

entropia ako vyjadrenie nevratnosti

druhá veta termodynamická
v špeciálnom prípade

zmenené garde

- doteraz sme postupovali tak, že existenciu novej stavovej veličiny (konkrétne teploty alebo vnútornej energie) sme najprv nahliadli vo všeobecnosti a až potom sme ich vypočítali pre riedky plyn
- rovnako sa to zvykne robiť aj v prípade entropie, aj keď tam sa zdá byť didakticky rozumnejší opačný postup – najprv zaviesť entropiu pre riedky plyn a až potom pre všeobecný termodynamický systém
- my budeme postupovať takýmto spôsobom – táto prednáška bude venovaná entropii riedkeho plynu, nasledujúca entropii všeobecne

malé zmeny termodynam. 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 “prijaté” plynom $\delta Q = dU + \delta A$ platí:

$$\delta Q = dU + PdV = mc_V dT + PdV = mc_V \alpha (PdV + VdP) + PdV$$

- po vydelení teplotou $T = \alpha P V$ dostaneme

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

dokončenie výroby

- diferenciál (malá zmena) logaritmu: $d \ln x = \frac{dx}{x} \quad \left(\Leftrightarrow \frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \right)$
- vzťah pre $\frac{\delta Q}{T}$ teda môžeme prepísať na: $\frac{\delta Q}{T} = d (mc_P \ln V + mc_V \ln P)$
- veličina $S(P, V) = mc_P \ln V + mc_V \ln P + \text{const}$ je novou stavovou veličinou bežného plynu a táto stavová veličina umožňuje vyjadriť teplo “prijaté” plynom pri malej zmene stavu pomocou diferenciálu: $\delta Q = T dS$
- ak X nie je bezrozmerné, potom $c + \ln X$ radšej píšeme ako $c_0 + \ln (X/X_0)$

$$S(P, V) = S_0 + mc_P \ln V/V_0 + mc_V \ln P/P_0$$

entropia a prečo je taká slávna

- nová stavová veličina riedkeho plynu, ktorej existenciu sme práve odhalili, sa nazýva entropia
- entropia sa teší povesti mimoriadne dôležitej termodynamickej veličiny, ale z toho, ako sme ju dostali, vôbec nevidno, čím si ju zaslúžila
- ona si ju totiž zaslúžila niečím iným – niečím o čom doteraz nebola reč
- to niečo je takzvaná nevratnosť, ktorá je považovaná za kľúčovú vlastnosť celej termodynamiky – doteraz sme ju ignorovali, ale teraz už nemôžeme

má čas smer?

- subjektívny čas má smer (budúcnosť si nepamätáme a nemôžeme sa jej vyhnúť, minulosť si pamätáme a nemôžeme sa do nej vrátiť)
- objektívny čas (meraný počtom opakovaní nejakého periodického deja) v mechanike ani v elektrodynamike nevykazuje nijaký smer (ak nepôsobí trenie alebo odpor prostredia, čo sú ale prípady, ktoré svojím spôsobom patria do mechaniky aj do termodynamiky)
- v termodynamike je to inak, tam sú bežné procesy nevratné a pri takých procesoch o čase sa dá povedať, že ide len jedným smerom
- smer času (často sa hovorí šípka času) je the vlastnosť termodynamiky

obrátenie času

- ak natočíme nejaký termodynamický proces a potom film pustíme odzadu, dostaneme nerealistický proces, aký v prírode nikdy nepozorujeme



- kocky ľadu sa v teplej vode roztopia, ale nikdy z nej spontánne nevznikajú

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 druhé teleso využije 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 opačne (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

