

8. Termodynamika a molekulová fyzika

„Princip energie je záležitost zkušenosti. Pokud by tedy jednoho dne měla být jeho všeobecná platnost zpochybněna, což v atomové fyzice není vyloučeno, stal by se náhle aktuálním problém perpetua mobile, jehož existence by přestala být absolutně nesmyslná.“

Max Planck

Následující text navazuje na předchozí 7. kapitolu, která pojednávala především o energii a transformaci energie z hlediska termodynamiky. Nyní se budeme zabývat aplikacemi termodynamických zákonů a entropií.

8.1 Ideální plyn a aplikace prvního zákona termodynamiky

Pro zjednodušení dalšího výkladu je nutné si zavést a definovat pojem **ideálního plynu**. Molekuly ideálního stejnorodého plynu považujeme za kuličky o stejné velikosti a hmotnosti. Jsou dokonale pružné a jejich rozměry jsou vzhledem k prostoru, ve kterém se pohybují, zanedbatelně malé. Při srážkách molekul uplatňujeme zákony mechaniky - **zákon zachování hybnosti a zachování energie**. Dále zanedbáváme vzájemná působení molekul a tedy neuvažujeme potenciální energii, takže vnitřní energie soustavy **ideálního plynu** je tvořena součtem kinetických energií translačního pohybu molekul soustavy. Pokud se **ideální plyn nachází v termodynamické rovnováze** platí důležitá věta:

Rovnoměrné rozložení molekul plynu, při němž je v každé objemové jednotce též počet molekul, je nejpravděpodobnější, takže představuje rovnovážné rozdělení molekul, v němž se plyn vždy ustálí.

Hustota plynu je pak v každém místě a čase stejná. Reálné plyny (např. vodík, dusík, kyslík) se při malých tlacích a nízkých hustotách chovají jako ideální.

Stavová rovnice ideálního plynu

Stav každé termodynamické soustavy je v daném čase určen **stavovými veličinami** (tlak- p , objem- V , teplota- T , látkové množství- n). Uvažujme nyní o plyné soustavě, která při teplotě T_0 a tlaku p_0 zaujímá objem V_0 . Dříve než uvedeme tvar stavové rovnice, seznámíme se s empiricky odvozenými zákony, které udávají vztah mezi dvěma stavovými veličinami za předpokladu, že jedna z nich se nemění.

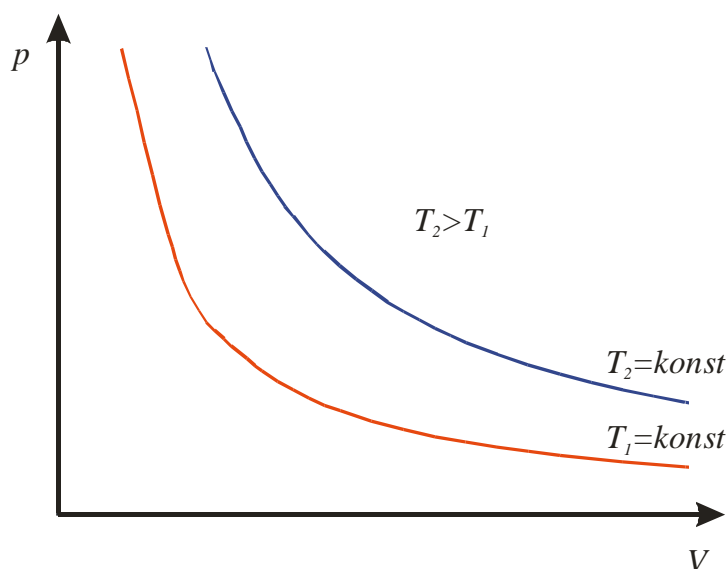
(a) **Zákon Boyle-Marriotův** vyjadřuje závislost mezi tlakem a objemem při stálé teplotě ($T=\text{konst.}$) a je vyjádřen vztahem:

$$p \cdot V = \text{konst.} \quad (8.1)$$

nebo-li

$$p_0 \cdot V_0 = p \cdot V, \quad T = \text{konst.} \quad (8.2)$$

Změna stavu plynu při konstantní teplotě se nazývá **změna izotermická**. Graficky se jedná o závislost $p(V)$ vyjádřené rovnoosou hyperbolou, kterou nazýváme **izoterma** (viz [obr. 8.1.1](#)).



Obr 8.1.1: PV diagram izotermické expanze ideálního plynu

(b) **Zákony Gay-Lussacův a Charlesův** analogicky vyjadřují závislost objemu na teplotě plynu při konstantním tlaku a závislost tlaku plynu na teplotě při konstantním objemu.

Pro první případ můžeme tedy psát:

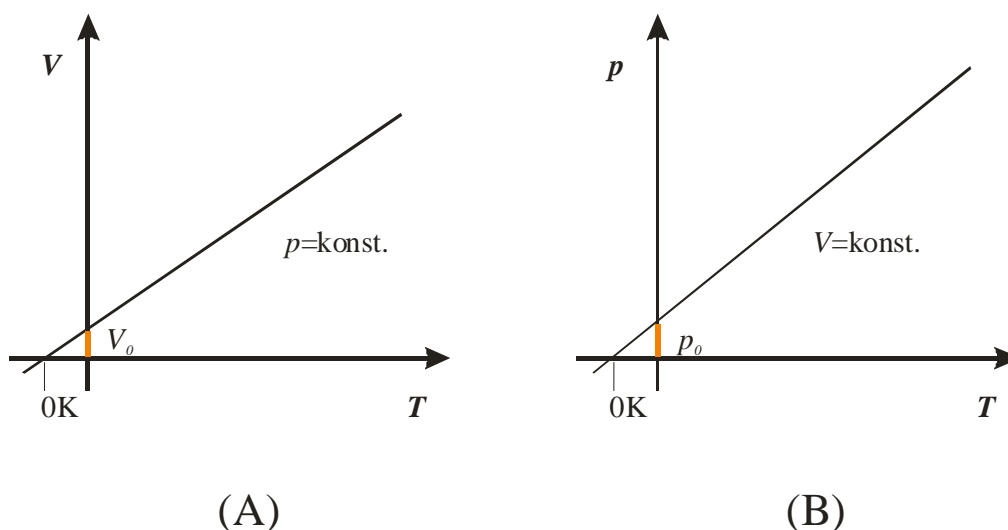
$$V = \frac{V_0}{T_0} T, \quad p = \text{konst.}, \quad (8.3)$$

nebo-li **objem plynu při stálém tlaku je přímo úměrný absolutní teplotě**. Tento případ nazýváme **izobarickou změnou** a přímka závislosti $V(T)$ je **izobara** (viz obr. 8.1.2 A).

Pro druhý případ analogicky platí:

$$p = \frac{p_0}{T_0} T, \quad V = \text{konst.}, \quad (8.4)$$

nebo-li **tlak plynu za stálého objemu je přímo úměrný absolutní teplotě**. Takový proces pak nazveme **izochorickou změnou** a přímka závislosti $p(T)$ je **izochora** (viz obr. 8.1.2 B). Výše uvedené zákony platí jen pro ideální plyn.



