

Entropie

Při pohledu na Clausiův integrál pro vratné cykly :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

si dříve či později jistě uvědomíme, že nulová hodnota integrálu nějaké veličiny při kruhovém termodynamickém procesu je základním znakem toho, že se jedná o stavovou veličinu. Vzpomeňme na vnitřní energii U , pro jejíž přírůstek dU platilo :

$$\oint dU = 0$$

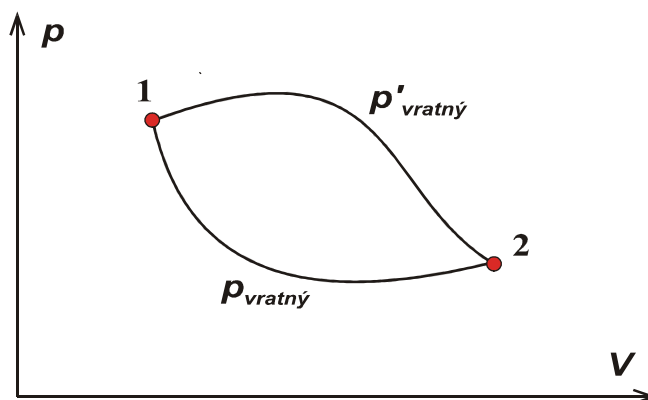
Je tedy možno definovat novou stavovou veličinu – a zavedl ji právě **Clausius** roku 1850 a nazval ji **entropie** S (z řečtiny „udávat směr“) – za znakem integrálu je tedy její přírůstek :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{definice entropie}$$

Pozor !! Není tedy definována velikost entropie v nějakém stavu plynu, ale její přírůstek při nepatrné, diferenciální vratné změně stavu jako podíl vratně přijatého tepla a teploty plynu (kterou lze samozřejmě při této nepatrné změně stavu považovat vždy za konstantní).

Podle našich dřívějších poznatků o stavových veličinách můžeme dále konstatovat, že celková změna entropie plynu při nějakém procesu (vratném) nezávisí na křivce procesu, ale pouze na počátečním a koncovém stavu a je dána rozdílem entropií v těchto stavech :

$$\Delta S = \int_1^2 \underset{(p_{vr.})}{dS} = \int_1^2 \underset{(p'_{vr.})}{dS} = S_2 - S_1$$



Dále pak platí, že velmi malý přírůstek entropie jako stavové veličiny musí být úplným diferenciálem (stavové funkce S). Jak vidíte z definice entropie, tento úplný diferenciál je jednoduše vytvořen z diferenciálu neúplného (dQ) pouhým vynásobením funkcí $1/T$ (tzv. integrační faktor).

Jestliže budeme chtít vypočítat změnu entropie přímo z definice, musíme především vyjádřit diferenciální dodané teplo, například pomocí první termodynamické věty :

$$dQ = dU + dA$$

Další použití této rovnice je velmi snadné u ideálního plynu, neboť v případě vratných změn můžeme jednoduše dosadit známé vztahy :

$$dU = \nu \cdot C_V \cdot dT \qquad dA = p \cdot dV$$

A dostaneme:

$$dQ = \nu \cdot C_V \cdot dT + p \cdot dV$$

Za tlak ve druhém členu lze dosadit ze stavové rovnice ideálního plynu, která také platí v případě vratných procesů :

$$dQ = \nu \cdot C_V \cdot dT + \frac{\nu \cdot R \cdot T \cdot dV}{V}$$

Pak nekonečně malá změna entropie bude :

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \cdot (\nu \cdot C_V \cdot dT + \frac{\nu \cdot R \cdot T \cdot dV}{V}) = \frac{\nu \cdot C_V \cdot dT}{T} + \frac{\nu \cdot R \cdot dV}{V}$$

A změna entropie při nějakém vratném termodynamickém procesu ze stavu 1 do stavu 2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \nu \cdot \int_1^2 \frac{C_V \cdot dT}{T} + \nu \cdot R \cdot \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

Druhý integrál lze ihned provést :

$$\Delta S = \nu \cdot \int_1^2 \frac{C_V \cdot dT}{T} + \nu \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Pokud molární tepelná kapacita nezávisí na teplotě, lze vypočítat i první integrál :

$$\Delta S = \nu \cdot (C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1})$$

změna entropie (při vratných procesech ideál. plynu)

Změna entropie je tedy přímo úměrná množství plynu. Výsledek se ještě výrazně zjednoduší při procesu izochorickém, případně izotermickém (jeden ze členů bude nulový).

