

## O termodynamice reálných fyzikálních dějů

Jan Kratochvíl

*Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8*

Miroslav Šilhavý

*Matematický ústav ČSAV, Žitná 25, 115 67 Praha 1*

44.00

Na základě přesné formulace druhého zákona termodynamiky Clausiova typu je dokázána existence nerovnovážné absolutní teploty a nerovnovážné entropie. Tyto veličiny splňují Clausiovu-Planckovu disipační nerovnost pro obecné termodynamické systémy a děje. Jsou tak plně fyzikálně a logicky zdůvodněny základní předpoklady, na nichž je vybudována racionální termodynamika. Tuto teorii lze tedy pokládat za skutečný termodynamický obraz reálných fyzikálních jevů. Netradiční formulace prvního zákona termodynamiky je vyjádřena obdobnými nerovnostmi jako druhý zákon. Jsou ukázány logické podobnosti i fyzikální rozdíly mezi těmito dvěma přírodními zákony.

## On thermodynamics of actual physical processes

On the basis of a precise formulation of the second law of thermodynamics of Clausius type, the existence of the nonequilibrium absolute temperature and nonequilibrium entropy is proved. These quantities satisfy the Clausius-Planck dissipation inequality for general thermodynamic systems and processes. In this way all main assumptions upon which rational thermodynamics rests are justified in both physical and logical way. Hence, rational thermodynamics can be regarded as a true thermodynamic image of actual physical phenomena. A non-traditional form of the first law of thermodynamics is expressed in terms of inequalities analogous to those of the second law. Deep logical similarities as well as physical differences between both the laws are thereby revealed.

### Obsah

1. Úvod 98
  2. Termodynamické systémy 101
  3. První zákon termodynamiky 103
  4. Druhý zákon termodynamiky 107
  5. Shrnutí: Termodynamika 111
  6. Dodatek: Schéma racionální termodynamiky 115
- Literatura 117

## 1. Úvod

První zákon termodynamiky – zákon zachování energie – je potvrzen všemi dosud známými jevy. Je plně akceptován, nevyvolává žádné spory ani dohady. Stal se základní jistotou fyzikálních úvah. S tím kontrastuje druhý zákon termodynamiky, jehož formulace a role ve fyzice je poněkud spornější.

Druhý zákon termodynamiky je důležitý při hledání teoretických modelů fyzikálních systémů (strojů, látek, chemických reakcí ap.). Vylučuje spolu s prvním zákonem termodynamiky (případně dalšími principy zachování) z našich úvah sice myslitelné, ale v přírodě se nevyskytující případy. Jedním z úkolů termodynamiky je vytvořit z vylučování hypotetických možností systematický postup, matematizovat jej a jeho prostřednictvím získávat konkrétní informace o zkoumaných systémech a jevech.

K odlišení nerealistických možností od realistických je nutno nejdříve nalézt společného jmenovatele nepřirozeného, nefyzikálního chování systémů. To se podařilo v hrubých rysech uprostřed minulého století Clausiovi. Jeho rozbor chování reálných systémů vyústil ve formulaci druhého zákona termodynamiky, který bývá prezentován takto [1]: *Je nemožné přenášet cyklickým dějem teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž by se přitom jisté množství práce nezměnilo na teplo.* Na základě omezení tohoto typu a dalekosáhlých extrapolací dospěl Clausius k závěru, že při cyklických dějích je splněna nerovnost (dnes nesoucí jeho jméno)

$$(1) \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0;$$

zde  $dQ$  je množství tepla, které si systém vyměňuje s okolím, a  $T$  absolutní teplota, při které k výměně dochází; integrál se bere přes celý cyklický děj. O absolutní teplotě se předpokládá, že existuje i mimo termodynamickou rovnováhu. Je známo [2], že Clausiovy úvahy vedoucí k (1) nejsou prosty závad; jejich odstranění je jedním z cílů tohoto článku.

Pro vratné cyklické děje se nerovnost (1) redukuje na rovnost

$$(2) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

S jejím použitím zavedl Clausius rovnovážnou entropii  $S$ , která pro vratné děje splňuje vztah

$$(3) \quad S^f - S^i = \int \frac{dQ}{T};$$

zde  $S^f$  je entropie koncového rovnovážného stavu,  $S^i$  představuje entropii počátečního rovnovážného stavu. Řadu konkrétních informací získaných z tohoto matematizovaného kritéria odlišení nerealistických teoretických modelů rovnovážných systémů od realistických nalezneme v učebnicích klasické termodynamiky.

Clausius rovněž správně vytušil, že entropie má smysl i mimo rovnováhu a že při nerovnovážných dějích bude rozdíl entropií koncového a počátečního stavu omezen pouze nerovností. Přijmeme-li Clausiův dohad, který je nepřilíš podloženou extrapolací výsledků shrnutých v jeho znění druhého zákona termodynamiky, lze kritérium odlišení nerealistických modelů formulovat takto: teoretický model může být realistický, pokud existují dvě stavové funkce  $T$  a  $S$ , které pro libovolný děj systému splňují Clausiovu-Planckovu nerovnost

$$(4) \quad S^f - S^i \geq \int \frac{dQ}{T}.$$

Na částečném nebo úplném přijetí tohoto extrapolovaného kritéria jsou založeny oba hlavní směry dnešní nerovnovážné termodynamiky<sup>1)</sup>: klasická nerovnovážná termodynamika a racionální termodynamika.

V klasické nerovnovážné termodynamice, jež má počátky v pracích Eckarta [3] a Meixnera [4], je existence absolutní teploty předpokládána ve shodě s matematizovaným kritériem (4) i pro nerovnovážné děje. Naproti tomu existenci entropie mimo rovnováhu je zaváděna s jistou vážností. Předpokládá se, že entropie má smysl jen v bezprostřední blízkosti rovnovážných stavů. Toto omezení vede k známé linearitě stavových (konstitučních) rovnic termodynamických systémů. Vztah (4), který bývá přeformulován na tvar nerovnosti pro lokální produkci entropie, je využit k získání konkrétních informací o koeficientech lineárních stavových rovnic, tak jak se o tom můžeme poučit např. v učebnicích [1, 5].

Racionální termodynamika<sup>2)</sup> navržená Colemanem a Nollem [7] akceptuje uvedené extrapolované kritérium v plné šíři. Ze vztahu (4), který je předpokládán obvykle ve tvaru tzv. Clausiovy-Duhemovy nerovnosti (viz vztah (17) v části 5 tohoto článku), vyplývají pro stavové rovnice systémů různá omezení. V pracích Colemana [8] a jeho následovníků (např. [9], zde je uvedena i další bibliografie) byly vypracovány systematické metody pro určení těchto omezení. Předností termodynamiky v Colemanově a Nollově pojetí je nejen její obecnost (klasickou nerovnovážnou termodynamiku lze chápat jako její lineární přiblížení), ale i jasná, logická struktura a formulace jak výchozích předpokladů, tak výsledků. Lze říci, že teprve v pracích Coleman a spolupracovníků dostaly nerovnosti termodynamiky konkrétní matematickou náplň a každá příští termodynamika bude moci využít k získání informací o stavových rovnicích metod rozvinutých v rámci tohoto přístupu.

Zůstává jediná vážná pochybnost. Nemáme dosud záruku, že extrapolace (4), vyžadující existenci absolutní teploty a entropie i mimo rovnováhu, dostatečně věrně vystihuje chování reálných systémů, tj. druhý zákon termodynamiky. Bylo by proto uspokojivější zmíněnou extrapolaci nahradit matematickým důkazem, tak jak na to v poslední době upozornil Müller [10]. To by ovšem nejdříve vyžadovalo přesným způsobem zformulovat výchozí tvrzení druhého zákona termodynamiky bez použití pojmů absolutní teplota a entropie, které by zároveň umožňovalo pokud možno přímé experimentální ověření. Uvedená Clausiova klasická formulace (podobně i formulace Kelvinova aj.) sice bezprostředně vyjadřuje fyzikální zkušenost, avšak bez dalších upřesnění ji nelze použít jako základ důsledně logické teorie.

<sup>1)</sup> Přehled současných směrů nerovnovážné termodynamiky podal nedávno Hutter [6].

<sup>2)</sup> Shrnutí hlavních myšlenek racionální termodynamiky je podáno v článku [12] a velmi stručně

▼ Dodatku.

Klasické formulace mohou při pokusech o přesnou formulaci sloužit jen jako důležité vodítko.

V úzkém smyslu uskutečnil naznačený program v roce 1909 Carathéodory. Základem Carathéodoryho axiomatiky [11] je jeho proslulá verze druhého zákona, vyjádřená pomocí adiabatické nedosažitelnosti: *V libovolném okolí libovolně daného počátečního stavu existují stavy, které nemohou být dosaženy adiabatickým dějem vycházejícím z počátečního stavu.* Důsledkem Carathéodoryho axiomu je existence rovnovážné absolutní teploty a rovnovážné entropie, které splňují rovnost (3). V množství prací psaných v Carathéodoryho duchu (např. [13, 14]) jsou obsažena různá technická zdokonalení a zobecnění, ale základní rámec Carathéodoryho výsledků překročen nebyl. Zejména žádná z metod založená na Carathéodoryho větě o Pfaffových formách nevedla ke kritériu (4).

Důležitý krok pro uskutečnění uvedeného programu provedl Day [15]. Ukázal, že z předpokladu o existenci absolutní teploty i pro stavy daleko od rovnováhy, která splňuje pro libovolný cyklický děj Clausiovu nerovnost (1), vyplývá existence nerovnovážné entropie, která splňuje pro všechny děje Clausiovu-Planckovu nerovnost (4).

Pokusy provést poslední krok, o jehož splnitelnosti se vyskytly i pochybnosti [16], tj. důkaz existence nerovnovážné absolutní teploty splňující nerovnost (1), jsou popsány v pracích [17, 18]. V práci [17] je ukázáno, že pro jistý typ materiálů s vnitřními parametry vyplývá z podmínky podobné druhému zákonu termodynamiky existence absolutní teploty mimo rovnováhu, která splňuje nerovnost (1). Podobných úspěchů dosáhl Serrin [18] pro některé materiály vykazující tření. Serrin [19] rovněž přislíbil obdobné výsledky pro obecnější typy látek.

Poslední krok, rozptylující pochybnosti o spolehlivosti kritéria (4), byl uskutečněn v pracích [20, 21]. Z logicky jasně formulovaného druhého zákona termodynamiky tradičního typu je pro obecné termodynamické systémy dokázána existence absolutní teploty splňující nerovnost (1) pro rovnovážné i nerovnovážné děje a užitím Dayových úvah též existence nerovnovážné entropie vyhovující nerovnosti (4).

