Časopis pro pěstování mathematiky a fysiky

Josef A. Theurer

O thermodynamice dějů nepřevratných. [III.]

Časopis pro pěstování mathematiky a fysiky, Vol. 35 (1906), No. 4, 321--346

Persistent URL: `http://dml.cz/dmlcz/121604`

Z této věty specialisováním bychom dostali snadno různé známé věty o determinantech z determinantů.

3. Použijeme-li konečně věty odstavce předcházejícího pro $m = n - 1$, dostáváme, označíme-li minory v determinantu $|a_{ik}|$ příslušné ku a_{ik} a dělené determinantem $|a_{ik}|$ značkou α_{ik} a minory v determinantu $|b_{ik}|$ dělené $|b_{ik}|$ podobně β_{ik}, téměř bezprostředně

$$|x a_{ik} + y b_{ik}| = |a_{ik}| \cdot |b_{ik}| \cdot |x \beta_{ik} + y \alpha_{ik}|; \; i, k = 1, 2, \ldots n,$$

což jest známá relace Siacciova*), který jí použil na odvození věty pro determinanty orthogonální (zevšeobecniv známou větu Brioschiovu).

O thermodynamice dějů nepřevratných.

Napsal Dr. **Jos. Theurer**, professor montanistické vysoké školy v Příbrami.

(Dokončení.)

9. Pojem entropie vůbec.

Pojem *entropie*, jejž zavedl ve vědě R. Clausius na základě studia dějů *převratných*, zaveden byl jako pojem čistě mathematický. V thermodynamice dějů *převratných* ukázalo se, že veličina dQ není úplným differenciálem, nýbrž že $\int_1^2 dQ$ závisí na cestě, kterou pracující hmota se z počátečného stavu „1“ do konečného stavu „2“ dostane. Úplným differenciálem jest však veličina $\frac{dQ}{T}$, kdež T značí absolutní teplotu, při níž pracující hmota přijala (neb odevzdala) množství tepla dQ; proto $\int \frac{dQ}{T}$, pokud se týče děje neuzavřeného, závisí pouze na stavu počátečném a konečném, nikoli však na cestě, kterou děj se konal. Z téže příčiny týž integrál, vzat pro *převratný* děj uzavřený (kruhový), rovná se nulle. Veličinu, jejíž differenciálem jest výraz

*) Atti Accad. Torino 7. p. 772, Annali mat. pura appl. (2), 5 (1871/3); cit. dle franc. vyd. Encyclop. I. 1 str. 117.

$\frac{dQ}{T}$, nazval Clausius *entropií* (S), pro niž jest tudíž definicí známá rovnice

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{11}$$

Při prvotních svých úvahách měl Clausius na mysli soustavu, tepelně úplně isolovanou, t. j. takovou, kde všecky hmoty, thermodynamického děje se účastnící, v soustavu se zahrnují; hlavně pak rozeznává v takové soustavě *hmotu pracující* a *tepelné zdroje*, jež v nejjednodušším případě kruhového děje Carnotova jsou *dva*.

Při *isothermickém* ději *převratném* (při stálé teplotě T_1) vzroste dle toho entropie pracující hmoty o $\frac{Q_1}{T_1}$; protože při převratných dějích není ztrát vedením aniž rozdílů teplot mezi zdrojem a hmotou pracující, ztratí zdroj vyšší teploty stejně mnoho energie. Změna entropie *celé soustavy* je tudíž rovna nulle.

Táž úvaha platí pro zpětný děj isothermický při teplotě nižší T_2. — Při dějích adiabatických, kde pro každý element jest $dQ = 0$, jest – jak patrno — také $dS = 0$; děje adiabatické jsou současně isentropickými.

Při Carnotově kruhovém ději jest však mimo to

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

tak že vzrůst entropie hmoty pracující při isothermickém ději T_1 rovná se úbytku entropie téže hmoty při isothermickém ději T_2. To lze vysloviti také slovy, že celková změna entropie *vzhledem ke hmotě pracující* (nikoli již k celé soustavě) se rovná nulle, proběhne-li hmota kruhový děj Carnotův. Proto stalo se často zvykem, nepřihlížeti k celé soustavě, nýbrž mluviti o entropii její části, na př. pracující hmoty. Odtud pak dále učiněn krok, že pro danou hmotu jest její entropie (S) pouze funkcí jejího stavu, že jest pro určitý stav hmoty právě tak charakteristickou, jako tlak (p), objem (v), teplota (T), vnitřní energie (U). Proto jednak lze říci, že entropie dané soustavy hmot rovná se součtu entropií jejích částí, dále pak, že stav dané hmoty (jako obvyklo, 1 grammu jejího) může býti pro plyny právě tak dobře definován proměnnými veličinami p a v, jako kterýmikoli jinými dvěma z uvedených. *Gibbs* navrhl, aby ke znázornění stavu tepelného užito bylo proměnných T a S, čímž získán nový druh tepelných diagramů vedle dosud výhradně užívaných diagramů *Clapeyronových*, jež užívají souřadnic p a v.

Kdežto v diagramu Clapeyronově značí plocha $\int_1^2 p dv$, při nějakém thermodynamickém ději opsaná, *práci*, při ději tom vykonanou (neb spotřebovanou), pročež diagramy ty slují také diagramy *pracovními*, značí při označení Gibbsově plocha daná integrálem $\int_1^2 T dS$ vzhledem k rovnici (11) *teplo* při ději tom přijaté (neb vydané). Proto slují diagramy ty také *tepelnými*. Kruhový děj Carnotův znázorněn jest v diagramu tepelném, jak známo, rovnoběžníkem a plocha jeho jest ekvivalentní ploše křivočárého obrazce, znázorňujícího týž děj na diagramu pracovním.

Tepelné diagramy Gibbsovy ukázaly se velice prospěšnými ve strojnictví, a to zejména při studiu strojů parních a plynových, kdež valně napomáhají názornosti a přehlednosti. Proto diagramy ty razily si cestu do učebnic strojnických, kdež hojnou měrou se jich užívá.

Význam tepelných diagramů zakládá se však na rovnici (11), jež platí *výhradně* pro děje převratné. I vzniká otázka, jaký význam má plocha diagramu Gibbsova pro děje *nepřevratné*, a lze-li vůbec z úvah, na základě diagramu toho učiněných pro parní a plynové stroje, usuzovati na činnost jejich *skutečnou*, jež jest *nepřevratná*.

Otázku tu ventiloval poprvé v prosinci r. 1902 *James Swinburne*, podávaje jakožto předseda sdružení „Institution of Electrical Engineers“ v Londýně ve slavnostní řeči výročního shromáždění pojednání o mezích badání elektrotechnického. V nepatrné poznámce pod čarou dotkl se otázky té, a ukazoval, že se pojmu entropie vůbec a významu diagramů tepelných zvláště užívá v mnohých knihách obsahu fysikálního i strojnického *nesprávně*.

Poznámka ta vyvolala nečekanou polemiku [21]), kterou pozvedl první John Perry, vynikající učenec anglický, a jež hned od prvopočátku vedla se tónem neobyčejně prudkým. Bylo viděti, že na sebe narazily dva názory. Polemika, sama sebou již velmi zajímavá, stala se tím zajímavější a poučnější, když ponenáhlu se jí účastnily i jiné kapacity vědecké v Anglii (O. Lodge, O. Heaviside) i mimo Anglii (Poincaré, M. Planck). Z polemiky vzešlo značné protříbení pojmů — a to pojmů takových, že o nich i autority, jako jsou fysikové právě jmenovaní, měli při začátku polemiky názory sobě někde i přímo odporující. Jedná se zde o věci fundamentální — avšak, jak právě polemika ukázala, nikoli jednotně stanovené. Proto nebude zajisté nepřípadným, zmíniti se o základních otázkách, kterých se polemika týkala.

