

teplo a entropia

druhá veta termodynamická

termodynamika 3

časový priebeh termodyn. procesov

- na začiatku tohto bloku sme povedali, že termodynamika skúma rovnovážne stavy termodynamických systémov ako aj prechody medzi takýmito stavmi, o podrobný časový priebeh týchto prechodov sa však nezaujíma
- to je vcelku rozumný prístup, vzhľadom k tomu, že príliš rýchle prechody sa termodynamickému opisu vymykajú (stav je opísaný hodnotami stavových veličín a proces by bolo prirodzené opisovať časovou zmenou týchto veličín, pri príliš rýchlych procesoch však tie veličiny vôbec nie sú dobre definované)
- napriek tomu hrá jeden aspekt časového vývoja stavov v termodynamike takú dôležitú úlohu, že je často považovaný za úplnú podstatu tejto vedy

vratnosť a nevratnosť

mechanika, elektromagnetizmus, ...

- mechanické (klasické aj kvantové) a tiež elektromagnetické javy majú tú vlastnosť, že keď v nejakom procese obrátíme chod času, dostaneme tým iný realizovateľný proces (gulička sa valí do kopca, obrátíme čas, dostaneme guľičku valiacu sa opačne, čo je tiež fyzikálne realizovateľný proces)
- takýmto procesom hovoríme vratné (ak ich nafilmujeme a potom film pustíme odzadu, uvidíme iný normálny proces)

termodynamika

- v termodynamike majú mnohé (pravdu povediac všetky) procesy presne opačnú vlastnosť: ak v nich obrátíme chod času, dostaneme proces, ktorý sa na tomto svete nedá zrealizovať – také procesy na tomto svete jednoducho neprebiehajú
- takýmto procesom hovoríme nevratné (ak ich nafilmujeme a potom film pustíme odzadu, uvidíme proces, o ktorom vieme okamžite povedať, že je nerealistický)

typické nevratné procesy

vyrovnávanie teplôt

- vyrovnávanie teplôt je typický nevratný proces
- nikdy sa totiž nestane, že by proces spontánne prebehol naopak (telesá s rovnakými teplotami sa nechovajú tak, že jedno z nich spontánne zníži svoju teplotu a tým vykoná teplo, ktoré ostatné telesá využijú na zvýšenie svojej teploty)

vyrovnávanie tlakov

- vyrovnávanie tlakov (napr. dvoch plynov oddelených pohyblivým piestom) je tiež nevratný proces
- nikdy sa nestane, že by tento proces spontánne prebehol naopak (plyny s rovnakými tlakmi sa v tejto situácii nikdy nechovajú tak, že jeden z nich spontánne zníži svoj tlak a druhý zároveň svoj tlak zvýši)

zohrievanie telies trením

- aj zohrievanie telies trením (napr. v Joulovom experimente) je nevratný proces
- nikdy sa totiž nestane, že by to spontánne prebehlo opačným smerom (tekutina neroztočí lopatky spontánnym znížením svojej teploty – mechanický pohyb sa nedá vyvolať len “odoberaním” tepla z nejakej tekutiny či iného telesa)

má čas smer?

- subjektívny čas zjavne áno (budúcnosť si nepamätáme a nemôžeme sa jej vyhnúť, minulosť si pamätáme a nemôžeme sa do nej vrátiť)
- objektívny čas však v mechanike ani v elektrodynamike nevykazoval nijaký smer (kde pod objektívnym časom myslíme fyzikálnu veličinu meranú počtom opakovaní nejakého periodického deja)
- ak v časovom vývoji nejakého mechanického alebo elmag systému zmeníme smer času (t.j. ak urobíme zámenu $t \rightarrow -t$), dostaneme iný možný časový vývoj tohto systému
- v termodynamike to tak ale nie je, tam ide čas zjavne jedným smerom

fundamentálny fyzikálny zákon

- nevratnosť termodynamických procesov je jedným zo základných fyzikálnych fyzikálnych zákonov, hovorí sa mu druhá veta termodynamická
- ak chceme tento zákon sformulovať tak, aby bol pravdivým tvrdením o tomto svete, musíme mierne upresniť pojmy, s ktorými pracujeme
- v prvom rade musíme trochu rozšíriť ihrisko, v rámci ktorého sa pohybujeme, a to tak, aby sme zahrnuli aj systémy zložené z viacerých podsystemov
- okrem toho si musíme vyjasniť, aké všelijaké procesy môžu v termodynamike prebiehať a ktoré z nich sú relevantné pre rozumnú definíciu nevratnosti

rozšírenie ihriska

- všimnime si, že dva z našich príkladov nevratných dejov (konkrétne vyrovňavanie teplôt a vyrovňavanie tlakov) sa týkali nie jedného, ale dvoch termodynamických systémov
- pri skúmaní nevratných procesov je užitočné rozšíriť našu definíciu termodynamických systémov na systémy zložené z dvoch (prípadne viacerých) podsystemov, ktoré sa môžu nachádzať v rovnovážnych stavoch a pritom nebyť vo vzájomnej rovnováhe
- ak sa podsystemy nachádzajú v rovnovážnych stavoch X_1, X_2, \dots , stav celého systému je opísaný usporiadanou n -ticou $X = (X_1, X_2, \dots)$

rôzne časové vývoje

- základným časovým vývojom v termodynamike je žiadny časový vývoj (systém sa nachádza v rovnovážnom stave, ktorý sa z definície nemení)
- ale ak meníme vonkajšie podmienky (teplotu, tlak, ...) stav systému sa môže meniť v súlade s týmito podmienkami
- stav systému zloženého z dvoch alebo viacerých podsystemov sa môže meniť aj bez zmeny vonkajších podmienok – k tomu dochádza vtedy, keď počiatočné stavy podsystemov nie sú vo vzájomnej rovnováhe
- ak je proces pomalý, môžeme ho opísať stavom meniacim sa v čase: $X(t)$
ak je proces rýchly, taká funkcia neexistuje, ale aj vtedy existujú dobre definované stavy na začiatku a na konci celého procesu: X_i a X_f

ako charakterizovať nevratnosť?

- proces, ktorým sa systém dostane zo stavu X_i do stavu X_f by sme chceli nazvať nevratným vtedy, ak neexistuje nijaký proces, ktorým by sa tento systém dostal zo stavu X_f do stavu X_i
- to je však príliš neobmedzená podmienka – ak povolíme všetky možné procesy, vždy sa vieme dostať zo stavu X_f do stavu X_i
- príklad: vezmeme nejaké dve telesá s rovnakými teplotami, jedno z nich zvonku zohrejeme a druhé zvonku ochladíme
- ak chceme dostať rozumnú definíciu nevratnosti, zjavne musíme nejakou rozumne obmedziť procesy, ktoré pri tej definícii berieme do úvahy

rozumne obmedzené procesy

- na prvý pohľad by sa mohlo zdať, že pri skúmaní nevratnosti je najlepšie obmedziť sa na procesy prebiehajúce v úplne izolovaných systémoch
- toto sa však ukazuje byť príliš striktné obmedzenie – mnohé procesy sú evidentne nevratné aj pri oveľa slabších obmedzeniach
- napríklad vyrovňavanie tlakov je nevratné, aj keď väčšinou prebieha v tepelnom kontakte s okolitým svetom, rovnako je nevratné zohrievanie látok trením, ktoré prebieha priamym pôsobením zvonku
- na základe týchto príkladov budeme v ďalšom používať zatiaľ vágny pojem “rozumne obmedzené procesy”, ktorého presný význam si vyjasníme neskôr

dôležité očíslovanie stavov

- stavy každého termodynamického systému môžeme očíslovať tak, aby platilo nasledovné: ak sa systém dokáže “rozumne obmedzeným procesom” vyvinúť zo stavu A do stavu B , ale nie zo stavu B do stavu A , potom stavu A priradíme nižšie číslo s ako stavu B : $s(A) < s(B)$
- ak sa systém dokáže “rozumne obmedzeným procesom” vyvinúť zo stavu A do stavu B , aj zo stavu B do stavu A , priradíme im rovnaké číslo s : $s(A) = s(B)$
- ak sa dajú týmto spôsobom konzistentne očíslovať všetky stavy, dostaneme stavovú veličinu (číslo priradené každému stavu), ktorá má priamo v sebe zašifrovanú šípku času – prebiehať môžu len také “rozumne obmedzené termodynamické procesy”, pri ktorých veličina s neklesá

and now something completely different

- pre termodynamiku je priam typické, že stavová veličina s charakterizujúca nevratnosť sa prirodzene objavuje pri skúmaní celkom iných vecí, konkrétne (nekonečne) malých, t.j. infinitezimálnych zmien termodynamických veličín
- bizarné na tom je, že infinitezimálne zmeny termodynamických veličín nie sú vždy dobre definované – napríklad teplota a teplo sú definované len s určitou (nie nekonečnou) presnosťou, takže hovoriť o infinitezimálnych zmenách teploty alebo tepla je pomerne odvážne (nuž ale, odvážnym šťastie praje)
- v tejto chvíli preto nevratnosť opustíme, ale neskôr sa k nej opäť vrátíme

malé zmeny termodyn. veličín

tlak, objem, teplota, energia

- predstavme si dva stavy plynu:
 P_1, V_1 s teplotou T_1 a energiou U_1
 P_2, V_2 s teplotou T_2 a energiou U_2
- všetko sú to stavové veličiny, pre každú z nich je dobre definovaný rozdiel $\Delta X = X_2 - X_1$
- ak sú stavy veľmi blízke, tento rozdiel označujeme symbolom diferenciálu dX (dP, dV, dT, dU)

teplo, práca

- teplo a práca však nie sú stavové veličiny – obe sú definované nie pre stav, ale len pre proces
- teplo a prácu vykonané počas prechodu medzi dvomi stavmi nemôžeme označovať ΔQ a ΔA
- pre deje medzi veľmi blízkymi stavmi sa preto namiesto dQ a dA používa δQ a δA (alebo $\dot{d}Q$ a $\dot{d}A$)

výroba diferenciálu z δQ

- aj keď δQ nie je diferenciál (rozdiel hodnôt Q v dvoch blízkyh stavoch) predsa len sa z neho dá diferenciál nejakej novej veličiny ľahko vyrobiť
- pre teplo konané plynom platí:

$$\begin{aligned}\delta Q &= -dU - \delta A = -dU - PdV \\ &= -mc_V dT - PdV \\ &= -mc_V \alpha (PdV + VdP) - PdV\end{aligned}$$