Obr. 8.1.2: (A) izobarická změna, (B) izochorická změna

Převeďme nyní plyn do stavu charakterizovaného veličinami p_V, T při $V_0 = \text{konst.}$ Jde tedy o **izochorickou změnu**, pro kterou v tomto případě platí:

$$p_V = \frac{p_0}{T_0} T. \quad (8.5)$$

Dále provedeme **izotermickou změnu**, při které se změní tlak z hodnoty p_V na p a objem z hodnoty V_0 na V . Následně můžeme napsat rovnici:

$$pV = p_V V_0. \quad (8.6)$$

Dosadíme-li rovnici 8.5 do rovnice 8.6 dostaneme **stavovou rovnici pro ideální plyn**:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad \text{nebo} \quad \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{konst.} \quad (8.7)$$

Z přednášek z chemie víme, že podle Avogadrova zákona zaujímá jeden mol libovolného plynu při daném tlaku a teplotě vždy stejný objem. Například 1 mol libovolného plynu za normálních podmínek, tj. při $T_0=273\text{K}$ a tlaku $p_0=1,013 \cdot 10^5\text{Pa}$ zaujímá objem $V_0=22,4\text{dm}^3$, takže potom můžeme napsat rovnici 8.7 jako:

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = R_m, \quad (8.8)$$

kde R_m je **molární plynová konstanta** ($R_m=[1,013 \cdot 10^5\text{Pa} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}\text{m}^3]/273\text{K}=8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Rovnice 8.8 platí pro 1 mol plynu. Pokud chceme zobecnit rovnici pro n molů plynu, musíme dosadit za objem veličinu **molárního objemu** (definovaný vztahem $V_m = V/m$) a rovnice dostane následující tvar:

$$pV = nR_mT, \quad (8.9)$$

kde n je počet molů.

Měrná a molární tepelná kapacita

Na základě rovnice 7.9, kde jsme nevzali v úvahu infinitesimální změny, lze napsat obecnější výraz pro **tepelnou kapacitu** soustavy a následně i pro **měrnou tepelnou kapacitu**:

$$K = \frac{dQ}{dT}, \quad (8.10)$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}. \quad (8.11)$$

Měrná tepelná kapacita plynů podstatně závisí na tom, jaké změně je plyn při zahřívání podroben a nabývá proto různých hodnot. Pokud se při zahřívání nemění tlak plynu ale pouze jeho objem, hovoříme o **měrné tepelné kapacitě za konstantního tlaku** (c_p). Analogicky - nemění-li se objem plynu ale jen tlak, mluvíme o **měrné tepelné kapacitě za konstantního objemu** (c_v). Poměr těchto kapacit se nazývá **Poissonova konstanta**, kterou využijeme později při výkladu **adiabatického děje**:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}. \quad (8.12)$$

U všech látek je $c_p > c_v$, je tedy vždy $\kappa > 1$. Pro termodynamické úvahy zavádíme ještě pojem **molární tepelná kapacita**:

$$\text{za konstantního tlaku } C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \text{ a za konstantního objemu } C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v, \quad (8.13)$$

kde n je látkové množství.

Aplikace prvního zákona termodynamiky

Budeme-li zabývat izochorickým dějem, při kterém soustava přijímá teplo δQ a její teplota se zvýší o dT , pak se získané teplo spotřebuje pouze na zvýšení vnitřní energie, protože dV je rovno nule (objem se nemění). To znamená, že v rovnici 7.22 **prvního termodynamického zákona** vypadne člen pro práci:

$$dE_{\text{vnitřní}} = \delta Q.$$

Vyjádříme-li teplo pomocí **molární tepelné kapacity** (8.13) a za tlak dosadíme do rovnice 7.22 výsledek ze **stavové rovnice**, lze napsat první větu termodynamiky pro n molů plynu jako:

$$\delta Q = C_v dT + nR_m T \frac{dV}{V} \quad (8.14)$$

V termodynamice rozlišujeme čtyři základní termodynamické děje. Provedme nyní diskuzi jednotlivých procesů:

(a) **Děj izochorický** - zde je $V = \text{konst.}$, tzn., že $dV=0$, plyn nekoná práci a tedy:

$$Q_v = \int dE_{\text{vnitřní}} = C_v \int_{T_p}^{T_k} dT = C_v (T_k - T_p), \quad (8.15)$$

kde T_p je počáteční T_k konečná teplota.

(b) **Děj izobarický** - zde je $p = \text{konst.}$, ale objem se mění, tudíž člen pro práci je nenulový a soustava koná práci proti vnějším silám, ale zároveň i roste její vnitřní energie:

$$Q_p = \int dE_{\text{vnitřní}} + \int \delta W = C_v \int_{T_p}^{T_k} dT + p \int_{V_p}^{V_k} dV = C_v (T_k - T_p) + p(V_k - V_p). \quad (8.16)$$

Teplo získané výměnou s okolím se rovná zvýšení jeho **vnitřní energie** a **práci**, kterou soustava vykoná proti vnějším silám.

(c) **Děj izotermický** - zde je $T = \text{konst.}$, tzn., že $dT = 0$ nebo-li $C_v dT = 0$, můžeme **I. zákon termodynamiky** přepsat do tvaru:

$$\delta Q = dW = p dV. \quad (8.17)$$

Při izotermickém ději se teplo získané soustavou výměnou s okolím spotřebuje jen na vykonání práce a vnitřní energie se nemění, tzn.:

$$Q_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV . \quad (8.18)$$

Vzhledem k tomu, že tlak není konstantní a je funkcí objemu, lze ho vyjádřit pomocí stavové rovnice ($p = R_m T/V$), kterou dosadíme do rovnice (8.18):

$$Q_T = R_m T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (8.19)$$

V případě, že soustava koná práci, a objem se zvětšuje ($V_2 > V_1$), jedná se o **izotermickou expanzi**, při níž soustava přijímá z okolí teplo ($+\delta Q$) a koná stejnou práci ($-\delta W$), tedy $\delta Q = -\delta W$. Pokud se objem soustavy zmenšuje jde o **izotermickou kompresi**, ($V_2 < V_1$), při níž je práce spotřebována ($+\delta W$) a soustava dodává do okolí teplo ($-\delta Q$), tedy $-\delta Q = \delta W$.

(d) Děj adiabatický

Nyní řešme izolovanou soustavu, která si s okolím nemůže vyměňovat teplo, tzn, že $\delta Q = 0$. Z první věty plyne:

$$\delta W = -dE_{\text{vnitřní}} . \quad (8.20)$$

Výraz 8.20 znamená, že při adiabatickém ději soustava koná práci na úkor své vnitřní energie a platí:

$$\delta W = -C_v dT \Rightarrow W = -C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2) . \quad (8.21)$$

Pokud je práce vykonaná soustavou **kladná**, hovoříme o **adiabatické expanzi**, při níž klesne teplota ($T_1 > T_2$) a **vnitřní energie** soustavy se zmenší. Pokud je práce **záporná**, jedná se o **adiabatickou kompresi**, při níž je vykonána práce (okolím) na soustavě, teplota soustavy vzroste ($T_2 > T_1$) a **vnitřní energie** se zvýší.