Tento referát je míněn jako stručný přehled hlavních myšlenek teorie podrobně popsané v [21]. Definice pojmů a důkazy tvrzení jsou v našem referátu pouze naznačovány, případně schematicky graficky znázorňovány. Ztrácí se tím však bohužel jeden z důležitých rysů navržené teorie [21] — její axiomatický a přísně logický charakter. Z důvodů stručnosti jsou z následujících úvah vyloučeny všechny detaily, které jsou pro formulaci termodynamiky nepodstatné. Proto zpočátku (v oddílech 2 až 4) budujeme abstraktní teorii, v níž jsou zaváděny pojmy vymezeny minimálními požadavky, a tudíž jsou značně obecné. Teprve v oddíle 5 popíšeme, jak do rámce abstraktní teorie spadají nehomogenně ohřátá spojitá tělesa; tam také aplikujeme obecné výsledky z oddílů 2 až 4 na tento případ. Pro stručnost se nezmiňujeme o obecnějších termodynamických systémech, u nichž dochází k výměně látky s okolím, probíhají chemické reakce atd.

Následující oddíl tohoto článku seznamuje čtenáře s pojmy fyzikální děj, termodynamický systém a termodynamický soubor. Hlavním předpokladem tohoto oddílu je, že víme, co znamená stav systému, a umíme při libovolném ději měřit práci, teplo a empirickou teplotu.

V třetím oddíle je popsán první zákon termodynamiky. Je formulován netradičním způsobem. K jeho vyjádření se užívá, podobně jako v případě druhého zákona

(viz odd. 4), implikací mezi nerovnostmi pro práci a teplo. Jak uvidíme, netradiční formulace umožní ukázat logické podobnosti a fyzikální rozdíly mezi těmito zákony. Podstatná odlišnost je v tom, že příroda připouští obrácení implikací prvního zákona, což vede k principu zachování energie, ale nedovoluje obrácení implikace druhého zákona, což je výrazem principu disipace.

V třetím a čtvrtém oddílu jsou první a druhý zákon studovány nezávisle na sobě. Termodynamika popsaná v pátém oddílu vychází z jejich současné platnosti. Oba zákony jsou formulovány ve tvaru, který bezprostředně shrnuje naši zkušenost a připouští přímé experimentální ověření. Logické důsledky těchto přírodních zákonů, tj. existence absolutní teploty a entropie, které splňují Clausiovu-Planckovu nerovnost pro obecné systémy a děje, dokazují správnost původně extrapolovaného kritéria. To znamená, že pokud nebudou uváděná tvrzení termodynamických zákonů experimentálně vyvrácena, racionální termodynamika je reálným termodynamickým obrazem přírodních dějů.

## 2. Termodynamické systémy

Fyzikální *děj* chápeme jako dynamicky realizovatelný časový sled (obecně nerovnovážných) stavů fyzikálního systému<sup>3)</sup>. Děj nazveme *cyklický*, pokud se jeho počáteční a koncový stav shodují. Vycházíme z toho, že je možné během děje zjišťovat systémem vykonanou *práci*  $w$ , vydané nebo přijaté *teplo*  $q$  a *empirickou teplotu*  $\Theta$ .

V navržené termodynamice jsou teplo a empirická teplota kombinovány v pojmu *rozdělení tepla* [20, 21]. Pro daný děj systému je rozdělení tepla funkce, která každé množině  $A$  empirických teplot  $\Theta$  přiřadí číslo  $Q(A)$ ; toto číslo interpretujeme jako množství tepla, které termodynamický systém přijal ( $Q(A) > 0$ ) nebo vydal ( $Q(A) < 0$ ) na empirických teplotách z množiny  $A$  při daném ději<sup>4)</sup>. Vzhledem k této interpretaci musí být funkce  $Q$  aditivní, tj. když  $A_1$  a  $A_2$  jsou dvě disjunktní množiny empirických teplot, potom  $Q(A_1 \cup A_2) = Q(A_1) + Q(A_2)$ . Bez újmy na obecnosti lze předpokládat [20], že množinová funkce  $Q$  je borelovská míra, což se ukáže důležité při rozkladu rozdělení tepla na teplo přijaté a vydané (viz oddíl 4). Celkové teplo  $q$  získané systémem při ději dostaneme integrací  $q = \int dQ = Q(I)$ , kde  $I$  je celý obor empirických teplot. Jak uvidíme v oddílu 4, právě podrobná informace o výměně tepla systému s okolím obsažená v rozdělení tepla umožňuje formulovat druhý zákon termodynamiky jako smysluplný matematický postulát.

Na tomto místě je důležité upozornit, že rozdělení tepla lze přiřadit libovolnému,

<sup>3)</sup> Ne každý myslitelný sled stavů je dějem, neboť např. časové obrácení nevratného děje není dynamicky uskutečnitelné.

<sup>4)</sup> V některých speciálních případech lze psát  $dQ = \eta(\Theta) d\Theta$ ;  $\eta$  má smysl hustoty rozdělení tepla (avšak např. pro izotermický děj není toto vyjádření možné; míra  $Q$  je v tomto případě násobek  $\delta$  funkce soustředěné v bodě  $\Theta_0$ , kde  $\Theta_0$  je teplota izotermického děje). Tohoto vyjádření využijeme jen při grafickém znázornění některých pojmů definovaných na základě míry  $Q$  v odd. 4 (viz obr. 2).

obecně nehomogennímu a nerovnovážnému ději. Pro děje spojitých těles je rozdělení tepla  $Q$  zkonstruováno v oddíle 5 rovnicí (15).

K definici termodynamického systému potřebujeme ještě pojem *rovnovážného stavu*. Stav je rovnovážný, pokud v něm systém může setrvat libovolně dlouho bez vynaložení práce ( $w = 0$ ) a bez výměny tepla s okolím v tom smyslu, že rozdělení tepla je nulové ( $Q = 0$ ).

Fyzikální systém nazveme *termodynamickým systémem*, pokud má tři následující vlastnosti:

(i) *Lze vždy určit práci  $w$  a rozdělení tepla  $Q$  odpovídající libovolnému ději; práce (resp. rozdělení tepla) odpovídající ději složenému ze dvou po sobě následujících dějů je rovna součtu prací (resp. rozdělení tepla) odpovídajícím jednotlivým dějům.*

(ii) *Libovolné dva stavy je vždy možno spojit nějakým dějem; tato vlastnost zaručuje též existenci cyklických dějů.*

(iii) *Systém má aspoň jeden rovnovážný stav.*

*Termodynamickým souborem*<sup>5)</sup> nazveme soubor termodynamických systémů, který má následující vlastnost: *složení libovolných dvou termodynamických systémů daného souboru je termodynamický systém téhož souboru*. Na tuto vlastnost se budeme odvolávat jako na *uzavřenost* souboru vůči skládání systémů. Při složení dvou systémů s probíhajícími ději stejného trvání platí  $w = w_1 + w_2$  a  $Q = Q_1 + Q_2$ , kde indexy 1 a 2 vyjadřují příslušnost k prvému a druhému termodynamickému systému a veličiny bez indexu odpovídají složenému systému. Požadavek uzavřenosti znamená, že tytéž zákony, které platí pro jednotlivé systémy, platí i pro systémy z nich složené. Tato zdánlivě samozřejmá skutečnost má důležité fyzikální důsledky: zaručuje univerzálnost (tj. nezávislost na daném termodynamickém systému) později odvozeného mechanického ekvivalentu tepla a absolutní teplotní stupnice. Poznamenejme, že vlastnosti (i) až (iii) se při skládání termodynamických systémů reprodukuje: mají-li tyto vlastnosti jednotlivé systémy, jež skládáme, má je i složený systém.

Pro řadu následujících úvah uzavřenost souboru vůči skládání systémů bude plně dostačovat. Avšak např. jednoznačnost absolutní teploty a její monotónní růst s empirickou teplotou a některé další důsledky bychom tak nedostali. K tomu je ještě třeba, aby termodynamický soubor byl *úplný* ve smyslu, který nyní popíšeme. K tomu nejdříve zavedeme pojem ideálního cyklického děje. Řekněme, že práce  $w$  a rozdělení tepla  $Q$  odpovídají ideálnímu cyklickému ději, pokud tyto veličiny jsou limitou prací (resp. rozdělení tepla) odpovídajících posloupnosti skutečných cyklických dějů termodynamických systémů ze souboru. Označme znakem  $M$  množinu všech dvojic  $(w, Q)$  odpovídajících ideálním cyklickým dějům. Řekněme, že dvojice  $(w, Q)$  odpovídá ideálnímu vratnému cyklickému ději, pokud  $(w, Q)$  i  $(-w, -Q)$  patří do  $M$ . Termín „ideální“ je motivován tím, že limitní dvojice  $(w, Q)$  z  $M$  nemusí odpovídat žádnému skutečnému cyklickému ději systému ze souboru. Termín „vratný“ vyjadřuje

<sup>5)</sup> Termín „termodynamický soubor“ je zde užíván ve zcela jiném smyslu než termín „(Gibbsův) termodynamický soubor“ ve statistické termodynamice.

tu skutečnost, že ideální děj charakterizovaný  $(-w, -Q)$  má z termodynamického hlediska přesně opačný efekt než původní ideální děj charakterizovaný  $(w, Q)$ : koná opačnou práci a přijímá teplo na těch hodnotách empirické teploty, na kterých původní děj vydával, a naopak. Po zavedení této terminologie přistupujeme nyní k formulaci požadavku úplnosti, který znamená, že množina ideálních vratných cyklických dějů má tři následující vlastnosti [21]:

$C_1$ . V množině je aspoň jeden ideální vratný cyklický děj, při kterém se koná nenulová práce.

$C_2$ . V množině je aspoň jeden ideální vratný cyklický děj, při němž systém přijímá nebo vydává nenulové teplo.

$C_3$ . Pro libovolné dvě různé empirické teploty  $\Theta_1, \Theta_2$  je v této množině vždy aspoň jeden ideální vratný cyklický děj, při němž systém vyměňuje teplo jen na teplotách  $\Theta_1, \Theta_2$  (Carnotův děj).

Povšimněme si, že existenci skutečných vratných cyklických dějů navržená termodynamika nevyžaduje, což považujeme za jeden z jejich realistických rysů.

Dříve než se v dalších odstavcích obrátíme k formulaci zákonů termodynamiky a jejich důsledků, pokusme se ještě stručně komentovat reálnost dosud uvedených teoretických představ.

Na pojem stavu, vyskytující se implicitně ve výše uvedené parafrázi definice termodynamického systému [21], klademe jediný požadavek, abychom byli schopni poznat, zda dva stavy jsou stejné nebo ne. Předpoklad, že každý termodynamický systém má aspoň jeden rovnovážný stav (vlastnost (iii)), patrně neodporuje fyzikální zkušenosti. Problematičtější je požadavek (ii), který vyjadřuje všeobecnou dosažitelnost stavů a zahrnuje tedy i existenci cyklických dějů. Přirozenější se nám jeví požadovat pouze přibližnou dosažitelnost, tj. předpokládat, že k libovolnému stavu je možno se přiblížit libovolně blízko dějem, který vychází z jiného předem libovolně zadaného stavu; přitom děj, který by tyto dva stavy přímo spojoval, by nemusel existovat. Je pravděpodobné, že modifikace navrhované termodynamiky založená jen na přibližné dosažitelnosti je možná, nebyla však dosud uskutečněna.