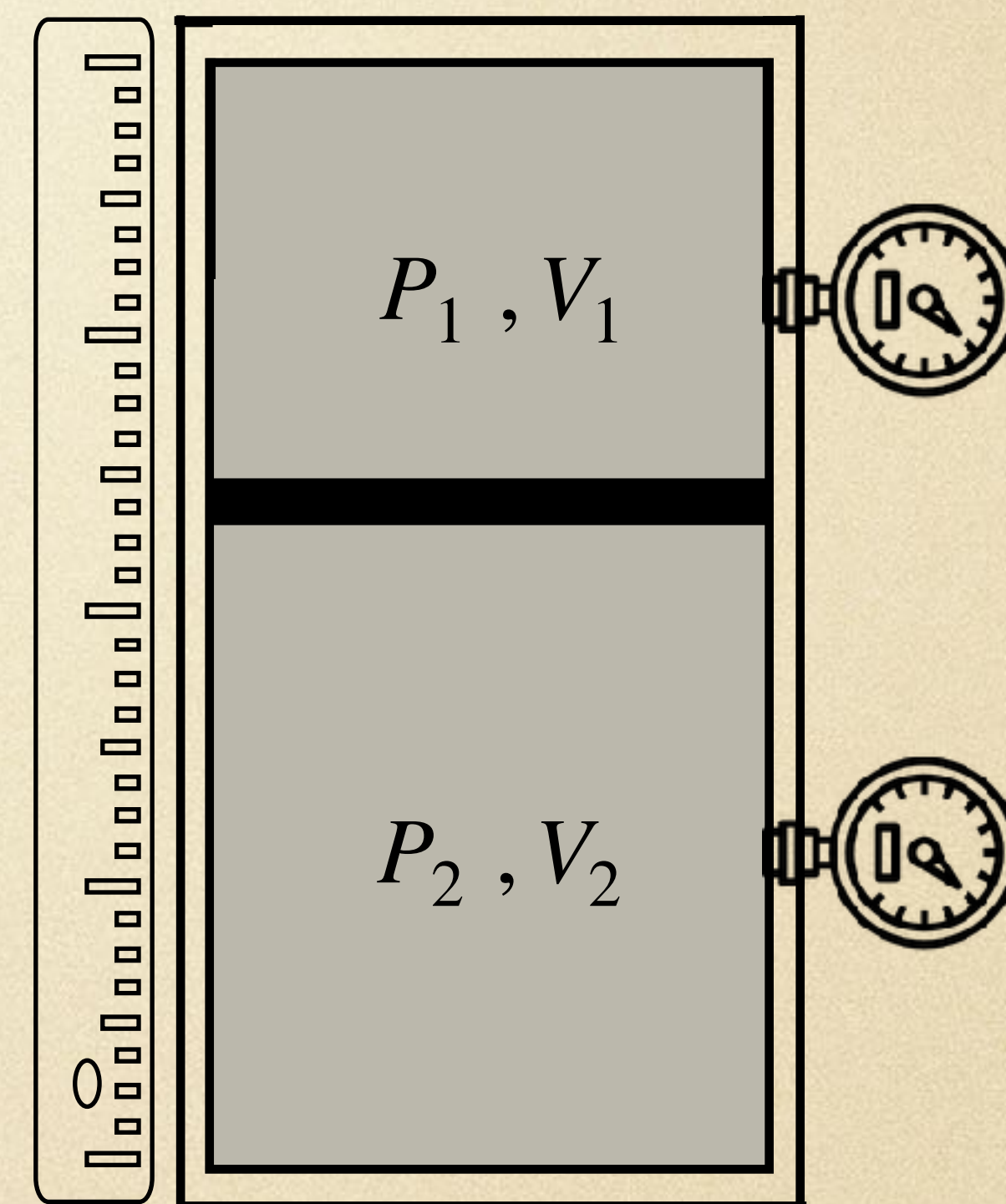
- aj zohrievanie telies trením (napr. v Joulovom experimente) je nevratný proces
- nikdy sa totiž nestane, že by to spontánne prebehlo opačným smerom (tekutina neroztočí lopatky spontánnym znížením svojej teploty – mechanický pohyb sa nedá vyvolať len “odoberaním” tepla z nejakej tekutiny či iného telesa)

rozšírenie pojmu termodynam. stav

- doteraz sme za termodynamický systém považovali čosi, čoho (rovnovážny) stav bol určený hodnotami termodynamických veličín (konštantných v čase)
- v našich príkladoch nevratných procesov sa však vyskytovali systémy, ktoré sa skladali z viacerých častí a nemohli byť ako celok charakterizované jednou hodnotou teploty alebo tlaku, ktorá by sa navyše v čase nemenila
- pri skúmaní nevratnosti je preto užitočné rozšíriť pojem systému a jeho stavu tak, aby tieto pojmy zahŕňali aj systémy zložené z viacerých podsystemov (pričom v dobre definovanom termodynamickom stave v doterajšom zmysle sa nachádzajú len tie podsystemy, nie celý systém)