Odvoďme si nyní vztah pro závislost tlaku na objemu při adiabatickém ději. Z rovnice 8.20 plyne:

$$C_v dT + p dV = 0 . \quad (8.22)$$

Protože tato rovnice 8.22 obsahuje tři stavové veličiny, vyjádříme si teplotu (dT) pomocí objemu a tlaku ze stavové rovnice, ze které diferenciací dostaneme:

$$p dV + V dp = R_m dT \Rightarrow dT = \frac{p dV + V dp}{R_m} . \quad (8.23)$$

Dosadíme-li za dT do rovnice 8.22, dostaneme:

$$C_v \frac{pdV + Vdp}{R_m} + pdV = 0,$$

$$p(C_v + R_m)dV + C_v Vdp = 0$$

Použijeme-li tzv. Mayerův vztah (bez odvození: $C_p = C_v + R_m$) a vydělíme C_v , můžeme pomocí rovnice 8.12 pro **Poissonovu konstantu** vyjádřit rovnici:

$$\kappa pdV + Vdp = 0,$$

$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

kteřou zintegrujeme:

$$\kappa \ln V + \ln p = \ln K,$$

a následně po odlogaritmování dostaneme:

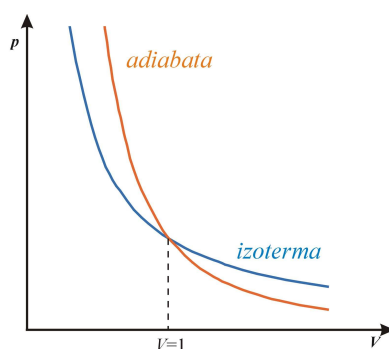
$$pV^\kappa = \text{konst.} \tag{8.24}$$

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa,$$

což je rovnice pro **adiabatický děj**, která se nazývá **Poissonova rovnice**. Tato rovnice udává závislost mezi tlakem a objemem. Vzhledem k tomu, že teplota zde není konstantní je často vhodné vyjádřit si závislosti mezi objemem a teplotou a mezi tlakem a teplotou. Uvedeme si zde tyto závislosti alespoň bez odvození:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} \quad \text{a} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \tag{8.25}$$

Grafickým vyjádřením rovnice 8.24 je křivka, kterou nazýváme **adiabata** (viz. obr. 8.1.3). **Poissonova rovnice** připomíná svým tvarem **rovnici Boyle-Mariotteovu** pro izotermický děj. Obě rovnice vyjadřují funkční závislost $p = p(V)$. Nicméně, $C_p > C_v$ a tedy $\kappa > 1$. Stlačíme-li plyn z objemu V_1 na V_2 **adiabaticky**, vzroste tlak plynu více, kdyby komprese proběhla **izotermicky**.



Obr. 8.1.3: Srovnání adiabaty s izotermou.

8.2 Kruhový děj, práce plynu a Carnotův cyklus

Kruhovým dějem rozumíme proces, při kterém soustava prochází procesem s určitým počtem **stavových změn**, přičemž se nakonec vrací zpět do původního stavu. Jedná se tedy o děj, kdy se nemění **vnitřní energie systému**:

$$dE_{\text{vnitřní}} = 0 \Rightarrow \oint dE_{\text{vnitřní}} = 0. \quad (8.26)$$

System však může v některých fázích kruhového děje přijímat z okolí teplo ($+Q_1$) a v jiných fázích teplo odevzdávat okolí ($-Q_2$). Celkové přijaté teplo je potom $Q = Q_1 - Q_2$ a užitím II. zákona termodynamiky (rovnice 7.22) dostaneme:

$$\delta W = -\delta Q. \quad (8.27)$$

Celková práce, kterou soustava během jednoho cyklu vykoná, se tedy rovná $Q = Q_1 - Q_2$. Jinak řečeno může soustava během **kruhového děje** přijímat od okolí **teplo** a vykonávat pak ekvivalentní **práci**.

Pro teoretické úvahy v **rovnovážné termodynamice** je důležitý tzv. **vratný děj**. Aby **kruhový děj** byl jako celek **vratný**, musí být **vratné** všechny fáze, kterými systém prochází. Je také nutné si uvědomit, že **vratné děje** jsou limitní, idealizované případy, a reálné systémy prochází vždy nevratnými procesy. Stejně je tomu tak i u **Carnotova cyklu**, který je též **vratným kruhovým dějem**.

Carnotův cyklus

V roce 1824 francouzský inženýr *Nicolas-Léonard-Sadi Carnot* (1796-1832) popsal teoretický tepelný stroj, dnes označovaný jako **Carnotův stroj**. Tento idealizovaný stroj pracuje na principu **vratného kruhového děje**, který se nazývá **Carnotův cyklus**. Ve své době byl tento cyklus, jako myšlenkový experiment, velmi důležitý pro další rozvoj nejen teoretické termodynamiky, ale přispěl i k rozvoji **teplných strojů**. Ve své vědecké publikaci, *Réflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres a développer cette puissance*, také *Sadi Carnot* vyslovil následující **teorém (Carnotův)**:

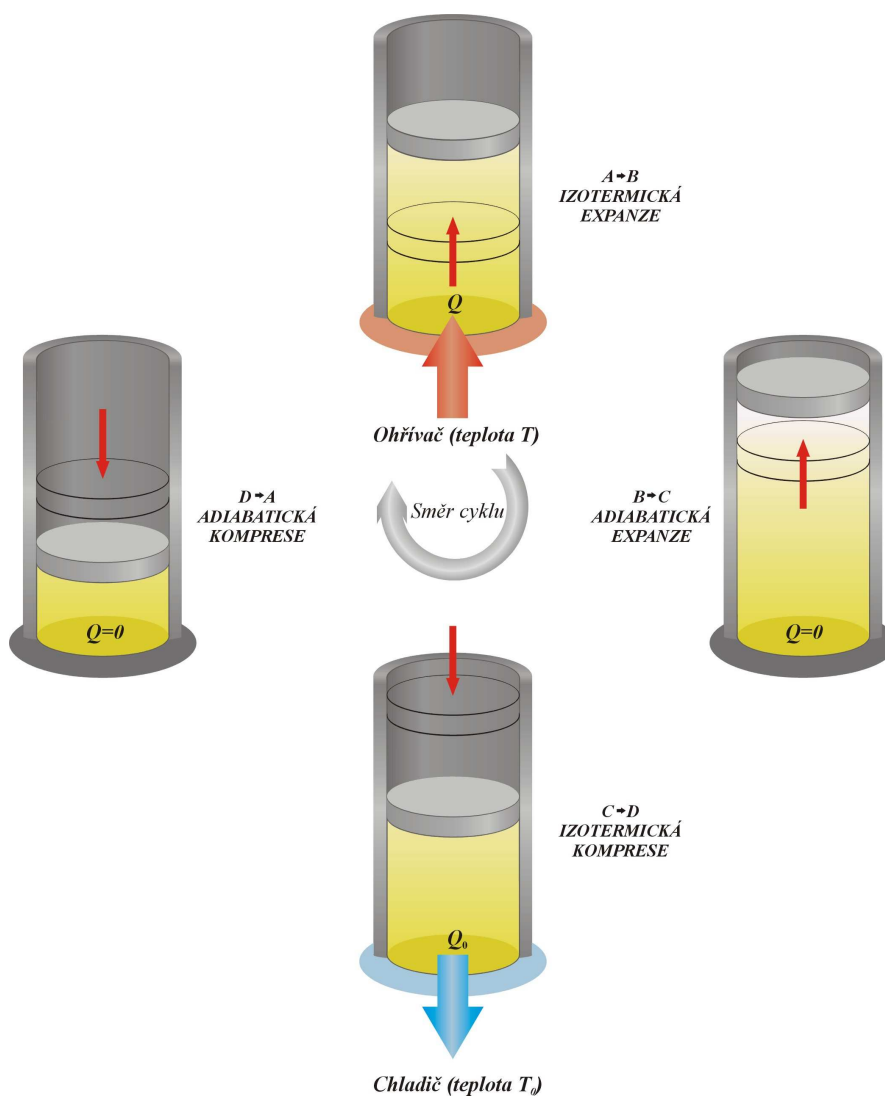
Účinnost vratného tepelného stroje nezávisí na pracovní látce, ale na teplotách ohříváče T a chladiče T_0 , nebo-li na přijatém teple Q a odevzdaném Q_0 . Vratný tepelný stroj má maximální účinnost.