- vydelíme teplotou $T = \alpha P V$

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q}{T} &= -mc_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) - \frac{1}{\alpha} \frac{dV}{V} \\ &= -m(c_V + R') \frac{dV}{V} - mc_V \frac{dP}{P} \\ &= -mc_P \frac{dV}{V} - mc_V \frac{dP}{P}\end{aligned}$$

- toto je diferenciál funkcie $-S(P, V)$ kde $S = mc_P \ln V + mc_V \ln P$

entropia bežného plynu

- veličina $S(P, V) = mc_p \ln V + mc_v \ln P$, ktorú sme práve dostali, je novou stavovou veličinou nášho systému (bežného plynu)
- táto veličina sa volá entropia a umožňuje nám vyjadriť teplo konané plynom pri malej zmene stavu pomocou diferenciálu

$$\delta Q = - T dS$$

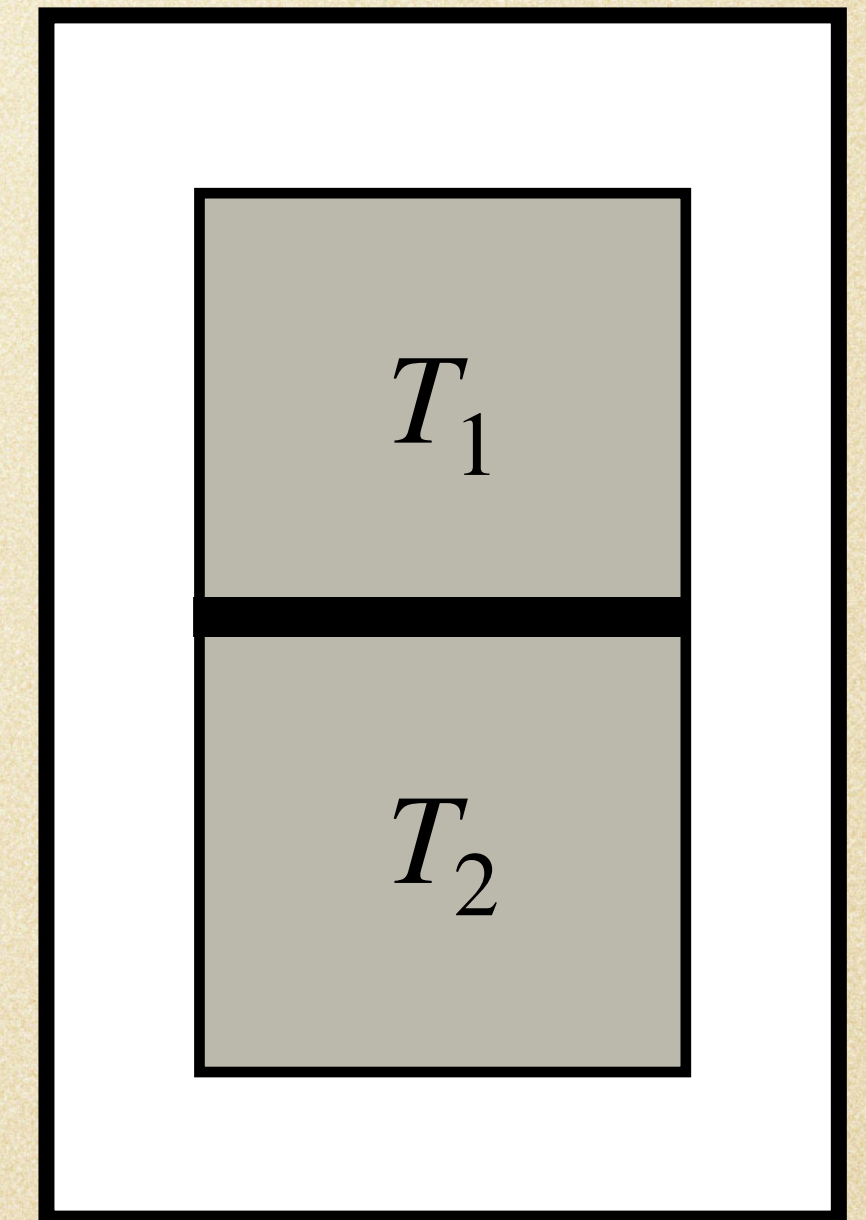
POZOR: mnohí autori tam nemajú znamienko mínus, pretože symbolom δQ označujú "prijaté" a nie konané (t.j. "odovzdané") teplo

prečo je entropia taká slávna?

- entropia má povest' mimoriadne dôležitej termodynamickej veličiny, ale z toho, ako sme ju dostali, vôbec nevidno, čím si ju zaslúžila
- to je úplne v poriadku – z nášho zavedenia totiž vôbec nie je jasné, že entropia plynu S má práve tie vlastnosti, ktoré sme pred chvíľou požadovali od stavovej veličiny s
- lenže ona tie vlastnosti má a práve preto je taká extrémne dôležitá vyjadruje totiž nevratnosť – kľúčovú vlastnosť celej termodynamiky
- ukážeme si to najprv na konkrétnych príkladoch a potom všeobecne

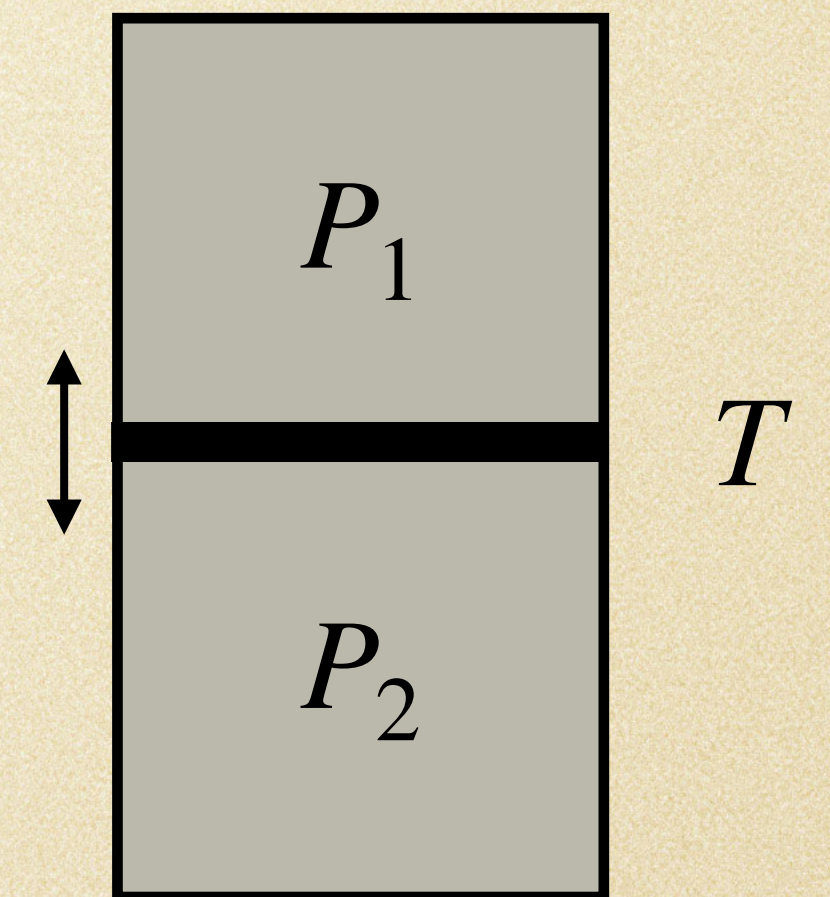
entropia pri vyrovnávaní teplôt

- majme plyny s teplotami $0 < T_1 < T_2$, medzi nimi nehybnú tepelne vodivú stenu, celé je to umiestnené v kalorimetri
- teploty sa vyrovnávajú, pričom stále platí $0 < T_1(t) < T_2(t)$
- mínus teplo konané prvým plynom je rovné teplu konanému druhým plynom ("prijaté" = "odovzdané"): $-\delta Q_1 = \delta Q_2$
- entropie: $dS_1(t) = -\delta Q_1(t)/T_1(t) > \delta Q_2(t)/T_2(t) = -dS_2(t)$
- súčet entropií: $dS(t) = d(S_1(t) + S_2(t)) > 0$
- celková entropia (definovaná ako súčet) stále rastie