system zložený z podsystémov

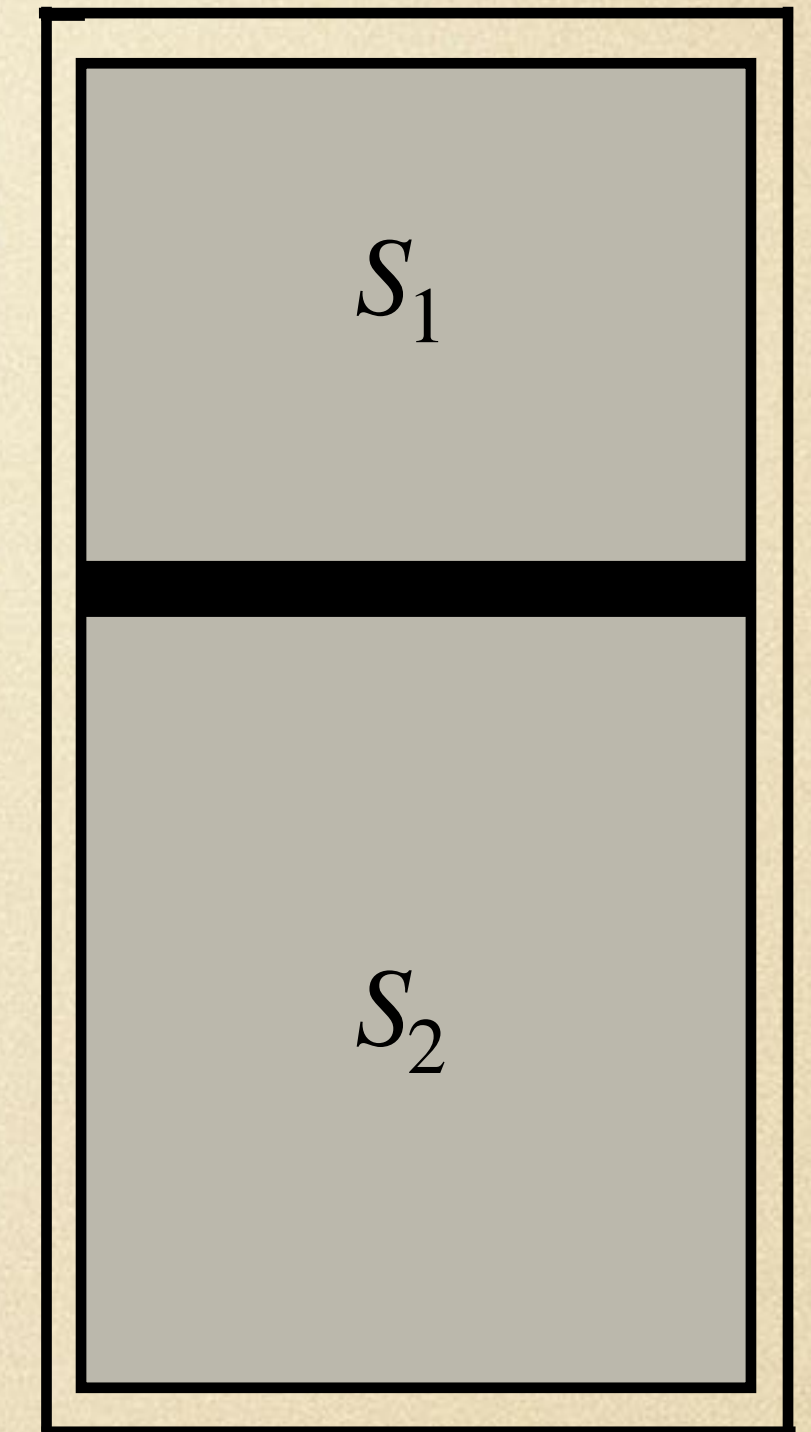
- v niektorých prípadoch sa stav plynu (alebo iného systému) nedá charakterizovať jednou dvojicou veličín ako sú P a V , ale stav jednotlivých jeho častí sa tak charakterizovať dá
- tlaky (aj teploty) jednotlivých častí sú dobre definované, celkový tlak (ani teplota) nie je dobre definovaný
- objemy (aj vnútorné energie) jednotlivých častí sú dobre definované, celkový objem (aj vnútorna energia) je tiež dobre definovaný ako súčet jednotlivých objemov (energií)
- veličinám ako tlak a teplota sa zvykne hovoriť intenzívne, veličinám ako objem a energia sa zvykne hovoriť extenzívne