Účinnost tepelného stroje je definována jako podíl práce W vykonané v průběhu jednoho cyklu a tepla Q dodaného během jednoho cyklu:

$$\eta = \frac{W}{Q}. \quad (8.28)$$

Carnotův cyklus je tvořen čtyřmi **stavovými vratnými ději** (viz obr. 8.2.1):

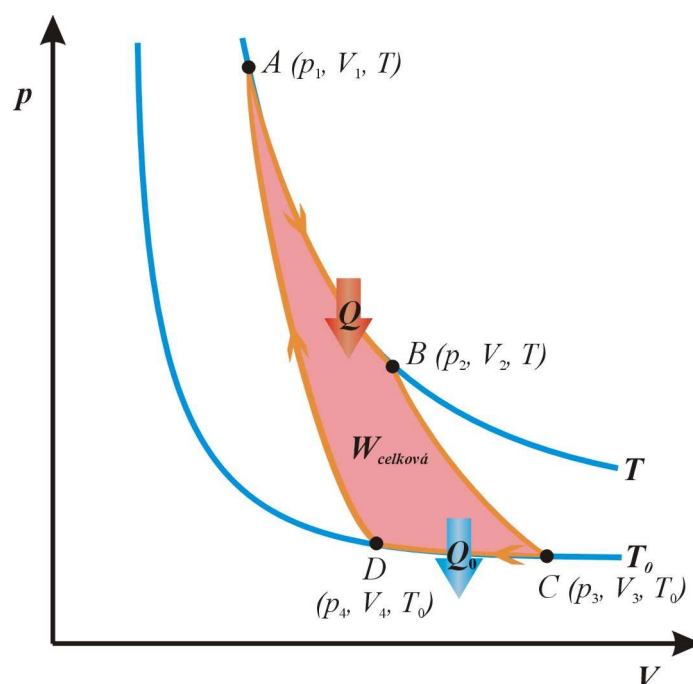
- 1) izotermická expanze (při teplotě T)
- 2) adiabatická expanze
- 3) izotermická komprese (při teplotě T_0)
- 4) adiabatická komprese



Obr. 8.2.1: Carnotův cyklus, kde $T > T_0$.

Carnotův tepelný stroj pracuje se dvěma lázněmi – ohřivačem s teplotou T a chladičem s teplotou T_0 . Uvažujme dále jako pracovní médium 1 mol ideálního plynu, který je uzavřen v dokonale tepelně izolovaném válci s pístem, který se pohybuje bez tření. Válec uvedeme do styku s oběma lázněmi, ohřivačem i chladičem, o teplotách $T > T_0$. Předpokládejme, že tepelná kapacita obou lázní je tak velká, aby se při tepelné výměně s plynem ve válci teplota lázní nezměnila.

Nyní provedme diskuzi jednotlivých fází **Carnotova cyklu**, jehož pV diagram je na obr. 8.2.2:



Obr. 8.2.2: pV diagram Carnotova cyklu.

(a) *Izotermická expanze*

Vyjdeme ze stavu **A**, kde je plyn charakterizován stavovými veličinami p_1 , V_1 a je v **tepelném kontaktu s ohřivačem** o teplotě T . Díky styku s **ohřivačem** získává plyn energii prostřednictvím tepla Q . Probíhá tedy izotermická expanze při teplotě T , kdy se plyn rozepne z objemu V_1 na V_2 , tlak klesne z hodnoty p_1 na p_2 a systém přejde do stavu **B** (viz obr. 8.2.1). Platí, že

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \quad (8.29)$$

a současně se při izotermickém ději nemění vnitřní energie soustavy ($dE_{\text{vnitřní}} = 0$), plyn odebírá z ohříváče teplo $+Q$ a vykoná práci ($-W_1$):

$$Q = -W_1 = R_m T \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (8.30)$$

Grafickým znázorněním **izotermické expanze** je na obr. 8.2.2 **izoterma A→B**.

(b) *Adiabatická expanze*

Soustava se nachází ve stavu **B**. Nyní dokonale izolujeme plyn od **ohříváče**, tzn., že **ohříváč není v tepelném kontaktu** s plynem. Plyn si nevyměňuje energii s okolím ($Q = 0$) a adiabaticky se rozpíná z objemu V_2 na V_3 , tlak klesne z hodnoty p_2 na p_3 a teplota rovněž klesne z hodnoty T na T_0 . Platí rovnice

$$p_2 V_2^\kappa = p_3 V_3^\kappa. \quad (8.31)$$

Soustava koná práci na úkor své vnitřní energie a tedy platí

$$\Delta E_{\text{vnitřní}} = -W_2 \Rightarrow W_2 = -C_v (T_0 - T) = C_v (T - T_0). \quad (8.32)$$

Křivkou adiabatické expanze pV diagramu, obr. 8.2.2., je **adiabata B→C**. Soustava dospěla ze stavu (p_1, V_1, T) na konec cesty „tam“, kde má hodnoty p_3, V_3, T_0 . K dokončení cyklu je potřeba uskutečnit cestu „zpět“ do výchozího stavu **A**.

(c) *Izotermická komprese*

Na začátku této fáze uvedeme systém do **tepelného kontaktu s chladičem** a působením vnějších sil vykonáme práci na systému, nebo-li provedeme **izotermickou kompresi**. Tlak vzroste ($p_3 < p_4$) a objem klesne ($V_3 > V_4$) za konstantní teploty T_0 , tedy platí

$$p_3 V_3 = p_4 V_4 \quad (8.33)$$

Vnitřní energie plynu se nemění ($dE_{\text{vnitřní}} = 0$), vnější síly vykonají práci na systému ($+W_3$) a plyn odevzdá chladiči stejně velkou energii prostřednictvím tepla ($-Q_0$):

$$-Q_0 = W_3 = R_m T \ln \frac{V_4}{V_3} = -R_m T \frac{V_3}{V_4}. \quad (8.34)$$

Izoterma C→D je pak grafickým znázorněním **izotermické komprese** v pV diagramu na obr. 8.2.2.

(d) *adiabatická komprese*

Až soustava dospěje do bodu **D** (obr. 8.2.2), opět dokonale izolujeme plyn od **chladiče**, což znamená, že **chladič není v tepelném kontaktu** s plynem. Plyn dále adiabaticky stlačujeme až se systém dostane do výchozího stavu **A**, přičemž teplota vzroste na T ($T > T_0$), tlak vzroste z p_4 na p_1 a objem klesne na V_1 ($V_4 > V_1$). Zase platí, že

$$p_4 V_4^\kappa = p_1 V_1^\kappa. \quad (8.35)$$

Práce, kterou vykonají vnější síly při adiabatické kompresi, zvětší vnitřní energii systému na původní hodnotu, při čemž platí:

$$-\Delta E_{\text{vnitřní}} = W_4 \Rightarrow -W_4 = -C_v(T - T_0). \quad (8.36)$$

Adiabata D-A je graficky znázorněna na obr. 8.2.2.