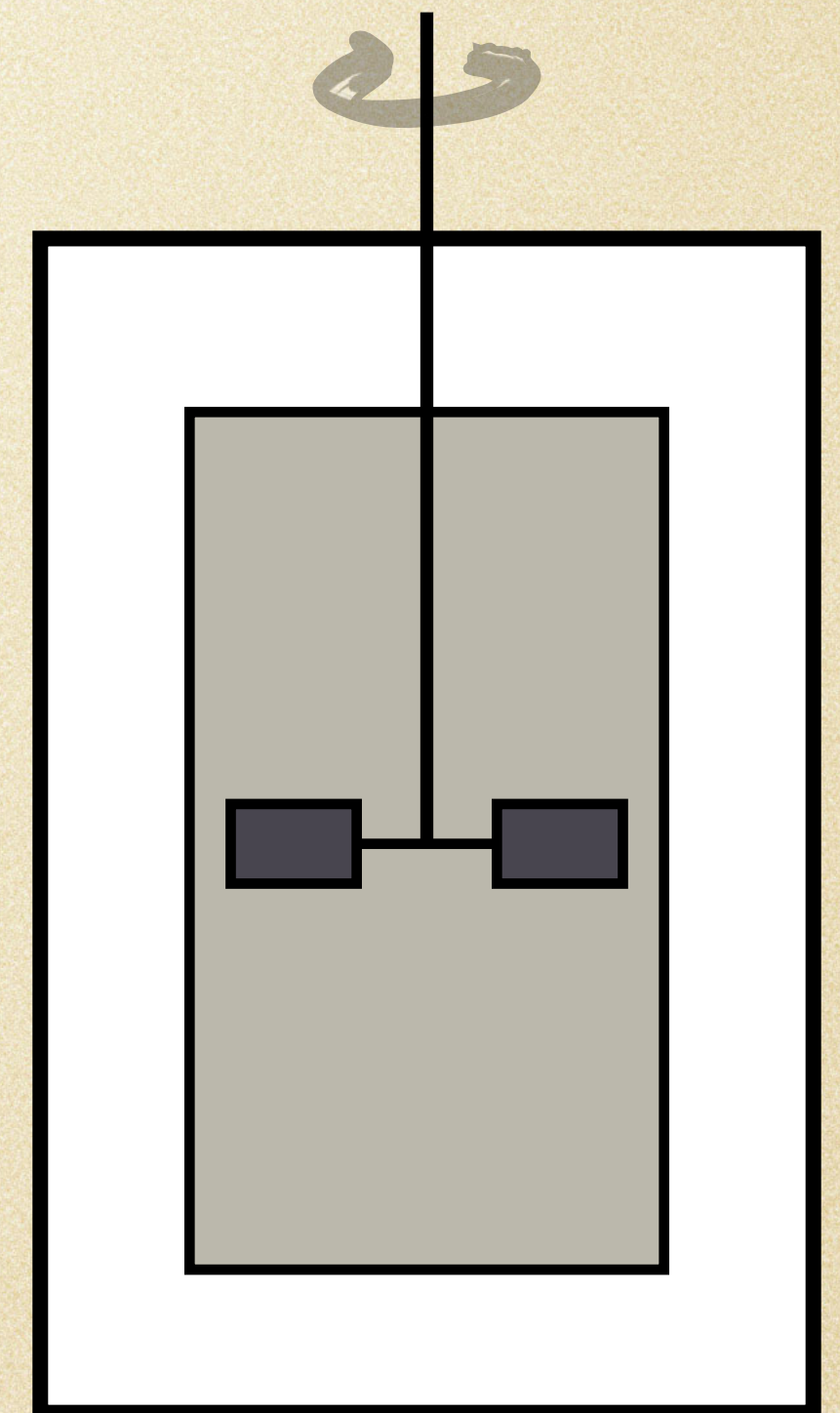
entropia pri vyrovnávaní tlakov

- nech sú deje v obidvoch plynoch izotermické a $P_1 < P_2$
- pre izotermický dej $\delta Q_i = -P dV_i$ (lebo $dU = m c_V dT = 0$)
- $-dV_1 = dV_2$ čiže $\delta Q_1 < -\delta Q_2$ čiže $\delta Q_1 + \delta Q_2 < 0$
- $dS = d(S_1 + S_2) = -\frac{\delta Q_1}{T} - \frac{\delta Q_2}{T} > 0$ (za predpokladu $T > 0$)
- aj pri tomto nevratnom deji celková entropia (definovaná ako súčet entropií jednotlivých častí) v každom okamihu rastie
- tento záver by neplatil len v prípade záporných teplôt T



entropia pri procesoch s trením

- ďalším typom nevratných procesov sú všetky procesy s trením
- napríklad Joulov experiment (pri ňom dochádza k vnútornému treniu v tekutine aj k treniu medzi tekutinou a stenami nádoby)
- objem plynu sa nemení, takže plyn koná nulovú prácu
- teplota plynu sa zvyšuje a s ňou aj vnútorná energia $U = mc_v T$
- $dU = -\delta Q - 0 > 0$ čiže $dS = -\delta Q/T > 0$ (ak $T > 0$)
- ďalší nevratný proces, v ktorom celková entropia pri kladných teplotách vždy rastie

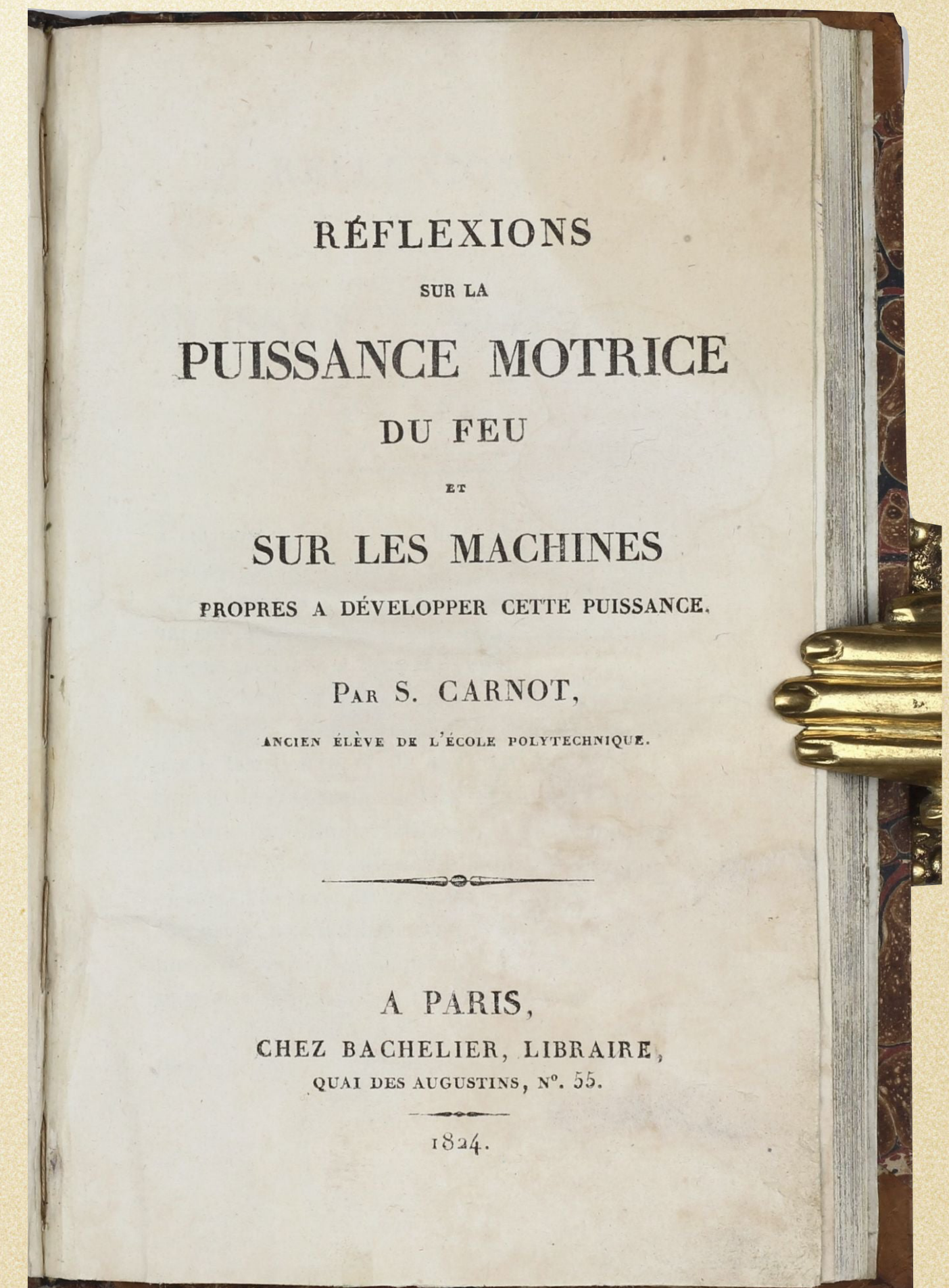


otázky

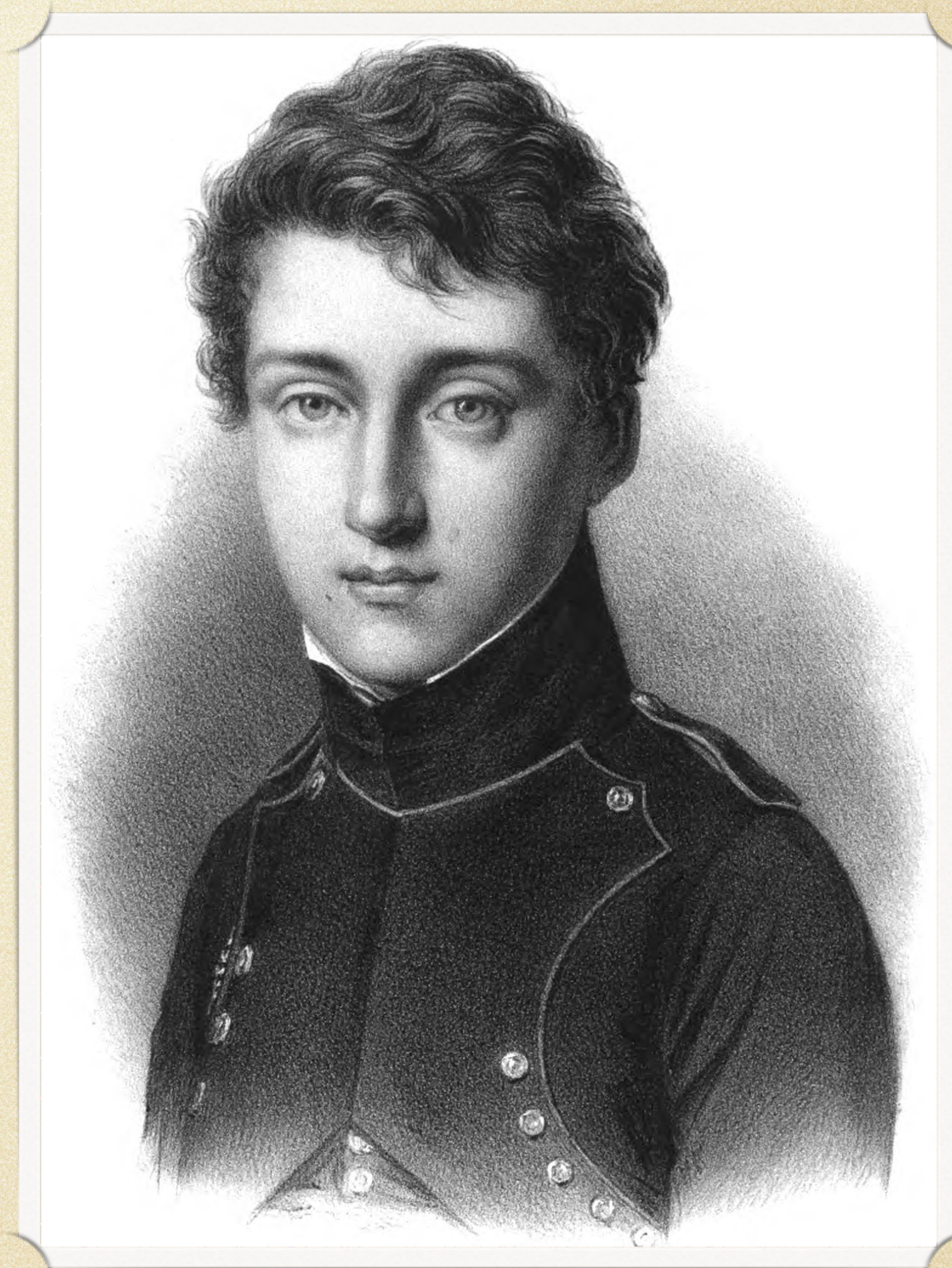
- vyzerá to tak, že pri nevratných procesoch entropia plynu naozaj rastie
- platí to pre všetky “rozumne obmedzené” nevratné procesy s plynmi?
- nie je už načase definitívne vyjasniť, čo sú “rozumne obmedzené procesy”?
- dá sa entropia analogicky definovať aj pre iné termodynamické systémy a bude takto definovaná entropia rovnako súvisieť s nevratnosťou?
- čo se deje s entropiou pri záporných teplotách T ?
- môžu vôbec existovať záporné teploty T ?