Stejně jako ostatní stavové veličiny, je entropie také vhodná k popisu stavů termodynamických soustav. V technické termodynamice se často používá k výpočtu vratně dodaného tepla, neboť z její definice plyne pro diferenciální dodané teplo :

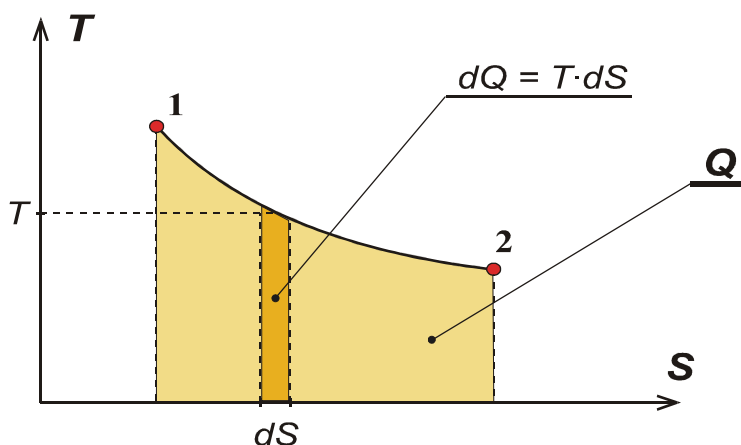
$$dQ = T \cdot dS$$

Celkové teplo dodané při nějakém vratném termodynamickém ději ze stavu 1 do stavu 2 je pak samozřejmě integrálem z tohoto výrazu :

$$Q = \int_{1 \text{ vr.}}^2 dQ = \int_{1 \text{ vr.}}^2 T \cdot dS$$

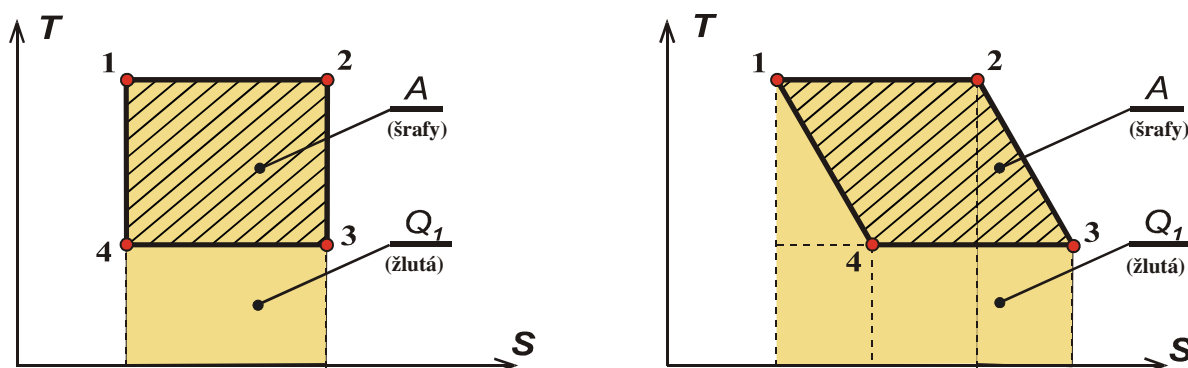
dodané teplo vyjádřené pomocí entropie

Jestliže stavy plynu a křivku termodynamického děje zakreslíme v T-S diagramu - tzv. tepelný diagram, pak je toto teplo graficky znázorněno **plochou pod křivkou** daného procesu (viz obr.)



Tepelný diagram

Nejjednodušším možným způsobem – úsečkami rovnoběžnými s osami – je v tepelném diagramu znázorněn vratný Carnotův kruhový cyklus, který se stává ze dvou dějů **izotermických** a dvou dějů **adiabatických** – tj. **izoentropických**. Protože dodaná tepla nám ukazují plochy pod křivkami, vidíme jasně jejich nulovost u izoentropických dějů znázorněných svislými úsečkami a je možno také dobře znázornit celkovou **vykonanou práci**, která je rovna součtu obou tepel (druhé teplo je záporné !!) dodaných při izotermických dějích (viz následující obrázek vlevo) :



Vedlejší, pravý obrázek je pak možno považovat za grafickou ilustraci tvrzení o maximální účinnosti vratného Carnotova cyklu ze všech možných vratných kruhových cyklů pracujících mezi stejnými teplotami T_1 a T_2 (toto tvrzení již bylo matematicky dokázáno při diskusi o Clausiově integrálu) :

Je vidět, že postačí i jen částečná změna Carnotova cyklu – nahrazení adiabat jinými ději – a jejich křivky pak už nebudou svislé, ale šikmé – a tím se **zvětší** celkové dodané teplo při **stejně** vykonané práci - tzn. **sníží se** účinnost cyklu.