10. **Sporné otázky ohledně entropie.**

A) Prvá otázka týkala se významu entropie pro děje nepřevratné. Co rozumíme entropií v případě tom? Platí pro entropii i zde ještě základní rovnice definující (11)?

Swinburne, odvolávaje se na Clausia, stojí na stanovisku, že rovnice ta pro děje nepřevratné *neplatí*, neboť jest

$$dS > \frac{dQ}{T}.$$

Užívají-li některé učebnice i pro nepřevratné děje rovnice (11), jsou důsledky z toho vedené nesprávné. Pro děje nepřevratné jest sice — právě tak jako pro děje převratné — dS úplným differenciálem; proto, vykoná-li nějaká hmota pracující uzavřený kruhový děj, jest *pro ni* $\int dS = 0$. Protože však pro týž uzavřený děj — vzhledem ke hmotě pracující — jest

$$\int \frac{dQ}{T} < 0,$$

plyne z toho, že při dějích nepřevratných veličina $\frac{dQ}{T}$ **není** již úplným differenciálem, s čímž ovšem souvisí důsledek, že děj adiabatický není již — jak tomu bylo při dějích převratných — eo ipso také dějem isentropickým.

Naproti tomu tvrdí Perry, že, přijímá-li pracující hmota při teplotě T z vnějška teplo dQ, jest veličina

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

vlastností pracující hmoty, jež nabude své původní hodnoty, vrátí-li se hmota k svému původnímu stavu, danému tlakem, objemem a teplotou, proběhnuvši *jakýkoli* děj. Týž názor projevuje O. Lodge, jenž v čelo svého, jinak velmi instruktivního a duchaplného článku o entropii [22]) staví rovnici

$$Q = \int T\,dS.$$

Názor tento, jak již z prací Clausiových plyne, jest zásadně nesprávný, a vytýkají to také Poincaré i Planck. Velmi případně dí tu Swinburne:

„Prof. Perry vyslovuje větu nesprávnou. Kdyby byl předeslal slova „při ději převratném“, nebyl by vyřkl nesprávnost. Kdyby byl řekl: „při ději převratném a *výhradně* při ději převratném“, byl by učinil ještě lépe. Kdyby však byl řekl: „při ději převratném, který ve skutečnosti nikdy nemůže existovati, a *jen* při něm, označíme-li $\frac{dQ}{T}$ jako dS, jest S jednoznačnou funkcí tlaku, objemu a teploty“, byl by učinil výrok zcela správný a zcela jasný.“

Jest patrno, že Clausiův pojem nekompensované entropie není daleko tak obecně znám, jak by vzhledem k jeho důležitosti se čekati mělo. S otázkou touto souvisí otázka další: Může entropie růsti i tehdy, kdy pracující hmota zvenčí žádného tepla nepřijímá?

Na otázku tuto odpovídá O. Lodge přímo záporně, připouští jen tehdy vzrůst entropie, jestliže hmotě se dostane z vnějška, t. j. *jejím povrchem* jisté množství tepla a to *ve tvaru tepelném*, ne snad ve formě jiného druhu energie.

Swinburne i Planck dokazují, že věta, jak zde vyslovena, platí *jen pro děje převratné*, nikoli pro nepřevratné. Střed diskusse tvoří tu známý pokus Joule-ův o plynu, rozpínajícím se do prostoru vzduchoprázdného. Nádoba A jest naplněna vzduchem, a souvisí trubicí, opatřenou kohoutkem, s nádobou B vzduchoprázdnou; vše jest postaveno v kalorimetrické nádobě s vodou. Otevřeme-li kohoutek, přeproudí vzduch z nádoby A do nádoby B, při čemž sice změní se tlak a objem, nikoli však teplota; děj jest isothermický a zároveň adiabatický, neboť kalorimetr při něm žádné změny tepelné nedoznal. Jisto jest však, že jest děj *nepřevratným,* a že při něm *entropie stoupla.* Srovnáme-li totiž entropii plynu ve stavu počátečném a konečném, pro něž platí známý vzorec

$$S_2 - S_1 = c_v l \frac{T_2}{T_1} + R l \frac{v_2}{v_1},$$

vidíme, že vzhledem k rovnici $T_1 = T_2$ plyne

$$S_2 - S_1 = R l \frac{v_2}{v_1},$$

že tedy entropie plynu skutečně vzrostla.

Vzorec, kterého jsme zde užili, platí ovšem pro děje převratné, t. j. pro sled stavů rovnovážných. Je otázka, smíme-li ho zde užíti, vzhledem k tomu, že děj jest prudký, nepřevratný. Lodge to popírá, uváděje, že děj koná se tak prudce, že při něm nelze mluviti ani o tlaku, ani o objemu, ani o teplotě, protože molekulové pohyby jsou při něm zcela nepravidelné a v různých částech plynu rozmanité. Avšak proti tomu lze namítnouti, že sice pro různá stadia děje samého o řečených veličinách arci mluviti nemůžeme, že však stavy počátečný i konečný jsou rovnovážné, tak že pro ně vzorec platí, a že se jím neurčuje průběh změny entropie v jednotlivých fasích děje samého, nýbrž konečná, summární změna entropie.

Proč v případě tom entropie roste, dá se zajisté i se stanoviska Lodge-ova snadno nahlédnouti. Neboť vzduch nádoby A rozpíná se do vakua jen v prvém momentu, v dalších dobách časových rozpíná se proti tlaku, v nádobě B již stávajícímu. Proto se plyn v A ochlazuje, v B otepluje. Nádoba A přijme proto od kalorimetru jisté množství tepla $\int dQ$ a to při teplotách různých, však nižších, než teplota původní, jež rovná se teplotě vody v kalorimetru. Podobně nádoba B odevzdá kalorimetru *totéž* množství tepla, avšak při teplotách vyšších, než původní; proto jest $\int \frac{dQ}{T}$ pro nádobu A kladný a číselně větší, než záporný $\int \frac{dQ}{T}$ pro nádobu B. Proto i tehdy, klademe-li

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

jest vzrůst entropie v dvojité nádobě $A + B$ vysvětlen. Nebyl by však, kdyby stěny obou nádob byly tepelně nevodivými, v kterémž případě by zajisté konečný stav byl úplně týž, avšak výměna tepla skrze stěny, t. j. skrze povrch pracující hmoty by nebyla žádná. Pak zajisté by bylo $dQ = 0$, avšak současně $dS > 0$, tudíž zajisté $dS > \frac{dQ}{T}$.

Ještě lépe vynikne to z příkladu, kterého užijeme ještě v další stati, při němž totiž představíme si válec, rozdělený pístem nevažitelným, bez tření pohyblivým, ve dvě části: v část A naplněnou plynem a v část B vzduchoprázdnou. Píst budiž zprvu upevněn, potom uvolněn. Zde děje se rozpínání plynu A úplně bez vnější práce, proto zůstává teplota jeho neustále stálou, až se dosáhne stavu konečného; není tedy — i když stěny válce jsou vodivé — žádné výměny tepelné s vnějškem, a přece entropie roste. I plyne již z jediného příkladu tohoto, že entropie může vzrůstati, aniž povrchem pracující hmoty vniká do ní teplo ve tvaru tepla. Swinburne uvádí však jako doklad téže věty ještě hojně příkladů jiných, jež pro svou zajímavost buďtež uvedeny.

a) Drát, tepelně isolovaný, zahřeje se elektrickým proudem, jím procházejícím. Jeho entropie roste, aniž přijímá teplo svým povrchem, neboť teplo Joule-ovo vzniká v celém jeho objemu.

b) Hmota železná, ležíc ve velmi rychle oscillujícím magnetickém poli, zahřívá se teplem hysteretickým, čímž její entropie stoupá.

c) Dielektrikum zahřívá se hystereticky ve střídavém poli elektrickém.

d) Dva plyny, jež chemicky na sebe nereagují a mají týž tlak a touž teplotu, diffundují navzájem. Entropie roste, aniž plyny povrchem svým teplo přijímají.

e) Mrazotvorná směs umístěna jest v tepelně isolované nádobě. Ač teplo z vnějška se nepřivádí a ač teplota klesá, roste přece entropie.

f) Thermoelektrický článek, tepelně isolovaný, zahřívá se neb ochlazuje se na místě spájecím elektrickým proudem, z vnějška zavedeným. Je-li proud velmi slabý, tak že effekt Peltierův převládá, lze entropii zmenšovati, aniž povrchem teplo se odvádí.