pointa, ktorá bola na začiatku

- entropia ako všeobecná termodynamická veličina uzrela svetlo sveta medzi rokmi 1860 a 1865 (konkrétne slovo vymyslel Robert Clausius)
- k tomuto pojmu priviedla fyzikov štyridsať rokov stará knižka Sadiho Carnota, ktorú si v čase jej vydania v podstate nikto nevšimol
- fakt je, že knihu s takým názvom by človek najskôr hľadal v knižnici školy pre čarodejníkov (Hogwarts)
- volala sa Úvahy o hybnej síle ohňa



Sadi Carnot (1796-1832), vojak a inžinier, jedna z najpozoruhodnejších postáv dejín fyziky. Svoju jedinú (mimoriadne originálnu) vedeckú prácu napísal ako 27-ročný (o deväť rokov neskôr zomrel počas epidémie cholery). Táto práca bola založená na teórii kalorika, ale keď bola teória kalorika vyvrátená (čo sa však stalo až o dvadsať rokov neskôr) Carnotových hlavných argumentov a záverov sa to vôbec nedotklo. Jeho logika bola taká precízna, že prežila aj smrť kalorika.

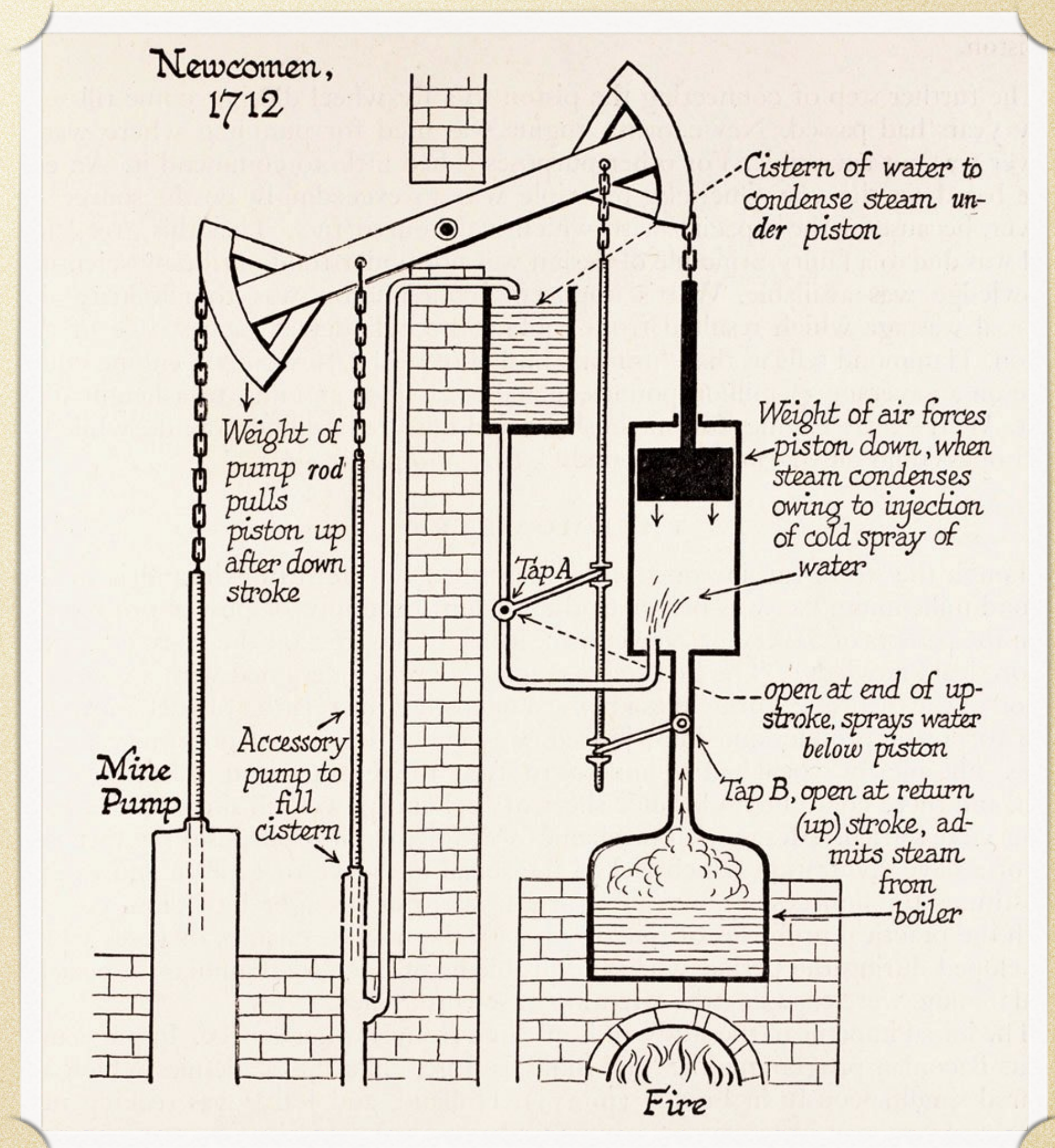


súčasníci

Napoleon Bonaparte, Michael Faraday, Niccolò Paganini, Simón Bolívar, Ján Kollár, Ján Hollý

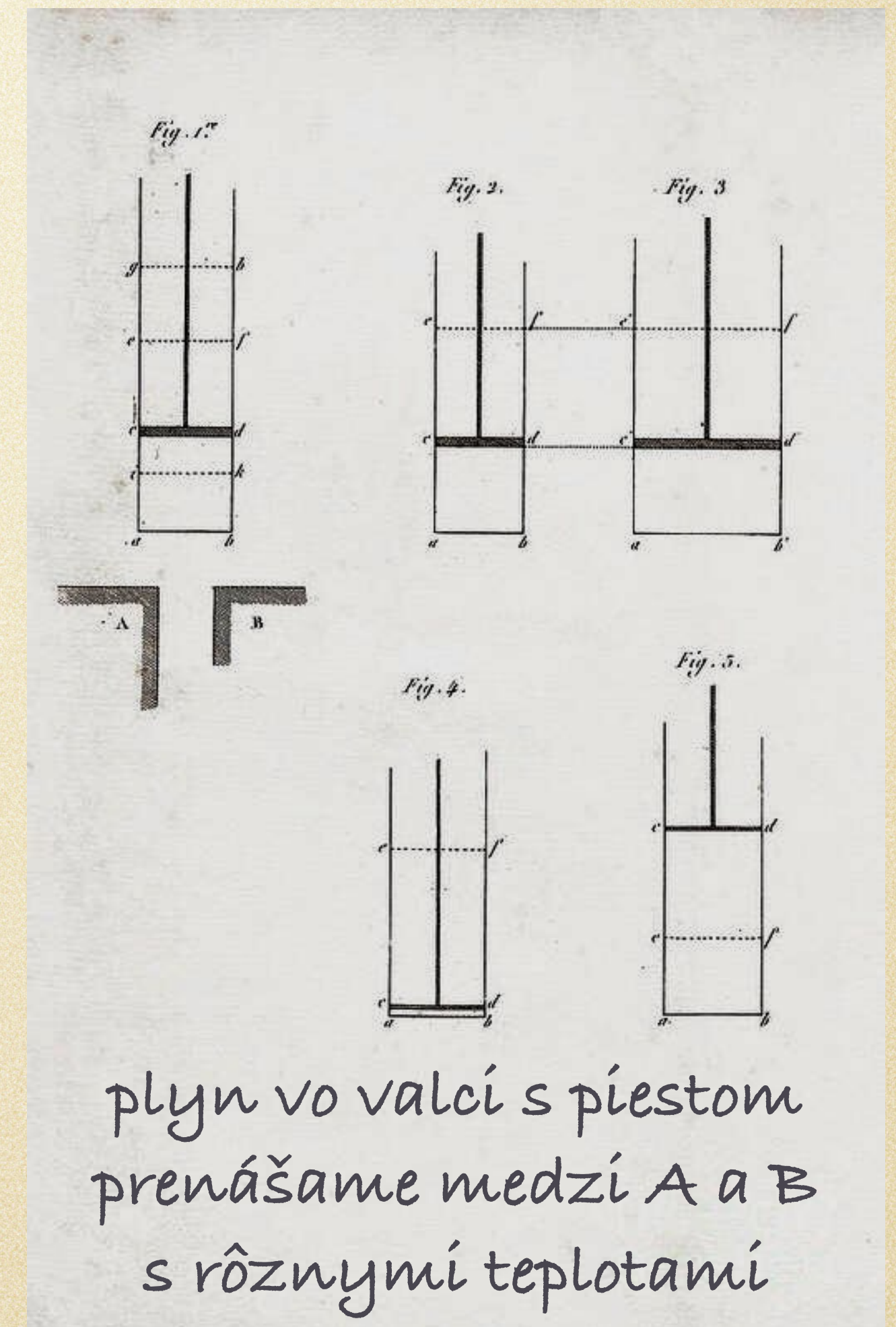
základná Carnotova otázka

- sto rokov pred Carnotom mali Angličania takýto problém: bane boli od určitej hĺbky zatopené vodou, ktorú bolo treba odčerpávať
- a tak vymysleli parný stroj, ktorý vodu z uhoľnej bane čerpal pomocou uhlím zohrievanej vody
- prvé parné stroje mali extrémne nízku účinnosť (na užitočnú prácu dokázali premeniť menej ako 1% dodaného tepla, po polstoročí ich vylepšil James Watt tak, že účinnosť dosahovala asi 3%)
- Carnot: aká je maximálna možná účinnosť takýchto strojov? koľko tepla sa dá premeniť na prácu?



