

Jitka Prokšová; Jan Obdržálek
Entropii do středoškolské fyziky?

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 52 (2007), No. 2, 152--168

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141351>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2007

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Entropii do středoškolské fyziky?

Jitka Prokšová, Plzeň, a Jan Obdržálek, Praha

Úvodní poznámky

Jedním ze základních pilířů mohutné stavby fyziky je i **entropie**. Přesto se s ní ve výuce fyziky na základní ani střední škole nesetkáme. Možná je to způsobeno obecně rozšířenou představou, že entropie je velmi obtížně pochopitelná. Jenže ve středoškolské chemii se v kapitolách o termochemii a energetice entropie zavádí. Proč tedy neuvést poznatky z chemie do souvislosti s poznatky z fyziky?

Jistě existují i další důvody pro zavedení tohoto pojmu do středoškolského učiva. Patří k nim především následující:

1. Entropie poskytuje kvalitativní výpověď o chování daného systému:
 - a) z její změny můžeme usuzovat na směr přechodu mezi dvěma stavy systému,
 - b) je základní charakteristikou míry nevratnosti studovaných dějů.Z postulátu o entropii vyplývá nerovnocennost směru přechodu mezi dvěma stavy systému — při nevratných dějích dochází k porušení časové symetrie (zákony, které tyto děje popisují, rozlišují mezi směrem toku času, na rozdíl od Newtonových pohybových zákonů).
2. Entropie přesahuje svým významem rámec termodynamiky, ve které byla původně zavedena. Entropii měříme například šum v informatice. V současné době se tento pojem stává klíčovým v mnoha dalších oblastech našeho zkoumání (např. v biologii, chemii, informatice nebo i v ekonomii, sociologii, psychologii atd.).
3. Zavedení pojmu entropie do učiva termodynamiky umožní studentům propojit znalosti z fyziky, chemie a biologie.
4. Nakonec a úhrnně — v rámci jednoty přírodovědeckého poznání má entropie stejnou důležitost jako základní fyzikální veličiny typu energie, teplota, práce atd.

Návrh následujícího učebního textu nabízí jednu z možností, jak zpřístupnit pojem entropie ve středoškolské termodynamice — například v rámci výběrového semináře v posledních ročnících gymnázia nebo v rámci seminářů pro talentované studenty (přípravné přednášky fyzikální olympiády).

RNDr. JITKA PROKŠOVÁ, Ph. D. (1962), odborná asistentka na katedře obecné fyziky FPE Západočeské univerzity, Klatovská 51, 306 14 Plzeň, e-mail: proksovj@kof.zcu.cz

Doc. RNDr. JAN OBDRŽÁLEK, CSc. (1942), Ústav teoretické fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta UK, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, e-mail: obdrzalek@utf.mff.cuni.cz

Výňatek z pracovního textu je redakčně graficky upraven pro časopis PMFA. (Doplňující poznámky byly z okrajové lišty přesunuty do textu.)

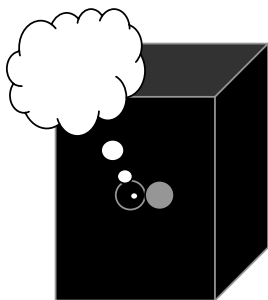
V textu je kombinován mikroskopický a makroskopický pohled na entropii, přičemž každá kapitola je členěna na:

- krátký motivační text,
- výklad, doplněný příklady a motivačními úkoly,
- shrnutí učiva dané kapitoly,
- úkoly a otázky na domácí přípravu (většina z nich se nachází v závěru všech čtyř kapitol).

Petit kromě zmíněných motivačních otázek ukazuje i na spojitosti probíraného učiva s dalšími oblastmi přírodních věd (především mezioborové vztahy fyzika – chemie – biologie). Význam použitých ikon shrnuje následující tabulka:

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
|  | otázka |  | shrnutí |
|  | pokus |  | souvislosti |
|  | zapamatuj si |  | zamysli se |
|  | příklad |  | vysvětlení |

1. Nejpravděpodobnější makrostav



Tajemství černé skříňky.

V rohu místnosti stojí malá černá skříňka. Nikdo neví, co obsahuje. Jeden z kolemstojících zvědavců si všiml, že na boční straně skříňky je kulatý uzavřený otvor. Rozhodl se, že prozkoumá, zda jej bude možné otevřít. Podařilo se. Avšak zanedlouho i ti, co přihlíželi opodál, začínali tušit, co je uvnitř. Část místnosti totiž zaplnil pronikavý zápach sirovodíku. Tajemná skříňka neukrývala nic jiného než — zkažené vejce! Když molekuly sirovodíku pronikly i do nejvzdálenějších koutů, v místnosti už nikdo nebyl. Pravděpodobně by se ani žádný z vás nerozhodl počkat, zda nastane okamžik, kdy se všechny molekuly sirovodíku samovolně vrátí zpět do skříňky. Proč?

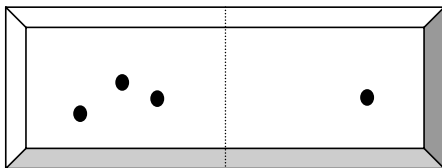
Děje, kterými soustava samovolně přechází z jednoho rovnovážného stavu do druhého, jsou ve skutečnosti **nevratné**.

Měříme-li dostatečně přesně, zjistíme, že všechny skutečné děje jsou nevratné.

S nevratnými ději se setkáváte i v chemii nebo biologii. Probíhají všude kolem nás.

Nádobu na obrázku pomyslně rozdělíme na dvě stejné části. Kvůli jednoduchosti dále předpokládejme, že uvnitř nádoby jsou čtyři molekuly ideálního plynu.

V každém okamžiku se bude jistá molekula nacházet buď v pravé, nebo levé části nádoby. Vzhledem k tomu, že obě části nádoby mají stejný objem, má každá molekula stejnou pravděpodobnost, že se bude nacházet v jedné nebo druhé části.



Izolovaná nádoba se čtyřmi molekulami plynu.



Každé konkrétní rozmístění molekul v nádobě nazýváme **mikrostav** soustavy.