Jak měřit práci, kterou vyžaduje vlastnost (i) termodynamického systému, pokládáme za známé z mechaniky, elektromagnetismu ap. Měření tepla lze v principu převést na měření množství látky. U vybrané látky zvolíme dva různé referenční stavy (např. bod tání a varu). Teplo systémem vydané nebo přijaté je možné kvantifikovat množstvím zvolené látky, které toto teplo převede z jednoho referenčního stavu do druhého (pochopitelně při volbě látky a referenčních stavů je třeba respektovat druhý zákon termodynamiky, viz Clausiovu formulaci v úvodu). O empirické teplotě předpokládáme, že ji lze podobně jako v klasické termodynamice zjišťovat teploměry<sup>6)</sup>. V tomto a příštích dvou oddílech budeme předpokládat, že víme, jak empirickou teplotu měřit, a že její stupnice je pevně zvolena. K otázce, které skalární stavové fyzikální veličiny použít jako indikátoru empirické teploty, tj. k otázce konstrukce teploměru, se vrátíme v oddíle 5. Umíme-li měřit během děje teplo a empirickou teplotu, dokážeme určovat i rozdělení tepla, jak vyžaduje vlastnost (i) termodynamického systému.

### 3. První zákon termodynamiky

První zákon je zde formulován neobvyklým způsobem [21], ve tvaru implikací mezi nerovnostmi pro práci a teplo, které lze snadno ověřovat pokusy. Při formulaci

<sup>6)</sup> Měření tepla a empirické (kontaktní) teploty během nerovnovážných dějů se teoreticky zabýval Muschik [22].

prvního zákona vystačíme s pojmem tepla  $q$ , detailní informace obsažená v pojmu rozdělení tepla  $Q$  nebude v tomto oddílu zapotřebí.

### První zákon termodynamiky:

*IA. Systém při cyklickém ději může konat práci ( $w \geq 0$ ) jedině tehdy, je-li mu dodáváno teplo ( $q \geq 0$ ), tj.*

$$w \geq 0 \Rightarrow q \geq 0.$$

*IB. Systém při cyklickém ději může přijímat teplo ( $q \geq 0$ ) jedině tehdy, koná-li přitom práci ( $w \geq 0$ ), tj.*

$$q \geq 0 \Rightarrow w \geq 0.$$

Nejdříve se budeme zabývat důsledky postulátu IA, na druhou část (IB) prvního zákona prozatím zapomeneme, tj. nevylučujeme možnost, že systém nekoná při cyklickém ději práci, i když je mu dodáváno teplo. Jak uvidíme ve čtvrtém oddílu, vyniknou tímto postupem podobnosti a rozdíly mezi oběma termodynamickými zákony. Postulát IA má dva důsledky (5) a (6), jejichž důkaz v dalším naznačíme.

*Existuje taková kladná univerzální konstanta  $J$ , že pro libovolný systém z termodynamického souboru a libovolný cyklický děj platí:*

$$(5) \quad w \leq Jq.$$

*Pro každý systém termodynamického souboru existuje stavová funkce (potenciál)  $E$  tak, že pro libovolný děj platí*

$$(6) \quad E^f - E^i \leq Jq - w,$$

*kde  $E^f$  a  $E^i$  jsou hodnoty potenciálu  $E$  v konečném a počátečním stavu děje.*

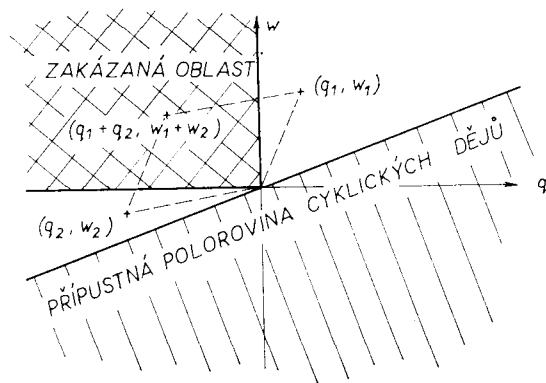
Kladná univerzální (tj. na daném termodynamickém systému nezávislá) konstanta  $J$  v (5) připomíná Joulův mechanický ekvivalent tepla. Tím, že prozatím nebereme v úvahu postulát IB, vztah (5) pouze ukazuje, jak je práce vykonaná při cyklickém ději omezena dodaným teplem. Číslo  $J$  je potom maximální práce, kterou lze získat cyklickým dějem z jednotkového množství tepla. Potenciál  $E$  v (6) připomíná energii. Pro její rozdíl v konečném a počátečním stavu dostáváme v (6) prozatím jen nerovnost.

Nyní naznačíme, jak lze dospět geometrickou úvahou z postulátu IA a definic termodynamického systému a souboru k důsledkům (5) a (6) (přesněji je důkaz proveden v práci [21]). Postulát IA snadno znázorníme v rovině  $q, w$  (viz obr. 1). Podle vlastnosti (i) termodynamického systému pro každý děj známe  $w$  a  $q$ , můžeme jej tedy reprezentovat bodem  $(q, w)$  v uvedené rovině. Postulát IA geometricky znamená, že žádný reprezentační bod cyklického děje nezapadne do druhého kvadrantu roviny  $q, w$  (je-li  $w < 0$ , podle IA nemůže  $q$  být záporné).

Podívejme se nyní, jaké důsledky má zákaz IA na možné cyklické děje v termodynamickém souboru. Uvažujeme prozatím jen cyklické děje vycházející z rovnovážných stavů; tohoto omezení



se později zbavíme. Z IA a uzavřenosti termodynamického souboru vyplývá, že reprezentační body cyklických dějů začínajících v rovnovážných stavech leží v nějaké uzavřené polorovině, která prochází počátkem a nezasahuje do druhého kvadrantu (viz obr. 1). V opačném případě bychom totiž vždy našli reprezentační body  $(q_1, w_1)$  a  $(q_2, w_2)$  a přirozená čísla  $n_1, n_2$  tak, že bod  $n_1(q_1, w_1) + n_2(q_2, w_2) = (n_1q_1 + n_2q_2, n_1w_1 + n_2w_2) = (q, w)$  by padl do zakázaného kvadrantu (u bodů  $(q_1, w_1)$  a  $(q_2, w_2)$  na obr. 1 je  $n_1 = n_2 = 1$ ). To však odporuje postulátu IA, neboť bod



Obr. 1. Postulát IA prvního zákona termodynamiky zakazuje cyklické děje, jejichž reprezentační body by padly do zakázané oblasti. Reprezentační body přípustných cyklických dějů leží v polorovině; všechny ideální vratné děje musí ležet na jejím přímkovém okraji (to nevylučuje možnost, že na hraniční přímce leží i reprezentační body jiných než vratných cyklických dějů).

$(q, w)$  je reprezentačním bodem cyklického děje, který sestrojíme užitím uzavřenosti souboru takto: Zopakujeme  $n_1$ -krát cyklický děj, jehož reprezentační bod je  $(q_1, w_1)$ , na jednom termodynamickém systému a  $n_2$ -krát děj  $(q_2, w_2)$  na jiném termodynamickém systému. Pokud oba takto konstruované opakované děje budou mít stejnou délku trvání, můžeme je dohromady chápat jako děj složeného systému, jehož reprezentační bod je  $(q, w)$ . Pokud nebudou mít oba děje stejnou délku, počkáme po skončení kratšího děje na koncovém rovnovážném stavu do skončení delšího děje (při čekání v rovnováze jsou  $w$  a  $q$  nulové) a opět dostaneme cyklický děj s reprezentačním bodem  $(q, w)$  (možnost přizpůsobit délky trvání dějů je jediný důvod, proč požadujeme existenci rovnovážných stavů).

Nyní ještě ukážeme, jak z požadavku úplnosti termodynamického souboru vyplývá, že přípustná polorovina je jednoznačně určena, a jak dostaneme důsledek (5). Podle požadavku úplnosti reprezentační body ideálních cyklických dějů začínajících v rovnováze jsou limity reprezentačních bodů skutečných cyklických dějů začínajících v rovnováze, a proto také leží v přípustné polorovině, jejíž existenci jsme dokázali v předcházejícím odstavci. Když  $(q, w)$  je reprezentační bod ideálního vratného cyklického děje začínajícího v rovnováze, potom je také  $(-q, -w)$  reprezentační bod děje stejného typu. Protože oba body mají ležet v přípustné polorovině, musejí ležet na její hranici. Předpoklad  $C_1$  říká, že hranice přípustné poloroviny obsahuje reprezentační body  $(q, w)$  s  $w \neq 0$ . Hranice tedy nesplyvá s osou  $q$ . Podobně z předpokladu  $C_2$  dostaneme, že hranice nemůže splynout s osou  $w$ . Protože hranice přípustné poloroviny je plně určena jedním svým nenulovým bodem a  $(q, w)$  je takový bod, je hranice, a tedy i přípustná polorovina sama, jednoznačně určena. Jak již víme, hranice přípustné poloroviny nesplyvá s osou  $q$  ani  $w$ , proto její vnější normála  $(\alpha, \beta)$  splňuje  $\alpha > 0, \beta > 0$ . Ježto přípustná polorovina neprotíná druhý kvadrant, vnější normála do něj musí mířit, tj.  $\alpha < 0, \beta > 0$ . Body  $(q, w)$  přípustné poloroviny (a tedy i reprezentační body cyklických dějů začínajících v rovnováze) splňují nerovnost  $\alpha q + \beta w \leq 0$ , což lze ekvivalentně zapsat  $w \leq Jq$ , kde  $J = -\alpha/\beta > 0$ . Tím jsme prokázali platnost důsledku

(5) pro cyklické děje začínající v rovnováze, kde  $J$ , jak jsme viděli, je charakteristická konstanta celého souboru.

Z důsledku (5) dostaneme důsledek (6) úvahou Dayova typu [15]. Pro každý systém zvolme referenční rovnovážný stav  $\sigma_0$ . Za hodnotu potenciálu  $E(\sigma)$  ve stavu  $\sigma$  systému vezmeme infimum hodnot  $Jq - w$  přes všechny možné děje spojující stavy  $\sigma_0$  a  $\sigma$ . Výsledek (5) zaručuje<sup>7)</sup>, že infimum rozdílů  $Jq - w$  není  $-\infty$  a naše definice  $E$  má smysl.