Celková práce vykonaná během celého **Carnotova cyklu** je součtem všech prací vykonaných nebo spotřebovaných v jednotlivých fázích, tedy:

$$\begin{aligned} W_{\text{celková}} &= (-W_1) + (+W_2) + (+W_3) + (-W_4) \\ W_{\text{celková}} &= R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v(T - T_0) - R_m T \ln \frac{V_3}{V_4} - C_v(T - T_0) \\ W_{\text{celková}} &= R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - R_m T_0 \ln \frac{V_3}{V_4} = Q - Q_0 \end{aligned} \quad (8.37)$$

Nyní si z rovnic (8.29), (8.31), (8.33) a (8.35) vyjádříme vztahy mezi příslušnými objemy. Po vynásobení rovnic máme

$$\begin{aligned} p_1 V_1 p_2 V_2^{\kappa} p_3 V_3 p_4 V_4^{\kappa} &= p_2 V_2 p_3 V_3^{\kappa} p_4 V_4 p_1 V_1^{\kappa} \\ V_2^{\kappa-1} V_4^{\kappa-1} &= V_3^{\kappa-1} V_1^{\kappa-1} \\ \frac{V_2}{V_1} &= \frac{V_3}{V_4} \end{aligned} \quad (8.38)$$

Vztah 8.38 dosadíme do vztahu 8.37 pro celkovou práci při jednom Carnotově cyklu a přepíšeme na tvar:

$$W_{\text{celková}} = R_m T \ln \frac{V_2}{V_1} - R_m T_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = R_m (T - T_0) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8.39)$$

Jelikož je $V_2 > V_1$ a $T > T_0$ je $W > 0$, jedná se o **pracovní zisk** při **Carnotově cyklu**, jenž je v pV diagramu 8.2.2 znázorněn růžovou plochou. Je tedy zřejmé ze vztahu 8.39, že **adiabatické děje** k celkovému **pracovnímu zisku** nepřispívají a podílejí se na něm jen **izotermické děje**.

Nyní si dosazením do rovnice 8.28 vyjádříme účinnost **Carnotova stroje**:

$$\eta = \frac{W_{\text{celková}}}{Q} = \frac{R_m (T - T_0) \ln \frac{V_2}{V_1}}{R_m (T) \ln \frac{V_2}{V_1}}, \quad (8.40)$$

to znamená, že po úpravě a s použitím vzorce 8.37 dostaneme:

$$\eta = \frac{T - T_0}{T} = \frac{Q - Q_0}{Q}, \quad (8.41)$$

což je důkaz **Carnotova teorému**.

V ideálním **Carnotově cyklu** jsou všechny jeho fáze **vratné**. Proto celý tento děj může probíhat oboustranně. Probíhá-li kruhový děj ve směru, který je postupně určen stavy **A, B, C, D, A** (viz obr. 8.2.2), hovoříme o **přímém cyklu** a jde o **tepelný stroj**. Probíhá-li ve směru opačném, tzn. **A, D, C, B, A**, pak se jedná o **nepřímý cyklus** a probíhá takto:

- (a) Plyn se **adiabaticky rozpíná** a teplota klesne z T na T_0 .
- (b) Plyn se **izotermicky rozpíná** při teplotě T_0 , a aby teplota neklesala, odebere z chladiče teplo Q_0 .
- (c) Plyn je **adiabaticky stlačen** a jeho teplota vzroste z T_0 na T .
- (d) Plyn je **izotermicky stlačen** při teplotě T , a aby teplota nevzrostla, odevzdá plyn ohříváči teplo Q .

Výsledkem je skutečnost, že plyn odebírá z chladnější lázně teplo Q_0 a přijímá z okolí energii prostřednictvím mechanické práce, která se mění v teplo. Jinak řečeno odevzdá plyn ohříváči teplo $Q=A+Q_0$. Výsledkem je ochlazení chladiče a zařízení pak pracuje jako **chladičí stroj**.

8.3 Druhá věta termodynamiky a entropie vratných i nevratných dějů

Tepelné stroje pracující na principu **vratného kruhového děje** jsou schopny soustavně měnit **teplo** na **práci**. Nicméně žádný stroj, ani pracující za ideálních podmínek (vratně, cyklicky, bez tření a jiných ztrát), nepřemění veškeré teplo Q odebrané z **ohříváče** zcela na práci. Vždy je část tepla (tedy Q_0) předána okolí nebo-li **chladiči**, což má za následek vzrůst jeho teploty. **Teplo** nelze zcela přeměnit na **mechanickou práci**, protože při této přeměně je část **tepla** předána z **tělesa teplejšího** na **těleso chladnější**. Tato část tepla se ze systému nenávratně vytratí a je v **tepelném stroji** nevyužitelná. V souladu s **první větou termodynamiky** se energie samozřejmě neztrácí, ale mění se ve formu „méněcennou“ - teplo. Jinak řečeno - při přeměně tepelné energie na jiné druhy energie vždy část zůstává ve formě tepla, avšak jiné druhy energie lze měnit v tepelnou beze zbytku.

Rudolf Clausius (1822-1888) na základě těchto poznatků rozšířil a zobecnil závěry *Sadiho Carnota* o tepelných strojích do formulace **druhého zákona termodynamiky** (1865):

Při styku dvou soustav s různými teplotami přechází teplo vždy z tělesa teplejšího na chladnější a nikdy naopak.

Formulací druhého zákona termodynamiky bylo vysloveno několik, všechny však hovoří o tomtéž. Uveďme si zde ještě větu *Maxe Plancka* (1858-1947):

Není možné sestrojiti periodicky pracující tepelný stroj, který by nedělal nic jiného, než jen odebíral teplo z ohříváče a konal rovnocennou práci.

Druhá věta termodynamiky tak omezuje obecnou platnost **první věty termodynamiky**. Tepelný stroj, který by byl schopen přeměnit veškerou tepelnou energii na práci, tzn. měl by 100% účinnost, se nazývá **perpetuum mobile 2. druhu** a nelze jej tedy sestrojiti.

Vraťme se nyní ke **Carnotově teorému** a vztahu o **účinnosti Carnotova stroje** (vratný cyklus):

$$\eta = \frac{T - T_0}{T} = \frac{Q - Q_0}{Q} \quad .$$

Po úpravě dostaneme:

$$1 - \frac{Q_0}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T} \quad ,$$

$$\frac{Q_0}{Q} = \frac{T_0}{T} \quad ,$$

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q}{T} \quad . \tag{8.42}$$

Obecně se poměr tepla (přijátého nebo odevzdaného) ku teplotě, při které se přenos uskutečňuje, nazývá **redukované teplo** a rovnici lze také přepsat do tvaru:

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q_0}{T_0} = 0 \quad , \tag{8.43}$$

tzn., že **při vratném Carnotově cyklu je celkové redukované teplo rovno nule**. Představme si obecnější případ kruhového děje, při němž probíhá tepelná výměna při více teplotách. Z makroskopického hlediska probíhá kruhový děj při spojitě se měnících teplotách a tepelná energie je rovněž předávána spojitě (na atomární úrovni to samozřejmě neplatí - kvantová teorie). Potom můžeme rovnici 8.43 přepsat do tvaru:

$$\oint_{\text{vrat}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad , \tag{8.44}$$

Rovnice 8.44 se někdy také nazývá **rovnici Clausiovou**. Je zřejmé, že se rovnice 8.43 vztahuje k vratnému cyklu, tzn. energie se v systému během cyklu zachovává. Položme si ale

otázku, jak se změní situace, když budou jednotlivé děje v cyklu nevratné, tj. když uskutečníme expanzi tak rychle, že se tlak na ustupujícím pístu nestačí vyrovnávat na hodnotu odpovídající stavové rovnici $p = R_m T/V$ nebo když při zpětné kompresi nastanou ztráty třením. Potom bude práce vykonaná při prvním ději (izoterm. expanzi) a jí odpovídající odběr tepla z ohříváče **menší**, než by odpovídalo rovnici 8.30 platné pro vratný děj. Zatímco práce vynaložená na zpětnou cestu a energie předaná okolí (chladiči) tepelným přenosem při izotermické kompresi bude naopak **větší**, než odpovídá rovnici 8.34. To znamená, že účinnost při nevratném cyklu je **menší**. Z ohříváče se do chladiče převede tepelným přenosem ve srovnání s vratnou realizací děje **větší množství energie**, což se děje na úkor jejího využití pro přeměnu na mechanickou práci