Kolika různými způsoby můžeme čtyři stejné (avšak navzájem rozlišitelné) molekuly rozmístit do obou částí nádoby?

V 1 litru vzduchu je za obvyklých podmínek přibližně 10^{22} molekul.



Abychom molekuly navzájem rozlišili, očíslovme je *1, 2, 3, 4*. Mikrostav, kdy je například částice *3* v pravé části nádoby, označíme zápisem $(124/3)$. Můžeme ho jistě značit i $(421/3)$ nebo $(142/3)$, protože nezáleží na pořadí, ve kterém vyjmenujeme molekuly. Ovšem třeba $(123/4)$ už bude jiný mikrostav, protože je v pravé části nádoby jiná molekula, a to *4* místo *3*.

Z makroskopického hlediska rozlišujeme mnohem hruběji. Nejen že nepoznáme, která částice je která, ale při ohromných počtech molekul ani nerozlišíme mikrostavy, které se liší o relativně malé počty molekul. Makrostav je tedy určen mnoha různými možnými mikrostavy, které při reálné přesnosti měření od sebe nerozlišíme.



Mikrostavy se shodným počtem molekul v jednotlivých částech nádoby charakterizují **makrostav** soustavy.

S teorií pravděpodobnosti náhodného jevu se můžete setkat například ve známé soutěžní hře „*Chcete být milionářem?*“

Pokud soutěžící nezná odpověď na zadanou otázku, má tři nápovědy, z nichž jednou je 50 : 50. Rozhodne-li se ji využít, zbudou ze čtyř nabízených odpovědí na soutěžní otázku jen dvě. Pravděpodobnost, že soutěžící vybere správnou odpověď, je tedy 50 %.

Ke stejnému číslu dojdete i dosazením do definičního vztahu.

Podívejte se na tabulku T-1. Soustava čtyř molekul ($n = 4$) v nádobě může existovat v pěti různých makrostavech.

Při výpočtu pravděpodobnosti w makrostavu vycházíme z definice pravděpodobnosti p náhodného jevu: $p = N_+/N$, kde N_+ je počet příznivých výsledků a N počet všech možných případů. Podle tabulky T-1 počet mikrostavů W odpovídá N_+ a celkový počet mikrostavů je $N = 2^n$.

S pojmem mikrostav soustavy se setkáte při hlubším studiu fyziky ve statistické mechanice. Obecný vztah pro určení počtu mikrostavů vychází z předpokladu, že každý mikrostav nastává se stejnou pravděpodobností.

TABULKA T-1.

| Označení makrostavu | Levá polovina nádoby | Pravá polovina nádoby | Počet mikrostavů W | Pravděpodobnost makrostavu w |
|------------------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|
| I | 1234 | | 1 | 0,0625 |
| II | 123 | 4 | 4 | 0,2500 |
| | 124 | 3 | | |
| | 134 | 2 | | |
| | 234 | 1 | | |
| III | 12 | 34 | 6 | 0,3750 |
| | 13 | 24 | | |
| | 14 | 23 | | |
| | 23 | 14 | | |
| | 24 | 13 | | |
| | 34 | 12 | | |
| IV | 1 | 234 | 4 | 0,2500 |
| | 2 | 134 | | |
| | 3 | 124 | | |
| | 4 | 123 | | |
| V | | 1234 | 1 | 0,0625 |
| Celkový počet mikrostavů $N = 2^n = 2^4$ | | | 16 | |

Jak vidíte z tabulky T-1, největší pravděpodobnost výskytu ($6/16 = 0,375$) má makrostav III, ve kterém je počet molekul v obou částech nádoby stejný. Naopak v makrostavech I a V stráví soustava nejméně času, pravděpodobnost výskytu v každém z nich je pouze 6,25 %.



Pravděpodobnost w makrostavu definujeme vztahem

$$w = \frac{W}{N} . \quad (1)$$

Pro makrostav II je tento poměr $4/16 = 0,25$. Pravděpodobnost, že v pravé polovině nádoby bude pouze jedna molekula, je tedy 25 %.

Z tabulky je zřejmé, jak jsme došli k číslu W , které určuje počet mikrostavů. V případě pouhých čtyř molekul skutečně není obtížné určit W . Stačí si nejprve rozmyslet, kolika způsoby můžeme vyjmenovat všechny čtyři molekuly: 1234, 2134, 3214, ..., 4321. Zřejmě musíme užít každou číslici 1 až 4, a to právě jednou. Možnosti, jak rozmístit molekulu 1, jsou čtyři. Pro 2 už zbývají tři možnosti, protože jedna ze čtyř je obsazena 1. Pro 3 pak máme dvě možnosti a pro molekulu 4 zůstane jen jediná možnost.

Všechny čtyři molekuly tedy lze uspořádat $4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 4! = 24$ způsoby.

K označení součinu těchto přirozených čísel jsme zavedli znak faktoriálu (!). Obecně jej pro přirozené číslo n definujeme vztahem: $n! = n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$, pro nulu: $0! = 1$.

Vraťme se nyní zpět k naší původní úvaze: možností uspořádání čtyř molekul v nádobě jsme napočítali 24. Víme už, že jeden a týž mikrostav může být realizován několika způsoby.

Číslo 24 tedy musíme zmenšit o počet způsobů, kterými by se realizovaly stejné mikrostav. Například pro makrostav II musíme celkový počet 24 zmenšit $6 \times (= 3!)$, protože první tři číslice je možné napsat v šesti kombinacích (pořadích) a stále půjde o jeden mikrostav. Zbývající čtvrtá číslice bude na stále stejném místě (dělení $1 = 1!$, tedy další zmenšení již nenastane).

Počet mikrostavů, kterými se realizuje makrostav II: $\frac{4!}{3! \cdot 1!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(3 \cdot 2 \cdot 1) \cdot 1} = \frac{24}{6} = 4$, a to je číslo, které ve čtvrtém sloupci tabulky T-1 skutečně nalezneme.



Pro obecný případ N molekul určíme **počet W mikrostavů** pomocí vztahu

$$W = \frac{N!}{N_L! \cdot N_P!}, \quad (2)$$

kde N_L je počet molekul v levé polovině nádoby a N_P počet zbývajících molekul v pravé polovině.

