světa roste.

Třetí zákon

Vraťme se nyní na chvíli zpět k naší nové termodynamické teplotě. Zkoumejme, co se bude dít, když budeme nějaké těleso ochlazovat. Už ze základní školy víme, že abychom látku ochladili, musíme jí odebrat teplo, a že toto teplo je úměrné změně teploty. K odebrání tepla můžeme použít například náš vratný stroj, kterému dodáme práci W , a on odebere teplo Q_2 z chladnější látky s teplotou T_2 a předá teplo Q_1 teplejší látce při teplotě T_1 . Poměr Q_1/T_1 je roven změně entropie, přičemž Q_1 můžeme vyjádřit pomocí práce a účinnosti jako:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \Rightarrow Q_1 = \frac{W}{\eta}.$$

Změna entropie je tedy úměrná práci, kterou stroji dodáváme. Pro odebranou entropii z chladnějšího tělesa platí $\Delta S = Q_2/T_2$. Zároveň jsme řekli, že změna teploty je úměrná odebranému teplu, proto samotná odebraná entropie je úměrná podílu $\Delta T/T_2$. Když si uvědomíme, že odebraná entropie je úměrná práci, tak získáme:

$$W \sim \frac{\Delta T}{T_2}.$$

Tento náš velký výsledek nám říká, že čím nižší je teplota látky, tím víc práce musíme vykonat, abychom ji ještě více ochladili. Všimněme si, že když se teplota látky bude blížit nule, poroste potřebná práce pro další ochlazení nade všechny meze a při nulové teplotě už nebude možné teplotu nijak snížit. Nulové teplotě se říká *absolutní nula* a její číselná hodnota v Celsiově stupnici je $-273,15^\circ\text{C}$. Jestliže nemůžeme snížit teplotu, znamená to, že látce při nulové teplotě už nemůžeme odebrat žádné další teplo, a tím pádem ani entropii. Takto jsme intuitivně našli znění 3. termodynamického zákona: Při nulové teplotě už látce nemůžeme odebrat žádné další teplo a její entropie je tedy nejmenší možná.

Počet stavů systému, statistická fyzika

Když jsme studovali změny entropie ve vratných cyklech, všimli jsme si něčeho zvláštního. Při převodu látky ze stavu A do stavu B byla výsledná změna entropie vždy stejná nezávisle na konkrétním mechanismu. Z toho můžeme usoudit, že samotná entropie je závislá pouze na konkrétním stavu látky, a ne na dějích, kterými látka prochází.

Uvažujme dále: zjistili jsme, že při nevratných dějích, kde dochází k výměnám tepla, entropie roste. Pokud je však entropie pouze funkcí stavu, měla by růst i při ostatních nevratných dějích. Jaké děje máme na mysli? Představme si, že do akvária plného vody kápneme menší množství potravinářského barviva. Z počátku se bude barvivo držet pohromadě, ale časem se začne rozptylovat do okolí a když počkáme dost dlouho, obarví rovnoměrně všechnu vodu. Je tento děj vratný? Neboli kdybychom počkali dost dlouho, mohlo by se stát, že by se veškeré barvivo opět nahromadilo do malé kapky? Ze zkušenosti víme, že není, ale k vysvětlení tohoto jevu už nám samotná termodynamika nestačí, musíme se podívat na vnitřní mechanismus látky. Studium látek na molekulární úrovni se zabývá statistická fyzika.

Chceme tedy látku popisovat jako soubor velkého množství malých částic. V mechanice jsme byli zvyklí popisovat tělesa pomocí jejich polohy a rychlosti. Stačilo pak jen najít působící síly a měli jsme vyhráno. Popisovat tímto způsobem každou z mnoha a mnoha částic např. plynu by bylo velmi nepraktické. Statistická fyzika volí jiný přístup. Místo otázky: „Jakou polohu a rychlost má tato konkrétní částice?“, se ptá např.: „Jak velká část molekul tohoto plynu

má rychlost větší než $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$?“, nebo „Jak velké množství barviva se v akváriu rovnoměrně rozptýlí za 1 min?“. Popisuje tedy látku jako celek a dělá to ze statistického hlediska. Samozřejmě, že by se teoreticky mohlo stát, že se všechny molekuly barviva v akváriu najednou vydají na jedno místo a utvoří opět malou kapku, ale pravděpodobnost takového jevu je tak nepředstavitelně malá, že se v přírodě nikdy nerealizuje.