prepážka môže byť
pohyblivá a / alebo
tepelne vodivá

entropia zloženého systému

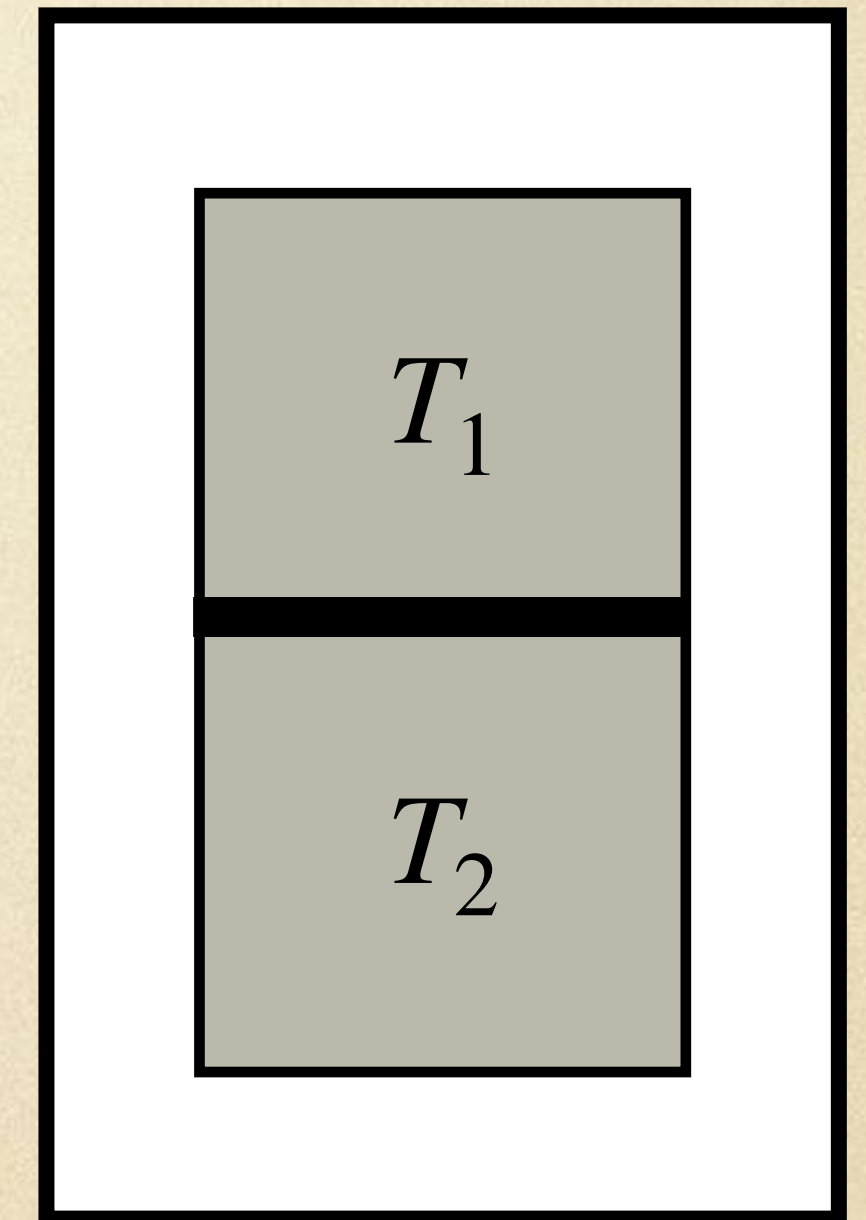
- predstavme si teraz systém zložený z dvoch od seba oddelených riedkych plynov v rovnovážnych stavoch s entropiami S_1 a S_2
- aká je entropia tohto zloženého systému?
- entropiu zloženého systému definujeme ako extenzívnu veličinu, čiže ako súčet entropií jednotlivých podsystémov
- v prospech takejto definície sa dajú uviesť celkom presvedčivé argumenty, ale tie sú asi nad rámec úplne úvodnej prednášky
- pre nás bude podstatné, že práve pri takomto rozšírení definície entropie bude nevratnosť veľmi úzko súvisieť s rastom entropie



