

Entropia a tepelné stroje

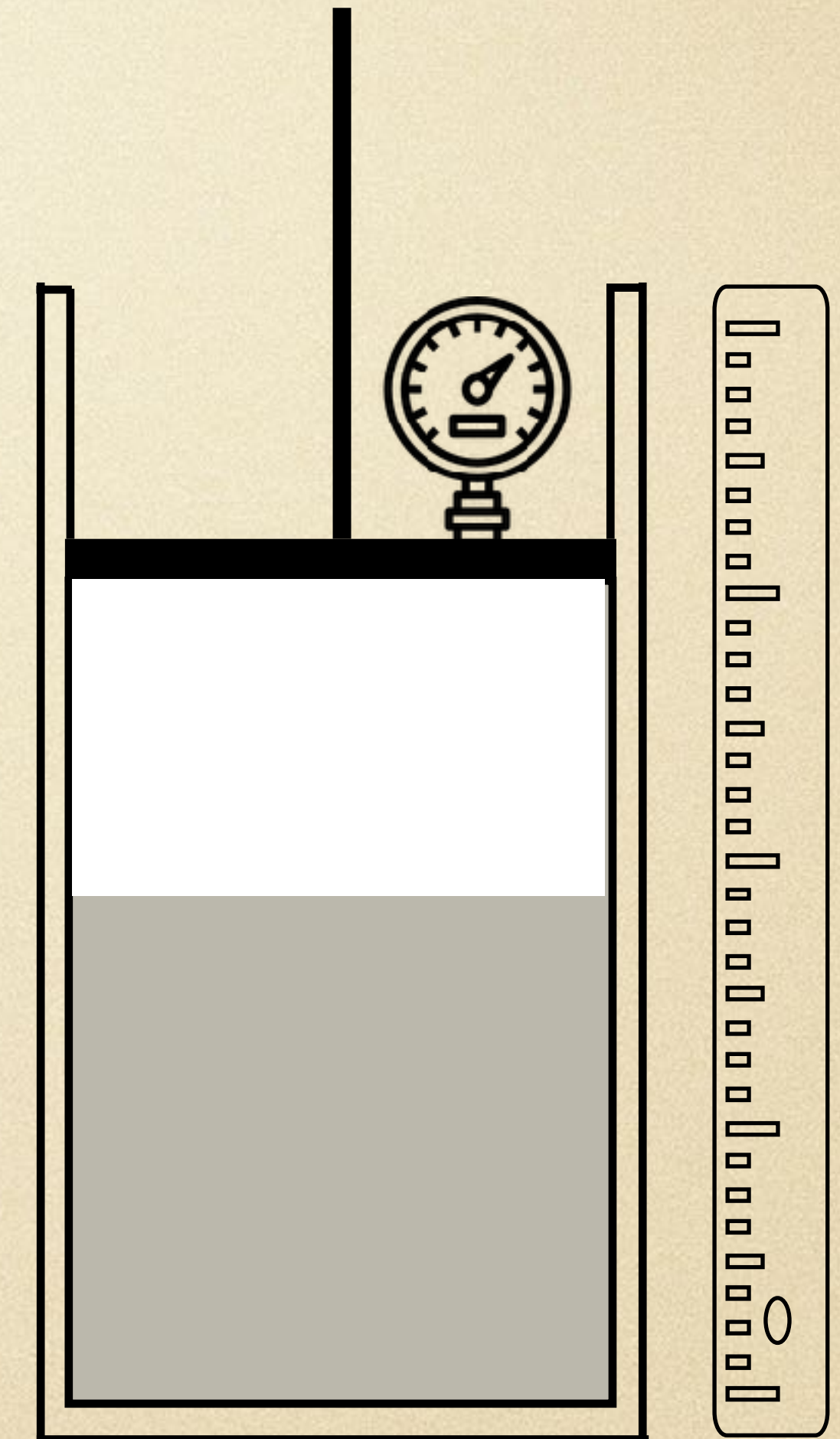
druhá veta termodynamická
všeobecně

to jsou paradoxy

- slávne slovné spojenie z Havlovej hry Audience (vrela odporúčam) by mohlo byť základným mottom celých dejín termodynamiky
- typickým príkladom (jedným z mnohých) je fakt, že entropia, čiže veličina charakterizujúca nevratnosť termodynamických procesov, sa v plnej všeobecnosti objavuje pri analýze vratných procesov
- vzhľadom na to, aké dôležité sú vratné procesy pre definíciu veličiny charakterizujúcu nevratnosť, bude na začiatok asi užitočné pozrieť sa podrobnejšie na rozdiely medzi vratnými a nevratnými procesmi (a tiež medzi pomalými a rýchlymi termodynamickými procesmi)