Pozn. : Obecně nižší účinnost nevratného cyklu oproti cyklu vratnému jsme již také vysvětlili pomocí Clausiova integrálu, který nám obecně objasnil nemožnost dokonalé přeměny tepla na práci.

Dále je možno veličinu entropie využít pro úpravu 1. věty termodynamiky, napsané pro **přírůstek** vnitřní energie :

$$dU = dQ - dA$$

přírůstek vnitřní energie (obecně)

do které v případě **vratných dějů** dosadíme výše uvedený vztah pro dodané teplo (současně se vztahem pro vykonanou práci):

$$dQ = T \cdot dS \quad dA = p \cdot dV$$

A dostaneme rovnici, která se v učebnicích často označuje jako „spojená formulace první a druhé věty termodynamiky“ :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Spojená formulace první a druhé věty termodynamiky

Tento vztah vlastně vyjadřuje přírůstek vnitřní energie - jako diferenciálu funkce dvou proměnných - entropie a objemu :

$$U = U(S, V)$$

Matematické vyjádření diferenciálu této funkce je ovšem obecně :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV$$

Porovnáním obou diferenciálů dostaneme zajímavá vyjádření základních stavových veličin - a tyto vztahy dokazují **význam entropie** jako stavové veličiny a také **důležitost vnitřní energie** jako jednoho z tzv. termodynamických potenciálů (mezi ně patří i entropie, více viz další kapitoly) :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Význam nové stavové veličiny **entropie** je však ještě **větší** – pomocí entropie lze obecně zformulovat onu dodatečnou podmínku, kterou (kromě platnosti 1.věty) musí splňovat termodynamický proces - a matematicky tak **vyjádřit nevrátlost** tepelných procesů :

Víme, že v tepelně izolovaných soustavách probíhají adiabatické děje charakterizované nulovou tepelnou výměnou :

$$dQ = 0$$

Lehce vyřešíme adiabatický děj, který je vratný - pak přijaté nulové teplo určuje přímo podle definice i nulový přírůstek entropie :

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0$$

Samozřejmě je i nulová celková změna entropie při vratném adiabatickém procesu ze stavu 1 do stavu 2 :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = 0$$

a tedy dostáváme :

$$S_1 = S_2$$

Při vratném adiabatickém procesu zůstává entropie konstantní, je to děj izoentropický :

$$S = konst.$$

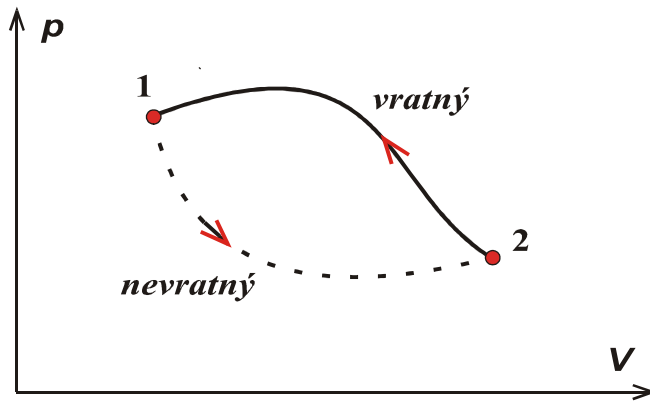
Ne vratný adiabatický děj je ovšem poněkud složitější problém. I v tomto případě je samozřejmě přijaté teplo plynem nulové :

$$dQ = 0$$

Ale to nám o entropii nic neříká – přírůstek entropie lze stanovit pouze pomocí vratně přijatého tepla !!

Stanovme nejprve **změnu entropie** zcela **obecně** - pro libovolný nevratný děj – následujícím způsobem, kdy opět využijeme Clausiův integrál :

Představme si takovou termodynamickou soustavu, kdy se z libovolného počátečního stavu 1 dostaneme nějakým libovolným nevratným procesem do konečného stavu 2 a z tohoto stavu pak přejdeme zpět do stavu 1 nějakým procesem vratným (viz obr.).