$$S = S_1 + S_2$$

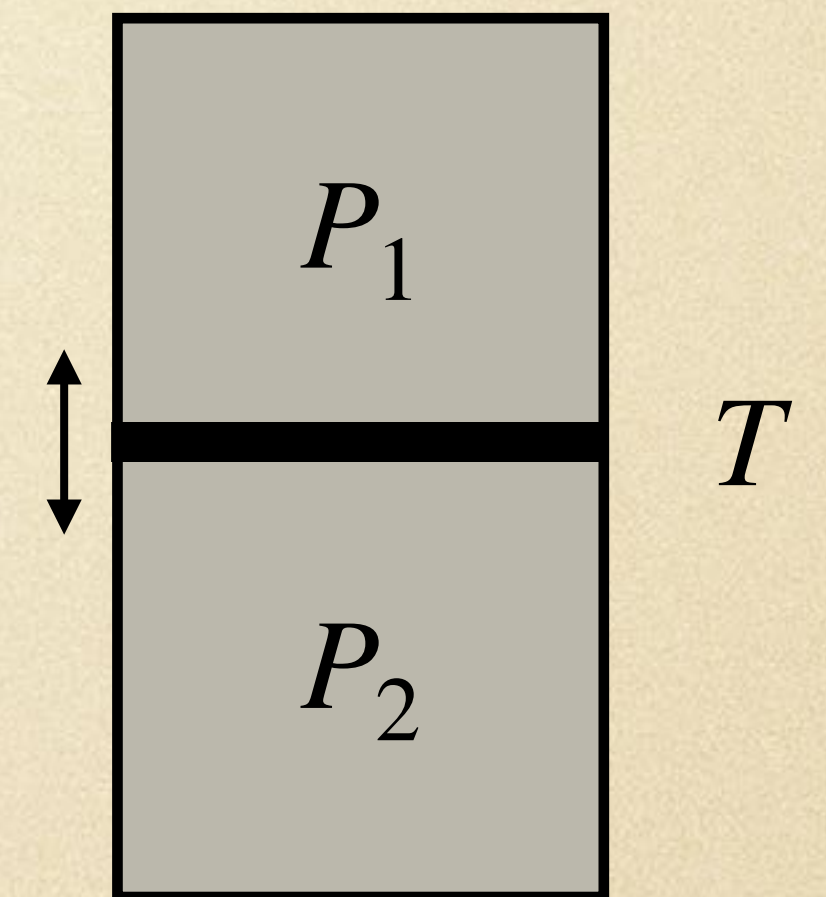
entropia pri vyrovnávaní teplôt

- 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 $0 < T_1(t) < T_2(t)$
- teplo “prijaté” prvým plynom je rovné teplu “odovzdanému” druhým plynom $\delta Q_1 = -\delta Q_2$
- 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