Podíváte-li se pozorně na čísla v posledním sloupci tabulky T-1, může se vám zdát, že oba nejméně pravděpodobné makrostavy, kdy dochází ke stlačení „plynu“ do jedné poloviny nádoby, se vyskytují poměrně často. Nezapomeňme však, že náš „plyn“ tvořily **pouze čtyři** molekuly!

Přestože uvažujeme plyny, tedy látky s nejmenší hustotou vzhledem k ostatním skupenstvím, je počet molekul reálného systému obvyklých rozměrů daleko větší než v případě největšího souboru z tabulky T-2.

Abychom se přiblížili skutečným situacím, musíme uvažovat větší počty částic. Předpokládejme tedy stejnou nádobu a zvolme čtyři soubory. Počet molekul píšeme do prvního sloupce tabulky T-2.

TABULKA T-2.

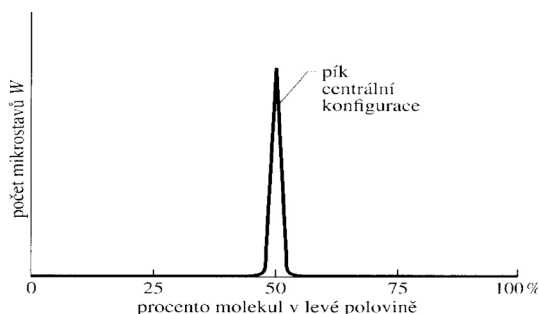
| Počet molekul N | Celkový počet mikrostavů | Počet mikrostavů A (0 %) | Počet mikrostavů B (± 1 %) | Poměr A/B | Počet mikrostavů C (± 10 %) | Poměr A/C |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
| 100 | $1,27 \cdot 10^{30}$ | $1,01 \cdot 10^{29}$ | $0,99 \cdot 10^{29}$ | 1,01 | $6,14 \cdot 10^{28}$ | 1,64 |
| 1000 | $1,07 \cdot 10^{301}$ | $8,86 \cdot 10^{299}$ | $8,43 \cdot 10^{299}$ | 1,05 | $5,95 \cdot 10^{297}$ | 149 |
| 100 000 | $10^{30 103}$ | $10^{30 100}$ | $10^{30 098}$ | 10^2 | $10^{29 883}$ | 10^{217} |
| 1 000 000 | $10^{301 030}$ | $10^{301 026}$ | $10^{301 005}$ | 10^{21} | $10^{298 851}$ | 10^{2175} |

Hodnoty v třetím sloupci T-2 (označené jako počet mikrostavů A) odpovídají přesně nejpravděpodobnějšímu makrostavu, kdy v obou částech nádoby je shodný počet $n/2$ molekul. Ve čtvrtém (resp. šestém) sloupci tabulky jsou uvedeny počty mikrostavů, kdy počet molekul v jedné části nádoby je větší o 1 % (resp. o 10 %) než v druhé části.

Kolik molekul plynu obsahuje třeba pouťový nafukovací balónek? Je-li jeho průměr zhruba 30 cm, pak počet molekul hélia uzavřeného uvnitř je větší než $4 \cdot 10^{23}$.

Srovnáme-li údaje v posledním sloupci této tabulky, zjistíme, že pro soubory s $N \geq 10^5$ jsou stavy lišící se od **nejpravděpodobnějšího makrostavu** zastoupeny nerosrovnatelně menším počtem mikrostavů. Pravděpodobnost jejich výskytu je vzhledem k rovnoměrnému rozdělení molekul do obou částí nádoby zanedbatelná. Uvědomme si přitom, že i ten v tabulce největší soubor s $N = 10^6$ molekul odpovídá ve skutečnosti jen malinké, mikroskopem neviditelné bublince plynu.

Porovnejte následující obrázek, který ukazuje závislost počtu mikrostavů na procentuálním zastoupení molekul v jedné (např. levé) části nádoby, s poznatky z tabulky T-2.



Závislost počtu mikrostavů na různých zastoupeních molekul v levé části nádoby (převzato z [2]).

Většina mikrostavů se vyskytuje kolem píku nejpravděpodobnějšího uspořádání (tzv. centrální konfigurace). Vyobrazení je ale zkresleno oproti skutečnosti — pro obrovský počet částic skutečného plynu v nádobě by byl pík příliš úzký, než aby jej bylo možné zakreslit do obrázku.

Z makroskopického hlediska odpovídá nejpravděpodobnějšímu makrostavu stav **termodynamické rovnováhy**. Veličiny (např. teplota, tlak), které tento stav popisují, se v něm s časem samovolně nemění.

Shrnutí



Stav s největší pravděpodobností výskytu nazýváme nejpravděpodobnější makrostav. Molekuly plynu jsou v něm rozmístěny rovnoměrně v celém objemu nádoby.

Při neměnných vnějších podmínkách je nejpravděpodobnější makrostav stavem termodynamické rovnováhy.