Označme  $\bar{q}$ ,  $\bar{w}$  teplo a práci pro děj vycházející z referenčního rovnovážného stavu  $\sigma_0$  do nějakého stavu  $\sigma^i$ . Podobně nechť  $q$ ,  $w$  označují tyto veličiny pro děj z  $\sigma^i$  do konečného stavu  $\sigma^f$ . Z definice potenciálu  $E$  a pravidla o spojování dějů (vlastnost (i)) dostaneme  $E(\sigma^f) \leq J\bar{q} - \bar{w} + Jq - w$ . Vybereme-li mezi ději spojujícími  $\sigma_0$  a  $\sigma^i$  ten, pro který je rozdíl  $J\bar{q} - \bar{w}$  nejmenší<sup>8)</sup>, podle definice  $E$  platí  $E(\sigma^i) = J\bar{q} - \bar{w}$  a z poslední nerovnosti dostaneme  $E(\sigma^f) - E(\sigma^i) \leq Jq - w$ . Tím je prokázán důsledek (6), který platí pro libovolný děj. Zvolíme-li speciálně  $\sigma^i = \sigma^f$ , z (6) vyplývá  $0 \leq Jq - w$  a důsledek (5) platí pro libovolně cyklické děje, i ty, které nezačínají v rovnováze, jak jsme původně dokázali. To znamená, že situaci znázorněnou na obr. 1 můžeme rozšířit na všechny cyklické děje.

Protože nerovnost (6) obsahuje pouze rozdíl hodnot funkce  $E$ , je zřejmé, že funkce  $E + c$ , kde  $c$  je libovolná konstanta, bude splňovat tutéž nerovnost. Hořejší konstrukce funkce  $E$  závisí na volbě referenčního stavu  $\sigma_0$ . V některých případech má volba referenčního stavu na výslednou funkci  $E$  jen ten vliv, že dvě funkce zkonstruované uvedeným přepisem pomocí dvou různých referenčních stavů se liší právě jen o aditivní konstantu. Tak je tomu například vždy, když nerovnost (5) je ve skutečnosti rovnost pro libovolný cyklický děj (k tomuto případu se ještě vrátíme závěrem tohoto oddílu). Obecně se ovšem může stát, že rozdíl dvou funkcí  $E$  zkonstruovaných pomocí dvou různých referenčních stavů bude nekonstantní. Kromě toho uvedená konstrukce funkce  $E$  není jediná možná. Podobnými úvahami jako v předcházejícím odstavci se lze přesvědčit, že také funkce  $E'$  definovaná pro libovolný stav jako  $-\inf \{Jq - w\}$ , kde infimum se bere přes všechny děje, které vycházejí ze stavu  $\sigma$  a končí v referenčním stavu  $\sigma_0$ , také splňuje nerovnost (6). Obecně může být rozdíl funkcí  $E$  a  $E'$  nekonstantní, dokonce i když jsou konstruovány pomocí téhož referenčního stavu. To vše naznačuje, že pro některé systémy může existovat více funkcí, které splňují nerovnost (6) a jejichž vzájemné rozdíly jsou nekonstantní. Modifikací příkladů uvedených v [23, 24] lze skutečně nalézt příklad takového termodynamického systému.

Dosud jsme se zabývali problémem, jak z postulátu IA získat důsledek (5) a (6). Avšak, jak již víme, platí-li (6), vyplývá z něho (5) a, jak snadno nahlédneme, posléze i IA. Tvrzení IA, (5) a (6) jsou tedy matematicky ekvivalentní.

Kdyby naopak platila jen druhá část (IB) prvního zákona termodynamiky a IA bychom neuvažovali, v rovině  $q$ ,  $w$  byl by zakázán IV. kvadrant. Jedinou změnou v důsledcích je pak obrácení nerovností (5), (6), kde univerzální konstanta a potenciál by obecně nabývaly jiných hodnot, tj.

$$(7) \quad w \geq Jq,$$

$$(8) \quad \bar{E}^f - \bar{E}^i \geq Jq - w,$$

<sup>7)</sup> Z (5) dostaneme pro cyklický děj začínající v  $\sigma_0$ , procházející stavem  $\sigma$  a vracující se zpět do rovnovážného stavu  $\sigma_0$  nerovnost  $w - Jq + w' - Jq' \leq 0$ , kde  $w$  a  $q$  označují práci a teplo pro děj z  $\sigma_0$  do  $\sigma$  a  $w'$  a  $q'$  stejné veličiny pro děj z  $\sigma$  zpět do  $\sigma_0$ . Zvolíme-li zpětný děj pevně, pak pro libovolný děj z  $\sigma_0$  do  $\sigma$  máme  $-\infty < w' - Jq' \leq Jq - w$ .

<sup>8)</sup> Pro jednoduchost předpokládáme, že takový děj existuje; tento předpoklad však není nutný (viz [21]).

kde za  $\bar{E}$  bereme  $\bar{E}(\sigma) = \sup \{w - \bar{J}q\}$  přes všechny stavy jdoucí z referenčního stavu  $\sigma_0$  do stavu  $\sigma$ .

Platí-li první zákon termodynamiky, tj. IA a IB, pak z (5) a (7) dostáváme  $w \leq Jq \leq (J/\bar{J})w$ . Podle požadavku úplnosti  $C_1$  termodynamického souboru  $w$  může být kladné, to znamená  $1 \leq J/\bar{J}$ , nebo záporné, tj.  $1 \geq J/\bar{J}$ , a dostáváme  $J = \bar{J}$ . Z důsledků (5) a (7) pak vyplývá: *Existuje takový kladný Joulov mechanický ekvivalent tepla  $J$ , že pro libovolný systém z termodynamického souboru a libovolný cyklický děj platí*

$$(9) \quad w = Jq.$$

Z (9) vyplývá, že v grafickém znázornění na obr. 1 jsou reprezentační body cyklických dějů jen na hraniční přímce, která jediná je oběma přípustným polorovinám společná, a  $J$  je její směrnici (připomeňme, že na hraniční přímce mohou ležet reprezentační body i jiných než vratných cyklických dějů).

Z (9) standardním postupem, který známe z učebnic klasické termodynamiky, pak dostáváme: *Pro každý systém termodynamického souboru existuje stavová funkce (potenciál)  $E$  tak, že pro libovolný děj platí zákon zachování energie ( $J$  se klade obvykle rovno 1).*

$$(10) \quad E^f - E^i = Jq - w,$$

kde  $E^f$  a  $E^i$  jsou hodnoty  $E$  v koncovém a počátečním stavu děje.

Abychom ukázali, jak se v (10) ztrácí rozdíl mezi různě zavedenými potenciály  $E$  a  $\bar{E}$ , dokážeme vztah (10) přímo z (6) a (8) a vlastnosti  $J = \bar{J}$ . Z nerovností (6) a (8) a  $J = \bar{J}$  plyne  $\bar{E}^f - \bar{E}^i \geq Jq - w \geq E^f - E^i$ . Zvolíme-li za počáteční stav  $\sigma^i$  jednou referenční stav  $\sigma_0$  a za koncový stav  $\sigma^f$  stav  $\sigma$  a pak volbu obrátíme, z posledních nerovností dostaneme  $\bar{E}(\sigma) = E(\sigma) + E(\sigma_0) - \bar{E}(\sigma_0)$ , tj. potenciály  $E$  a  $\bar{E}$  se mohou lišit jen o konstantu  $E(\sigma_0) - \bar{E}(\sigma_0)$ . Z tohoto výsledku a (6), (8) dostáváme ihned (10).

Nakonec ještě ukážeme, že libovolné dvě funkce  $E$  a  $E'$  (např. funkce  $E$  a  $E'$  uvedené v diskusi nerovností (6)) se mohou lišit, splňují-li rovnost (10), nanejvýše v aditivní konstantě. Protože pro libovolné dva stavy  $\sigma^i$  a  $\sigma^f$  existuje děj, který začíná v  $\sigma^i$  a končí v  $\sigma^f$ , musí platit  $E(\sigma^f) - E(\sigma^i) = Jq - w = E'(\sigma^f) - E'(\sigma^i)$ , kde  $q$  a  $w$  jsou teplo a práce odpovídající ději propojujícímu  $\sigma^i$  a  $\sigma^f$ . Z této rovnosti vyplývá  $E(\sigma^f) - E'(\sigma^f) = E(\sigma^i) - E'(\sigma^i)$ ; jestliže stav  $\sigma^i$  zvolíme pevně a stav  $\sigma^f$  měníme, pak  $E(\sigma^f) - E'(\sigma^f) = c$ , kde  $c = E(\sigma^i) - E'(\sigma^i)$ . Z toho vidíme, že energie  $E$  splňující rovnost (10) je až na aditivní konstantu jednoznačně určena.

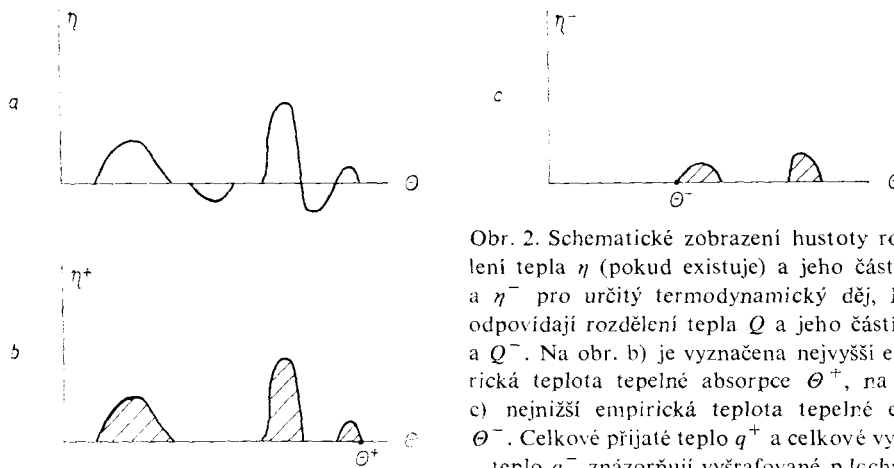
Podobně jako u důsledků (5) a (6) i nyní snadno zjistíme, že z (10) vyplývá (9) a pak dále IA + IB. Výroky (9) a (10) jsou tedy matematicky plně rovnocenná znění prvního zákona termodynamiky IA + IB. Jsou jeho matematizovanou formulací, kterou jsme si zvykli ve fyzikálních úvahách s výhodou využívat.

#### 4. Druhý zákon termodynamiky

Jak jsme již poznamenali v oddílu 2, při formulaci druhého zákona hraje důležitou roli pojem rozdělení tepla. Na základě tohoto pojmu je možno definovat termodynamické charakteristiky dějů [20, 21], které budeme v dalším používat.