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q_0^{\text{nevrat}}}{T_0} < 0 \quad (8.45)$$

nebo

$$\oint_{\text{nevrat}} \frac{dQ}{T} < 0, \quad (8.46)$$

kde Q_0^{nevrat} je větší než Q_0 . Obecně tedy platí:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (8.47)$$

Entropie vratných a nevratných dějů

Pokusíme se nyní shrnout předchozí úvahy a závěry. **První věta termodynamiky** definuje přeměnu tepla v jiné druhy energie, avšak již nehovoří o tom, za jakých podmínek a jak k této přeměně dochází. V podstatě je první věta termodynamiky z fyzikálního hlediska jen jinak vyjádřený zákon zachování energie. Energie nemůže vzniknout ani se ztratit sama od sebe nebo-li mechanická práce se může přeměnit v ekvivalentní teplo a naopak. Tato transformace energie tedy může probíhat neomezeně v obou směrech. **Druhá věta termodynamiky** nám však říká, že oboustranný proces není neomezený, a proto omezuje první větu termodynamiky: mechanickou práci můžeme zcela přeměnit na teplo, avšak získané teplo nelze (z Carnotova cyklu) transformovat na mechanickou práci beze zbytku.

Všechny reálné děje v přírodě probíhají jednosměrně a spějí samovolně do **rovnovážného stavu**. Tento rovnovážný stav (stav klidu) můžeme porušit a obrátit děj tak, aby se vrátil do počátečního stavu, je k tomu však zapotřebí vnější zásah. V ději, ve kterém se

system vzdaluje od rovnováhy, je nutno systému dodávat energii z okolí či jiného termodynamického systému, který následně míří sám do rovnovážného stavu. Takže druhá věta termodynamiky dělí děje neodporující první větě na ty, které mohou probíhat samovolně, a na ty, které samovolně probíhat nemohou.

Proto v této souvislosti *Rudolf Clausius* (1822-1888) definoval takovou stavovou funkci, která by se měnila při samovolných dějích. Tato funkce, která je kvantitativní mírou stupně nevratnosti děje a tím i samovolnosti děje a kritériem rovnovážného stavu, se nazývá **entropie** (z řeckého slova "τροπή" - transformace, vnitřní změna). Z definice tedy vyplývají následující vztahy:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (8.48)$$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (8.49)$$

Entropie má pro druhou větu termodynamiky stejný význam, jako **vnitřní energie** pro první větu termodynamiky. Jednotkou entropie je $J \cdot K^{-1}$. Změna entropie systému je dána jako podíl přírůstku tepla při vratném ději za konstantní teploty. Entropie má následující vlastnosti:

a) Její hodnota závisí jen na stavu systému a ne na cestě, po níž se systém do daného stavu dostal. Je to aditivní veličina, což znamená, že změna entropie charakterizující určitý děj je rovna součtu změn entropií jednotlivých dílčích procesů, ze kterých se děj skládá.

b) Změna entropie udává směr, kterým děj probíhá a je také mírou "vzdálenosti" soustavy od rovnováhy.

Určíme si nyní **změnu entropie při vratném ději** ideálního plynu při přechodu ze stavu, kde má objem V_0 , teplotu T_0 , do stavu s objemem V a teplotou T . Dosadíme-li do první věty termodynamiky za teplo z rovnice 8.48, dostaneme pro nekonečně malou vratnou změnu systému:

$$TdS = C_v dT + pdV, \quad (8.50)$$

vydělením rovnice teplotou, dosazením ze stavové rovnice za tlak a zintegrováním dostáváme:

$$S = S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R_m \ln \frac{V}{V_0}. \quad (8.51)$$

Z rovnic 8.48 a 8.44 zároveň také plyne, že pro všechny vratné procesy musí být logicky změna entropie:

$$\Delta S = \oint_{\text{vrat}} \frac{dQ}{T} = 0. \quad (8.52)$$

Jinak řečeno rovnice 8.52 znamená, že při **vratných procesech zůstává suma entropie zachována**. Dosazením $dE_{\text{vnitřní}} = C_v dT$ do rovnice 8.50 dostáváme **spojení první a druhé věty termodynamiky**, které se často nazývá **základní rovnicí termodynamiky pro vratné děje**:

$$dE_{\text{vnitřní}} = TdS - pdV \quad (8.53)$$

Kruhový děj je nevratný, jelí alespoň jedna jeho část nevratná. Je-li tedy děj jako celek nevratný, pak platí

$$\oint \frac{dQ}{T} = \oint_{\text{nevrat}} \frac{dQ}{T} + \oint_{\text{vrat}} \frac{dQ}{T} < 0, \quad (8.54)$$

tedy

$$\oint_{\text{nevrat}} \frac{dQ}{T} < \oint_{\text{vrat}} \frac{dQ}{T}. \quad (8.55)$$

Ze spojení rovnic 8.52 a 8.55 je tedy zřejmé, že **entropie při kruhovém ději**, jehož alespoň jedna část je **nevratná, roste**. Přírůstek entropie je pak kladný a je mírou nevratnosti děje. Pro izolovanou soustavu ($dQ = 0$), kde probíhají jen adiabatické děje, je pak entropie

$$\Delta S > 0. \quad (8.56)$$

V izolované soustavě, která není v **rovnovážném stavu** (různé tlaky a teploty), probíhají samovolné děje (tlaky a teploty se vyrovnávají) a soustava spěje do rovnovážného stavu. Tento proces bude probíhat tak dlouho, dokud entropie nedosáhne největší možné hodnoty za daných podmínek.

Výše uvedené lze shrnout a jinak formulovat druhou větu termodynamiky: **všechny spontánní děje vedou ke vzrůstu entropie celku, který se skládá jak ze samotného systému, tak i z jeho okolí**.

Z rovnice 8.51 je zřejmé, že při izotermické expanzi entropie roste (jelikož $T = T_0$ a $V > V_0$) a při izotermické kompresi zase klesá. Při této úvaze ale určujeme pouze změnu entropie, nikoliv její absolutní hodnotu. Tuto absolutní hodnotu lze určit jedině pokud víme, kde leží nulový bod entropie. O existenci tohoto nulového bodu nás informuje **třetí věta termodynamiky**, která byla poprvé formulovaná *Waltherem Nernstem* (1864-1941): **při**

teplotě rovné absolutní nule nabývá entropie chemicky čisté látky nulové hodnoty.