2. Entropie a pravděpodobnost

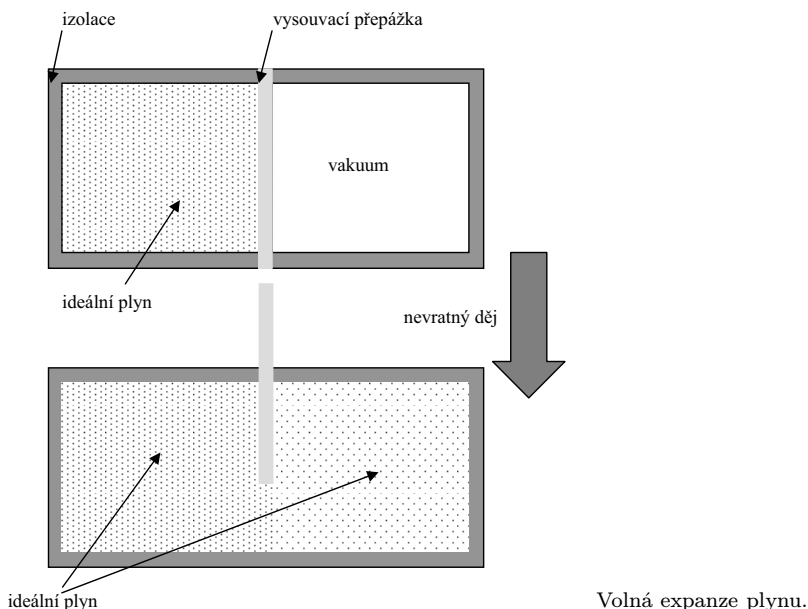
V sauně seděli tři lidé. Po několika minutách se jednomu z nich začalo hůře dýchat. „Musím ven, na vzduch!“ vykřikl, než své kolegy opustil. „Dělá, jako by tady žádný vzduch nebyl,“ usmál se jeden z nich. „Nebo se mu zdálo, že se většina molekul vzduchu najednou ocitla u stropu,“ přidal se druhý. Co myslíte, mohla by při neustálém chaotickém pohybu molekul plynu taková situace nastat?



Kvůli porovnání statistických a termodynamických zákonitostí se nyní budeme zabývat **skutečným** dějem, znázorněným na obrázku.



Při zasunuté přepážce je ideální plyn za normálních podmínek v levé komoře nádoby v rovnováze.



Po vysunutí přepážky plyn volně přechází do pravé komory, dokud nedojde k vyrovnání tlaku v obou částech systému. Systém tak prochází makrostavy, které mají stále větší a větší počet mikrostavů. Po určité době dosáhne rovnovážného stavu, ve kterém jsou molekuly plynu v obou komorách rozmístěny rovnoměrně.

Děj, při kterém by se plyn po určité době opět sám od sebe stlačil do jedné z polovin nádoby, má totiž nepředstavitelně malou pravděpodobnost.

Vzhledem k tomu, že jedna sekunda představuje přibližně $1/10^{17}$ část doby trvání vesmíru, nepřichází v úvahu, že bychom se s případem samovolného smrštění plynu někdy setkali.

Abychom si uvědomili, o jak malé číslo jde, stačí následující odhad. Uvážíme-li, že každá krychlová komora má hranu například 20 cm, pak přibližný počet molekul plynu v ní uzavřeného představuje číslo 10^{23} .

Pravděpodobnost w , že jedna komora nádoby bude prázdná a že se plyn samovolně stlačí do druhé, je tedy nepředstavitelně malá:

$$w = \frac{1}{2^n} = \frac{1}{2^{10^{23}}} \approx 10^{-3000000000000000000000000}.$$

Rozpínání plynu do vakua proto považujeme za **nevratný** děj.

Rozhodnout o tom, zda jistý děj je vratný nebo nevratný, umožňuje fyzikální veličina **entropie**. Označujeme ji S . Jak poznáte později, entropie při nevratném ději roste a v konečném rovnovážném stavu je maximální.

Pojem entropie pronikl i do oborů, jako jsou informatika, ekonomie, sociologie nebo psychologie. Entropie v nich popisuje míru neuspořádanosti systému.



V roce 1877 našel souvislost mezi počtem mikrostavů W a tehdy nově zavedenou termodynamickou veličinou entropií S rakouský fyzik LUDWIG BOLTZMANN (1844–1906). Své poznatky o vzájemném vztahu těchto veličin shrnul ve vztahu, který byl později nazván **Boltzmannovým vzorcem** pro entropii:

$$S = k \cdot \ln W, \quad (3)$$

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

Poznámka: Počet mikrostavů W bývá obvykle označován jako termodynamická pravděpodobnost. Pravděpodobnost v matematickém smyslu je pak

$$w = \frac{W}{W_{\text{sum}}},$$

kde W_{sum} je součet počtů odpovídajících mikrostavů.

K určení $\ln W$ v Boltzmannově vzorci obvykle užíváme pro výpočet faktoriálů velkých čísel aproximace, plynoucí ze Stirlingova vzorce:

$$\ln(W!) \approx W \cdot \ln W - W.$$



F. Boltzmann



Podle Boltzmannova vzorce vypočtete hodnoty entropie v jednotlivých makrostavech tabulky T-1. Snadno se tak přesvědčíte o tom, že nejpravděpodobnější makrostavu odpovídá také největší změna entropie.



V rovnovážném stavu je počet mikrostavů, ve kterých se mohou molekuly izolované soustavy vyskytovat, největší. Proto často používáme entropii jako **míru neuspořádanosti**. Vzdělává-li neuspořádanost soustavy, zvětšuje se její entropie.

Shrnutí



Entropie je funkcí termodynamické pravděpodobnosti a odpovídá vnitřní uspořádanosti soustavy.


Vzdělává-li neuspořádanost soustavy, zvětšuje se její entropie.

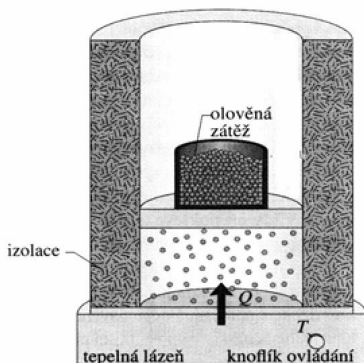
3. Entropie a druhý termodynamický zákon

Naše každodenní zkušenost potvrzuje, že teplo přechází samovolně jenom z teplejšího předmětu na chladnější — nikdy obráceně. Nepřekvapí nás, že kostka ledu na stole se při pokojové teplotě po chvíli roztěče, hrnek s horkým čajem vychladne. Oba tyto děje probíhají samovolně pouze jedním směrem. Proč tomu tak je?

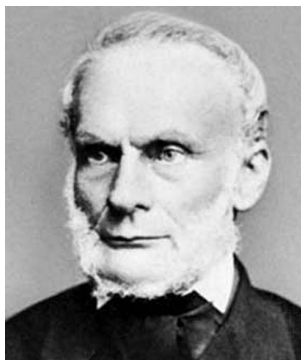


Jistě byste našli řadu jiných příkladů výměny tepla mezi tělesy. Takové děje existují všude kolem nás a mají jedno společné. K tomu, aby chladnější těleso ohřálo teplejší, musíme vykonat práci.