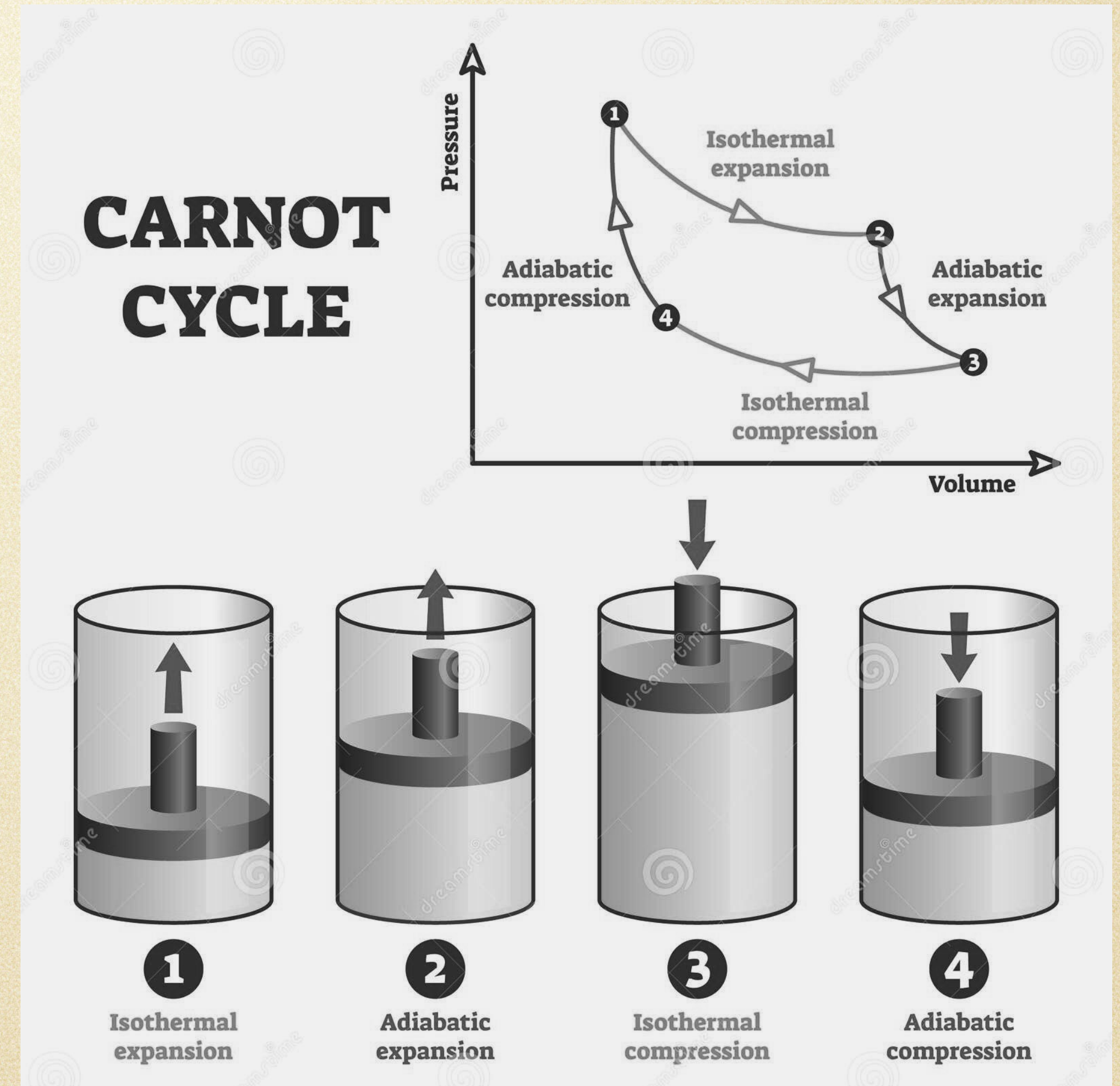
základný Carnotov prístup

- parný stroj (správne) považoval za tepelný stroj, fungujúci na základe periodicky opakovaného zohrievania a chladenia
- vymyslel abstraktný úplne nepraktický stroj (nepraktický, pretože hrozne pomalý) a o tomto stroji ukázal, že má najvyššiu možnú účinnosť
- vypočítal účinnosť tohto stroja
- týmto výpočtom ukázal, že maximálna možná účinnosť nezávisí od konštrukčných detailov, ale len a len od teplôt ohrievača a chladiča



základné fázy práce Carnot. stroja

- izotermické rozpínanie pri teplote T_h
- adiabatické rozpínanie
- izotermické stláčania pri teplote T_c
- adiabatické stláčanie
- najdôležitejšia vlastnosť celého cyklu: ak všetko prebieha dostatočne pomaly všetky štyri fázy sú vratné procesy (presnejšie povedané, procesy blízke abstraktným vratným procesom)



TOTO JE NEDOKONČENÁ PREZENTÁCIA

nasledujú rozhárané slidy, ktoré ešte potrebujú dorobiť

NA SKÚŠKU Z NICH TREBA VEDIETĚ LEN VÝPOČET
ÚČINNOSTI CARNOTOVHO CYKLU A TIE VECI, KTORÉ
SÚ POTREBNÉ K TOMUTO VÝPOČTU

vratné deje – almost, but not quite

- vratné procesy v termodynamike naozaj prísne vzaté neexistujú, respektíve existujú takmer, ale nie celkom
- to, čo existuje, sú procesy veľmi blízke vratným procesom, a tým sa zvykne hovoriť vratné (je to trochu máťuce, ale zvykli si mnohí, zvykneme si aj my)
- takými procesmi sú väčšinou rôzne dostatočne pomalé procesy bez trenia
- ako príklady si môžeme predstaviť pomalé stláčanie alebo rozpínanie plynu vo valci s piestom bez trenia (medzi piestom a stenami valca)

typické vratné procesy

pomalý adiabatický dej

- stláčame respektíve rozpíname plyn vo valci umiestnenom v termoske
- pri stláčaní (rozpínaní) musí byť vonkajší tlak stále o máličko väčší (menší) ako meniaci sa tlak plynu (to musí dosiahnuť experimentátor)
- ani jeden z týchto dejov nie je vratný, ale sú takmer totožné a jeden z nich je obrátením druhého, takže sa zvyknú považovať za jeden vratný dej

pomalý izotermický dej

- stláčame respektíve rozpíname plyn vo valci v tepelnom kontakte s okolím, teplota okolia sa nemení
- ďalšie úvahy sú úplne rovnaké ako boli pri adiabatickom deji, takže opäť dva veľmi blízke nevratné deje považujeme za jeden vratný
- ak je trenie piesta nezanedbateľné, úvaha neprejde, pretože tlaky sa musia líšiť viac než len trošku, aby prekonalí to trenie

termodynamické procesy

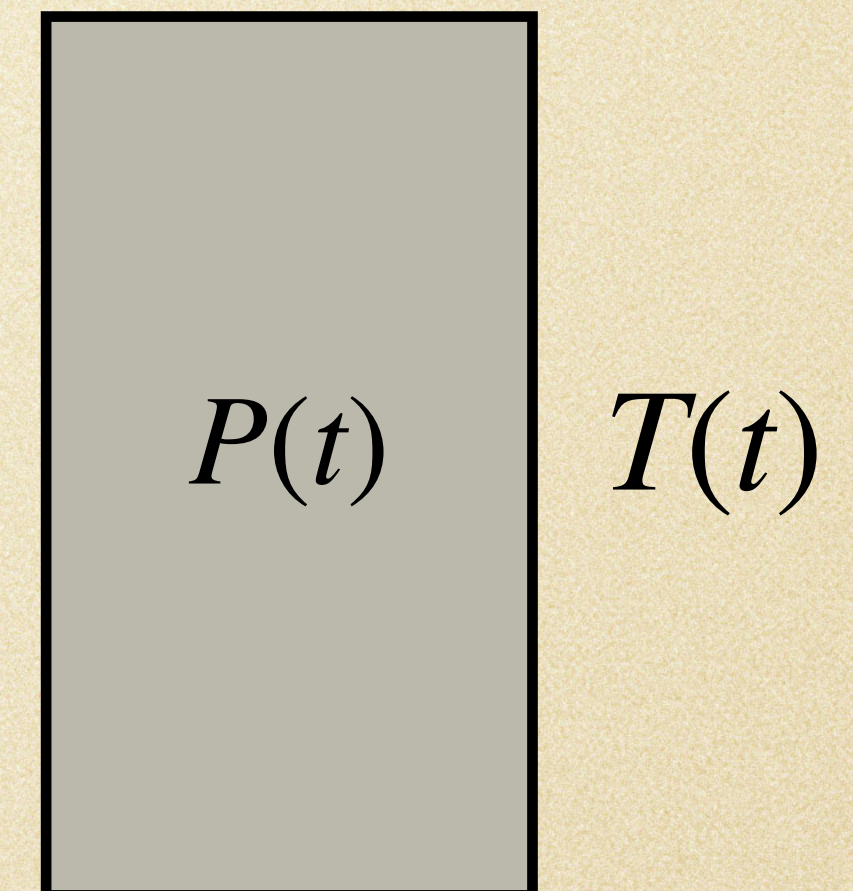
- bežný plyn sa v každom stave, v ktorom sú dobre definované hodnoty jeho stavových veličín (ľubovoľných dvoch zo štvorice P, V, T, U), nachádza v rovnováhe – jeho stav sa v čase nemení
- ako teda môže dochádzať k termodynamickým procesom či dejom, v rámci ktorých sa dobre definovaný stav plynu mení s časom?
- termodynamický proces dosiahneme tým, že vonkajším pôsobením pomaly meníme niektorú zo stavových veličín (napríklad meníme vonkajší tlak na piest alebo vonkajšiu teplotu, pričom iné stavové premenné môžeme, ale nemusíme, udržiavať konštantné)