Kruhový termodynamický děj, který oba procesy dohromady vytvářejí, je ovšem celkově nevratný, Clausiův integrál je proto záporný :

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

Napišme levou stranu jako součet integrálů přes obě části uzavřeného cyklu :

$$\int_{1 \text{ (nevr.)}}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2 \text{ (vr.)}}^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

Druhý integrál je po vratné cestě - jeho hodnota je proto rovna celkovému přírůstku entropie, tj. rozdílu entropií v koncovém a počátečním stavu :

$$\int_{2 \text{ (vr.)}}^1 \frac{dQ}{T} = \int_{2 \text{ (vr.)}}^1 dS = S_1 - S_2$$

Po dosazení tohoto výsledku zůstane v rovnici jen integrál přes nevratný děj a po převedení na druhou stranu rovnice dostaneme obecný vztah pro libovolný nevratný děj ze stavu 1 do stavu 2 :

$$S_2 - S_1 = \Delta S > \int_{1 \text{ (nevr.)}}^2 \frac{dQ}{T}$$

změna entropie při nevratném ději

Rozdíl obou stran nerovnice, tj. rozdíl přírůstku entropie a integrálu z podílu nevratně přijatého tepla a teploty, je možno považovat za jakousi „**míru nevratnosti**“ **termodynamického děje** (pro vratný proces by tento rozdíl byl ovšem nulový).

Uvážíme-li nyní místo obecného nevratného děje speciální případ nevratného děje v tepelně izolované soustavě - tj. nevratný adiabatický děj, kdy je tepelná výměna nulová :

$$dQ = 0$$

Pak bude integrál na pravé straně nulový a pro změnu entropie dostáváme :

$$\Delta S > 0$$

Nevratný adiabatický děj již tedy není izoentropický, ale probíhá za neustálého růstu entropie. Pro (diferenciálně) malou nevratnou adiabatickou změnu lze analogicky psát :

$$dS > 0$$

Jestliže si uvědomíme, že v izolovaných soustavách jsou probíhající nevratné přirozené procesy samozřejmě adiabatické, pak jsme vlastně objevili matematické kritérium, které dobře charakterizuje možný **směr těchto procesů** (směr přenosu tepla – z látek teplejších na látky chladnější, směr rozpínání plynu,...).

Opačné (zpětné) směry přirozených procesů možné nejsou a jejich neexistence je tak spojena s nemožností poklesu entropie v izolované termodynamické soustavě.

Růst entropie v izolované soustavě lze proto považovat za ono hledané další kritérium realizace termodynamického procesu, které v maximální obecnosti – a už bez zjevné souvislosti s tepelnými stroji - doplňuje zákon zachování energie.

Připomeňme si další vlastnost nevratných přirozených procesech v izolované soustavě – že tyto procesy přivádějí soustavu do rovnovážného stavu – který jednoznačně souvisí s vratnými procesy (je předpokladem vratných procesů).

Dosažený rovnovážný stav izolované soustavy je samozřejmě konečný a nenásleduje žádný další makroskopický proces ale teoreticky můžeme uvažovat o nepatrných, nekonečně malých změnách tohoto stavu (reálně skutečně probíhají jako tzv. fluktuace, viz dále) – a tyto změny je pak nutno považovat za vratné změny, protože vycházejí z rovnovážného stavu.

Při všech vratných adiabatických procesech či změnách se ovšem entropie nemění :

$$dS = 0$$

Entropie (nerovnovážné) izolované soustavy tedy vzrůstá za současného přibližování k rovnovážnému stavu a při jeho dosažení se už dále nemění - což ovšem znamená, že **dosáhla svého maxima**.

Dostali jsme se tak k dalšímu důležitému poznatku :

V termodynamické rovnováze je entropie izolované soustavy maximální.

Spojíme-li dohromady oba vztahy, které mohou platit v izolované termodynamické soustavě, tedy pro nevratné i vratné procesy :

$$\Delta S > 0 \quad dS = 0$$

Pak libovolné procesy v izolované soustavě jsou charakterizovány vztahem :

$$dS \geq 0$$

princip růstu entropie v izolované soustavě, matematický tvar 2.věty termodynamiky

V izolované soustavě mohou tedy probíhat pouze takové procesy, při nichž entropie soustavy vzrůstá nebo zůstává nezměněna.

Princip růstu entropie (v izolované soustavě) je nejobecnější matematickou formulací 2.věty termodynamiky.