Matematicky lze třetí větu termodynamiky vyjádřit:

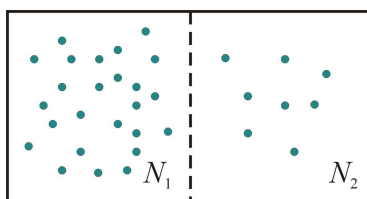
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (8.57)$$

8.4 Statistická interpretace entropie

Prozatím jsme se zabývali entropií jako pouze fenomenologickou veličinou charakterizující makroskopický stav soustavy. Entropii však můžeme definovat i statistickým způsobem. *Ludwig Boltzmann* (1844-1906) navrhnul vztah, který vyjadřuje souvislost mezi mikroskopickým stavem a entropií:

$$S = k_B \ln W, \quad (8.58)$$

kde $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta (pozn. $R_m = k_B N_A$, N_A je Avogadrovo číslo) a W je tzv. **termodynamická pravděpodobnost**. Tato veličina je definována jako počet mikroskopických stavů stavebních jednotek (atomy, molekuly, elektrony, atd.) systému (hmoty), kterými je možné uskutečnit jeden konkrétní makroskopický stav. Následující příklad ukáže blíže, co termodynamická pravděpodobnost znamená. Představme si krabici obsahující plyn s určitým počtem molekul N_1 v její levé polovině a N_2 v pravé polovině (viz obr. 8.4.1). Celkový počet molekul (jsou nerozlišitelné) v celé krabici je tedy $N = N_1 + N_2$. V každém okamžiku se bude určitá molekula nacházet buď v levé nebo v pravé části krabice, protože obě části krabice jsme obrazně rozdělili tak, že mají stejný objem.



Obr. 8.4.1: Izolovaná krabice obsahující $N = N_1 + N_2$ molekul

Na obrázku 8.4.1 je znázorněn jeden z možných **makrostavů**, které jsou rozlišitelné, tzn., že máme určitý počet molekul N_1 a N_2 . Nejsme už ale schopni rozlišit, jestli se určitá molekula nachází v N_1 nebo N_2 . Tuto situaci nazveme **mikrostavem**, který je tedy nerozlišitelný. A je jisté, že každý mikrostav má v daném makrostavu stejnou pravděpodobnost.

Termodynamická pravděpodobnost nám říká, kolik mikrostavů může nastat v daném makrostavu, matematicky vyjádřeno:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!}. \quad (8.59)$$

Platí-li $N_1 = N_2$ (neuspořádaný systém), je zřejmé, že termodynamická pravděpodobnost dosáhne maximální možné hodnoty a tudíž i **entropie** bude maximální. Tento závěr je zcela v souladu s tvrzením, že spěje-li systém samovolně do rovnováhy, pak entropie vzrůstá až dosáhne za daných podmínek maximální hodnoty. Mám-li rovnoměrně rozložené molekuly v celé krabici ($N_1 = N_2$), jedná se o rovnovážný stav a taky o nejpravděpodobnější situaci.

Uvedme si ještě konkrétní výpočet pro izolovanou krabici, kterou znovu rozdělíme na levou a pravou polovinu, a která bude obsahovat 6 molekul (viz tabulka 8.1). Z tabulky je zřejmé, že čtvrtý makrostav má největší počet mikrostavů, a tudíž největší entropii. Jedná se totiž o rovnovážný stav, kdy jsou molekuly plynu rovnoměrně rozloženy v celé krabici.

Tabulka 8.1

Makrostav		Termodynamická pravděpodobnost (počet mikrostavů)	Entropie
Číslo	$(N_1;N_2)$	W	$S [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$
1	(6;0)	$6!/(6!0!) = 1$	0
2	(5;1)	$6!/(5!1!) = 6$	$2,47 \cdot 10^{-23}$
3	(4;2)	$6!/(4!2!) = 15$	$3,74 \cdot 10^{-23}$
4	(3;3)	$6!/(3!3!) = 20$	$4,13 \cdot 10^{-23}$
5	(2;4)	$6!/(2!4!) = 15$	$3,74 \cdot 10^{-23}$
6	(1;5)	$6!/(1!5!) = 6$	$2,47 \cdot 10^{-23}$
7	(0;6)	$6!/(0!6!) = 1$	0

8.5 Entropie a informace

Z předchozích úvah lze entropii také interpretovat jako veličinu vyjadřující míru chaosu. **Termodynamickou pravděpodobnost a entropii** lze použít i ke stanovení míry **informace** soustavy.

Vezměme si text napsaný na této stránce, který je vytvořen jedinou kombinací písmen. (Je nyní otázkou jakou informaci bude obsahovat text pro člověka, který jej bude číst. To je dost subjektivní záležitost. Pro člověka, který neumí číst, je informace na této stránce nulová. Nyní doufejme, že člověk s

technickým vzděláním, který umí číst, si z tohoto textu odnese informaci o vyšší hodnotě:-).) Kromě této jediné kombinace písmen lze dosáhnout zcela náhodného rozdělení jednotlivých písmen, jestliže necháme počítač dostatečným počtem kroků rozházet písmena na této stránce. Při každém kroku, kdy necháme náhodně vybrané písmeno přesunout na zcela náhodně vybrané místo, dosahujeme stále nižší informační hodnoty. Je velmi málo pravděpodobné, že se nám podaří i při velkém počtu pokusů alespoň jednou sestavit text ,či alespoň některá slova, do původní podoby. Existuje samozřejmě větší pravděpodobnost tvorby slabik, menší pravděpodobnost vzniku delších slov či vět a prakticky zanedbatelná je pravděpodobnost tvorby vět či odstavců.

Takto zpřeházený text může představovat systém a jednotlivá písmenka částice (např. molekuly), z nichž se systém skládá. Jak plyne z našich úvah, udává pravděpodobnost stavu systému četnost výskytu daného rozložení částic při mnohokrát opakovaných pokusech, resp. počet způsobů, kterými lze dané rozložení částic uskutečnit. Vidíme, že existuje úplný vztah mezi pravděpodobností systému a stupněm jeho neuspořádanosti. Stavy s pravidelným uspořádáním (maximální uspořádání soustavy) mají na rozdíl od stavů s nahodilým uspořádáním velmi malou pravděpodobnost výskytu.

Pokud jde o stupeň informace, pak nám stránka uspořádaná do slov a vět dává určitou informaci. Rozházením textu poklesne uspořádanost a také stupeň informace. Protože podle Boltzmannovy rovnice 8.58 existuje úměrnost mezi entropií a pravděpodobností, nabízí se možnost **stanovit pomocí entropie i míru informace soustavy**. Vztah mezi entropií a informací byl odvozen a publikován v roce 1877 *Ludwigem Boltzmannem* (1844-1946) a stal se jedním ze základů teorie informace. Podle této teorie je informace obsažená v nějakém textu či zprávě obecně dána poklesem entropie čtenáře či příjemce zprávy a naopak. Systém o entropii S_1 přijetím zprávy obsahující informaci I sníží svou entropii na S_2 . Lze tedy vyjádřit vzat mezi entropií a informací:

$$-\Delta S = \text{konst.} \cdot I \quad (8.60)$$

Hodnotu konstanty ve vztahu 8.60 stanovíme následujícím způsobem. Množství informace obsažené v nějaké zprávě je dáno logaritmem podílu pravděpodobnosti jevu po získání informace W_1 a pravděpodobností jevu před získáním informace W :

$$I = -\log_2 \frac{W_1}{W}, \quad (8.61)$$

Změna entropie odpovídající změně pravděpodobnosti z W na W_1 je

$$\Delta S = k \ln \frac{W_1}{W} \quad (8.62)$$

Jednotkou informace je 1 bit, což je množství informace obsažené v odpovídající zprávě o jevu, jehož pravděpodobnost W je rovna $1/2$ (zápis zprávy v binárním kódu).