príklady termodyn. procesov

- izochorický dej – plyn v nádobe s nemenným objemom v tepelnom kontakte s okolím, teplotu okolia zadaným spôsobom pomaly meníme
- izobarický dej – plyn v nádobe s pohyblivým piestom v tepelnom kontakte s okolím, vonkajší tlak držíme konštantný, teplotu okolia pomaly meníme
- izotermický dej – plyn v nádobe s pohyblivým piestom v tepelnom kontakte s okolím, vonkajší tlak pomaly meníme, teplota okolia sa nemení
- adiabatický dej – plyn v nádobe s pohyblivým piestom vloženej v termoske, vonkajší tlak na piest pomaly meníme
- teraz si vypočítame zmeny stavových veličín, prácu a teplo pre všetky tieto deje (pretože ich v ďalšom budeme potrebovať a je to aj užitočné cvičenie)

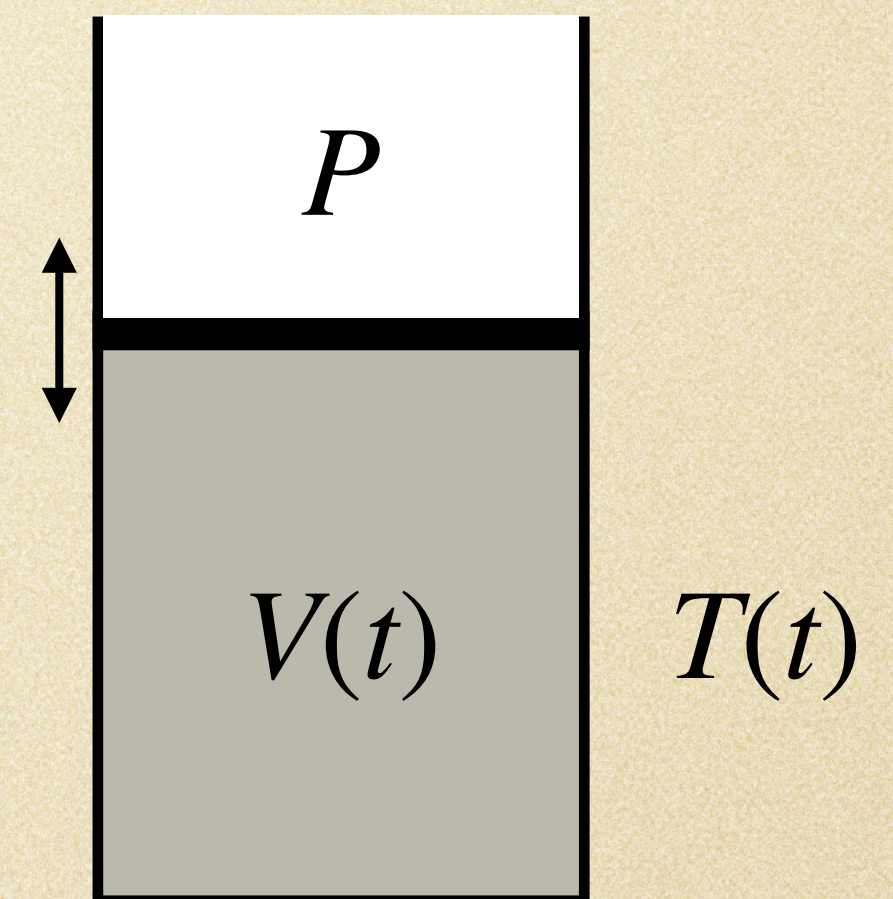
zmeny pri izochorickom deji

- $\Delta V = 0$
- $\Delta T = T_f - T_i$ (rozdiel konečnej a počiatočnej teploty)
- $\Delta P = m R' \Delta T / V$ (zo stavovej rovnice)
- $\Delta U = m c_V \Delta T$ (zo vzťahu pre vnútornú energiu)
- $A = 0$ (lebo objem sa nemení)
- $Q = -\Delta U - A = -m c_V \Delta T$ (z všeob. definície tepla)



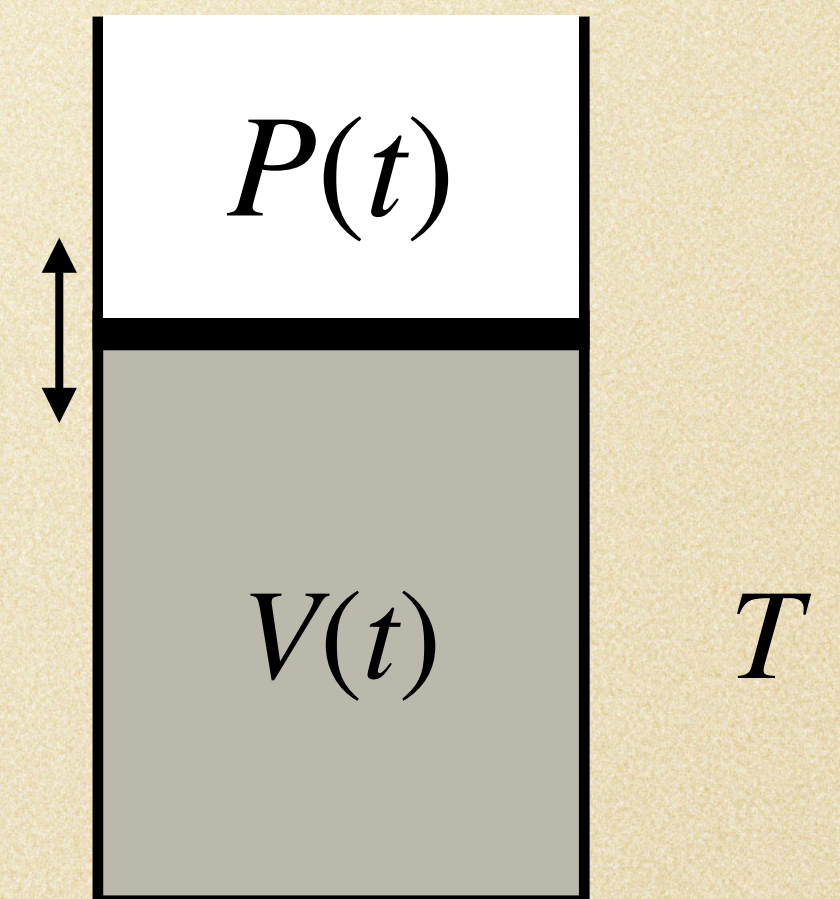
zmeny pri izobarickom deji

- $\Delta P = 0$
- $\Delta T = T_f - T_i$ (rozdiel konečnej a počiatočnej teploty)
- $\Delta V = m R' \Delta T / P$ (zo stavovej rovnice)
- $\Delta U = m c_V \Delta T$ (zo vzťahu pre vnútornú energiu)
- $A = P dV$ (práca pri konštantnom tlaku)
- $Q = -\Delta U - A = -m c_V \Delta T - P dV$ (z definície tepla)



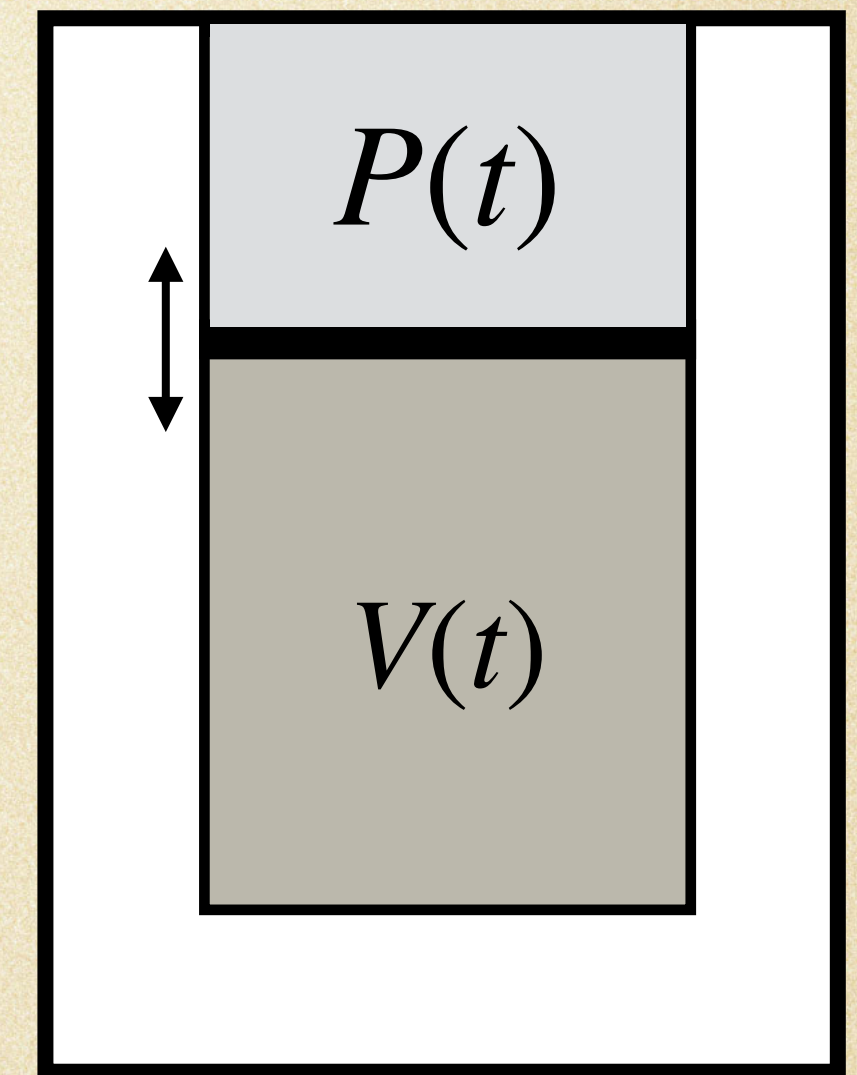
zmeny pri izotermickom deji

- $\Delta T = 0$
- $\Delta P = P_f - P_i$ (rozdiel konečného a počiatočného tlaku)
- $\Delta V = m R' T (1/P_f - 1/P_i)$ (zo stavovej rovnice)
- $\Delta U = 0$ (lebo $\Delta T = 0$)
- $A = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{m R' T}{V} dV = m R' T \ln \frac{V_f}{V_i}$
- $Q = -A$ (všimnime si, že z $\Delta T = 0$ nevyplýva $Q = 0$)