Ve všech těchto případech ovšem nepřicházejí pouze dvě nezávislé proměnné; plyne z nich však jasně, že věta, dle níž změna entropie může nastati jen tehdy, prochází-li povrchem hmoty teplo ve tvaru tepla (ne v jiném), obecně pro děje vůbec neplatí — ovšem však jest platnou pro děje převratné, avšak *jen* pro ně. Tím také vyvrací se tvrzení Lodge-ovo, učiněné na jiném místě, že „entropie se vztahuje pouze na tepelný tvar energie, a že nevztahuje se na tvar energie mechanický ani na chemický ani na elektrický neb magnetický.“

B) Mnoho bylo uvažováno, lze-li považovati dS za úplný differenciál. Za úplný differenciál lze považovati pouze differenciál takové funkce, jež jest svými proměnnými jednoznačně určena. Takovou funkcí jest na př. energie, jež jest konservativní, neboť změříme-li množství energie, jež uzavřená nějaká soustava zvenčí přijme i na venek vydá změříme tím zároveň, oč se energie téže uzavřené soustavy změnila. Ze změn, jaké doznají (všeobecné) souřadnice hmot okolních můžeme vypočísti změnu energie uzavřené soustavy.

Při entropii jest věc komplikovanější. Pro děje převratné jest entropie rovněž konservativní, a proto lze i zde ze změny entropie zdrojů, souditi na změny entropie pracující hmoty. Proto jest *pro celou soustavu,* čítaje v ní pracující hmoty i zdroje, veličina S veličinou stálou, změny její pro zdroje jsou rovny a protivny změnám pro pracující hmotu, a oboje změny jsou jednoznačně určeny stavem hmot, na něž se vztahují. Jinak jest tomu pro děje nepřevratné. Entropie hmoty pracující jest sice výhradní, jednoznačnou funkcí souřadnic jejích; totéž platí také pro entropii zdrojů. Nelze však říci, že by bylo možno, z dané změny entropie zdrojů souditi na změnu entropie pracující hmoty. Po stránce této jeví se rozdíl mezi vlastnostmi energie a entropie; souvisí to s okolností, že při dějích nepřevratných entropie konservativní *není.* Proto praví Swinburne, že dS pro děje nepřevratné *není* úplným differenciálem.

S názorem tímto nesouhlasí Planck — a jest to jediný bod, ve kterém se Swinburnem se rozchází. Planck definuje úplný differenciál pouze vzhledem k tomu, je-li funkce jednoznačnou funkcí svých proměnných, nikoli vzhledem ke konservativnosti. Takovou funkcí entropie *jest*, a proto dlužno považovati dS za úplný differenciál. Entropie zdrojů i hmoty pracující závisí v každém okamžiku na souřadnicích stavových; kdyby bylo možno, aby všecky souřadnice po vykonání nějakého děje navrátily se ve svůj stav původní, byla by vskutku změna entropie rovna nulle. Při dějích nepřevratných může se tak sice státi pro hmotu pracující, nikoli však pro zdroje tepelné. Proto celková změna entropie není nullou — ne však proto, že by dS nebylo úplným differenciálem, nýbrž proto, že vzhledem k celé soustavě je vůbec nemožno, vzíti integrál přes kruhový děj, protože zdroje žádného kruhového děje nevykonají. Neúplným differenciálem jest však v případě dějů nepřevratných výraz $\frac{dQ}{T}$; a to jest důvodem, proč rovnice (11) nemůže býti platnou pro děje nepřevratné, pro něž dS úplným differenciálem jest.

11. **Význam tepelného diagramu.**

Velice významným bodem celé polemiky, vlastně jádrem jejím, byla diskusse o významu tepelného diagramu pro děje nepřevratné. Dotyčnou otázku lze formulovati slovy: Značí v t. zv. tepelném diagramu plocha, daná integrálem $\int TdS$, přijaté (neb vydané) teplo i v případě dějů nepřevratných, a jest plocha ta ekvivalentní ploše $\int p\,dv$, opsané, znázorníme-li týž děj v souřadnicích „pracovních“?

Odpověď Swinburnova zní, že řečená plocha v tepelném diagramu v případě dějů nepřevratných *neznačí* teplo přijaté neb vydané. Neboť jest zajisté

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

a tudíž

$$dQ < TdS,$$

pročež také

$$\int TdS > Q.$$

Proto jest plocha řečeného diagramu tepelného *větší* než teplo, zvenčí přijaté (neb na venek vydané), pročež také plocha ta *nemůže býti ekvivalentní* ploše analogické v diagramu pracovním, nýbrž musí nutně býti *větší* této. Poměr nerovností obou ploch v diagramu tepelném a pracovním může býti dle toho považován za *míru nepřevratnosti daného děje.*

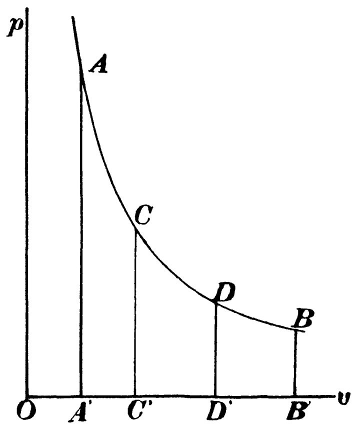
Úvahy Swinburnovy o tepelném diagramu[23]) jsou tak zajímavy, že nutno o nich poněkud obšírněji se zmíniti.

Pozorujme nejprve Carnotův kruhový děj převratný a narýsujme oba diagramy, Clapeyronův i Gibbsův. Plocha diagramu Clapeyronova, daná výrazem (*cykl*) $\int p\,dv$, značí dle obecného výkladu mechanickou práci, na venek vykonanou. Proto značí nezbytně p zevnější tlak, t. j. tlak, který působí na pracující píst zvenčí. Protože jest děj převratný, jest tento tlak zevnější (až na znaménko) roven tlaku vnitřnímu, t. j. tlaku, jímž plyn tlačí na píst.

Pokud kruhový děj jest převratný, jsou obě plochy ekvivalentní, či — volíme-li vhodné měřítko — sobě rovny.