Začneme s definicí přijatého a vydaného tepla. Uvažujeme termodynamický děj, jehož rozdělení tepla je  $Q$ . Mírou  $Q$  je možno napsat mnoha způsoby jako rozdíl dvou nezáporných měr  $Q = \mu^+ - \mu^-$ ,  $\mu^+ \geq 0$ ,  $\mu^- \geq 0$ . Mezi všemi možnými rozklady však vždy existuje jeden rozklad tvaru  $Q = Q^+ - Q^-$ ,  $Q^+ \geq 0$ ,  $Q^- \geq 0$ , který je nejmenší v tom smyslu, že každý jiný splňuje  $Q^+ \leq \mu^+$ ,  $Q^- \leq \mu^-$ . Tento rozklad  $Q^+$ ,  $Q^-$  se nazývá Jordanův rozklad borelovské míry  $Q$  a je danou mírou jednoznačně určen. Bez této jednoznačnosti by dále zavedené charakteristiky ani následující formulace druhého zákona termodynamiky neměly smysl. Definujme celkové přijaté teplo (při daném ději) vztahem  $q^+ = \int dQ^+ = Q^+(I)$  a podobně celkové vydané teplo vztahem  $q^- = \int dQ^- = Q^-(I)$ , kde  $I$  je obor všech empirických teplot. Pro nenulové  $Q^+$  označme dále symbolem  $\Theta^+$  nejvyšší empirickou teplotu, na které systém během děje teplo přijímal. Podobně pro nenulové  $Q^-$  symbol  $\Theta^-$  označuje nejnižší empirickou teplotu, na které systém během děje teplo vydával.

Pro snadnější grafické znázornění zavedených termodynamických charakteristik dějů uijeme speciální případ, kdy existuje hustota rozdělení tepla  $\eta$  tak, že  $dQ = \eta(\Theta) d\Theta$ ,  $dQ^\pm = \eta^\pm(\Theta) d\Theta$ . Z definice  $Q^+$ ,  $Q^-$  dostáváme  $\eta = \eta^+ - \eta^-$ , kde  $\eta^+ \geq 0$ ,  $\eta^- \geq 0$  a  $q^\pm = \int \eta^\pm(\Theta) d\Theta$ . Schematický příklad funkcí  $\eta$ ,  $\eta^+$ ,  $\eta^-$  a hraničních empirických teplot  $\Theta^+$ ,  $\Theta^-$  a tepel  $q^+$ ,  $q^-$  je uveden na obr. 2.



Obr. 2. Schematické zobrazení hustoty rozdělení tepla  $\eta$  (pokud existuje) a jeho částí  $\eta^+$  a  $\eta^-$  pro určitý termodynamický děj, které odpovídají rozdělení tepla  $Q$  a jeho částí  $Q^+$  a  $Q^-$ . Na obr. b) je vyznačena nejvyšší empirická teplota tepelné absorpce  $\Theta^+$ , na obr. c) nejnižší empirická teplota tepelné emise  $\Theta^-$ . Celkové přijaté teplo  $q^+$  a celkové vydané teplo  $q^-$  znázorňují vyšrafované plochy.

Podrobné informace o tepelné výměně systému během obecného děje obsažené v pojmech  $Q$ ,  $q^+$ ,  $q^-$ ,  $\Theta^+$ ,  $\Theta^-$  nám umožňují formulovat druhý zákon následujícím způsobem [20, 21].

### Druhý zákon termodynamiky:

*IIA. Termodynamický systém při cyklickém ději nemůže teplo jen přijímat, musí jej také vydávat. tj. (povšimněte si ostrých nerovností)*

$$q^+ > 0 \Rightarrow q^- > 0.$$

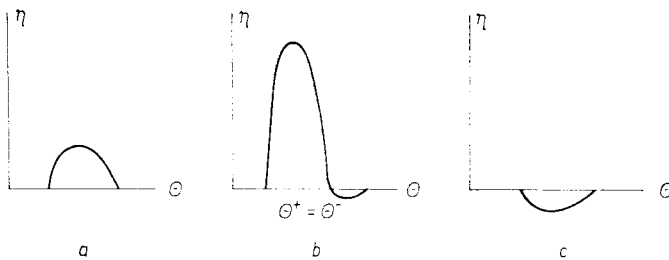
*IIB. Není-li během cyklického děje teplo vydané  $q^-$  větší než přijaté  $q^+$ , pak největší empirická teplota  $\Theta^+$ , na které dochází k přijímání tepla, je větší než nejmenší empirická teplota  $\Theta^-$ , na které dochází k vydávání tepla, tj.<sup>9)</sup>*

$$q^+ \geq q^- \Rightarrow \Theta^+ > \Theta^- .$$

V uvedené formulaci druhého zákona se nevyskytuje pojem práce a při odvození jejich důsledků není třeba předpokládat platnost první věty. V tradičním pojetí druhého zákona jako zákazu perpetua mobile druhého druhu je pojem práce ovšem nezbytný (viz Clausiovu formulaci v úvodu). V našem pojetí práce vstoupí do formulace druhé věty až v následujícím oddílu, kde předpokládáme současnou platnost obou vět.

V článku [21], na který tento populární přehled navazuje, je ukázáno, že postuláty IIA a IIB nevedou k žádným jednoduchým a přehledným matematickým důsledkům, pokud nepředpokládáme, že jsou splněny i pro ideální cyklické děje. Proto rozšíříme platnost IIA a IIB i na tyto děje.

Obraťme se nejprve ke dvěma důsledkům postulátu IIA, které jsou jistou obdobou důsledků (5) a (6) postulátu IA a představují přesnou formulaci kritérií (1) a (4) uvedených v úvodu.



Obr. 3. Schematické znázornění rozdělení tepla v případě, že existuje hustota rozdělení tepla  $\eta$ . a) Situace, kterou zakazuje postulát IIA, b) situace, která je podle IIA povolena, nevyhovuje však IIB, c) případ, který neodporuje ani IIA, ani IIB.

*Existuje taková kladná univerzální funkce  $T$  empirické teploty, že pro libovolný systém z termodynamického souboru a libovolný cyklický děj platí*

$$(11) \quad \int_I \frac{dQ}{T} \leq 0 .$$

*Pro každý systém termodynamického souboru existuje stavová funkce (potenciál)  $S$  tak, že pro libovolný děj platí*

$$(12) \quad S^f - S^i \geq \int_I \frac{dQ}{T} ,$$

*kde  $S^f$  a  $S^i$  jsou hodnoty potenciálů  $S$  v konečném a počátečním stavu děje.*

<sup>9)</sup> Obr. 3 schematicky znázorňuje rozdělení tepla, která jsou vyloučena popř. povolena postuláty IIA, IIB.

Až na to, že z postulátu IIA nevyplývá, že  $T$  je rostoucí funkcí empirické teploty (to je až důsledek postulátu IIB), funkce  $T(\Theta)$  má vlastnosti *absolutní teploty* a potenciál  $S$  lze interpretovat jako *entropii*.

Nyní naznačíme, opírajíce se o analogii s rozбором důsledků (5) a (6) postulátu IA, jak výsledky (11) a (12) vyplývají z postulátu IIA. Připomeňme si, že v oddílu 3 jsme přiřadili každému (skutečnému nebo ideálnímu) cyklickému ději vycházejícímu z rovnovážného stavu reprezentační bod  $(q, w)$  v rovině. Při rozboru důsledků IIA vystupuje místo roviny nekonečně dimenzionální lineární prostor všech měr a místo reprezentačních bodů  $(q, w)$  rozdělení tepla  $Q$  odpovídající skutečným nebo ideálním cyklickým dějům vycházejícím z rovnováhy. Postulát IA nedovoloval, aby reprezentační body padly do zakázané oblasti, tj. druhého kvadrantu roviny  $q, w$ . Podobně postulát IIA říká, že rozdělení tepla odpovídající cyklickým dějům nemůže být nezáporná nenulová míra  $Q$ , neboť pro ni je  $q^+ > 0$  a  $q^- = 0^{10}$ , což je v rozporu s IIA. Vidíme, že roli zakázané oblasti nyní hraje množina všech nenulových nezáporných měr.

Popsaným přiřazením objektů vázících se k IA a k IIA se důkaz důsledků (11) a (12) stane zcela analogický úvahám z oddílu 3. Z existence zakázané oblasti a předpokladu o uzavřenosti termodynamického souboru vůči skládání termodynamických systémů vyvodíme, že rozdělení tepla odpovídající cyklickým dějům vycházejícím z rovnovážných stavů leží v uzavřeném poloprostoru, jehož hraniční nadrovina prochází počátkem a který nezasahuje do množiny kladných měr [21]. Tento přípustný poloprostor je tedy analogií přípustné poloroviny z IA.

Každý poloprostor v nekonečně dimenzionálním prostoru měr lze analyticky vyjádřit jako množinu těch měr  $Q$ , které splňují nerovnost  $\int f dQ \leq 0$ ;  $f$  je zadaná funkce empirické teploty, která je analogií vnější normály přípustné poloroviny z oddílu 3. Požadavek, aby přípustný poloprostor nezasahoval do množiny nezáporných měr, dává kladnost funkce  $f$ ,  $f(\Theta) > 0$ . Můžeme tedy psát  $f = 1/T$ , kde  $T$  je kladná funkce empirické teploty. Ujijeme-li tohoto vyjádření  $f$ , body přípustného poloprostoru, a tedy i reprezentační body cyklických dějů vycházejících z rovnovážných stavů, splňují nerovnost  $\int (dQ/T) \leq 0$ . Tím je důsledek (11) dokázán pro cyklické děje vycházející z rovnovážných stavů.

Zavedeme-li potenciál  $S$  jako supremum z hodnot výrazu  $\int (dQ/T)$  přes všechny děje začínající v referenčním rovnovážném stavu  $\sigma_0$  a vedoucí do stavu  $\sigma$ , úvahou Dayova typu dokážeme, podobně jako v případě IA, důsledek (12) a důkaz důsledku (11) rozšíříme na všechny cyklické děje. Stejně jako v případě potenciálu  $E$ , který splňoval nerovnost (6), lze entropii  $S$  vyhovující (1) konstruovat různým způsobem. Tuto nejednoznačnost v definici však nelze, na rozdíl od  $E$  v (10), odstranit ani připojením postulátu IIB, ani IA a IB. O důsledcích této situace se zmíníme ještě závěrem tohoto článku.

Předpokládáme-li, že je splněn požadavek úplnosti  $C_3$ , dostaneme, že absolutní teplotní stupnice je určena jednoznačně až na kladný konstantní faktor. Když je navíc splněn postulát IIB, je absolutní teplota rostoucí funkcí empirické teploty.