Bohužel v tomto textu nemáme prostor se statistické fyzice věnovat podrobněji, i přesto však uvedeme ještě jeden její zajímavý výsledek týkající se entropie. V termodynamice jsme byli zvyklí popisovat stav látky pomocí veličin jako je tlak, objem a teplota, ale ve statistice máme možnost popsat i její vnitřní stav nazývaný *mikrostav*. Jeden mikrostav představuje jedno konkrétní uspořádání molekul v rámci látky a každé molekule přiřazuje jednu rychlost. Jednomu makrostavu (konkrétní objem, tlak, teplota) proto může odpovídat nepředstavitelné množství mikrostavů. Můžeme si to představit na sklenici vody. Zatímco z vnějšího pohledu vypadá pořád stejně, na molekulární úrovni do sebe jednotlivé částice neustále narážejí, vyměňují si polohy a rychlosti, mikrostav vody ve sklenici se proto mění každým okamžikem. Na konci 19. století Ludwig Boltzmann zjistil, že entropie látek, které jsou v termodynamické rovnováze, je úměrná počtu možných mikrostavů, ve kterých se látka může nacházet. Konkrétně to vyjádřil vzorcem

$$S = k \ln \Omega,$$

kde Ω je počet mikrostavů, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta a funkce $\ln x$ se nazývá přirozený logaritmus. V souvislosti s tímto vzorcem někdy slyšíme, že entropie vyjadřuje *míru neuspořádanosti systému*. Je tomu skutečně tak, čím více mikroskopických stavů může látka obsadit, tím více je chaotičtější a její entropie je tím pádem větší.

Boltzmannův vzorec můžeme využít ještě k spočítání entropie při nulové termodynamické teplotě. Při absolutní nule se látka nachází v jediném stavu odpovídající nejmenší možné energii a její entropie proto je:

$$S = k \ln 1 = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Třetí termodynamický zákon se tedy někdy uvádí ve tvaru: při absolutní nule je entropie látky nulová.

Vztah mezi oběma definicemi

V souvislosti s termodynamikou jsme mluvili o entropii jako o veličině, která se zachovává při vratných cyklech a roste při všech ostatních dějích. Poté jsme v předchozím odstavci na základě poznatků o vnitřní struktuře látky zavedli úplnější definici, která říká, že entropie je úměrná počtu možných stavů systému. Lze ji tedy chápat i jako míru neuspořádanosti neboli chaosu. Tyto dva poznatky se na první pohled zdají být naprosto odlišné, proto je žádoucí tomuto problému věnovat více pozornosti a lépe ho vysvětlit. Bohužel přesný důkaz, že termodynamická definice plyne z Boltzmannova vzorce, si vyžaduje znalosti pokročilejší matematiky a fyziky, a je tedy nad rámec tohoto textu. Místo toho uvedeme jeden ilustrační příklad, kde dvěma způsoby spočítáme, o kolik se změní entropie ideálního plynu při izotermickém ději. I tento příklad je poněkud komplikovaný, proto následující odstavec uvádíme spíše pro zvědavé čtenáře, kteří buď znají základní zákony ideálního plynu, nebo mají chuť se tomuto problému více věnovat. K vyřešení úlohy v sérii není porozumění následujícího výpočtu vůbec potřebné.