Podstatně jinak má se věc při dějích nepřevratných. Pro děje takové je vnitřní tlak plynu (p_i) *rozdílný* od vnějšího tlaku (p_e), a to větší. Proto bychom pro děje takové — předpokládaje, že je vůbec lze ještě v rovině (p, v) znázorniti — potřebovali vlastně *dvou* diagramů, z nichž prvý by znázorňoval vnitřní práci, druhý (s menšími souřadnicemi) práci vnější. Podobného způsobu znázornění užívá ve své thermodynamice Zeuner. Pouze *druhý* diagram odpovídá svým významem mechanické práci, na venek vykonané. Pro diagram „tepelný“ nelze v případě dějů nepřevratných za dS klásti výraz $\frac{dQ}{T}$, kdež dQ by značilo pouze teplo z vnějška přijaté. Neboť *nepřevratně* může entropie zajisté růsti ještě jinými způsoby, než udílením tepla, povrchem prostupujícího (expanse do vakua, diffuse, Joule-ovo teplo, hysteretické teplo a j.) Proto, kdybychom za dS položili řečený výraz, obdrželi bychom hodnotu příliš *malou*; při dějích nepřevratných jest teplo, pracující hmotě od jejích tepelných zdrojů udělené, *menší*, než plocha diagramu tepelného. Proto tato plocha nemůže — jsouc *větší* — býti *rovna* teplu od zdrojů přijatému, a proto plocha tato teplo od zdrojů přijaté *neznázorňuje*. Z téhož důvodu jest vlastně pro děje nepřevratné název „tepelného diagramu“ pro diagram Gibbsův (T, S), *nesprávný*.

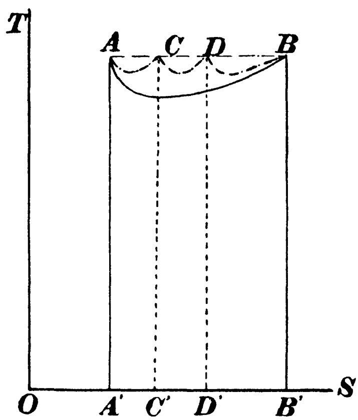
Celou úvahu, zde obecně naznačenou, illustruje jasně zvláštní případ. Pozorujme mezní případ nepřevratného děje, expansi plynu adiabatickou do vakua. Pomysleme si zase, že ve válci, jehož stěny jsou teplu neprostupné, jest plyn v části A, jenž tlačí počátečným tlakem p_1 na nehmotný píst, bez tření pohyb-



Obr. 1.

livý. Píst budiž zatím upevněn, z části válce B, za pístem se nalézající, pak vzduch vyčerpán. Uvolníme-li pojednou píst, expanduje plyn velmi rychle, nekonaje žádné zevnější práce.

Ve stavu počátečném, kde plyn zajímal jakýsi objem v_1, musil býti píst držen tlakem p_1, rovnajícím se tlaku vnitřnímu. Tím jest dán v obr. 1. počáteční bod A. Jakmile jsme píst uvolnili, přestal naň působiti veškerý tlak *vůbec*, i jest proto zevnější tlak $p_e = 0$. V diagramu — pokud znázorňujeme v rovině, a jak by znázornil indikátor technický — skočil by pojednou bod A do bodu A' na ose úseček, pohyboval by se podél ní až do bodu B', jak toho vyžaduje zvětšení objemu, a podél $B'B$ stoupal by do bodu B, jehož by dosáhl, až by se rovnovážný stav konečný dostavil. Jest patrno, že nelze tu mluviti o žádné *ploše*, znázorňující vnější práci, neboť práce ta jest nullou, a plocha redukuje se rovněž na nullu. — Kdybychom byli píst, než dospěl do polohy konečné, několikráte zarazili (v bodech C', D' . . .), byl by při každé zastávce stav jeho určen body C, D . . . , nalézajícími se vesměs na rovnostranné hyperbole AB, v obr. 1. Ani nyní neopsal by však indikující



Obr. 2.

bod *plochu* (vzhledem k ose úseček), nýbrž dráhu

$$AA'C'C\,C'D'DD' \ldots B'B.$$

Jinak má se to s diagramem (T, S). Kdyby píst, původně upevněný, pojednou skočil zpět, nevykonávaje vnější práce, tu bod, změnu stavu znázorňující, nepřejde z polohy A (obr. 2.) do bodu A', jenž by odpovídal $T = 0$, a rozpínání plynu nebude se díti podél $A'B'$ (t. j. při $T = 0$). Děj bude ten, že v prvém okamžiku, kde plyn nabude pojednou kinetické energie, teplota poněkud klesne, jak však plyn kinetické energie pozbývá, stoupá zase ponenáhlu, až dostoupí počáteční hodnoty v bodě B; stoupání děje se podél křivky AB. — Kdybychom pohyb pístu zarazili v několika bodech C, D . . . , bude celková změna teploty znázorněna čárkovanými křivkami, a je-li těchto bodů velmi (nekonečně) mnoho, přímkou AB. Zde tedy — ač zevnější práce jest nullou — jest přece plocha diagramu „tepelného“ táž, jakou byla dříve. O nějaké ekvivalenci obou ploch nelze ovšem vůbec mluviti; plocha diagramu „tepelného“ jest větší, než plocha diagramu pracovního (jež v případě tomto rovná se nulle).

Proto lze právě *rozdíl obou ploch* v obojích diagramech, vyjádřený v procentech plochy na diagramu tepelném, míti za *míru nepřevratnosti* děje. A s tohoto stanoviska vysvítá nový velmi důležitý význam Gibbsova diagramu (T, S) právě pro děje nepřevratné, pro něž vlastně „tepelným“ diagramem býti přestává.

Ještě instruktivnějším po mnohé stránce jest diagram pro vodní páry. Mějmež 1 gram vody při 0° C a vztahujme změny entropie na tento stav jakožto základní. Zahřejeme-li vodu při (obecné) teplotě T o 1°, jest k tomu třeba množství tepla $Q = c_T$. Za c_T (pravé specif. teplo při teplotě T) lze velmi přibližně položiti jednotku; pak jest $Q = 1$, a vzrůst entropie při zahřátí o 1° rovná se $\frac{1}{T}$, tak že lze psáti rovnici

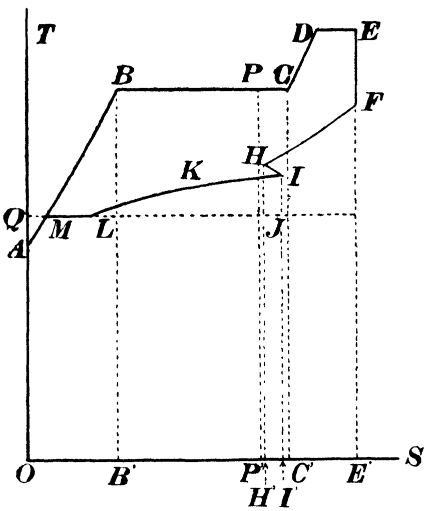
$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T},$$

odkudž plyne

$$T = T_0 e^{S - S_0}.$$

Oteplujeme-li vodu z počáteční teploty T_0 na konečnou nějakou teplotu T_1, při které vře při daném tlaku p, lze tudíž děj tento v diagramu Gibbsově (obr. 3.) znázorniti křivkou exponenciální AB, při čemž $OA = T_0 = 273°$ abs. — Ve skutečnosti ovšem bude se křivka AB od exponenciální křivky poněkud — však velmi málo — lišiti, poněvadž specif. teplo vody nerovná se přesně jednotce.

Oteplení vody podél AB může se díti převratně neb nepřevratně, dle toho, bylo-li množství tepla dQ, jež voda v libovolném okamžiku přijala, zároveň zdrojem tepelným vydáno při téže teplotě, čili nic. Otepluje-li se voda horkými plyny vysoké teploty, vzniká tím již zde (vzhledem k celé soustavě) nekompensovaná entropie. Oteplovala-li se voda jiným způsobem (n. př. měsidlem, poháněným zvenčí točivým magnetickým polem), při kterémž vnější zdroje žádného tepla neztrácely, a žádné teplo ve formě tepelné povrchem vody neproniklo, pak zajisté může býti integrál $\int \frac{dQ}{T} = 0$, ba po případě i záporný (odevzdává-li při tom voda teplo ještě okolním hmotám), a vzdor tomu jest S veličinou kladnou. Nelze tedy nijak definovati *obecně* vzrůst entropie jako $\int \frac{dQ}{T}$, leč jen tehdy, jedná-li se o zahřátí *převratné*.