Poznámka: Mohlo by se zdát, že obecná platnost těchto formulací je značně omezena podmínkou izolace soustavy. Při fyzikálních analýzách světa kolem nás i v technických aplikacích však často (aniž si to třeba i uvědomujeme) používáme izolované soustavy tím, že zanedbáváme vliv některých okolních těles. A nebo - termodynamickou soustavu můžeme zahrnout jako podmnožinu do nějaké větší soustavy „lépe“

izolované (např. pracovní plynová náplň tepelného stroje samozřejmě není uzavřená, ale spolu s ohřívacem, chladičem a „příjemcem práce“ vytvoří rozumnou izolovanou soustavu).

Entropie a pravděpodobnost

Princip růstu entropie je matematickým vyjádřením 2.věty termodynamiky, neposkytuje však bližší vysvětlení, **proč vlastně tento zákon platí**. Teprve Boltzmann na základě **kinetické teorie** objasnil 2.větu termodynamiky a ukázal, že je vlastně **statistickým zákonem** - to znamená, že platí jen pro soubory s velmi mnoha prvky, na které lze aplikovat matematickou statistiku - **na rozdíl od 1.věty termodynamiky**, která je obecným, **univerzálním zákonem**.

Podle kinetické teorie je termodynamická soustava (plyn) skutečně souborem obrovského počtu nepatrných částic – molekul (neuspořádaně se pohybujících různými směry i rychlostmi).

Takzvané **stavové veličiny** (teplota, tlak, vnitřní energie, ...) ovšem nepopisují vlastnosti (stavy) jednotlivých **mikroskopických** částic (tj. jejich polohy a rychlosti), ale popisují **stav soustavy** jako celku – tzv. **makrostav** soustavy.

Tyto - **makroskopické** - stavové veličiny jsou pak (někdy) jednoznačně spojeny se statistickými **středními** hodnotami dané soustavy částic (jak jsme viděli v minulých kapitolách, pomocí střední kvadratické rychlosti je možno stanovit vnitřní energii soustavy, tlak i teplotu, ... samozřejmě jen ve stavu termodynamické rovnováhy).

V jakémkoliv **makrostavu** soustavy má ovšem každá částice nějaký svůj vlastní stav – je možno říci **mikrostav** (polohu a rychlost) - a soubor mikrostavů všech částic (polohy a rychlosti všech částic) vytváří **mikrostav** soustavy.

Když bychom tedy chtěli **znázornit mikrostav** soustavy, museli bychom nakreslit polohy všech částic soustavy (a ještě ke každé částici připojit její rychlost).

Pozn. : Při teoretickém popisu stavů hmotných částic se namísto rychlosti používá veličina hybnost (tím se do výpočtů zahrne i hmotnost částice) – stav jedné částice pak bude určen její polohou a hybností – tedy dvěma vektory :

$$\vec{r} = (x, y, z) \text{ a } \vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$$

nebo jinak řečeno šesti skalárními veličinami – souřadnicemi těchto vektorů.

Proto se zavádí formální šestirozměrný **fázový prostor** Φ s kartézskými osami x, y, z, p_x, p_y, p_z , neboť v tomto prostoru je pak stav jedné částice znázorněn také pouze jedním bodem :

$$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Mikrostav soustavy N částic je tedy ve fázovém prostoru znázorněn soustavou také N bodů.

Různé **makrostavy** soustavy – kterým odpovídají např. různé energie soustavy – jsou pak spojeny s různým rozložením (rozdělením) těchto bodů ve fázovém prostoru, které lze popsat jejich hustotou (koncentrací) – tzv. **rozdělovací funkcí** f :

$$f = \frac{dN}{d\phi}$$

kde dN je počet bodů – obrazů stavů částic – v elementu fázového prostoru (kartézský element, obecně by mohl být i jiný) :

$$d\phi = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Stav termodynamické rovnováhy pak popisuje Boltzmannova rozdělovací funkce :

$$f = konst \cdot e^{-\frac{\text{energie částice}}{k \cdot T}}$$

V případě ideálního plynu pak lze vhodnou volbou elementu fázového prostoru a integrací podle prostorových souřadnic dojít až ke známé Maxwellově rozdělovací funkci, kterou jsme použili v kapitole „Vnitřní energie a teplota podle kinetické teorie“ :

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

Každý mikrostav soustavy – tj. rozložení částic v prostoru (ve smyslu poznámky přesně vzato ve fázovém prostoru) – tedy jistě náleží k nějakému makrostavu soustavy.