Ze vztahů 8.61 a 8.62 je zřejmé, že k převedení množství informace, vyjádřeného v bitech, na změnu entropie, je třeba převést logaritmus při základu 2 na přirozený logaritmus a vynásobit Boltzmannovou konstantou. Ze vztahu 8.61 plyne

$$I = \log_2 \frac{W}{W_1} \Rightarrow \frac{W}{W_1} = 2^I, \quad (8.63)$$

$$-\Delta S = k \ln \frac{W}{W_1} = k \ln 2^I = kI \ln 2 = 1,380662 \cdot 10^{-23} \cdot 0,6931471 = 0,957 \cdot 10^{-23} I.$$

Pro hodnotu konstanty ze vztahu 8.60 tedy dostaneme

$$-\Delta S = 10^{-23} I, \quad (8.64)$$

kde $-\Delta S$ [J.K⁻¹] je úbytek entropie soustavy a I [bit] je informace. Entropie může být také chápána jako střední hodnota informace na jeden symbol zprávy. Tato myšlenka byla poprvé vyslovena a vzorec odvozen a publikován v roce 1956 *Claudem Elwoodem Shannonem* (1916-2001):

$$H = -K \sum_{i=1}^s P_i \ln P_i, \quad (8.65)$$

kde P_i je pravděpodobnost jevu a konstantu K lze odvodit stejně jako v případě Boltzmannovy entropie. Takto vyjádřená informace má samozřejmě jiné jednotky [bit] než Boltzmannova.

8.6 Termodynamická funkce - entalpie

V předchozích odstavcích jsme si vysvětlili pojem entropie, která je kritériem rovnováhy. Entropii však můžeme jednoduše použít pro **izolované systémy** (nevyměňuje si s okolím hmotu ani energii), kterých je v reálném světě opravdu málo. Kdybychom entropii chtěli použít pro popis procesů v **uzavřených systémech** (vyměňuje si s okolím pouze energii) nebo dokonce v **otevřených systémech** (vyměňuje si s okolím jak energii tak i hmotu), museli bychom začít studovat nerovnovážnou termodynamiku a to je vpravdě dosti náročná oblast fyziky a chemie. Kritérium rovnováhy na základě entropie je příliš obecné. V praxi konáme obvykle měření, při němž soustava s okolím interaguje. Pokud chceme tyto experimenty i nadále popisovat pomocí rovnovážné termodynamiky, je nutné definovat rovnováhu i v případě, že systém interaguje s okolím. Budeme tedy hledat vhodnější termodynamickou funkci, než je entropie. Tato funkce by měla být nezávislá na okolních

systemech. Pomocí první věty termodynamické můžeme vyjádřit molární tepelnou kapacitu jako:

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE_{\text{vnitřní}}}{dT} + p \frac{dV}{dT}. \quad (8.66)$$

Z rovnice 8.66 je zřejmé, že při izochorickém ději ($dV = 0$) dostaneme pro molární tepelnou kapacitu za konstantního objemu vztah:

$$C_v = \left(\frac{\partial E_{\text{vnitřní}}}{\partial T} \right)_v. \quad (8.67)$$

Podobně si zde bez odvození uveďme i vztah pro molární tepelnou kapacitu za konstantního tlaku:

$$C_p = \left(\frac{\partial (E_{\text{vnitřní}} + pV)}{\partial T} \right)_p, \quad (8.68)$$

kde $(E_{\text{vnitřní}} + pV)$ je nová stavová funkce, kterou nazýváme **tepelný obsah soustavy** neboli **entalpii** H . Jedná se o termodynamickou funkci, která má pro izobarické děje podobný význam jako vnitřní energie. Tedy:

$$H = E_{\text{vnitřní}} + pV. \quad (8.69)$$

Pro molární tepelnou kapacitu za konstantního tlaku můžeme napsat:

$$C_p = \left(\frac{\partial (H)}{\partial T} \right)_p. \quad (8.70)$$

Fyzikální interpretaci entalpie můžeme provést následující úvahou. Má-li být parametrem soustavy tlak, nesmí jeho hodnota záviset na vlastnostech plynu. Toho lze dosáhnout tak, že soustavu vytvoříme pomocí nádoby uzavřené pístem, na který položíme závaží o hmotnosti m . Tlak plynu v nádobě $p = mg/S$ potom závisí jen na vnějších podmínkách, tzn. na hmotnosti závaží m , ploše pístu S a na tíhovém zrychlení. Entalpie plynu v nádobě je potom:

$$H = E_{\text{vnitřní}} + pV = E_{\text{vnitřní}} + \frac{mg}{S} Sh = E_{\text{vnitřní}} + mgh,$$

kde h je výška sloupce plynu pod pístem. Entalpie plynu v nádobě se skládá z vnitřní energie plynu a z potenciální energie závaží. Energii, kterou plyn získá tepelným přenosem z okolí, zde spotřebuje nejen na zvětšení vnitřní energie plynu, ale také na zvětšení potenciální energie závaží (plyn koná práci). Připomeňme si teď první větu termodynamiky $dQ = dE_{\text{vnitřní}} + dW$, kterou ale lze vyjádřit i pomocí entalpie $E_{\text{vnitřní}} = H - pV$ (viz rovnice 8.69). Pokud rovnici 8.69 zdiferencujeme a dosadíme ji do první věty termodynamiky:

$$dQ = dH - pdV - Vdp + pdV,$$

dostaneme pro teplo vztah:

$$dQ = dH - Vdp \quad (8.71)$$

Jinak řečeno, **při izobarickém ději se všechna energie dodaná tepelným přenosem spotřebuje na zvýšení entalpie soustavy.**

8.7 Fázové přechody a Clausius-Clapeyronova rovnice

V kapitole 7.4 jsme narazili na pojem latentní teplo (skupenské teplo), což je energie (teplo), kterou je nutné dodat látce, aby změnila svou fázi (skupenství). Při změně skupenství nedochází k zvyšování nebo snižování teploty. Obecně platí pro libovolnou změnu skupenství (fázový přechod prvního druhu) jakékoliv látky **Clausius-Clapeyronova rovnice**, ze které lze zjistit, za jakých podmínek k fázovému přechodu dojde. Pro její odvození použijeme Carnotův ideální kruhový děj, který provedeme s například s 1 kg kapaliny. Kapalinu necháme vypařit při konstantní teplotě. Proběhne izotermický děj, při kterém je potřeba dodat kapalině měrné skupenské teplo l_v (vypařování), a objem kapaliny V_1 se změní na V_2 , kde V_2 je objem syté páry (rovnováha mezi kapalinou a jejími parami). Následně proběhne děj, kdy se sytá pára adiabaticky rozepne, což je doprovázeno poklesem teploty na hodnotu $T - dT$ a tlaku na hodnotu $p - dp$. Při této teplotě a tlaku páru zkapalníme a adiabatickou kompresí pak uvedeme kapalinu do původního stavu. Práce vykonaná při kruhovém ději a při velmi malé změně tlaku je dána $dW = (V_2 - V_1)dp$. Dodané teplo je měrné skupenské teplo, takže pro účinnost Carnotova cyklu dostaneme:

$$\eta = \frac{dW}{l_v} = \frac{(V_2 - V_1)dp}{l_v}. \quad (8.72)$$

Také ale víme, že účinnost Carnotova cyklu je dána také vztahem:

$$\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}, \quad (8.73)$$

kde T a $T - dT$ jsou teploty mezi nimiž cyklus probíhá. Sloučením vztahů 8.72 a 8.73 dostaneme **Clausius-Clapeyronovu rovnici**:

$$dT = T \frac{(V_2 - V_1)dp}{l_v}. \quad (8.74)$$

Ačkoliv byla tato rovnice odvozena pro vypařování, platí samozřejmě i pro tání nebo sublimaci. Využít ji můžeme například pro vysvětlení jevu, kdy při dostatečně nízkém tlaku (nižší než atmosférický) může voda vřít i při pokojové teplotě.