Obr. 3.

Oteplujme nyní vodu dále, až se při teplotě T_1 všecka promění v páry. Tím vzroste entropie, a isothermický děj znázorněn jest na obr. 3. délkou BC. Význam plochy $BCC'B'$ jest však nyní o něco rozdílný od významu plochy $ABB'O$. Kdežto tato plocha znázorňuje — až na nepatrný rozdíl — teplo, jež vodě bylo uděleno, a jež se jeví jako skutečné oteplení vody, teploměrem měřitelné, znázorňuje plocha $BCC'B'$ jednak teplo, kterého bylo třeba, aby voda přešla ze skupenství kapalného do skupenství plynného, jednak aby zvětšila svůj objem specifický. Vzrůst entropie je týž, ať se práce se zvětšením objemu spojená, skutečně koná, čili nic; avšak koná-li se skutečně, musí přijati voda tepla více, než nekoná-li se. Proto v případě tomto jest teplo *menší,* než plocha $BCC'B'$, a to — jak lze znázorniti — o plochu $PCC'P'$. jež odpovídá teplu, potřebnému k vykonání zevnější práce při změně skupenství. Práce tato může tedy býti získána, však nemusí, a proto plocha $PCC'P'$ znázorňuje „práci nezískanou“ při ději nepřevratném. Diagram vskutku „tepelný“ je o plochu tu menší, než diagram „entropický“, ač i tento „tepelným“ slove.

Když se všecka voda byla proměnila v nasycené páry (bod C) přivádějme teplo dále, tak že obdržíme páru přehřátou; děj ten znázorniž se na obr. 3. čarou CD. Při tom se jednak pára otepluje, jednak rozpíná; při rozpínání převratném koná práci proti zevnějšímu, stejnému tlaku, při nepřevratném koná práci menší, v případě krajním nekoná práce žádné. Proto jest sice, jakmile se ocitne pára ve stavu, daném bodem D, entropie ve všech třech případech táž, avšak množství tepla, které pára podél CD přijala, jest nestejné, a to v prvém případě největší, v druhém menší, v třetím nejmenší, omezujíc se totiž pouze na teplo, jehož je potřebí ke skutečnému, thermometricky měřitelnému oteplení vodní páry. Plocha pod čarou CD značí tudíž $\int_C^D TdS$, nikoli však $\int_C^D dQ$, leč v jediném případě dějů převratných; rozpíná-li se přehřátá pára nepřevratně, jest přijaté teplo vždy *menší* než tato plocha.

Ze stavu, daného bodem D rozpínej se pára do stavu E isothermicky. I zde lze zase říci: děje-li se rozpínání převratně, je plocha pod DE rovna teplu, zvenčí přivedenému; děje-li se však nepřevratně, jest plocha pod DE vždy větší, než teplo zvenčí přijaté, a to v témže poměru, oč méně práce bylo získáno, než při ději převratném. Rozdílem plochy pod DE se nacházející a tepla při přechodu DE zvenčí přijatého lze tudíž měřiti velikost *práce nezískané.* Další pochod budiž dán adiabatickou, pro jednoduchost převratnou expansí EF, po níž následuj expanse další, a to do jiného válce, při níž pára se ochlazuje; v první části tohoto děje odevzdávejž pára teplo stěnám válce, tak že entropie se menší podél dráhy FH, na konec přijímejž něco tepla zase od stěn zpět (HI).

Když dospěla pára do stavu I, otevřeme záklopku, vedoucí ke kondensátoru, jehož teplota budiž dána délkou $'Q = JI'$. Tu mohla by pára napřed klesnouti (adiabaticky) na teplotu OQ podél dráhy IJ, a potom zmenšovati svůj objem isothermicky podél dráhy JLM. To však nenastane, nýbrž stav se bude měniti podél dráhy $IKLM$, neboť kondensace páry nastává při teplotě kondensátoru, kdežto pára ještě nekondensovaná jest teplejší, a teploty její ubývá jen zvolna. V bodě L je kondensováno skoro vše. Děj jest uzavřen v bodě M, nikoli v bodě A, neboť nevrátíme se zajisté k bodu 0^0, odkud jsme vyšli, protože teplota kondensátoru byla vyšší.

Z celé úvahy plyne, že ani zde není pro případ dějů nepřevratných plocha, při kruhovém ději opsaná, rovna teplu v práci proměněnému, nýbrž *větší*, znázorňujíc, kolik tepla by se bylo mohlo v práci proměniti při ději, kdyby byl býval převratným. Rozdíl jest práce, *nezískaná* proto, že děj jest nepřevratný, a práce tudíž menší, než by byla při ději převratném.

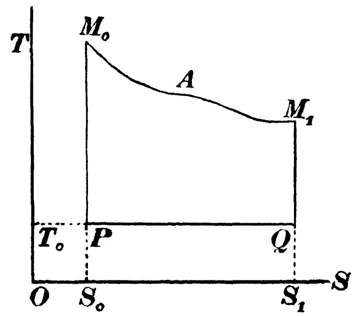
12. **Nová definice pro entropii.**

Při každém thermickém ději, při němž se teplo mění v práci, nastává znehodnocení tepelné energie tím, že současně, co množství tepla Q se proměňuje v práci, přechází jiné množství tepla Q' s vyšší teploty na teplotu chladnějšího zdroje, kdež pro další proměnu v práci jest již bezcenným. Při dějích nepřevratných jest množství tepla takto znehodnoceného, čili, jak obyčejně říkáme, rozptýleného neb ztraceného větší, než při dějích převratných; v případě krajním znehodnotí se všecko teplo, aniž se vykoná jakákoli práce.

Jest otázka, jak dalece souvisí změna entropie s těmito „ztrátami", jež ovšem nejsou míněny doslovně, jako ztráty energie, nýbrž jen vzhledem k možnosti, vykonati teplem práci.

Dejme tomu, že pracující hmota přejde ze stavu počátečného, znázorněného v entropickém diagramu (obr. 4.) bodem M_0, do stavu konečného M_1, proběhnuvši dráhu M_0AM_1. Tím změnila se původní entropie S_0, znázorněná délkou OS_0, na hodnotu S_1, danou délkou OS_1. Protože jest entropie funkcí stavu hmoty, jest jednostejno, byla-li dráha M_0AM_1 převratnou, čili nic.

Obnos, oč entropie pracující hmoty při ději M_0AM_1 stoupla, nezávisí nijak na dráze vykonané, leč pouze na tom, jakými jsou stavy počáteční a konečný. Hodnotu změny entropie $S_1 - S_0$ obdržíme, pomyslíme-li si ze stavu M_0 do M_1 nějaký děj *převratný*; hledaná změna entropie rovná se pak integrálu $\int \frac{dQ}{T}$, vzatému podél tohoto myšleného děje převratného. Touž hodnotu bychom číselně obdrželi, myslíce si, že hmota z konečného



Obr. 4.

stavu M_1 byla převedena libovolným dějem převratným do stavu původního M_0, a že jsme stanovili hodnotu integrálu $\int \frac{dQ}{T}$ pro tento zpětný děj; hodnota takto získaná rovnala by se zajisté záporné hodnotě, obdržené dříve.