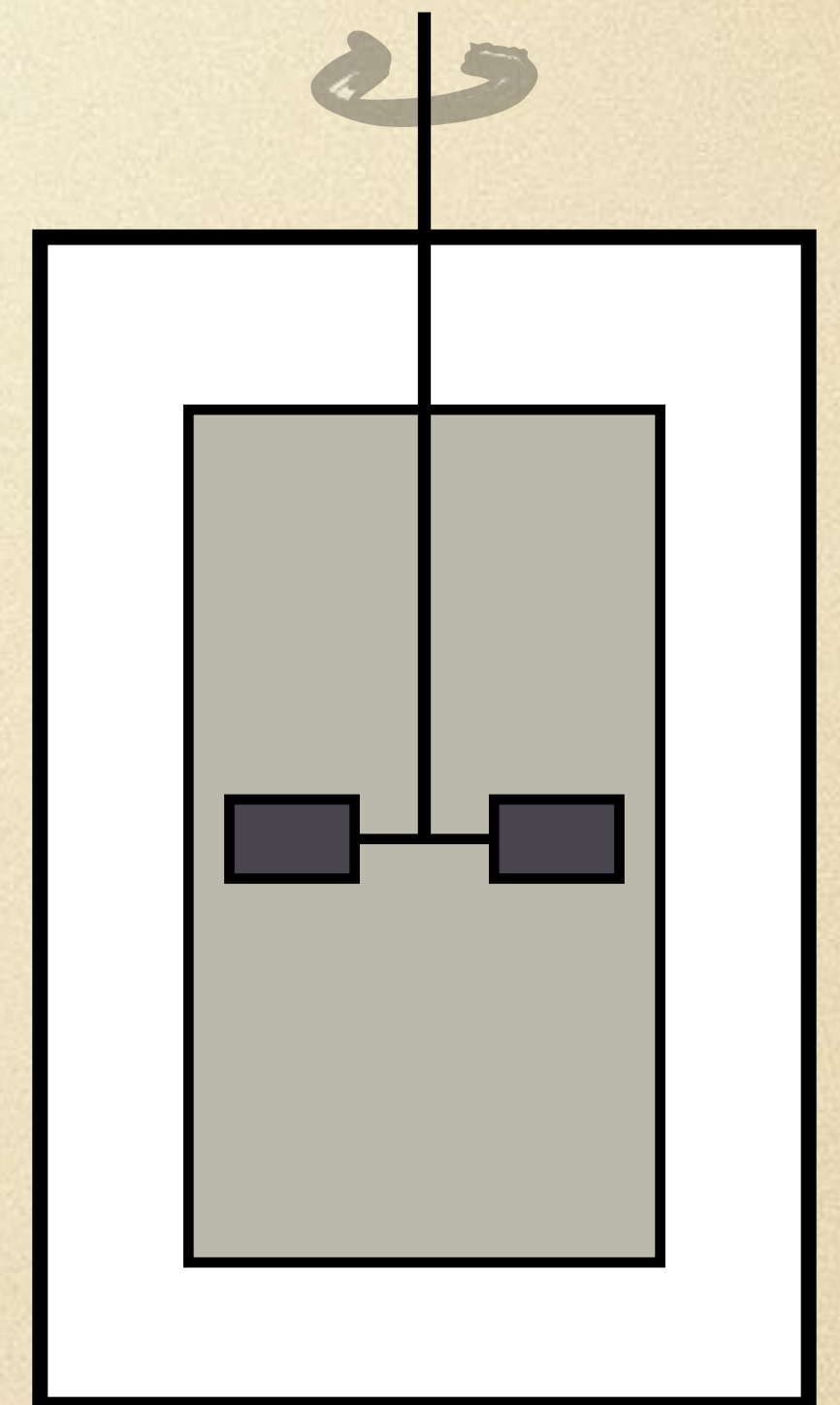
entropia pri vyrovnávaní tlakov

- nech sú deje v obidvoch plynoch izotermické a nech $P_1 < P_2$
- izotermický dej $\delta Q_i = \delta A_i = P dV_i$ (lebo $dU = m c_V dT = 0$)
- $dV_2 = -dV_1$ čiže $\delta Q_2 > -\delta Q_1$ 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



niekoľko poznámok

- vo všetkých troch vyššie uvedených príkladoch sme použili vzťah $\delta Q = T dS$ a nie explicitný tvar entropie pre riedky plyn $S = S_0 + mc_P \ln \frac{V}{V_0} + mc_V \ln \frac{P}{P_0}$
- dôvod je jednoduchý: explicitný tvar platí len pre riedky plyn, zatiaľ čo vzťah $\delta Q = T dS$ platí úplne všeobecne (aj keď sme to zatiaľ neukázali)
- užitočné cvičenie: prejdite si uvedené príklady rastu entropie pri nevratných dejoch ešte raz a použite pritom explicitný tvar entropie pre riedky plyn
- a teraz pozor: entropia nerastie v každom procese, niekedy môže aj klesať (ak ochladíme riedky plyn zvonku “odoberáme” tepla, jeho entropia klesne)

kedy entropia rastie?

- v dvoch z našich troch príkladov rastu entropie bol systém v termoske (učene sa tomu hovorí adiabatická izolácia)
- v jednom prípade bol systém v kontakte s okolím, ale aj tento príklad môžeme uvažovať ako systém v termoske, ak do tej termosky vložíme aj to okolie a potom ho chápeme ako súčasť systému
- v jednom prípade bol systém adiabaticky izolovaný, ale mechanicky interagoval s okolím (okolie konalo prácu)
- ukazuje sa, že práve adiabatická izolácia je kľúčovou vlastnosťou potrebnou pre formuláciu všeobecne platného prírodného zákona

fundamentálny fyzikálny zákon

- jeden z úplne základných prírodných zákonov (s primerane honosným názvom druhá veta termodynamická) nie je v podstate ničím iným, než konštatovaním nevratnosti termodynamických procesov
- niektoré čiastočné formulácie tohto zákona: teplé veci sa nezohrievajú od studených; tlaky sa vyrovnávajú a nie naopak; pohybom môžeme veci zohrievať, ale len ochladzovaním telies nevytvoríme pohyb
- problém s týmito formuláciami je jednak ten, že nie sú dosť všeobecné, ale jednak ten, že nie sú celkom pravdivé (pozri nasledujúci slide)
- základná úloha: nájsť formuláciu, ktorá bude všeobecná a pravdivá

v čom je problém?