zmeny pri adiabatickom deji

- $Q = 0$
- $\Delta P = P_f - P_i$ (rozdiel konečného a počiatočného tlaku)
- $\Delta U = m c_v \Delta T$ (pričom ΔT ešte vyjadrené nemáme)
- $A = -\Delta U$
- na vyjadrenie ΔT (aj ΔV) potrebujeme poznať závislosť tlaku plynu od jeho objemu, čiže tzv. rovnicu adiabaty:
 $P V^\kappa = \text{const}$ (alebo $T V^{\kappa-1} = \text{const}$), kde $\kappa = c_p/c_v$
(túto rovnicu odvodíme na ďalšom slide)



z rovnice adiabaty sa ľahko ukáže (urobte to):
 $\Delta V = V_i \left((P_i/P_f)^{1/\kappa} - 1 \right)$
 $\Delta T = T_i \left((V_i/V_f)^{\kappa-1} - 1 \right)$

rovnica adiabaty

- keďže $Q = 0$, máme $\Delta U = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$
- pre malé zmeny ($V_2 = V_1 + dV$) to znamená
 $m c_V dT = - P dV$
- použijeme stavovú rovnicu
 $m R' dT = d(P V) = P dV + V dP$
- čiže $m R' dT = - m c_V dT + V dP$
- čiže $m c_P dT = V dP$
- dT teraz vyjadríme ako $-P dV/mc_V$
čím dostaneme $-c_P/c_V P dV = V dP$
- vydelením súčinom PV dostaneme
$$-\frac{c_P dV}{c_V V} = \frac{dP}{P}$$
- integrácia: $c_P/c_V \ln V = - \ln P + \text{const}$
- čiže $\ln(P V^{c_P/c_V}) = \text{const}$ a odtiaľ
- $$P V^{c_P/c_V} = \text{const}$$

a teraz už hor sa k entropii

- teplo a práca v izotermickom a adiabatickom procese sa nám veľmi zídu pri štandardnom (a historicky pomerne vernom) výklade entropie
- ešte predtým si však zavedieme entropiu v našom špeciálnom prípade bežných plynov jednoduchším a priamočiarejším spôsobom
- z tohto zavedenia nebudú úplne jasné všetky dôležité vlastnosti entropie (napríklad jej univerzálnosť), ale veľa dôležitých vlastností jasných bude
- tento prístup k entropii nie je založený na zmenách termodynamických veličín (ktoré sme počítali doteraz), ale na ich maličkých zmenách

otázky

- vyzerá to tak, že pri mnohých nevratných procesoch entropia rastie
- platí to pre všetky nevratné procesy s bežnými plynmi?
- platí to pre nevratné procesy s inými termodynamickými systémami?
- čo se deje s entropiou pri záporných teplotách T ?
- čo sa deje s entropiou pri vratných procesoch?
- existujú vôbec nejaké vratné procesy?

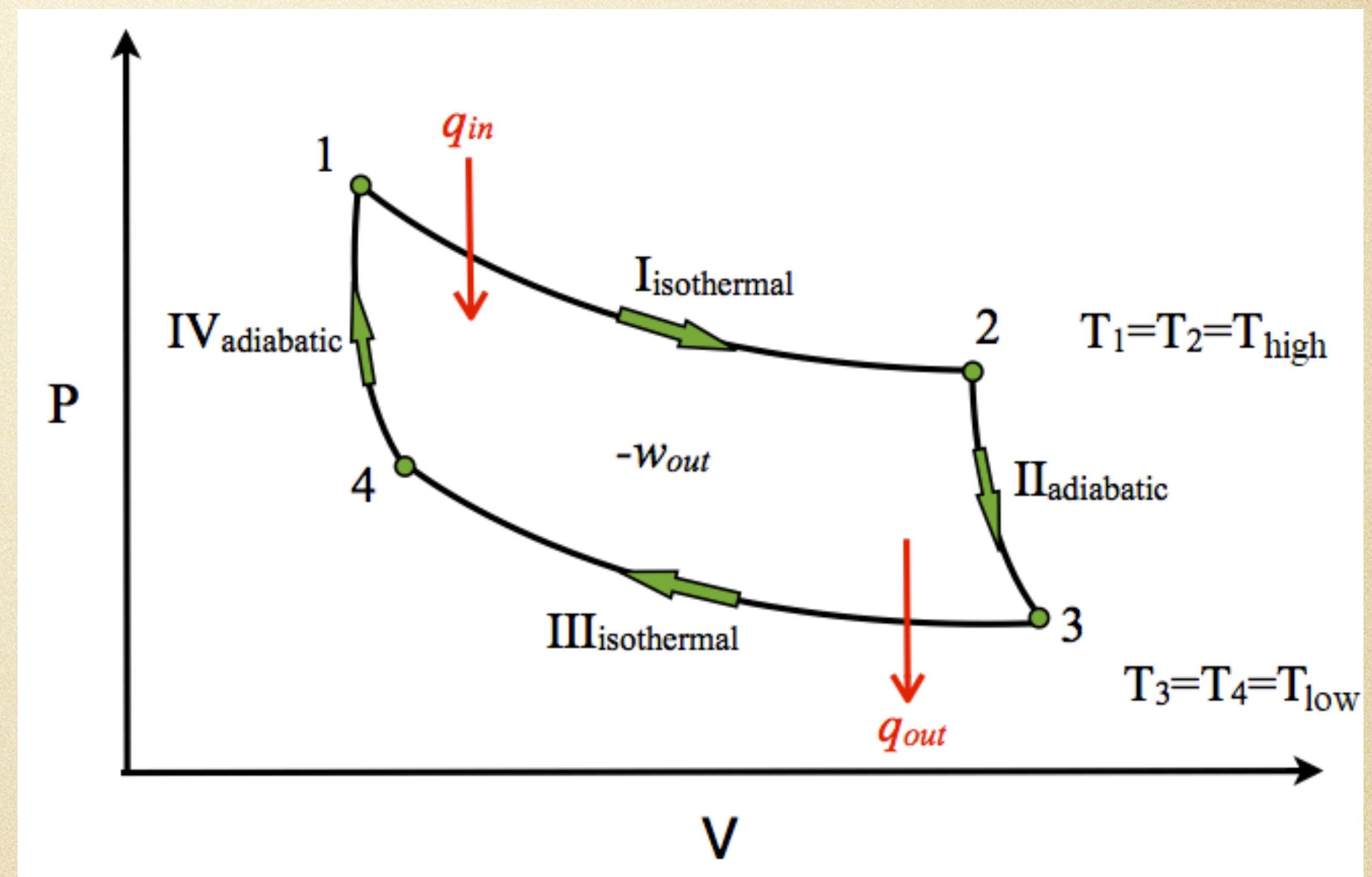
vratné procesy – almost, but not quite

- k odpovediam na otázky z minulého slidu vedie analýza vratných procesov, ktoré však v skutočnosti v termodynamike prísne vzaté neexistujú
- existujú však procesy ľubovoľne blízke vratným procesom a týmto sa zvykne hovoriť vratné (je to trochu mäťúce, ale zvykli si mnohí, zvykneme si aj my)
- príklady: pomalé adiabatické alebo izotermické a) stláčanie b) rozpínanie plynu
- vonkajší tlak sa pri týchto dejoch musí meniť tak, aby bol stále a) o trošku vyšší alebo b) o trošku nižší ako tlak plynu – ani jeden z týchto procesov nie je vratný, ale líšia sa od seba tak málo, že ak ich nerozlišujeme, vyzerajú ako vratné

základná vlastnosť Carnot. stroja

- je to najúčinnější možný tepelný stroj
- dôkaz: označme celkové teplo “prijaté” vratným (nevratným) strojom počas jedného cyklu Q_r (Q_i) a celkovú prácu vykonanú týmto strojom počas jedného cyklu označme A_r (A_i)
- pustíme vratný stroj v obrátenom režime (funguje ako chladnička)

- izotermický dej $A = m R' T \ln \frac{V_2}{V_1}$
- adiabatický dej $A = m c_v (T_2 - T_3)$
- izotermický dej $A = m R' T \ln \frac{V_4}{V_3}$
- adiabatický dej $A = m c_v (T_4 - T_1)$



- práce pri adiabatických dejoch sa vyrušia

- účinnosť:
$$\eta = \frac{A}{-Q_h} = \frac{m R' T_h \ln \frac{V_2}{V_1} + m R' T_c \ln \frac{V_4}{V_3}}{m R' T_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 + \frac{T_c \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_h \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

- kľúčová otázka: ako je definované konané teplo a práca v nevratnom deji?
- práca býva dobre definovaná aj pri pomalom nevratnom deji, napr. pri pohybe piesta s trením
- pomalý dej môže byť aj relatívne rýchly, dôležité je aby bol dobre definovaný tlak a objem a tie sa vplany dotávajú do rovnovážnych hodnôt dosť rýchlo

• $dU = \delta Q - \delta A = TdS - PdV$ prijaté teplo - vykonaná práca

• rovnovážny dej prijaté teplo $\delta Q_r = TdS$
 vykonaná práca $\delta A_r = \delta Q_r - dU$