Má-li se pracující hmota ze stavu konečného M_1 dostati zpět do stavu počátečného M_0, jest — jak patrno — nezbytně třeba, aby při tom entropii zmenšila, čili aby teplo vydala. S návratem do stavu původního jest tudíž nezbytně spojena ztráta tepla. Tato ztráta bude, jak z věci samé vysvítá, tím menší, čím bude zpětný děj bližším k ději převratnému, a při čím nižší teplotě se bude konati. Nejmenší bude tudíž ztráta, bude-li zpětný děj převratný, a bude-li konán podél isothermy, příslušící teplotě nejníže vůbec dosažitelné. Každý jiný zpětný děj přinesl by ztrátu (dissipaci, znehodnocení) větší; ztráta při ději nahoře popsaném jest nejmenší ze všech možných dějů, avšak ztráta ta *musí* nutně nastati, máme-li se ze stavu M_1 vrátiti do původního stavu M_0. Při přechodu M_0AM_1 jest tudíž již tím, že vůbec bod M_1 byl dosažen, nutně involvována jakási ztráta ne v tom smyslu, že by byla tato ztráta musila již nastati při ději M_0AM_1 samém, ale že *musí nezbytně* nastati, má-li se pracující hmota do původního svého stavu M_0 vrátiti. Tato ztráta může míti co do velikosti ještě velmi různé hodnoty, dle toho, jakou cestou se pracující hmota do původního stavu vrací; ze všech možných cest jest význačnou cesta převratná, při níž hmota nejprve adiabaticky se ochladí na nejnižší dosažitelnou teplotu T_0, při teplotě této vydává (isothermicky) teplo, až její entropie klesne na původní hodnotu S_0, načež se hmota oteplí adiabaticky na původní teplotu T. Této ztrátě, již snadno lze stanoviti a jež ze všech možných ztrát jest nejmenší, jež však *nejméně* při zpětném přechodu nastati *musí*, dal Swinburne název *„nezbytná“ ztráta* (incurred waste).

Graficky jest nezbytná ztráta dána obdélníkem PQS_1S_0, jenž (vzhledem k tomu, že děj QP jest *převratný*) značí teplo Q_0 ztracené, znehodnocené. Proto jest

$$Q_0 = T_0\,(S_1 - S_0).$$

Z rovnice této odvozuje Swinburne novou definici pro změnu entropie, jež — jak nelze přehlížeti — má určitý a jasný význam fysikální i pro děje nepřevratné. Plyne z ní totiž věta:

Vzrůst entropie pro libovolný daný děj M_0AM_1 jest veličina, jež znásobena nejnižší dosažitelnou teplotou dává nezbytnou ztrátu, s návratem ve stav původní spojenou.

Se stanoviska tohoto lze zase říci, že *entropie jest faktorem energie, faktorem tepla*, avšak nikoli tepla, při ději M_0AM_1 přijatého od tepelných zdrojů, nýbrž tepla, jež při návratu do stavu původního by nejméně musilo býti vydáno, kdyby návrat konal se převratně při nejnižší dosažitelné teplotě.

Definice entropie ve tvaru tomto jest nová, a má velikou výhodu názornosti.

Význam, jaký má definice entropie, jež o tomto pojmu podává alespoň nějaký názor, fysikální smysl, jest tím větší, že dosud se nezdařilo, podati pro entropii vůbec žádné názorné definice.

Názor, jako by entropie byla jistou částí energie, se sice objevil, byl však záhy opraven (Maxwell).

Zhusta užívá se definice, že entropie jest ta veličina, která charakterisuje adiabatické křivky, podobně, jako teplota charakterisuje křivky isothermické. Tak na př. definuje entropii Tait. Definice tato jest sice pro děje převratné případná, avšak *jen* pro ně; pro všecky skutečné, a tudíž nepřevratné děje nemá platnosti.

Velmi často bývá entropie definována jako faktor tepla, kdežto druhým faktorem jest teplota. Definice tato zakládá se na rovnici

$$dQ = T dS,$$

jež zase platí výhradně pro děje převratné (Ostwald, Helm); pro děje nepřevratné však rovnice tato neplatí, pro ně entropie faktorem tepla není.

S definicí touto jest příbuzna definice Zeunerova, jenž nazval entropii „tepelným závažím". Protože při převratných dějích jest entropie podél křivek adiabatických stálá, představují adiabaty hladinové křivky pro entropii. Jak patrno, platí definice tato výhradně pro děje převratné. Pro děje nepřevratné a vzrůst entropie při nich nastávající snaží se sice Zeuner podati jakousi analogii, přece však snadno lze nahlédnouti, že srovnání proměnlivé entropie s neproměnným závažím není šťastné. Udrželo-li se přece tak dlouho, jest to jen dokladem, jak vítanou byla alespoň jakási názornost, poskytnutá pro pojem entropie.

Jiní spisovatelé (Tait, Auerbach) hleděli učiniti entropii pochopitelnou se stanoviska dissipace energie. Děje se tak na základě W. Thomsonovy úvahy o t. zv. thermodynamické hybnosti (motivity) dané soustavy, čímž rozumí se, že soustava chová v sobě něco, čehož ztrátu nazýváme dissipací (. „the posession, the waste of which is called dissipation").

Hleděti možno na motivitu s dvojího stanoviska. Vnitřní motivitou možno nazvati ono množství práce, jaké můžeme nanejvýše obdržeti, vyrovnají-li se všecky teploty různých součástek, v soustavě obsažených. Vnější motivitou podobně lze nazvati ono množství práce, jež lze nanejvýše obdržeti, uvedou-li se všecky hmoty dané soustavy na jedinou společnou (nízkou) teplotu T_0.

V obou případech jest dána motivita výrazem

$$\Sigma \int_{T_0}^{T} \frac{T - T_0}{T} \, . \, dq = \Sigma m \int_{T_0}^{T} c \frac{T - T_0}{T} dT,$$

kdež c značí specif. teplo, m hmotu, integrace vztahuje se na veškero teplo, proměněné v práci při přechodu z T na T_0, summace pak na různé hmoty dané soustavy. Jedná-li se o motivitu vnější, jest T_0 dáno; jedná-li se o vnitřní, třeba je počítati.

Buďtež T_1 a T_2 dvě teploty ($T_1 > T_2$), T_0 pak nejnižší dosažitelná teplota. Vnější motivita libovolného množství tepla Q jest

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1} Q \text{ a } \frac{T_2 - T_0}{T_2} \, . \, Q$$

dle toho, nachází-li se teplo Q při teplotě T_1 neb T_2.

Přejde-li tudíž teplo z teploty T_1 na teplotu T_2 vedením, ubude vnější motivity o výraz

$$\frac{T_1 - T_0}{T_1} Q - \frac{T_2 - T_0}{T_2} Q = T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) Q.$$

Přejde-li však totéž množství tepla Q z teploty T_1 na teplotu T_2 vedením, vzroste tím entropie o veličinu

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) Q.$$

Z toho je patrno, že při tom vzrůst entropie jest úměrný ztrátě motivity. Že však obé jest od sebe podstatně rozdílno, plyne z toho, že ztráta motivity závisí na nejnižší dosažitelné teplotě T_0, vzrůst entropie však nikoli.

Jest patrno, že na vznik Swinburnovy definice entropie*) měly úvahy Thomsonovy i Taitovy značný vliv; charakteristické

*) Polemika, o níž stala se svrchu obšírná zmínka, byla vedena velmi prudce, zejména mezi Swinburnem a Perrym. Že při ní měl také slovo zdravý anglický humor, o tom svědčí passus z dopisu, jejž zaslal S. Evershed

pro něho jest to, co celé definici dodalo určitosti a názornosti, že totiž neuvažoval možné ztráty vůbec, nýbrž nejmenší možnou ztrátu, jakou involvuje převratný návrat do původního stavu, při kterém pracující hmota neztrácí isothermicky žádného tepla, leč při nejnižší dosažitelné teplotě.