 Na obrázku dole je znázorněn tepelně izolovaný válec, ve kterém je uzavřen ideální plyn. Spodní podstava válce je v kontaktu s lázní o teplotě T . Izolovanou termodynamickou soustavu tedy tvoří olověná zátěž, plyn a lázeň. Velikost počátečního objemu plynu odpovídá zátěži, která se skládá z mnoha drobných olověných kuliček. Odebíráme-li je, bude se plyn rozpínat. Přitom se kuličky zbývající zátěže zvedají vzhůru, čímž roste jejich potenciální energie. O tuto energii se snižuje energie plynu a ten během rozpínání chladne.




Izotermické rozpínání plynu
(převzato z [2])




R. Clausius

Fyzikální veličinu entropii poprvé zavedl v polovině 19. století německý fyzik RUDOLF CLAUDIUS (1822–1888).

Chceme-li, aby se teplota plynu při rozpínání nezměnila, musíme plynu průběžně dodávat z lázně teplo. Tím se mění vnitřní uspořádanost soustavy.

 Proč se v plynu zvýší dodáním tepla (z lázně) neuspořádanost částic?

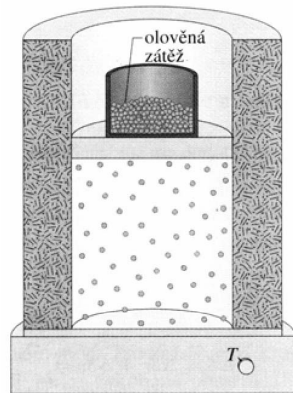
 Rychlost molekul odpovídá teplotě plynu. Jestliže se teplota plynu při odebírání zátěže nemění, pak má stejný počet stejně rychlých molekul k dispozici větší prostor.

Proč je $Q = T\Delta S$? Podívejte se na příklad 8.

Z minulé kapitoly víme, že změna neuspořádanosti v soustavě souvisí se změnou entropie ΔS . Z makroskopického pohledu závisí tato vnitřní změna na podílu Q/T — tedy na teple Q , které si plyn při daném ději s lázní vymění, a na teplotě T , při které děj probíhá. V případě izotermického rozpínání můžeme pro změnu entropie plynu psát

$$\Delta S_{\text{plyn}} = \frac{Q_{\text{př}}}{T} > 0,$$

kde $Q_{\text{př}}$ je teplo přijaté plynem ($Q_{\text{př}} > 0$) za stálé teploty T . Jednotkou entropie v systému SI je joule na kelvin ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).



Izotermické stlačování plynu (převzato z [2])

Odebráním tepla Q_{od} (tj. $Q_{\text{od}} < 0$) za stálé teploty T se neuspořádanost částic lázně snižuje. Pro změnu entropie lázně pak platí

$$\Delta S_{\text{lázeň}} = \frac{Q_{\text{od}}}{T} < 0.$$

V ideálním vratném ději je $|Q_{\text{př}}| = |Q_{\text{od}}|$, a tudíž $\Delta S_{\text{plyn}} = -\Delta S_{\text{lázeň}}$.

Uvědomte si, že existují děje, při kterých dochází v soustavě k poklesu entropie (např. chlazením), ale žádný z nich neprobíhá **samovolně!**



Vraťme se nyní k pokusu na předchozí straně, při němž se plyn izotermicky rozpínal (obrázek vlevo). Abychom jej nyní převedli zpět do počátečního stavu, musíme předtím odebrané olověné kuličky znovu přidávat.

Má-li být teplota během vratného děje opět stálá, musí plyn dříve získané teplo lázni postupně předávat. Soustava se tak vrátí do stejného stavu, v jakém byla na počátku. Platí tedy:

$$\Delta S_{\text{plyn}} = \frac{Q_{\text{od}}}{T} < 0, \tag{6}$$

$$\Delta S_{\text{lázeň}} = \frac{Q_{\text{př}}}{T} > 0. \tag{7}$$

A protože je opět $|Q_{\text{od}}| = |Q_{\text{př}}|$, vidíme, že je také $\Delta S_{\text{plyn}} = -\Delta S_{\text{lázeň}}$. Celková změna entropie při sledovaném vratném izotermickém ději izolované soustavy „plyn + lázeň“ je v obou případech rovna nule.



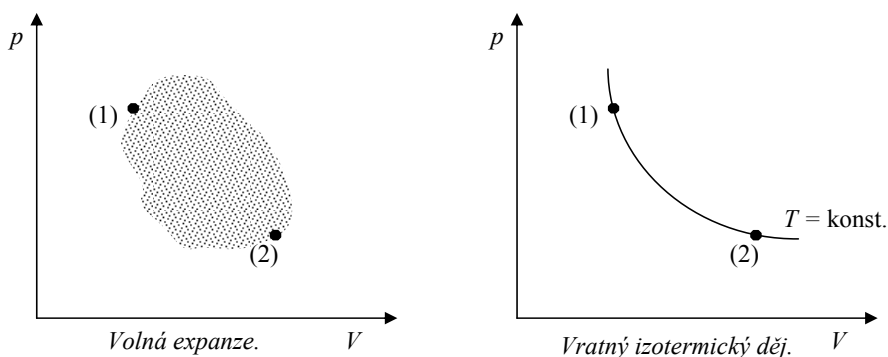
Entropie izolované termodynamické soustavy se při vratném ději **nemění**.

Tepla, dodané páře, způsobuje pohyb pístu ve válci parního stroje. Horká pára, vyšlá zpod pístu, se rozptýlí do okolí. Spolu s ní se rozptýlí i část tepla, které jsme museli vodě dodat.



Ze zkušenosti víme, že přeměna tepla v mechanickou, elektrickou, chemickou či jinou energii se vždy uskutečňuje jen částečně. Určitá část dodaného tepla se vždy předá jinému, chladnějšímu tělesu.