• nerovnovážny dej menšia vykonaná práca $\delta A_i = \delta Q_i - dU \leq \delta A_r$
 čiže $\delta Q_i \leq \delta Q_r = TdS$

- opakovanie
- stavové premenné plynu P, V
- 0. veta teplota ako stavová veličina $t(P, V)$
- riedky plyn. $P \cdot V = a \cdot T$ $T(P, V) = \frac{1}{a} P V$
- 1. veta teplo ani mech. energia nie sú stavové veličiny
vnútorná energia je stavová veličina $U(P, V)$
 $dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - P dV$

izochora-izobara vs. izobara-izochora

- merné teplá c_V a c_P (to druhé nie je prísne vzaté merné teplo)

$$\begin{aligned}U(P, V) &= U_0 + c_V(T' - T_0) + c_P(T - T') - \int_{V'}^V PdV = \\ &= U_0 + \frac{1}{a}c_V V_0(P - P_0) + \left(\frac{1}{a}c_P - 1\right)P(V - V_0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}U(P, V) &= U_0 + c_P(T'' - T_0) - \int_{V_0}^{V''} PdV + c_V(T - T'') = \\ &= U_0 + \left(\frac{1}{a}c_P - 1\right)P_0(V - V_0) + \frac{1}{a}c_V V(P - P_0)\end{aligned}$$

dôsledok: $c_V = c_P - a$ výsledok: $U(P, V) = \frac{1}{a}c_V PV = c_V T$

- δQ a δA nie sú diferenciály (infinít. rozdiely) stavových veličín Q a A

- ale pre riedky plyn platí

$$\delta Q = dU - \delta A = dU + PdV = \frac{1}{a}c_V V dP + \left(\frac{1}{a}c_V + 1 \right) PdV$$

prekvapko: $\frac{\delta Q}{T} = c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V} = dS$ kde $S = c_V \ln P + c_P \ln V$

- nová stavová veličina S sa volá entropia

nevratný dej

- práca je definovaná zvonku, nie cez stavové premenné
- pri pomalom vratnom deji sú vonkajšia práca a vnútorná práca rovnaké, pri nevratnom deji je vonkajšia práca väčšia ako vnútorná, pretože niečo sa stratí trením (premení sa na teplo, koná sa ako teplo)
- práca pri nevratnom deji je väčšia ako pri vratnom, konané teplo je menšie
- $\delta Q \leq TdS$ (na pravej strane je teplo pri rovnovážnom deji)
- izolovaná sústava: $\delta Q = 0$ a ak $T > 0$ potom $dS \geq 0$

Newcomen,
1712

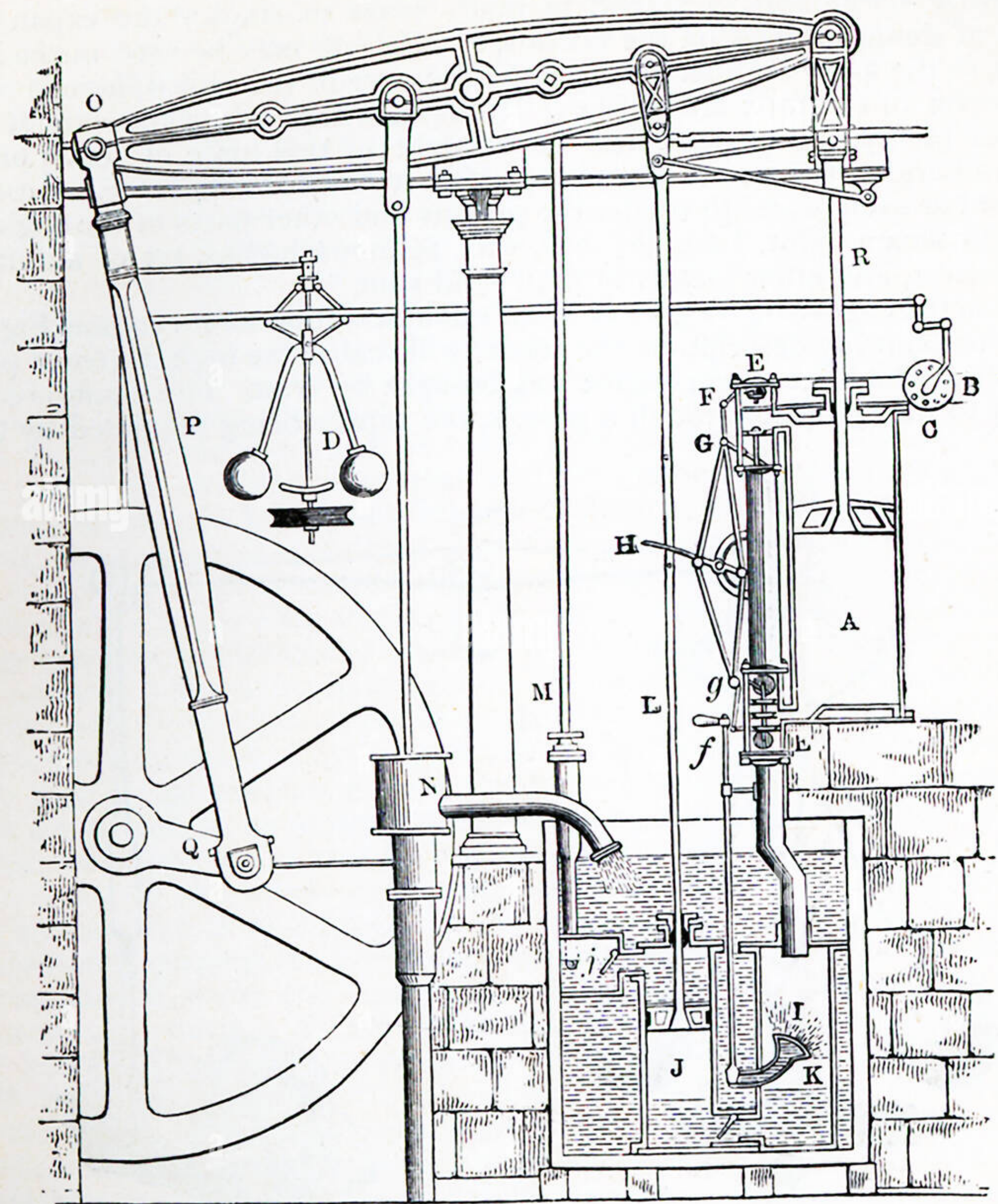
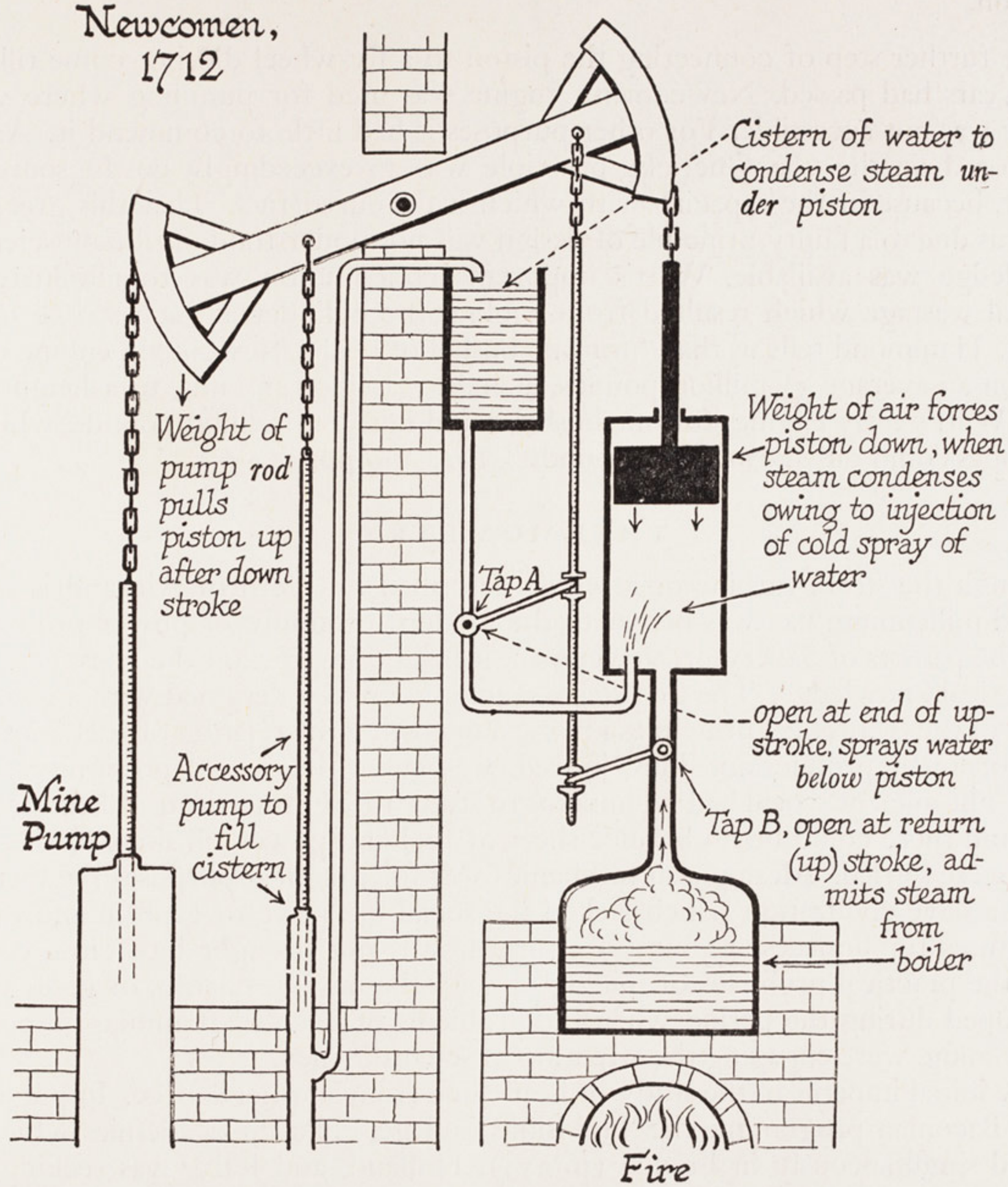


FIG. 3.—Watt's Double-action Steam Engine.