Po stránce mathematické definoval konečně úplně novým způsobem entropii *Boltzmann* [24]), vycházeje — podobně jako *Gibbs* — ze statistické methody, applikované na thermodynamiku. Na podstatu její nelze zde ovšem blíže poukázati; budiž jen podotčeno, že Boltzmann uvažuje o tepelných úkazech se stanoviska nauky o pravděpodobnosti, shledávaje za nejpravděpodobnější tvar, v jakém se může jeviti energie nějaké hmoty, tvar tepelný, neboť při něm — jak máme za to — jsou pohyby částic úplně neuspořádány. Proto přechod z jiných tvarů ve tvar tepelný děje se samovolně; jest to přechod ze stavu méně pravděpodobného v pravděpodobnější. Dle názoru toho lze definovati „entropii dané hmoty v daném stavu jako pravděpodobnost téhož stavu (či spíše jako logarithmus této pravděpodobnosti, násobený danou konstantou).“ — (Planck.)

Z nerovnice

$$S_{21} - \int_1^2 \frac{dQ_{irr}}{T} > 0$$

plyne důležitý důsledek positivní, týkající se *dimensí* entropie. Protože slučovati lze jen veličiny stejných dimensí, plyne, že dimense entropie rovná se dimensi množství tepelného, dělené di-

---

redakci časopisu »Electrician«, a jenž pro svou rázovitost budiž podán. Evershed píše: »Čtu, co Swinburne řekl ve svém oslovení (o otázce, co jest entropie), doufaje, že tím celou věc osvětlí. Byl jsem bohužel zklamán. Upřímně řečeno, podstatou toho, co Swinburne praví, jest, jak se zdá, že pouze dva lidé na světě vědí, co jest entropie — on sám a Lord Kelvin; a ti dva že to nikomu neřeknou. Proto jsem četl s radostným očekáváním repliku prof. Perryho. Nyní zajisté se toho dovím. Avšak nikoli; prof. Perry jest příliš indignován, příliš pohoršen, že nemůže učiniti nic jiného, než poskytnouti několik elementárních příkladů číselných a vyzvati Swinburna, aby si je propočítal. Na to odpověděl Swinburne na půltřetího sloupce, — a entropie jest tak mlhavým pojmem, jakým byla kdy před tím.« List tento byl psán ovšem dříve, než Swinburne svou definici precisoval; jest však charakteristická pro nejasnost a neustálenost pojmů, k nimž se polemika vztahovala.

mensí teploty. Jednotku entropie nazývá Perry „Rank", Swinburne navrhuje jméno „Claus"; i definuje 1 Claus jako vzrůst entropie, jenž podmiňuje nezbytnou ztrátu 1 Joule při nejnižší dosažitelné teplotě. Je-li tedy na př. pro daný přechod vzrůst entropie 10 Claus, a nejnižší dosažitelná teplota 200° absol., jest nezbytná ztráta 2000 Joule.

13. Vzrůst entropie při vedení tepla.

Zvláštní pozornost věnuje Swinburne otázce entropie vzhledem k *vedení tepla.*

Budiž dán reservoir teploty T_1, jehož se dotýká nekonečně veliká deska kovová teploty nižší, zprvu všude stejné. Jakmile dotek nastal, nabude stěna, kterou se deska dotýká zdroje, teploty T_1, ostatek je zatím chladnější; teprve po čase nabude celá deska téže teploty T_1, když tepelný zdroj vydal množství tepla Q_1. Zdroj tepelný změnil svou entropii o $-\frac{Q_1}{T_1}$.

Nyní představuje si Swinburne z desky vymezený válec, kolmý k mezním stěnám a končící na zdroji nižší, stálé teploty T_2; uvažuje pak takto: Když se ustálil tepelný proud, přijímá vodivý válec od teplejšího zdroje teplo Q_1 při T_1 a odevzdává chladnějšímu zdroji množství tepla Q_1 při T_2. Tím přijímá válec plochou přední množství entropie $\frac{Q_1}{T_1}$ (rovnající se ztrátě vyššího zdroje), odevzdává pak plochou zadní množství $\frac{Q_1}{T_2}$; protože odevzdané množství entropie jest větší, než přijaté, plyne z toho, že ve vodivém válci samém musil nastati vzrůst entropie, a tudíž že všude, kde se objevuje tepelný gradient, roste entropie.

Argumentace tato jest s několikerého stanoviska nesprávná. Předně stává se Swinburne sám vůči sobě nedůsledným; neboť přijímá-li válec přední plochou množství tepla Q_1 při teplotě T_1, lze sice říci, že tepelný zdroj vyšší ztratil množství entropie $\frac{Q_1}{T_1}$, nikoli však, že válec totéž množství entropie získal, neboť děj jest nepřevratný, zisk entropie jest tudíž větší. Správnější by bylo říci: zdroj teplejší ztratil $\frac{Q_1}{T_1}$, zdroj chladnější pak získal $\frac{Q_1}{T_2}$; zisk entropie jest větší než ztráta, a tudíž vzhledem k celé soustavě jeví se vzrůst entropie.

Dalším nesprávným bodem usuzování Swinburneova jest, že mluví o objemovém vzrůstu entropie ve vodící hmotě při stálém proudu tepelném. Entropie jest zajisté funkcí stavu dané hmoty; nemění-li se její stav, nemůže se proto ani její entropie měniti. Hmota, v níž jest stálý tepelný gradient, nemění však svého stavu, a proto také její entropie nemůže se měniti. Proto lze říci, že ve hmotě, kterou prochází stálý proud tepelný, objemový vzrůst entropie nastati vůbec nemůže. Kdybychom to chtěli tvrditi, bylo by třeba nové definice pro entropii. V případě dřívějším, kde přijímala chladnější hmota teplo od teplejšího zdroje, až její teplota se vyrovnala teplotě jeho, nastal ovšem vzrůst entropie, neboť v hmotě jednostranně zahřívané, jinak však tepelně isolované nenastává *stálý* proud tepelný, nýbrž proměnlivý, při němž části vzdálenější od zdroje neobdrží tolik tepla, jako části ke zdroji bližší, ježto se tepla užije také k oteplení hmoty samé. Pokud tudíž ve stěně, dva tepelné zdroje od sebe dělící, není proud tepelný stálým, roste v ní entropie; jakmile však proud se ustálil, zůstává v ní entropie veličinou stálou a mění se jen entropie obou zdrojů tak, že zisk zdroje chladnějšího jest větší, než ztráta zdroje teplejšího.

Nesprávnost soudu Swinburneova jeví se také tím, že by — kdybychom připustili jeho vývody — entropie celé soustavy se vůbec nezměnila. Neboť zdroj teplejší ztratí $\frac{Q_1}{T_1}$; vodivý válec získá $\frac{Q_1}{T_1}$ (čímž se obě změny entropie ruší) a ztrácí $\frac{Q_1}{T_2}$: zdroj nižší získává pak $\frac{Q_1}{T_2}$, tak že celková změna entropie rovná se identicky nulle. — Kdybychom pak, vzhledem k nepřevratnosti děje, vzali v úvahu, že zisk entropie hmoty při teplotě vyšší jest větší než $\frac{Q_1}{T_1}$, t. j.

$$S_1 > \frac{Q_1}{T_1},$$

kdežto ztráta entropie vodivé hmoty $(- S_2)$ jest menší než $\left(-\frac{Q_1}{T_2}\right)$

$$- S_2 < - \frac{Q_1}{T_2},$$

neplyne z těchto dvou nerovnic žádný důsledek pro hodnotu rozdílu $(S_1 - S_2)$. — I lze vysloviti větu:

Kdekoli jeví se stálý tepelný gradient, jest vždy vzrůst entropie; není to však objemový vzrůst v hmotě vedoucí, nýbrž vzrůst vzhledem k oběma zdrojům; vodivá hmota nemá s ním co činiti.