Představme si nyní, že pozměníme konkrétní mikrostav tím způsobem, že vzájemně zaměníme libovolné dvě částice. Změní se tím makrostav soustavy – tj. její energie, tlak, ...atd. ?

Určitě ne !

Všechny částice (molekuly daného plynu) jsou přece stejné, takže nezáleží na tom, která konkrétní částice je na daném místě (a má danou rychlost), ale je důležité, zda tam nějaká molekula vůbec je.

Jeden makrostav soustavy tedy může být realizován více různými mikrostavy.

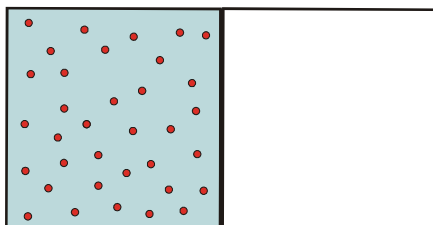
Abychom stejně jako Boltzmann objevili onen zásadní statistický zákon, musíme prozkoumat mikro- a makrostavy termodynamické soustavy při nějakém nevratném procesu, kdy dochází k růstu entropie soustavy.

Kvůli nesmírnému počtu částic (molekul) nemáme ovšem naprosto žádnou šanci znázornit mikrostavy i jen například jednoho gramu skutečné látky (plynu) - jedinou možností je tedy pracovat se soustavou o malém počtu částic a pak se pokusit o teoretické zobecnění.

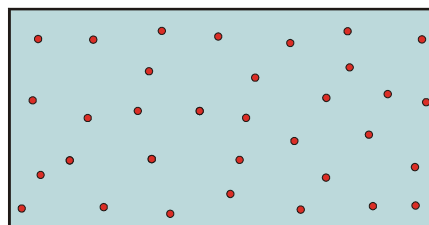
Podíváme se tedy tímto způsobem, co se děje s termodynamickou soustavou (plynem) při jednom z přírodních nevratných procesů – při **expanzi plynu** do vakua.

Nejprve podrobně popíšeme tento proces :

Nechť máme tzv. **izolovanou soustavu** - pevnou, uzavřenou a tepelně izolovanou nádobu, která je rozdělená přepážkou na dvě (stejně) části (viz obr.) :



počáteční stav - před expanzí



konečný stav - po expanzi

V **počátečním stavu** je levá část naplněna plynem o tlaku p , který je podle stavové rovnice určen počtem částic plynu (koncentrací), pravá část je prázdná (nulový tlak, vakuum).

Pak odstraníme přepážku a plyn bude proudit z levé části nádoby do části pravé - tlak tedy bude v levé části klesat a v pravé části bude stoupat – takto se realizuje expanze plynu - **nerovnovážený termodynamický proces**

Po určité době se ovšem tlaky vlevo o vpravo vyrovnají, proudění plynu ustane a vznikne **konečný stav termodynamické rovnováhy**. charakterizovaný konstantním tlakem (v případě stejných částí nádoby to bude poloviční tlak – $p/2$),

Tento proces je zaručeně nevratný – plyn se nikdy sám **nevrátí zpět** do levé části nádoby ! (nelze předpokládat žádný vnější zásah – je to přece izolovaná soustava).

Nyní se pokusíme určit mikro- a makrostavy, jestliže by plyn byl tvořen soustavou malého počtu – například 4 (čtyř) částic (molekul) – označíme je **a, b, c, d**.

V počátečním (makro)stavu jsou všechny částice vlevo, vpravo není žádná, tomu odpovídá jediný mikrostav :

1. makrostav (4 částice vlevo, 0 vpravo) počet mikrostavů : $w = 1$

a, b, c, d	
------------	--

Po otevření přepážky mohou molekuly přecházet vpravo - vzniká další makrostav :

2. makrostav (3 částice vlevo, 1 vpravo) počet mikrostavů : $w = 4$

b, c, d	a
a, c, d	b
a, b, d	c
a, b, c	d

Stejný počet molekul vlevo i vpravo pak odpovídá konečnému rovnovážnému stavu :

3. makrostav (2 částice vlevo, 2 vpravo) počet mikrostavů : $w = 6$

a, b	c, d
a, c	b, d
a, d	b, c
b, c	a, d
b, d	a, c
c, d	a, b

Neuspořádaný pohyb molekul však nelze zastavit, může proto vzniknout další stav, kdy se plyn vlastně částečně přesouvá do pravé části :