Abychom to dokázali, vraťme se k přípustnému poloprostoru měr  $Q$ . Rozdělení tepla odpovídající ideálním vratným cyklickým dějům leží v hraniční nadrovině přípustného poloprostoru, a tedy splňují rovnici  $\int (dQ/T) = 0$ . Rozdělení tepla odpovídající dějům popsáným v  $C_3$  splňují vztah  $Q(\Theta_1)/T(\Theta_1) + Q(\Theta_2)/T(\Theta_2) = 0$ , kde  $Q(\Theta_1)$  a  $Q(\Theta_2)$  jsou hodnoty míry  $Q$  na jednobodových množinách  $\Theta_1$  a  $\Theta_2$ . Když  $T'$  bude jiná kladná funkce empirické teploty taková, že  $\int (dQ/T') = 0$  pro každý cyklický děj, potom pro děje popsané v  $C_3$  bude opět platit vztah  $Q(\Theta_1)/T'(\Theta_1) + Q(\Theta_2)/T'(\Theta_2) = 0$ . S použitím nenulovosti  $Q(\Theta_1)$  a  $Q(\Theta_2)$  z toho vyjde, že platí  $T'(\Theta_1) = T(\Theta_1)(T'(\Theta_2)/T(\Theta_2))$ . Zvolíme-li  $\Theta_2$  pevně a  $\Theta_1$  měníme, dostaneme  $T'(\Theta_1) = KT(\Theta_1)$ , kde  $K = T'(\Theta_2)/T(\Theta_2) > 0$ . Tím je dokázáno tvrzení o jednoznačnosti.

<sup>10)</sup> To plyne z minimality Jordanova rozkladu míry  $Q$ . Kdybychom  $q^+$  a  $q^-$  definovali vztahy  $q^\pm = \int d\mu^\pm$  pomocí libovolného rozkladu míry  $Q$  na kladnou část  $\mu^+ \geq 0$  a zápornou část  $\mu^- \geq 0$ , mohlo by se stát, že i pro nezápornou míru  $Q$  je  $q^- > 0$ .

Tvrzení o monotónním růstu absolutní teploty s teplotou empirickou dostaneme takto: Nechť  $\theta^+$  a  $\theta^-$  jsou dvě empirické teploty splňující nerovnost  $\theta^+ < \theta^-$ . Položme  $\theta_1 = \theta^+$  a  $\theta_2 = \theta^-$  a uvažujme děj popsáný v podmínce úplnosti souboru  $C_3$ . Jak již bylo ukázáno, pro tento děj se nerovnost (11) redukuje na rovnost  $Q(\theta_1)/T(\theta_1) + Q(\theta_2)/T(\theta_2) = 0$ . Protože jde o vratný děj, můžeme předpokládat, že  $Q(\theta_1) > 0$ . Potom  $Q(\theta_2) < 0$ , a proto platí  $q^+ = Q(\theta_1)$ ,  $q^- = -Q(\theta_2)$  a máme tedy

$$(13) \quad \frac{q^+}{T(\theta^+)} - \frac{q^-}{T(\theta^-)} = 0.$$

Podle IIB nutně  $q^+ < q^-$ , neboť jinak by byl děj  $Q$  ve sporu s implikací vystupující v IIB. Rovnost (13) potom dává

$$(14) \quad T(\theta^+) < T(\theta^-), \text{ je-li } \theta^+ < \theta^-,$$

a protože volba teplot  $\theta^+$ ,  $\theta^-$  s  $\theta^+ < \theta^-$  byla libovolná, vidíme, že funkce  $T$  je rostoucí funkcí empirické teploty a plným právem ji lze identifikovat s absolutní teplotou.

Naznačili jsme, jak z IIA a IIB vyplývá (11) a (12) a (14). Naopak lze snadno ukázat, že z (12) plyne (11) a dále IIA; připojíme-li (14), prokážeme i platnost IIB. Výroky (11) a (12) s  $T$  jako kladnou rostoucí funkcí empirické teploty jsou matematicky plně rovnocenné uvedenému formulaci druhého zákona termodynamiky. To znamená, že program, který měl rozptýlit pochybnosti o existenci nerovnovážné absolutní teploty a entropie, byl v plné míře splněn.

Závěrem tohoto oddílu porovnáme ještě první a druhý zákon termodynamiky. Jak jsme viděli, existuje jistá analogie mezi postulátem IA prvního zákona a postulátem IIA druhého zákona. Liší se fyzikálním smyslem v nich vystupujících veličin a dimenzí reprezentačního prostoru ( $w$  a  $q$  u IA,  $Q$  u IIA), jinak důsledky (5) spolu s (11) a (6) spolu s (12) jsou obdobné. Podstatná odlišnost je v tom, že v přírodě platí v prvním zákonu vedle IA i obrácená implikace IB, kdežto obrácení implikace IIA v druhém zákonu příroda nepřipouští; jsou systémy, které při cyklickém ději vydávají teplo, aniž by nějaké přijímaly, tj.  $q^- > 0 \Rightarrow q^+ > 0$  (elektrická kamna vydávají teplo vzniklé disipací elektrické energie, aniž by nějaké přijímaly). Symetrie přírody vyjádřená v implikacích IA a IB vede k principu zachování, kdežto nesymetrie druhé věty vyjadřuje princip disipace.

## 5. Shrnutí: Termodynamika

Vyjděme z toho, že v termodynamice platí všechny čtyři uvedené postuláty IA, IB, IIA, IIB. Pak je možno přeformulovat první a druhý zákon následujícím způsobem.

**I. zákon termodynamiky** (*nemožnost perpetua mobile I. druhu*): *Termodynamický systém může při cyklickém ději konat práci ( $w \geq 0$ ) tehdy a jen tehdy, je-li mu dodáváno teplo ( $q \geq 0$ ), tj.*

$$w \geq 0 \Leftrightarrow q \geq 0.$$

**II. zákon termodynamiky** (*nemožnost perpetua mobile II. druhu*): Termodynamický systém může při cyklickém ději konat kladnou práci ( $w > 0$ ) jen tehdy, přijal-li při tomto ději určité teplo a také určité teplo vydal, a to tak, že nejvyšší empirická teplota absorpce teplota je vyšší než nejnižší empirická teplota emise tepla, tj.

$$w > 0 \Rightarrow q^+ > 0, q^- > 0 \text{ a } \Theta^+ > \Theta^-.$$

Uvedená formulace prvního zákona je jen formálním spojením IA a IB. Druhý zákon, který získal podobu formulace Clausiova typu, dostaneme z IIA, IIB, uijeme-li důsledek (9) (z (9) máme  $w = Jq = J(q^+ - q^-)$ , podmínka  $w > 0$  a vlastnost  $J > 0$  pak dává  $q^+ > q^-$ , to znamená  $q^+ > 0$  a podle IIA  $q^- > 0$ , dále podle IIB musí být  $\Theta^+ > \Theta^-$ ).

Důsledkem těchto dvou zákonů je, jak jsme viděli v předcházejících oddílech, existence kladné univerzální konstanty  $J$ , absolutní teploty  $T$ , která je kladnou rostoucí funkcí empirické teploty, existence energie a entropie pro obecné termodynamické systémy a děje. Joulův ekvivalent  $J$  a energie  $E$  splňují zákon zachování energie (10), absolutní teplota a entropie vyhovují Clausiovu-Planckovu zákonu disipace (12). Uvedené termodynamické zákony tedy zaručují splnění všech základních předpokladů, na kterých je vybudována racionální termodynamika, a dávají tak plné oprávnění tento výhodný teoretický nástroj využívat.

K využívání racionální termodynamiky uveďme závěrem ještě několik poznámek. Za prvé, racionální termodynamika (podobně též klasická nerovnovážná termodynamika) je obvykle formulována jako teorie spojitých systémů (např. nehomogenně ohřátá a deformovaná tělesa) a matematická forma druhého zákona termodynamiky (12) je uváděna ve tvaru Clausiovy-Duhemovy nerovnosti. Ukážeme, že spojitě systémy jsou speciálním případem obecných termodynamických systémů, kterými jsme se až dosud zabývali, a že Clausiova-Duhemova nerovnost pak vyplývá z Clausiovy-Planckovy nerovnosti (12) (podrobný rozbor je podán v [20]).

Uvažujeme spojitě těleso  $\mathcal{B}$  a jeho obecně nehomogenní děj, jehož tepelné a teplotní poměry jsou charakterizovány třemi funkcemi  $r$ ,  $\mathbf{q}$  a  $\Theta$  polohy  $x$  a času  $t$ ; veličina  $r$  představuje objemovou hustotu dodávaného tepla,  $\mathbf{q}$  je vektor vedení tepla a  $\Theta$  empirická teplota. Pomocí těchto pojmů lze definovat rozdělení tepla  $Q$  následujícím způsobem. Pro libovolnou množinu  $A$  empirických teplot lze nalézt prostoročasovou oblast  $\mathcal{T}(A)$  sestávající z těch bodů  $(x, t)$ , v nichž mělo těleso během děje empirickou teplotu  $\Theta(x, t)$  v množině  $A$ , tj.  $\Theta(x, t) \in A$ . Množinu  $\mathcal{T}(A)$  rozdělíme na dvě disjunktní části  $\mathcal{T}_b(A)$  a  $\mathcal{T}_c(A)$  takto: množina  $\mathcal{T}_b(A)$  je tvořena těmi prostoročasovými body z  $\mathcal{T}(A)$ , jejichž prostorová souřadnice odpovídá vnitřním bodům tělesa  $\mathcal{B}$ , kdežto  $\mathcal{T}_c(A)$  pozůstává z prostoročasových bodů z  $\mathcal{T}(A)$ , které odpovídají povrchu tělesa  $\mathcal{B}$ . Potom číslo  $Q(A)$ ,

$$(15) \quad Q(A) = \int_{\mathcal{T}_b(A)} \rho r \, dV \, dt - \int_{\mathcal{T}_c(A)} \mathbf{qn} \, da \, dt,$$

je množství tepla, které si těleso vyměnilo během děje na empirických teplotách z množiny  $A$ . Ve vztahu (15)  $\rho$  je hustota tělesa  $\mathcal{B}$ ,  $dV$  objemový element,  $\mathbf{n}$  vnější



normála k povrchu tělesa  $\partial\mathcal{B}$  a  $da$  element povrchu tělesa. Podle definice v druhém oddílu je  $Q(A)$  rozdělení tepla, neboť každé množině empirických teplot  $A$  přiřadí množství tepla (15). Potom ovšem platí

$$(16) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int_0^d \left[ \int \frac{\varrho r}{T} dV - \int \frac{\mathbf{q}n}{T} da \right] dt,$$

kde ve výrazu na pravé straně je funkce  $T$  definována vztahem  $T(x, t) = T(\Theta(x, t))$  a  $d > 0$  je doba trvání děje. Dosadíme-li (16) do Clausiovy-Planckovy nerovnosti (12), dostáváme Clausiovu-Duhemovu nerovnost v globálním a integrálním tvaru. Za předpokladu, že vzniklá nerovnost platí také pro každou část tělesa  $\mathcal{B}$  (to znamená, že požadujeme, aby každá část tělesa se řídila druhým zákonem), lze odvodit lokální tvar Clausiovy-Duhemovy nerovnosti

$$(17) \quad \varrho \dot{s} \geq \frac{\varrho r}{T} - \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{q}}{T} \right),$$

kde tečka označuje materiálovou časovou derivaci a  $s$  je objemová hustota entropie; hustota  $s$  souvisí s entropií  $S$  vztahem  $S = \int \varrho s dV$ .