- existujú tepelné stroje, ktoré opakovaným zohrievaním a chladením dokážu “premieňať teplo na prácu” – čiže dokážu vytvárať pohyb ochladzovaním telies (aj keď pritom potrebujú zohrievať iné telesá)
- ak pustíme tepelný stroj opačným smerom, funguje ako chladnička čiže ochladzuje nejaké telesá vďaka tomu, že teplejšie telesá zohrieva
- čiže nevratnosť nie je vlastnosť všetkých termodynamických procesov
- a práve adiabatická izolácia je tá vec, ktorá nám umožní druhú vetu termodynamickú sformulovať tak jasne, presne a všeobecne, ako sa na významný prírodný zákon sluší a patrí

formulácia očíslovania stavov

- skúsme stavy každého termodynamického systému očíslovať nejakým číslom s tak, aby platilo nasledovné: ak sa daný systém dokáže v termoske 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 v termoske vyvinúť zo stavu A do stavu B , aj zo stavu B do stavu A , priradíme im rovnaké číslo: $s(A) = s(B)$
- ak sa systém X skladá z viacerých podsystemov X_i (ktoré sú v rovnovážnych stavoch, ale nemusia byť vo vzájomnej rovnováhe) potom mu priradíme číslo s dané súčtom čísiel s pre jednotlivé podsystemy: $s(X) = \sum_i s(X_i)$

druhá veta termodynamická

- ak sa dajú číslom s konzistentne očíslovať všetky stavy, dostaneme stavovú veličinu (číslo priradené stavu), ktorá má v sebe zašifrovanú šípku času: prebiehať môžu len také procesy v termoske, pri ktorých veličina s neklesá
- druhá veta termodynamická hovorí, že také očíslovanie naozaj existuje: stavy termodynamického systému možno očíslovať tak, že všetky procesy v systéme, ktorý je v adiabatickej izolácii, prebiehajú len z počiatočných stavov s číslom s menším alebo rovným číslu s konečného stavu
- číslu s sa niekedy hovorí empirická entropia a jej súvis s entropiou S zatiaľ nie je jasný (aj keď v prípade riedkeho plynu sme nahliadli, že entropia S má v mnohých prípadoch vlastnosti empirickej entropie s)

to do list

- zatiaľ sme niekde na polceste
- máme dve stavové veličiny:
 - entropiu S (zatiaľ definovanú len pre riedky plyn)
 - metrickú entropiu s (definovanú pre ľubovoľný termodynamický systém)
- čo ešte potrebujeme urobiť:
 - definovať entropiu S pre ľubovoľný termodynamický systém
 - ukázať, že má vlastnosti metrickej entropie s
(a teda že ich môžeme stotožniť a používať len jednu entropiu)
- a práve toto bude obsahom nasledujúcej prednášky

záverečné zhrnutie

termodynamické veličiny všeobecne

- medzi definičné termodynamické veličiny $X_1, X_2, \dots$ nepatrí teplota, vnútorná energia, entropia ani empirická entropia
- teplota θ , vnútorná energia U a empirická entropia s definované pomocou nulej, prvej a druhej vety termodynamickej sú novými termodynamickými veličinami, ktoré nie sú v pôvodnom zozname
- explicitnú formulu pre s zatiaľ nemáme

termodynamické veličiny pre riedky plyn

- okrem objemu a tlaku máme definovanú teplotu definovanú pomocou nulej vety

$$T(P, V) = \frac{1}{m R'} P V$$

vnútornú energiu (pomocou prvej vety)

$$U(P, V) = m c_V T$$

a entropiu (zatiaľ nie pomocou druhej vety)

$$S(P, V) = S_0 + m c_P \ln \frac{V}{V_0} + m c_V \ln \frac{P}{P_0}$$

- máme podozrenie (ale zatiaľ nie dôkaz), že entropia S má vlastnosti empirickej entropie