4. makrostav (1 částice vlevo, 3 vpravo) počet mikrostavů : $w = 4$

a	b, c, d
b	a, c, d
c	a, b, d
d	a, b, c

A v principu se všechny molekuly také mohou přemístit do pravé části soustavy :

5. makrostav (0 částice vlevo, 4 vpravo) počet mikrostavů : $w = 1$

	a, b, c, d
--	------------

Neuspořádaný pohyb ovšem stále pokračuje – a tak se opakovaně realizují výše uvedené stavy, plyn se tedy může přemístit také do levé části nádoby – tím se ovšem dostává zpět do počátečního stavu, jinak

řečeno samovolně proběhne **zpětný proces** – ten, o kterém jsme tvrdili, že je z důvodů nevratnosti expanze absolutně vyloučený !!! **Objevili jsme tedy vratnou expanzi plynu !!**

A stejně vratný může zřejmě být i přechod tepla z tělesa teplejšího na těleso chladnější – teplo bude přecházet i obráceně, z tělesa chladného na těleso teplé - a další přirozené, tzv. nevratné procesy

Ano, je tomu tak ale jen u naší čtyřmolekulové soustavy.

Uvažme : čím se vlastně „řídí“ chování jednotlivých částic soustavy :

Podle kinetické teorie je pohyb částic **neuspořádaný**, to znamená, že velikost rychlost, její směr, dráhu jednotlivých částic – tj. jejich přesuny v nádobě - **nemůžeme nijak ovlivnit** , proto je vytvoření nějakého uspořádání částic – mikrostavu – zcela **náhodný proces** (jev) a každý mikrostav proto vzniká (nastane) se **stejnou pravděpodobností** a trvá také stejnou dobu - to je **základní princip statistické mechaniky** :

Všechny mikrostavy termodynamické soustavy mají stejnou pravděpodobnost.

Mikrostavy jsou tedy stejně pravděpodobné, ale **makrostavy** sestávají z různého počtu mikrostavů - proto (matematické) pravděpodobnosti jejich výskytu jsou **různé**. Můžeme je lehce vypočítat jako poměr počtu příznivých jevů – mikrostavů daného stavu a počtu všech možných jevů – všech mikrostavů soustavy.

V našem příkladu soustavy 4 částic je celkový počet mikrostavů 16.

Potom pravděpodobnost 1. a 5. makrostavu (kdy je všechen plyn v jedné části nádoby) je :

$$P_1 = P_5 = \frac{1}{16} = 6,25 \%$$

Pravděpodobnost nerovnovážného 2. a 4. makrostavu činí :

$$P_2 = P_4 = \frac{4}{16} = 25,0 \%$$

A pravděpodobnost 3. makrostavu, kdy je plyn rovnoměrně rozložen v celé nádobě (tj. rovnovážný stav) :

$$P_3 = \frac{6}{16} = 37,5 \%$$

Pozn. : Při výpočtu každé pravděpodobnosti se vždy opakuje stejný celkový počet částic, proto se ve fyzice často používá veličina **termodynamická pravděpodobnost** w , rovná přímo počtu mikrostavů daného stavu.

Můžeme konstatovat, že v naší soustavě s malým počtem částic má **rovnovážný** stav **nejvyšší** pravděpodobnost (P_3) a **nerovnovážný** stavu odpovídající **zpětnému návratu** plynu do levé části nádoby má pak pravděpodobnost 6 x menší (P_5) – tj. **nejnižší** ze všech možných stavů. Tato pravděpodobnost je ale stejně **dostí vysoká** (přes 6 %), takže zpětný návrat čtyřmolekulového plynu do počátečního stavu je zcela **reálný**.

Podívejme se ovšem dále, jak se bude měnit chování termodynamické soustavy, když budeme počet jejích částic **zvětšovat** :

Protože při celkovém počtu částic N a počtu částic v levé části n_1 a v pravé části n_2 je **počet mikrostavů** roven počtu kombinací n_1 - té třídy z N prvků (bez zřetele k uspořádání ve skupině), nebo také n_2 - té třídy z N prvků :

$$C_N^{n_1} = \binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2!} = \frac{N!}{(N-n_2)! \cdot n_2!} = \binom{N}{n_2}$$