Pokračování pro zvědavé čtenáře Chování ideálního plynu popisuje tzv. *stavová rovnice*:

$$pV = NkT,$$

kde N je počet částic v plynu a k je Boltzmannova konstanta. Když necháme plyn s počátečním objemem V_0 (vratně) rozpínat při konstantní teplotě, tak pro jeho objem a tlak bude v libovolný okamžik platit:

$$p = \frac{NkT}{V}.$$

Když se plyn rozpíná, koná práci, ale jeho teplota se při tom nemění, proto mu musíme dodat teplo Q , které je rovno právě této vykonané práci. S použitím vysokoškolské matematiky nebo internetu zjistíme, že vykonaná práce (a tedy i dodané teplo) při izotermickém ději je rovna:

$$Q = NkT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right).$$

Uvažujme nyní, že se plyn rozepjal na dvojnásobný objem, tedy $V = 2V_0$, a spočítejme změnu entropie. Děj je vratný a probíhá za konstantní teploty, proto dostaneme:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = Nk \ln 2.$$

Tento výsledek jsme získali s využitím zákonů termodynamiky. Nyní se na úlohu podíváme z pohledu statistické fyziky.

Plyn je soubor N částic, přičemž každá částice se může nacházet v nějakém stavu, stavem zde rozumíme její polohu a rychlost. V plynu nebo v libovolné látce nemají všechny částice stejnou rychlost, jak by se na první pohled mohlo zdát, ale pokud je plyn v termodynamické rovnováze, tak existují zákony, které přesně popisují, kolik částic má jak velkou rychlost. Toto rozdělení je závislé na teplotě. V dějích s konstantní teplotou se proto počet stavů z pohledu rychlostí nezmění. Co se však změní je počet poloh, na kterých se částice mohou nacházet, v našem případě je jich konkrétně dvakrát více (protože máme dvojnásobný objem). Znamená to tedy, že nový počet stavů je 2Ω ? Ne, nesmíme zapomenout na pravidla kombinatoriky. Tato úloha je v jistém smyslu podobná úloze, kdy řešíme počet různých kombinací na 3-místném zámku. Na každé pozici může být 10 různých číslic, máme proto $10 \cdot 10 \cdot 10 = 10^3$ možností. Stejně tak, pokud každou částici můžeme umístit na 2krát více pozic, máme celkem 2^N krát více stavů! Rozdíl entropií nyní můžeme spočítat pomocí Boltzmannova vzorce:

$$\Delta S = k \ln (2^N \Omega) - k \ln \Omega.$$

Tento výsledek vypadá odlišně, z předchozího výpočtu jsme dostali:

$$\Delta S = Nk \ln 2.$$

Když si však připomeneme základní pravidla pro práci s logaritmy:

$$\ln(x^a) = a \ln x \qquad \ln x - \ln y = \ln \left(\frac{x}{y} \right),$$

tak vidíme, že pomocí jednoduchých úprav dostaneme:

$$\Delta S = k (\ln (2^N \Omega) - \ln \Omega) = k \ln 2^N,$$

$$\Delta S = Nk \ln 2,$$

což je stejný výraz, jako jsme odvodili před chvílí.

Závěr

V tomto textu jsme podali poněkud rozsáhlejší úvod do oblasti fyziky nazývané termodynamika. Vysvětlili jsme si, co říkají jednotlivé termodynamické zákony, prostudovali jsme základní vlastnosti tepelných strojů, zavedli jsme novou veličinu nazývanou entropie a mnoho dalšího. Přitom jsme dbali na to, abychom ke každému výsledku, který uvádíme, dodali i příslušné argumenty a intuitivní představy, které k tomuto výsledku vedou. Samotná fyzika totiž není o počítání příkladů pomocí vzorečků, ale o získávání nových poznatků o fungování našeho světa. A termodynamika nám přesně tyto poznatky přináší.

Jiří Kohl
jirkak@vyfuk.org

Adam Bretšnajder
adam.bret@vyfuk.org

Korespondenční seminář Výfuk je organizován studenty a přáteli MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Katedrou didaktiky fyziky MFF UK, jejími zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.