Další poznámka se týká výběru vlastnosti indikující empirickou teplotou. V následující diskusi se omezíme na spojitá tělesa<sup>11)</sup> a skalární veličiny chápané jako funkce stavu. V předcházejícím odstavci jsme viděli, že pro dané spojitě těleso lze definovat rozdělení tepla na základě libovolně zvolené skalární stavové veličiny; různé volby povedou k různým rozdělením tepla, přičemž jenom některá budou splňovat druhý zákon termodynamiky. Zatím jsme nikde nepodali návod, jak najít skalární stavovou veličinu, která povede ke „správným“ rozdělením tepla. Na první pohled by se mohlo zdát, že tento návod je třeba podat ještě před formulací druhého zákona termodynamiky, neboť jedině potom získá tento zákon konkrétní náplň. Poznamenejme, že tak se skutečně postupuje při tradičních výkladech termodynamiky. Není to však nutné. Druhý zákon termodynamiky lze chápat jako existenční výrok zaručující, že pro každé těleso lze najít skalární stavovou veličinu tak, že pomocí ní definované rozdělení tepla (viz (15)) bude splňovat implikace obsažené v druhém zákonu termodynamiky. (Existence takové funkce je netriviální!) Při této interpretaci přirozeně vzniká otázka jednoznačnosti: kolik skalárních stavových veličin může pro dané těleso vést k rozdělení tepla splňující druhý zákon termodynamiky? Tvar tohoto zákona umožní odhadnout nejkonkrétnější možnou odpověď. Lze totiž snadno ověřit [21]: Když skalární stavová veličina  $\Theta$  povede ke „správným“ rozdělením tepla, potom také každá skalární stavová veličina, která bude rostoucí funkcí  $\Theta$ , povede ke správným rozdělením tepla. Jinými slovy, můžeme libovolně změnit číselnou stupnici empirické

<sup>11)</sup> Tato specializace termodynamických systémů je pro otázku měřitelnosti empirické teploty patrně nevyhnutelná. Měření empirické teploty intuitivně souvisí s vedením tepla, a to je explicitně popsáno v navržené teorii, jak jsme viděli v předcházející poznámce, až ve spojitých systémech. Poznamenejme ještě, že z fenomenologického hlediska lze fyzikální systémy pokládat za spojitě. Vlastnost spojitosti jsme v předcházejících úvahách neuvažovali, protože jsme ji nepotřebovali.

teploty, aniž bychom porušili platnost druhého zákona termodynamiky. Z výsledků práce [25] naopak vyplývá, že popsaná změna číselné stupnice je jediná libovůle, kterou máme k dispozici. Jinak řečeno, když  $\Theta$  a  $\bar{\Theta}$  jsou dvě skalární stavové veličiny, které pro dané těleso vedou k rozdělení tepla splňujícímu druhý zákon termodynamiky, potom existuje rostoucí funkce  $\psi$  tak, že  $\bar{\Theta} = \psi(\Theta)$ . Tento výsledek je dokázán v [25] pro pružné látky s netriviální tepelnou vodivostí (viz [25]) a lze jej rozšířit na nepružné spojité látky. Stačí požadovat, aby na styku dvou těles byla empirická teplota spojitou funkcí prostorové souřadnice. Empirická teplota je tedy určena až na změnu stupnice. Z toho vyplývá, že uspořádání stavů podle vztahu „chladnější – teplejší“ je objektivní a je zcela jednoznačně určeno. Druhý zákon termodynamiky v sobě obsahuje implicitní definici tohoto vztahu.

V třetí poznámce se zabýváme absolutní teplotou. Zvolíme-li určitou stupnici empirické teploty, pak z druhého zákona vyplývá, že existuje absolutní teplotní stupnice splňující Clausiovu nerovnost (11). Tato stupnice je určena jednoznačně až na vynásobení kladnou konstantou. Jiné volbě stupnice empirické teploty přirozeně odpovídá jiná závislost absolutní teploty na empirické teplotě, ale tato nová závislost musí být taková, že pomocí ní definovaná absolutní teplota jako stavová funkce je konstantním kladným násobkem teploty původní.

Empirická i absolutní teplota jsou tedy tak jednoznačné, jak jen lze z fyzikálního hlediska očekávat. Konkrétní tvar závislosti těchto veličin na stavových proměnných je určen druhým zákonem termodynamiky. V uspořádání stavů podle vztahu „chladnější – teplejší“ není žádná libovůle a při zvolené jednotce je *absolutní teplota měřitelná veličina*.

Zcela jiná je situace kolem entropie. Na rozdíl od otázky o jednoznačnosti absolutní teploty nelze otázku o nejednoznačnosti<sup>12)</sup> entropie zodpovědět paušálně. Je to způsobeno možností různých definic entropie, o které jsme se zmínili ke konci čtvrtého oddílu. Existují materiály, pro něž je entropie určena jednoznačně, tj. lze dokázat, že různě zavedené entropie vystupující v (12) se mohou lišit nanejvýše o aditivní konstantu. Toto platí pro pružné látky a určité typy materiálů s vnitřními proměnnými [26]). Pro materiály, které se chovají pružně při pomalých dějích, lze jednoduše obecně dokázat, že rovnovážná entropie je určena jednoznačně. Existují však naopak materiály, např. plastické, pro něž není entropie určena jednoznačně [23, 24], tj. dva pozorovatelé si mohou zvolit každý svou definici entropie, každá z nich bude splňovat (12), a při tom jejich rozdíl nebude konstantní. To ovšem ukazuje, že pokud nedoplníme nějakým způsobem zde uvedenou definici entropie<sup>13)</sup>, tak, aby byla jednoznačná, *entropie mimo rovnováhu není měřitelná veličina*. Tato skutečnost by mohla v očích některých fyziků entropii diskvalifikovat. Připomeňme však, že ve

<sup>12)</sup> Protože základní vztah pro entropii (12) obsahuje pouze rozdíl entropií je jasné, že nová funkce, vzniklá přidáním aditivní konstanty k původní entropii, bude opět splňovat týž vztah. To znamená, že entropie nemůže být určena jednoznačněji, než na aditivní konstantu. Pokud tomu tak bude, budeme říkat, že entropie je určena jednoznačně.

<sup>13)</sup> V případě rovnováhy se entropie známá ze statistické termodynamiky shoduje s entropií zde zavedenou. Mimo rovnováhu však obdobná identifikace dosud není jasná [27].

fyzice je známa řada veličin, jež nejsou určeny jednoznačně, a přesto jejich existence vyjadřuje důležité fyzikální skutečnosti (elektromagnetické potenciály, Langrangeova funkce ap.). Existenci entropie a absolutní teploty je nutno chápat jako vhodné matematické vyjádření důležitého experimentálního faktu – druhého zákona termodynamiky, který je mocným nástrojem při hledání teoretických modelů reálných fyzikálních systémů a dějů.

## 6. Dodatek: Schéma racionální termodynamiky<sup>14)</sup>

Racionální termodynamika vychází ze čtyř skupin zákonů a předpokladů:

- A. Veličiny popisující termodynamický systém
- B. Zákony zachování
- C. Konstituční vztahy (stavové rovnice)
- D. Zákony omezující konstituční vztahy.

Výčet veličin ve skupině A udává, které z jevů vyskytujících se v přírodě bereme u studovaného systému v úvahu. Tyto veličiny jsou vzájemně vázány jednak zákony zachování B, které jsou společné pro všechny uvažované jevy, jednak konstitučními vztahy C, v nichž jsou abstrahovány rozdíly mezi systémy. Pro racionální termodynamiku jsou charakteristické předpoklady D a jejich funkce v teorii. Zde vezmeme v úvahu jenom nejdůležitější zákonitost typu D – druhý zákon termodynamiky.

V racionální termodynamice jsou výchozí konstituční vztahy C navrhovány v obecné formě. Zákonitosti D jsou pak využity k tomu, aby byl z těchto obecných závislostí vymezen konkrétnější tvar stavových rovnic. Metodu racionální termodynamiky ilustrujeme na příkladu jednoduchého homogenního termodynamického systému s pamětí (typičtější by byla analýza nehomogenního systému, tu však pro její rozsah neuvádíme).

A. Na systému je definováno šest funkcí času  $t$ :  $V$  objem tělesa,  $P$  tlak,  $E$  energie,  $T$  absolutní teplota,  $S$  entropie,  $\dot{q}$  výměna tepla s okolím za jednotku času.

B. Funkce  $V$ ,  $P$ ,  $E$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $\dot{q}$ , definované pro všechna  $t$ , reprezentují *termodynamický děj systému*, splňují-li zákon zachování energie (10) (zákon je uvažován v diferenciální formě,  $J = 1$ ):

$$(D1) \quad \dot{E} = \dot{q} - P\dot{V}.$$

C. Specifické vlastnosti systému jsou charakterizovány třemi konstitučními funkcemi  $\tilde{F}$ ,  $\tilde{P}$  a  $\tilde{S}$ , které udávají hodnoty  $F$ ,  $P$  a  $S$ , jsou-li známy hodnoty  $V$ ,  $\dot{V}$  a  $T$  ( $F = E - TS$  je volná energie; derivace  $\dot{V}$  v konstitučních vztazích je příkladem jednoduchého popisu „paměti“ systému).

$$(D2) \quad F = \tilde{F}(V, \dot{V}, T),$$

$$(D3) \quad P = \tilde{P}(V, \dot{V}, T),$$

$$(D4) \quad S = \tilde{S}(V, \dot{V}, T).$$

<sup>14)</sup> Poněkud podrobnější výklad viz [12].

Termodynamický děj systému nazveme *přípustným*, vyhovuje-li pro všechna  $t$  konstitučním vztahům (D2) až (D4). Jsou-li  $V(t)$ ,  $T(t)$  zadány, zbývající funkce udávající přípustný termodynamický děj lze jednoznačně určit ze vztahů (D2) až (D4),  $\dot{q}$  pak plyne z rovnice (D1). Z toho vyplývá, že v daném čase  $t$  můžeme libovolně a nezávisle volit nejen hodnoty  $V$  a  $T$  ale i hodnoty jejich časových derivací  $\dot{V}$ ,  $\ddot{V}$ ,  $\dot{T}$ ,  $\ddot{T}$ , ..., a být si jisti, že vždy existuje aspoň jeden přípustný termodynamický děj, který této volbě vyhovuje (stačí si představit  $V(t)$ ,  $T(t)$  vyjádřené Taylorovým rozvojem).