Potom můžeme lehce určit počty mikrostavů a pravděpodobnosti stavů pro libovolný vyšší počet částic. Jestliže zvolíme například $N = 100$, pak počet mikrostavů plynu, který by se navrátil zpět do levé části je stále roven jedné :

$$C_N^N = \binom{100}{100} = \frac{100!}{100! \cdot 0!} = 1$$

Ale počet mikrostavů rovnovážného stavu bude podstatně vyšší :

$$C_{n_1}^N = \binom{100}{50} = \frac{100!}{50! \cdot 50!} = 1,01 \cdot 10^{29}$$

A jak vidíme, je skutečně vyšší, ale **neočekávaně vyšší !**

Zatímco při čtyřčásticovém plynu byla pravděpodobnost návratu plynu do levé části jen 6-krát menší než pravděpodobnost vytvoření rovnovážného stavu, nyní jde o **nepředstavitelný poměr** řádu 10^{29} (a to je ještě celkový počet 100 částic směšně malý oproti **skutečným** počtům částic hmoty – řádu Avogadrova čísla). Tedy :

Plyn se tedy při expanzi nikdy nevrátí zpět do levé části nádoby – ne proto, že by tento proces nebyl teoreticky možný – ale protože je zanedbatelně málo pravděpodobný.

Pozn. : Porovnejte s pravděpodobností výhry ve Sportce, kdy je počet možných kombinací „jen“ :

$$\binom{49}{6} = \frac{49!}{6! \cdot 43!} = 1,40 \cdot 10^7$$

Dále uvažme, že z obecného kombinačního vzorce přímo vyplývá, že pro **rovnovážný stav** plynu má **počet mikrostavů** soustavy – tedy i **pravděpodobnost makrostavu** - vždy **nejvyšší možnou hodnotu**. Můžeme tedy obecně konstatovat :

Stav termodynamické rovnováhy uzavřené soustavy je tedy charakterizován nejen maximální entropií, ale i nejvyšší možnou pravděpodobností. Entropie je zřejmě rostoucí funkcí pravděpodobnosti stavu soustavy (Boltzmannův princip).

Rakouský fyzik Ludwig Boltzmann také první určil r. 1877 tvar této funkce :

$$S = k \cdot \ln w \quad (+ konst.) \quad \text{vztah entropie a pravděpodobnosti}$$

(V tomto vztahu je použita tzv. termodynamická pravděpodobnost w - počet mikrostavů daného stavu soustavy, k je Boltzmannova konstanta).

Uvažme ještě, že **nerovnovážný stav** uzavřené soustavy (např. když je plyn shromážděn jen v jedné části prostoru) znamená také **větší uspořádanost** („pořádek“) soustavy.

Přechod soustavy k **rovnovážnému** stavu je pak spojen se **ztrátou této uspořádanosti** (v soustavě vznikne „nepořádek“).

Tento přechod k rovnováze je **nevratný** – pořádek v izolované soustavě se „sám od sebe“ **neobnoví** - museli bychom zrušit izolaci soustavy a umožnit vnějším silám, aby svou **prací** obnovily uspořádanost, tedy snížily entropii (například pomocí nějakého pístu stlačí plyn do jedné části objemu soustavy).

Pozn. : Jestliže tedy fyzik říká svému kolegovi, že právě jde snižovat entropii, nemyslí tím nic neslušného, pouze dospěl k zásadnímu rozhodnutí, že je nezbytné uklidit pracovní stůl, knihovnu, nebo adresáře počítače.

Shrňme tedy naše poznatky o statistickém (pravděpodobnostním) smyslu druhé věty termodynamiky :

Směr nevratných procesů je odůvodněn vývojem termodynamické soustavy od méně pravděpodobných stavů ke stavům pravděpodobnějším (od uspořádanějších stavů ke stavům méně uspořádaným).

Zpětný (opačný) směr těchto procesů není principiálně nemožný, je však zanedbatelně málo pravděpodobný.

Pozn. : Z kombinačního vztahu pro mikrostavy je také vidět, že jejich počty jsou ještě dosti vysoké v nějakém (relativně malém) okolí rovnovážného stavu. To je důvodem určitých **fluktuací** (časově proměnných změn) **stavových veličin** (např. tlaku) v okolí rovnovážného stavu soustavy. Tyto změny jsou za „normálního“ stavu neměřitelné a mají význam pouze v soustavách s malým počtem částic.
(Např. v kosmickém prostoru, nebo ve vakuové komoře při dolní hranici ultravakua, kdy 1 cm^3 plynu obsahuje jen asi 1000 částic - molekul).