1. Vratné a nevratné procesy

Termodynamika postuluje:

Za daných a neměnných podmínek každý makroskopický uzavřený systém nutně dospěje do stavu termodynamické rovnováhy, ve kterém jsou makroskopické veličiny konstantní v čase. Tento stav je spontánně nenarušitelný (systém v rovnováze setrvá, není-li z ní vyveden vnějším zásahem).

V termodynamice se ale nezajímáme pouze o systémy v rovnováze, nýbrž i o makroskopické procesy.

Dojde-li ke změně stavových parametrů, začne v systému cosi probíhat. Pokud systém spěje zpět k nastolení nové rovnováhy, nazýváme takový proces *přirozený*. Nepřirozené procesy jsou pak takové, při kterých se systém naopak od rovnováhy vzdaluje — dle postulátu se takové v přírodě nevyskytují. Není-li systém ve stavu rovnováhy, pak není určen pouze stavovými proměnnými (teplotou a pod.)

Poznámka 1. K tomu, aby se systém pohyboval směrem *od* rovnovážné polohy, je potřeba nějaký impulz zvenčí. Sám od sebe nikdy z rovnováhy nevyjde.

Mějme nyní termicky homogenní systém ve stavu rovnováhy (je tedy popsán stavovými proměnnými). Nechť dochází k posloupnosti nekonečně pomalých změn parametrů (pomocí infinitezimálních adiabat a izoterm). Při takovém procesu zůstává po celou dobu systém v termodynamické rovnováze a proces nazýváme *kvazistatický*. Budeme-li pak postupně parametry měnit stejným způsobem, ale v opačném pořadí, získáme výchozí stav. Kvazistatický proces tedy může probíhat v obou směrech a nazýváme jej též *vratný* (*reverzibilní*). Je samozřejmě dobré si uvědomit, že kvazistatický proces je pouze limitním případem reálných, a proto běžné procesy lze za vratné považovat pouze s určitou přesností.

Procesy, které probíhají pouze v jednom směru, nazýváme *nevratné* a z výše uvedeného postulátu plyne, že takové jsou všechny procesy probíhající v přírodě.

Z platnosti I. principu termodynamiky (zákona zachování energie) $\eth Q = dU + \eth W$, který platí jak pro vratné (r), tak pro nevratné (i) procesy, plyne, že:

$$dU^{(i)} = \eth Q^{(i)} - \eth W^{(i)}$$
$$dU^{(r)} = \eth Q^{(r)} - \eth W^{(r)}$$

a protože dU je úplný diferenciál nezávislý na dráze $dU^{(i)} = dU^{(r)}$, platí

$$\eth Q^{(i)} - \eth Q^{(r)} = \eth W^{(i)} - \eth W^{(r)}$$

Chceme-li se vyhnout možnosti obrátit nevratný proces (členy rovnice nulové) a konstrukci perpetua mobile 2. druhu (členy rovnice kladné), tedy tomu aby se dodané teplo cyklicky přeměňovalo na práci, musíme přijmout, že

$$\eth W^{(i)} - \eth W^{(r)} = \eth Q^{(i)} - \eth Q^{(r)} < 0$$

a tedy platí

$$\eth W^{(i)} < \eth W^{(r)}$$
$$\eth Q^{(i)} < \eth Q^{(r)}$$

Dále pro vratné děje platí $TdS = \eth Q^{(r)}$ a pro nevratné děje $TdS > \eth Q^{(i)}$. Potom dostáváme známý vztah

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

kde rovnost nastane pro vratný děj. Povšimněme si také, že systém vykoná maximální možnou práci právě při vratném procesu.

Pro cyklický děj platí *Clausiova nerovnost*

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

kde rovnost nastává pro vratný děj.