D. Každý přípustný termodynamický děj musí pro všechna  $t$  splňovat druhý zákon termodynamiky (12) (zákon je uvažován v diferenciální formě)

$$(D5) \quad \dot{S} - \dot{q}/T \geq 0.$$

Nyní uijeme metody, kterou navrhli Coleman a Noll [7], a ukážeme, jak předpoklad (D5) omezuje konstituční vztahy C. Z (D1) až (D5) dostáváme:

$$(D6) \quad \frac{\partial \tilde{F}(V, \dot{V}, T)}{\partial V} \dot{V} + \tilde{P}(V, \dot{V}, T) \dot{V} + \frac{\partial \tilde{F}(V, \dot{V}, T)}{\partial \dot{V}} \ddot{V} + \frac{\partial \tilde{F}(V, \dot{V}, T)}{\partial T} \dot{T} + \\ + \tilde{S}(V, \dot{V}, T) \dot{T} \leq 0.$$

Podle závěru předpokladu C můžeme v daném čase volit hodnoty  $V$ ,  $T$ ,  $\dot{V}$ ,  $\dot{T}$  a  $\ddot{V}$  v (D6) libovolně a nezávisle a vždy existuje přípustný termodynamický děj, který této volbě vyhovuje. Předpoklad (D5) je tedy ekvivalentní tvrzení, že nerovnost (D6) musí být splněna pro všechny takové volby.

Volíme-li pro  $V$ ,  $\dot{V}$ ,  $T$  a  $\dot{T}$  určité pevné hodnoty, pak (D6) lze zapsat ve tvaru  $(\partial \tilde{F} / \partial \dot{V}) \ddot{V} + a = 0$ , kde  $a$  nabývá pevné hodnoty. Tato nerovnost může být splněna pro libovolné  $\ddot{V}$  pouze tehdy, když  $\partial \tilde{F}(V, \dot{V}, T) / \partial \dot{V} = 0$ , tj.  $\tilde{F}$  nezávisí na  $\dot{V}$ :

$$(D7) \quad F = \tilde{F}(V, T).$$

Zcela obdobným způsobem lze dokázat, že požadavek (D5) vyžaduje

$$(D8) \quad \tilde{S} = - \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial T}.$$

Rozdělíme-li nyní tlak  $P$  na rovnovážný tlak  $P_R = \tilde{P}_R(V, T) = \tilde{P}(V, 0, T)$  a dodatečný tlak  $P_D = \tilde{P}_D(V, \dot{V}, T) - \tilde{P}(V, \dot{V}, T) - \tilde{P}_R(V, T)$  a uijeme-li výsledky (D7) a (D8) v (D6), dostáváme

$$(D9) \quad \left[ \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V} + \tilde{P}_R(V, T) \right] \dot{V} + \tilde{P}_D(V, \dot{V}, T) \dot{V} \leq 0.$$

Předpokládáme-li, že funkce  $\tilde{P}$  je spojitá v proměnné  $\dot{V}$ , můžeme psát  $\tilde{P}(V, \alpha \dot{V}, T) = \tilde{P}(V, 0, T) + o(1)$ , kde  $\alpha$  je reálné číslo a  $o(1) \rightarrow 0$  pro  $\alpha \rightarrow 0$ . Pro  $P_D$  pak platí

$\tilde{P}_D(V, \alpha \dot{V}, T) = o(1)$ . Nahradíme-li  $\dot{V}$  v nerovnosti (D9) výrazem  $\alpha \dot{V}$ , snadno zjistíme, že vzniklá nerovnost může být splněna pro libovolná  $V, T, \dot{V}$  a  $\alpha$  jen když

$$(D10) \quad \tilde{P}_R(V, T) = - \frac{\partial \tilde{F}(V, T)}{\partial V},$$

$$(D11) \quad \tilde{P}_D(V, \dot{V}, T) \dot{V} \leq 0.$$

Dosadíme-li výsledky (D7), (D8), (D10) a (D11) do nerovnosti (D6), zjistíme, že tyto výsledky jsou nejen nutnými, ale i postačujícími podmínkami pro splnění požadavku (D5).

Celkově lze výsledky shrnout takto: *Pro termodynamický systém charakterizovaný předpoklady A, B, D a konstitučními vztahy C nemůže volná energie F a entropie S záviset na prvé časové derivaci objemu. Volná energie F je potenciálovou funkcí, k níž jsou entropie S a rovnovážný tlak  $P_R$  vázány vztahy (D8) a (D10). Volná energie F však není potenciálovou funkcí pro celkový tlak P. Dodatečný tlak  $P_D = P - P_R$  musí splňovat disipační nerovnost (D11).*

Děkujeme dr. V. Drchalovi, CSc., dr. V. Dvořákovi, DrSc., ing. J. Maršíkovi, CSc. z Fyzikálního ústavu ČSAV, ing. P. Hrmovi, CSc., ing. I. Samohýlovi, CSc. z Vysoké školy chemicko-technologické a dr. F. Vodákovi, CSc. ze stavební fakulty ČVUT za cenné připomínky k rukopisu tohoto článku. Vřelý dík bychom také rádi vyjádřili dr. V. Roskocovi, CSc., z jehož podnětu tento článek vznikl.

#### Literatura

- [1] Kvasnica J.: *Termodynamika*. SNTL a SVTL, Praha 1965.
- [2] Truesdell C.: *The tragicomedy of classical thermodynamics*. Springer-Verlag, Wien-New York 1971.
- [3] Eckart C.: *Phys. Rev.* **58** (1940), 267; 269; 919.
- [4] Meixner J.: *Z. physik. chem.* **538** (1943), 235.
- [5] De Groot S. R., Mazur P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1962.
- [6] Hutter K.: *Acta Mechanica* **27** (1977), 1.
- [7] Coleman B. D., Noll W.: *Arch. Rational Mech. Anal.* **13** (1963), 167.
- [8] Coleman B. D.: *Arch. Rational Mech. Anal.* **17** (1964), 1.
- [9] Coleman B. D., Owen D. R.: *Arch. Rational Mech. Anal.* **36** (1970), 245; **54** (1974), 1.
- [10] Müller I. ve sborníku *Trends in applications of pure mathematics to mechanics*, sv. 2. (Red. Zorski H.) Pitman Pub., London - San Francisco - Melbourne 1979.
- [11] Carathéodory C.: *Math. Ann.* **67** (1909), 355.
- [12] Kratochvíl J.: *Čs. čas. fyz. A* **23** (1973), 1.
- [13] Boyling J. B.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **329** (1972), 35.
- [14] Buchdahl H. A.: *Z. f. Physik* **152** (1958), 425.
- [15] Day W. A.: *Arch. Rational Mech. Anal.* **34** (1969), 85.
- [16] Giles R.: *Mathematical foundations of thermodynamics*. Pergamon Press, Oxford 1964.
- [17] Šilhavý M.: *Arch. Rational Mech. Anal.* **68** (1978), 299.

- [18] Serrin J.: *Foundations of classical thermodynamics*. Lecture notes University of Chicago, Dept. of mathematics, Chicago 1975.
- [19] Serrin J. ve sborníku *Proc. int. symposium on contemporary developments in continuum mechanics and partial differential equations*. (Red. DeLa Penha G. M., Medeiros L. A.) North — Holland Publishing Comp., Amsterdam 1978.
- [20] Šilhavý M.: *Arch. Rational Mech. Anal.* (zasláno do tisku).
- [21] Šilhavý M.: *Czech. J. Phys. B* 30 (1980), 841; 961.
- [22] Muschik W.: *Arch. Rational Mech. Anal.* 66 (1977), 379.
- [23] Coleman B. D., Owen D. R.: *Arch. Rational Mech. Anal.* 59 (1975), 25.
- [24] Day W. A.: *Acta Mechanica* 27 (1977), 251.
- [25] Šilhavý M.: *Czech. J. Phys. B* 29 (1979), 981.
- [26] Day W. A.: *Arch. Rational Mech. Anal.* 62 (1976), 367.
- [27] Nicolis G.: *Rep. Prog. Phys.* 42 (1979), 225.

Došlo 21. 3. 1980.

## X-ray spectrometry

Red. H. K. Herglotz, L. S. Birks

### Practical spectroscopy, A series, sv. 2

Marcel Dekker, Inc., New York—Basel 1978; XVI + 518 str., 121 obr., 65 tab.; cena švýc. fr. 135.

Bylo by asi zbytečné snažit se v jedné knize o rozumném rozsahu obsáhnout tak širokou oblast, jakou rentgenová spektrometrie dnes je. Redaktoři recenzované publikace proto provedli výběr témat z hlediska jejich významu, poučnosti, všestrannosti i přitažlivosti. Autory kapitol jsou přední odborníci z nejrůznějších pracovišť.

Kniha je rozdělena do dvou částí. V první části věnované metodám a přístrojům v rentgenové spektrometrii je obsažen stručný, ale dostatečný úvod do fyzikální podstaty problému (je nutný k pochopení druhé části knihy, kde jsou probírány praktické aplikace). V prvních dvou kapitolách jsou krátce probírány základní vlastnosti rentgenového záření, krystalů, spektrometru, proporcionálních a polovodičových detektorů a rentgenové fluorescenční analýzy. Další dvě kapitoly se zabývají interpretací dat a zpracováním výsledků měření. Pátá a šestá kapitola jsou věnovány metodám spektrální analýzy užívajících k vybuzení spekter zkoumaných vzorků elektrony, protony a alfa částice. V sedmé kapitole jsou

popsány způsoby analýzy malých vzorků pomocí elektronové mikrosondy, navzájem jsou srovnány výhody a možnosti mikrosondy a skanovacího elektronového mikroskopu. Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) je námětem kapitoly osmé. První část knihy uzavírá kapitola o bezpečnosti při práci s rentgenovým zářením. Desátá kapitola se zabývá srovnáním rentgenových metod elementární analýzy s jinými metodami, volbou vhodné metody a různými druhy komerčních aparatur a oblastmi jejich využití. Použití spektrometrických metod při analýze kovů, slitin, v geologii, v rudném a těžebním průmyslu jsou věnovány kapitoly jedenáct až třináct. Mikroanalýza a určování stopových prvků jsou obsahem čtrnácté kapitoly. I ne-odborník si se zájmem přečte patnáctou kapitolu o studiu uměleckých děl, určení jejich pravosti, stáří, původu apod. V poslední kapitole jsou probírány nejnovější příklady použití v astronomii, diagnostice plazmatu a při studiu jader atomů a částic.

Kniha je určena především těm, kteří v rentgenové spektrometrii začínají, neboť jim poskytuje dobrý přehled o přístrojovém vybavení, metodách a možnostech tohoto oboru. Zaujme i odborníky, umožní jim hlouběji poznat problematiku jiných spektrometrických metod a být v kontaktu s novinkami v oboru.

Eduard Krouský  
Fyzikální ústav ČSAV, Praha