Jak ukazuje další obrázek, průběh nerovnovážných dějů nemůžeme vynést do diagramu. Systém je v libovolném okamžiku tohoto děje v nerovnováze, teplota i tlak se v různých místech uvažovaného objemu liší. Hodnoty veličin v nerovnovážném stavu proto znázorníme „obláčkem“ kolem bodu, který odpovídá rovnovážnému stavu. Ten je v celém objemu systému určen jediným tlakem p a jedinou teplotou T .



Exploze plynu je velmi rychle probíhající nevratný děj. V každém okamžiku tohoto děje je plyn v nerovnovážném stavu.



Předpokládejme nyní, že při nerovnovážné volné expanzi plynu, kterou jsme se zabývali v minulé kapitole, je plyn na počátku děje ve stejném stavu (1) jako plyn na počátku právě prozkoumaného vratného izotermického děje. Tento stav je proto určen stejnými hodnotami S_1 počáteční entropie. A podobně: stejný koncový stav (2) u obou dějů charakterizuje i stejná hodnota entropie S_2 . Vzhledem k tomu, že entropie plynu při vratném izotermickém rozpínání vzrostla ($\Delta S > 0$), platí i pro nevratné rozpínání, že $S_2 > S_1$. Probíhají-li tedy oba děje mezi stejnými rovnovážnými stavy, musí je charakterizovat i stejná změna entropie. Docházíme tak k důležité vlastnosti entropie, která souvisí s chodem času.



Probíhá-li v izolované soustavě nevratný děj, entropie soustavy vždy vzrůstá.

Poznámka. Při vratném izotermickém ději ($T = \text{konst.}$) určíme změnu entropie $\Delta S = \frac{Q}{T}$ snadno. Při libovolném jiném ději je výpočet entropie matematicky náročnější. Pokud se ale při sledovaném ději teploty soustavy příliš nemění, můžeme ΔS aproximovat vztahem

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{\bar{T}}, \quad (8)$$

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

Co se stane, zůstanou-li dveře chladničky (pracující na plný výkon) po několik hodin otevřeny jako na obrázku? Ochladí se vzduch v místnosti?



Shrnutí



Změna entropie ΔS izolované termodynamické soustavy závisí pouze na počátečním a koncovém stavu dané soustavy. Při nevratném ději entropie izolované soustavy roste, při vratném ději zůstává stálá.

Entropie izolované soustavy samovolně neklesá: $\Delta S \geq 0$.

Otázky a úkoly ke kapitolám 1–3



- Podle tabulky T-1 vytvořte tabulku pravděpodobnosti pro šest molekul v nádobě.
- Nejprve odhadněte a pak vypočtete pravděpodobnost výskytu stavu, ve kterém jsou všechny molekuly v jedné z polovin nádoby, je-li soubor tvořen: a) $N = 10$, b) $N = 50$ molekulami.
- Při rozdělení soustavy na dvě stejné části jsme zjistili, že nejpravděpodobnější je rovnoměrné rozdělení molekul mezi obě poloviny nádoby. Za normálních podmínek je v objemu $V = 1 \text{ cm}^3$ přibližně $N = 3 \cdot 10^{19}$ molekul. Určete pravděpodobnost, s jakou v tomto objemu bude část $\Delta V = 1 \text{ mm}^3$ prázdná.
- Zkuste si na kalkulačce ověřit, že už v případě souboru 1000 molekul je nutné aproximovat počet mikrostavů použitím Stirlingova vzorce. Zopakujte si, s jakými formulacemi druhého termodynamického zákona jste se již setkali při rozboru kruhového děje.
- Určete změnu entropie vodíku, který se izotermicky rozpínal při teplotě 20°C . Plyn při tomto ději přijal z lázně $4,4 \text{ kJ}$ tepla.
- Na vařiči ohříváme v uzavřené nádobě 1 litr vody. Odhadněte, jak se změni entropie vody, vzroste-li její teplota z 50°C na 52°C .
- Určete, jak se změní entropie 1 kg ledu, jestliže při teplotě 0°C roztaje.
- Na základě poznatků z kapitoly 2 (Entropie a pravděpodobnost) zkuste pomocí Boltzmannova vzorce a stavové rovnice ukázat, že $Q = T \cdot \Delta S$. Použijte přitom přibližný vztah $\ln(1+x) \approx x$, vhodný pro velmi malá kladná x .

Závěr

Navržený učební text je rozšířením učiva fyziky ve 2. ročníku čtyřletého gymnázia, záměrně proto neužíváme pro přesné odvození entropie základů integrálního a diferenciálního počtu. Vycházíme přitom z [1], kde jsou uvedeny i metodické listy k navrženému textu a také prezentace s názvem *Entropie v rovnovážné termodynamice* (18 snímků v programu PowerPoint). Autorka [1] ji použila jako součást přednášky *Entropie a druhý termodynamický zákon*, které se účastnili studenti gymnázií a odborných SŠ Plzeňského kraje v rámci každoročně pořádaných seminářů FO pro talentované studenty. Ověřila také didaktickou účinnost této prezentace ve výuce předmětu Termika (KOF/TERM) pro studenty učitelství SŠ a ZŠ. Semestrální přednášky se zúčastnilo celkem (v ZS 2000/01, 2001/02 a 2002/03) 87 studentů FPE ZČU. Výsledky didaktické účinnosti jsou uvedeny ve sloupcových grafech v [1].

Řešení příkladů z textu

V následujícím dodatku jsou uvedena řešení příkladů z navrženého učebního textu. Jde o početní úkoly z oddílu „Otázky a úkoly ke kapitolám 1–4“, který slouží k prověření vědomostí žáků.

Příklad 2. Vypočítejte pravděpodobnost výskytu stavu, ve kterém jsou všechny molekuly v jedné z polovin nádoby, je-li soubor tvořen: a) $N = 10$, b) $N = 50$ molekulami.