Přehled užitých pramenů.

A. V textu citováno:

[1]) *R. Clausius:* Die mechanische Wärmetheorie, 2. vyd. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1876.

[2]) *W. Voigt:* Thermodynamik 1. svazek, Sammlung Schubert XXXIX. Leipzig, G. I. Göschen 1903.

[3]) *Duhem:* Journal de Mathématiques, 8. (1892), 9. (1893), 10. (1894).

[4]) *E. Buckingham:* Note on the theorem of Clausius. Physical Rewiew 4. str. 39 a násl. 1897.

[5]) *E. Buckingham:* An Outline of Theory of Thermodynamics, New-York, Macmillan Co. 1900.

[6]) *M. Planck:* Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig, Veit u. Co. 1897.

[7]) *O. Wiedeburg:* Zum zweiten Hauptsatze der Thermodynamik. Drude Annalen. 5. (1901), str. 514.

[8]) *K. v. Wesendonck:* Einige Bemerkungen über die Arbeit des Hrn. Wiedeburg zum zweiten Hauptsatze der Thermodynamik. Drude Ann. 7. (1902), str. 576.

[9]) *Mc. F. Orr:* On Clausius' Theorem for Irreversible Cycles, and on the Increase of Entropy. Philosophical Magazine 8. (1904), str. 509.

[10]) *M. Planck:* Týž název. Phil. Mag. 9. (1905), str. 167.

[11]) *E. Buckingham:* On Certain Difficulties which are Encountered in the Study of Thermodynamics. Phil. Mag. 9., str. 208.

[12]) *E. Carvallo:* Sur les cycles irréversibles et le théorème de Clausius. Journal de Physique, 8. (1899), str. 161.

[13]) *K. Wesendonck:* Zur Thermodynamik. Wied. Ann. 69. (1899), str. 809. *M. Planck:* Bemerkungen zu einer Abhandlung über Thermodynamik des H. Wesendonck. Drude Annalen. 1. 1900, str. 621.

[14]) *O. Wiedeburg:* Über nicht-umkehrbare Vorgänge. Wied. Ann. 61. (1897), str. 705.

[15]) *G. Helm:* Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwickelung. Leipzig, Veit und Co. 1898.

[16]) *O. Wiedeburg:* Über nicht-umkehrbare Vorgänge II. Wied. Ann. 62. (1897), str. 652.

[17]) *O. Wiedeburg:* Über nicht-umkehrbare Vorgänge III. Die Stellung der Wärme zu anderen Energieformen; Gesetze der spezifischen Wärme. Wied. Ann. 64. (1898), str. 519.

[18]) *O. Wiedeburg:* Energetische Theorie der Thermoelektrizität und Wärmeleitung von Metallen. Drude Ann. 1. (1900), str. 758.

[19]) *A. Stodola:* Die Dampfturbinen. Berlin, J. Springer, 3. vyd.. 1905.

[20]) *L. Marchis:* Thermodynamique I. (Bibliothèque de l'Elève Ingénieur), Paris, Gauthier-Villars 1904.

[21]) *J. Swinburne:* Some Limits in Heavy Electrical Engineering. Electrician 50. (1902—03), str. (274) 316.
J. Perry ibidem 398. 477.
J. Swinburne ibid. 442. 526. 610.
H. Poincaré ibid. 688.
O. Lodge ibid. 735.
O. Heaviside ibid. 735.
M. Planck ibid. 694. 821.

[22]) *O. Lodge:* Entropy: An Elementary Exposition. Electrician 50. (1903), str. 560.

[23]) *J. Swinburne:* Entropy: or Thermodynamics from an Engineers Standpoint, Westminster, A. Constable and Co. 1904.

[24]) *L. Boltzmann:* Vorlesungen über Gastheorie, I., Leipzig 1896.

B. Užito porůznu, a necitováno:

P. G. Tait: Heat, London, Macmillan and Co. 1892.

E. Mach: Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig, A. Barth 1896.

A. Winkelmann: Handbuch der Physik II. 2. Breslau, E. Trewendt 1896.

W. Nernst: Theoretische Chemie, 2. vyd. Stuttgart, F. Encke 1898.

G. Zeuner: Technische Thermodynamik, Leipzig, A. Felix 1901. (2. vyd.)

E. Riecke: Lehrbuch der Physik II. 2. vyd., Leipzig, Veit und Co. 1902.

H. Helmholtz: Vorlesungen über Theorie der Wärme, Leipzig, A. Barth, 1903.

H. Lorenz: Technische Wärmelehre II. München und Berlin, R. Oldenbourg, 1904.

O. D. Chwolson: Lehrbuch d. Physik III. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1905.

J. Weyrauch: Grundriss der Wärmetheorie, Stuttgart, K. Wittwer, 1905.

J. Meyer: Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage. Halle a. S., W. Knapp. 1905.

M. Schröter und *L. Prandtl:* Technische Thermodynamik (Enzyklopädie der math. Wissenschaften) V. 1. 1905.

G. H. Bryan: Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik (ibid.) V. 2. 1903.
Lad. Natanson: Über die Gesetze nichtumkehrbarer Vorgänge (Zeitschrift f. phys. Chemie, 21. 1896).
A. Wassmuth: Über einige nichtumkehrbare Prozesse (Wied. Ann. 62. 1897).
P. Duhem: Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik (řada publikací v. Z. f. ph. Ch.).
O. Wiedeburg: Wärmestoff, Energie, Entropie (Z. f. ph. Ch. 29. 1899).
L. Marchis: Sur le diagramme entropique (C. R. 132. 1901).
M. B. Brunhes: Quelques propriétés des moteurs à gaz étudiées par le diagramme entropique (Journ. de Physique, 10. 1901).
Týž: Sur l'entropie d'un mélange gaseux en combustion (ibid.).
S. H. Burbury: On Irreversible Processes and Planck's Theory in relation thereto (Phil. Mag. 3. 1902).
K. Wesendonck: Über die Ungleichung v. Clausius und die sogenannten dauernden Änderungen (D. A. 9. 1902).
K. Wesendonck: Über einige Beziehungen des II. Hauptsatzes der Thermodynamik zur Leistung mechanischer Arbeit (Phys. Zeitschrift. 4. 1903).
K. Wesendonck: Zur Lehre von der Zerstreuung der Energie. (Ph. ZS. 4. 1903).
Festschrift Ludwig Boltzmann. Leipzig. A. Barth. 1904.
K. Wesendonck: Zur Thermodynamik (D. A. 16. 1905).

O stavbě spekter emissních.

Napsal Ph. Dr. **Vladimír Novák**, professor české techniky v Brně.

(Dokončení.)

Vyskytuje-li se v trubici Geislerově vedle jednoho plynu ještě jiný a to v takovém množství, že nelze mluviti o nepatrných přimíšeninách, nastávají úkazy složité, o nichž na tomto místě nelze referovati. Otázku tuto studovali *Wiedemann* [36], *Lewis* [37] a v poslední době *Nutting* [38] a *Waetzmann.* [39]

Ke konci tohoto odstavce budiž vzpomenuto ještě důležitých rozdílů, které při Geislerovém spektru jiskrovém nastávají při výbojích, kde lze rozeznávati anodu a kathodu na elektro-

---

[36]) *E. Wiedemann*, Wied. Ann. d. Phys. *5.* 500. 1878.
[37]) *P. Lewis*, Drud. Ann. d. Phys. *2.* 447. 1900.
[38]) *P. G. Nutting*, Astrophys. J. *19.* 105. 1904.
[39]) *E. Waetzmann*, Drud. Ann. d. Phys. *14.* 772. 1904.