Řešení. Pravděpodobnost výskytu makrostavu w určíme podle vztahu $w = \frac{W}{M}$, kde W je počet mikrostavů v daném makrostavu soustavy a M celkový počet mikrostavů. Pro případ, že všechny molekuly jsou v jedné (buďto v levé, nebo v pravé) polovině nádoby, platí:

$$\text{a) } w = \frac{2}{2^N} = \frac{2}{2^{10}} \approx \frac{2}{10^3} = 0,002, \quad (1)$$

$$\text{b) } w = \frac{2}{2^N} = \frac{2}{2^{50}} \approx \frac{2}{10^{15}} = 2 \cdot 10^{-15}. \quad (2)$$

S rostoucím počtem molekul souboru velmi prudce klesá pravděpodobnost, že všechny molekuly budou v téže části nádoby.

Příklad 3. Při rozdělení soustavy na dvě stejné části jsme zjistili, že nejpravděpodobnější je rovnoměrné rozdělení molekul na obě poloviny. Za normálních podmínek je v plynu o objemu $V = 1 \text{ cm}^3$ přibližný počet molekul $N = 3 \cdot 10^{19}$. Určete pravděpodobnost, s jakou v tomto objemu nebude část $\Delta V = 1 \text{ mm}^3$ obsazena žádnou molekulou.

Řešení. Je-li v plynu o objemu 1 cm^3 za normálních podmínek přibližně $3 \cdot 10^{19}$ molekul, pak v objemu 1 mm^3 je počet molekul tisíckrát menší, tedy $3 \cdot 10^{16}$. Pro určení pravděpodobnosti, s jakou tento objem nebude obsazen žádnou molekulou plynu, vyjdeme ze základního vztahu $w = \frac{W}{M}$ (viz předchozí příklad). Po dosazení máme

$$w = \frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^{3 \cdot 10^{16}}} \approx \frac{1}{10^{3 \cdot 3 \cdot 10^{15}}} = 10^{-9 \cdot 10^{15}}. \quad (3)$$

Pravděpodobnost, že v objemu 1 mm^3 nebude žádná molekula plynu, je nepředstavitelně malé číslo: za desetinnou čárkou má přibližně 10^{16} nul!

Příklad 5. Určete změnu entropie vodíku, kterému při izotermické expanzi dodáme $4,4 \text{ kJ}$ tepla. Děj probíhá při teplotě 20°C .

Řešení. Změnu entropie vypočteme prostým dosazením do základního vztahu

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{4400 \text{ J}}{293,15 \text{ K}} \approx 15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (4)$$

Izotermickou expanzí vzrostla entropie vodíku přibližně o $15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Příklad 6. Na vařiči ohříváme v uzavřené nádobě 1 litr vody. Odhadněte, jak se změní entropie vody, vzroste-li její teplota z 50°C na 52°C ?

Řešení. Počáteční a konečnou teplotu vody v Celsiových stupních převedeme na termodynamické teploty v kelvinech, tedy $50^\circ \text{C} = 323,15 \text{ K}$, $52^\circ \text{C} = 325,15 \text{ K}$. Pak určíme průměrnou termodynamickou teplotu \bar{T} při daném ději:

$$\bar{T} = \frac{325,15 \text{ K} + 323,15 \text{ K}}{2} = 324,15 \text{ K}.$$

Pro odhad změny entropie užijeme známý vztah

$$\Delta S = \frac{Q}{\bar{T}}, \quad (5)$$

přičemž platí

$$\Delta S = \frac{Q}{\bar{T}} = \frac{m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)}{\bar{T}} = \frac{\rho \cdot V \cdot c \cdot \Delta T}{\bar{T}}. \quad (6)$$

V tabulkách vyhledáme hustotu vody: $\rho = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a měrnou tepelnou kapacitu vody: $c = 4,182 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$. Po číselném dosazení pak máme

$$\Delta S = \frac{998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 4182 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 2 \text{ K}}{324,15 \text{ K}} = 25,751 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \approx 26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Změna entropie 1 litru vody při ohřátí z 50°C na 52°C je odhadem $26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (viz poznámka * na konci bloku).

Příklad 7. Určete, jak se změní entropie 1 kg ledu, jestliže při teplotě 0°C roztaje.

Řešení. Změnu entropie při tání určíme podle vztahu

$$\Delta S_t = \frac{L_t}{T_t} = \frac{ml_t}{T_t}. \quad (7)$$

V tabulkách vyhledáme měrné skupenské teplo tání ledu: $l_t = 332,4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ a teplotu v Celsiových stupních převedeme na termodynamickou teplotu v kelvinech, tedy $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$. Po dosazení do (7) máme

$$\Delta S_t = \frac{ml_t}{T_t} = \frac{1 \text{ kg} \cdot 332,4 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{273,15 \text{ K}} \approx 1217 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (8)$$

Roztáním 1 kg ledu ve vodu vzrostla jeho entropie přibližně o $1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Příklad 8. Na základě poznatků z kapitoly 2 (Entropie a pravděpodobnost) zkuste pomocí Boltzmannova vzorce a stavové rovnice ukázat, že $Q = T\Delta S$. Užijte přitom přibližného vztahu $\ln(1+x) \approx x$, vhodného pro velmi malá kladná x .

Řešení. K odvození zmíněného vztahu propočteme pokus, při němž zahříváme ideální plyn. Plyn necháme proti vnější síle rozpínat tak, aby se neměnila jeho vnitřní energie; pak se nemění ani jeho teplota a tlak klesá. Dodané teplo bude právě rovno práci, kterou plyn předá do okolí roztažením proti vnější síle.

Ve válci o objemu V s pístem plochy A mějme n molů ideálního plynu. Plyn má tlak p , teplotu T , vnitřní energii U (závislou jen na teplotě T). Plyn obsahuje $N = n \cdot N_A$ molekul ($N_A = R/k$ je Avogadrova konstanta, tedy počet molekul v 1 molu látky) a platí $pV = nRT$. Aby byl plyn v rovnováze, musíme zvnějšku tlačít na píst silou $F_{\text{ext}} = p \cdot A$.

Dodáme-li plynu teplo Q a koná-li přitom plyn práci W_{ext} , zvětší se jeho vnitřní energie o $\Delta U = Q - W_{\text{ext}}$. Abychom energii plynu nezměnili, odebereme ji tím, že necháme plyn proti vnější síle rozepnout o objem ΔV . Píst se posune o $\Delta x = \frac{\Delta V}{A}$ a vykoná práci:

$$W_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \Delta x = p \Delta V; \quad (11)$$

plyn necháme rozepnout právě tak, aby $\Delta U = 0$, tedy aby platilo

$$Q = W_{\text{ext}} \quad (\equiv p \Delta V). \quad (12)$$

Zvolme pro názornost $\Delta V = \frac{V}{8}$. Po zahřátí a rozepnutí má plyn opět stejnou teplotu T (a tedy i energii U), menší tlak¹⁾ a větší objem $V_+ = \frac{9}{8}V$. Jak tím vzrostla entropie S plynu?

¹⁾ Přesně vzato: během konečné, byť malé změny ΔV objemu se i trochu změní tlak, o $\Delta p < 0$. Vykonaná práce je tedy něco mezi $p \Delta V$ a $(p + \Delta p) \Delta V = p \Delta V + p(\Delta p \Delta V)$. Druhý člen je ovšem mnohem menší než předcházející, a proto ho nemusíme uvažovat. V diferenciálním počtu se toto dá provést limitou zcela exaktně.

Představme si ono nesmírné množství W_+ různých mikrostavů²⁾; každý mikrostav popisuje jednu z možností pro okamžitou polohu i rychlost každé molekuly po rozepnutí plynu. Některé z těchto mikrostavů — je jich celkem W — popisují i plyn před rozepnutím (mají tytéž rychlosti molekul, tedy tutéž vnitřní energii); jsou to ty mikrostavy, kde žádná z částic není v té nové, deváté osmině objemu. Po omezení polohy první částice zbude z počtu W_+ jen $\frac{8}{9}W_+$ stavů. Omezení polohy druhé částice opět zmenší $\frac{8}{9}$ krát počet možných stavů, takže poté, co ohlídáme polohu všech N částic, zbude jen $(\frac{8}{9})^N W_+$ stavů — a to je hledaný počet W stavů původního souboru (před zahřátím a rozepnutím, ale s touž energií). Nárůst entropie při rozepnutí plynu je rozdíl mezi entropií koncového a počátečního stavu, tedy

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \cdot \ln W_+ - k \cdot \ln W = k \cdot \ln \frac{W_+}{W} = k \cdot \ln \left(\frac{W_+}{(\frac{8}{9})^N W_+} \right) = \\ &= k \cdot \ln \left(\frac{9}{8} \right)^N = k \cdot N \cdot \ln \left(\frac{9}{8} \right).\end{aligned}\quad (13)$$

Vrátíme-li se k původnímu obecnému případu rozepnutí o ΔV , dostaneme zřejmě

$$\Delta S = k \cdot N \cdot \ln \left(\frac{V_+}{V} \right) = k \cdot N \cdot \ln \left(\frac{V + \Delta V}{V} \right) = k \cdot N \cdot \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V} \right), \quad (14)$$

a to upravíme podle přibližného vzorce $\ln(1+x) \approx x$, vhodného pro velmi malá kladná x :

$$\Delta S = k \cdot N \cdot \frac{\Delta V}{V}. \quad (15)$$

Dosazením vztahu $kN = nR$ a stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$ určíme

$$\Delta S = \frac{p\Delta V}{T}, \quad (16)$$

a protože podle podmínek pokusu (rov. 11, 12) bylo $p\Delta V = Q$, dostaneme konečně

$$Q = T\Delta S. \quad (17)$$

*) **Poznámka.** Pro studenty posledního ročníku gymnázií (předpokládá se znalost základů integrálního a diferenciálního počtu) lze změnu entropie ΔS v příkladě 6 určit dosazením do definičního vztahu $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ a porovnat tak, jak se náš původní odhad lišil od vypočtené hodnoty. Předpokládáme, že ohřev vody probíhal za stálého tlaku a děj byl vratný.

²⁾ Jistě vás nezmate, že totéž písmeno W značí i konanou práci (W_{ext}), i počet mikrostavů (W, W_+).

Řešení. Změnu entropie vody při ohřátí z $50\text{ }^\circ\text{C}$ na $52\text{ }^\circ\text{C}$ určíme podle

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\varrho \cdot V \cdot c \cdot dT}{T} = \varrho \cdot V \cdot c \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (9)$$

Pro číselné dosazení do (9) použijeme stejné tabulkové hodnoty jako v příkladě 6 a obdržíme

$$\begin{aligned} \Delta S &= 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 4,182 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1} \cdot \ln \frac{325,15 \text{ K}}{323,15 \text{ K}}, \\ \Delta S &\approx 25,751 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Výsledky obou příkladů se liší ve výrazech $\frac{\Delta T}{T} = 6,16998 \cdot 10^{-3}$ a $\ln \frac{T_2}{T_1} = 6,17 \cdot 10^{-3}$. Je zřejmé, že při malých rozdílech teplot jsou tyto hodnoty téměř stejné. Za uvedených předpokladů proto můžeme použít pro odhad změny entropie i vztah (5).

L i t e r a t u r a

- [1] PROKŠOVÁ, J.: *Entropie na středoškolské úrovni*. Disertační práce, MFF UK, Praha 2004.
- [2] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J.: *Fyzika*. PROMETHEUS a VUTIUM, Praha a Brno 2000.
- [3] OBDRŽÁLEK, J., VANĚK, A.: *Termodynamika a molekulová fyzika*. UJEP, Ústí nad Labem 1996.
- [4] PRIGOGINE, I.: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. John Wiley & Sons, New York 1967.
- [5] PRIGOGINE, I., KONDEPUDI, D.: *Modern Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Chichester 1998.
- [6] SVOBODA, E. a kol.: *Fyzika pro II. ročník gymnázií*. SPN, Praha 1985.
- [7] ADKINS, C. J.: *Equilibrium Thermodynamics*. McGraw-Hill, London 1968.
- [8] JOB, G.: *Neudarstellung der Wärmelehre*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1972.
- [9] MOORE, W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
- [10] SCHMÄLZLE, P., HERRMANN, F.: *Der Karlsruher Physikkurs*. Universitätsdruckerei Karlsruhe, Karlsruhe 1995.