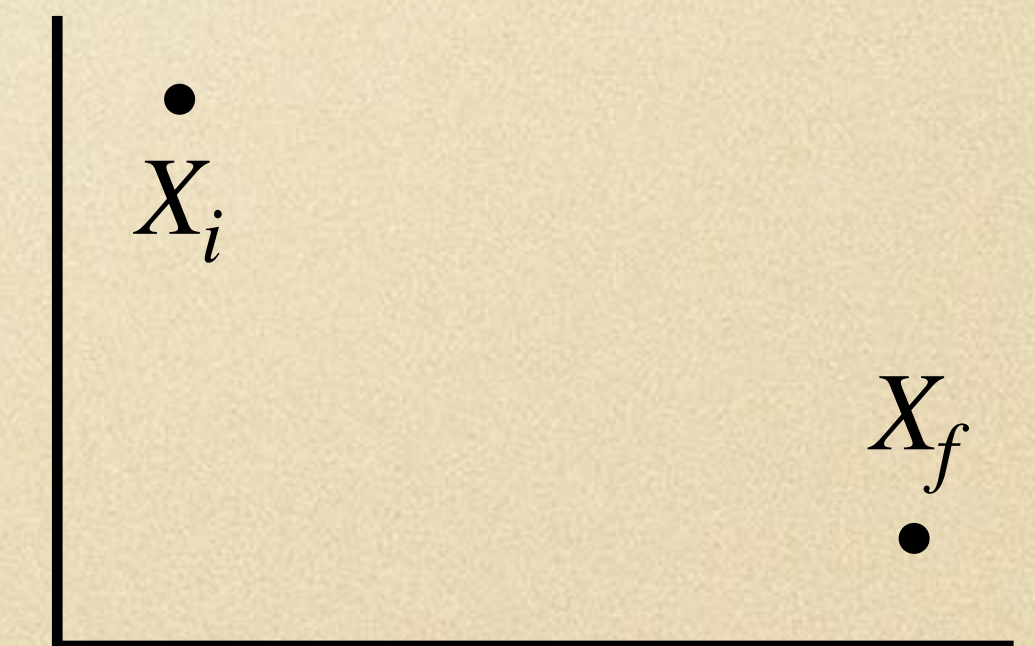
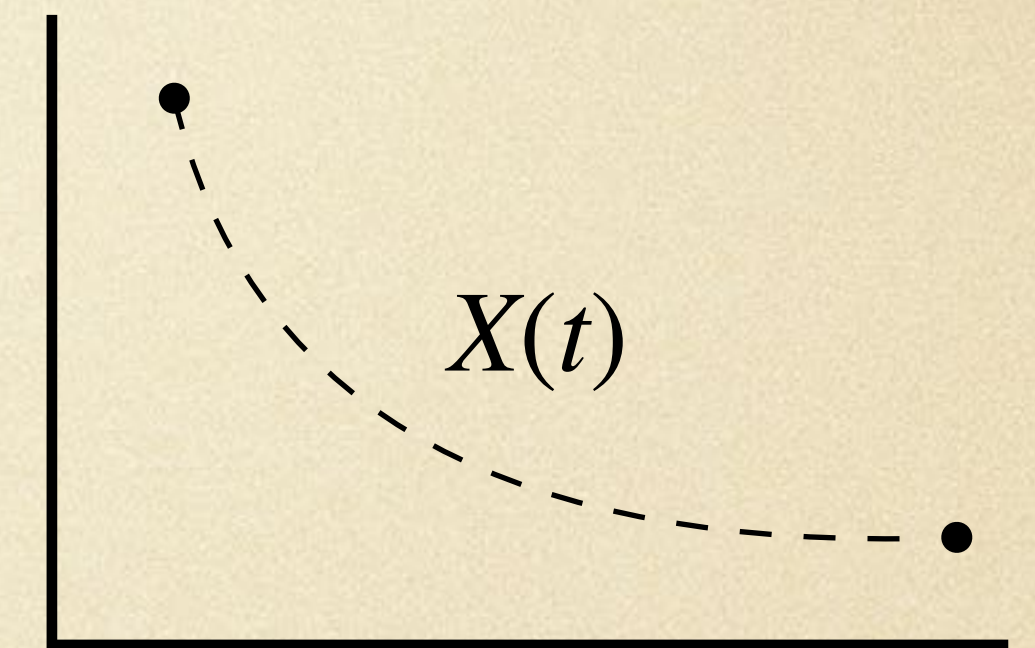
stav a termodynamický stav

- dôležité upozornenie: mnohé termodynamické veličiny (napr. objem a tlak plynu) nie sú vždy dobre definované
- ak napríklad piest prudko odtiahneme, plynu chvíľu trvá, kým zaberie celý objem a nadobudne všade rovnaký tlak
- počas tejto chvíle nie je stav plynu opísaný veličinami P a V
- dvojica veličín P, V opisujúca termodynamické stavy plynu teda neopisuje všetky jeho stavy, ale len také, v ktorých je tlak všade rovnaký a objem rovnomerne zaplnený (ak sa tento stav v čase nemení, hovorí sa mu rovnovážny stav)



pomalé a rýchle procesy (deje)

- pri pomalých procesoch má systém v každom čase dobre definovanú teplotu, tlak, objem a ďalšie stavové veličiny
- takýto proces sa dá opísať ako časový vývoj stavových veličín resp. ako časový vývoj stavu $X(t)$ (čiže tak ako mechanike)
- pri rýchlych procesoch (napríklad pri rýchlom stlačení plynu) nie je systém celý čas v dobre definovanom stave a proces sa preto nedá opísať ako časový vývoj stavu (stavových veličín)
- pre rýchle procesy môže existovať dobre definovaný počiatočný stav X_i aj koncový stav X_f , ale nie časový vývoj tohto stavu



poznámka k pomalým dejom

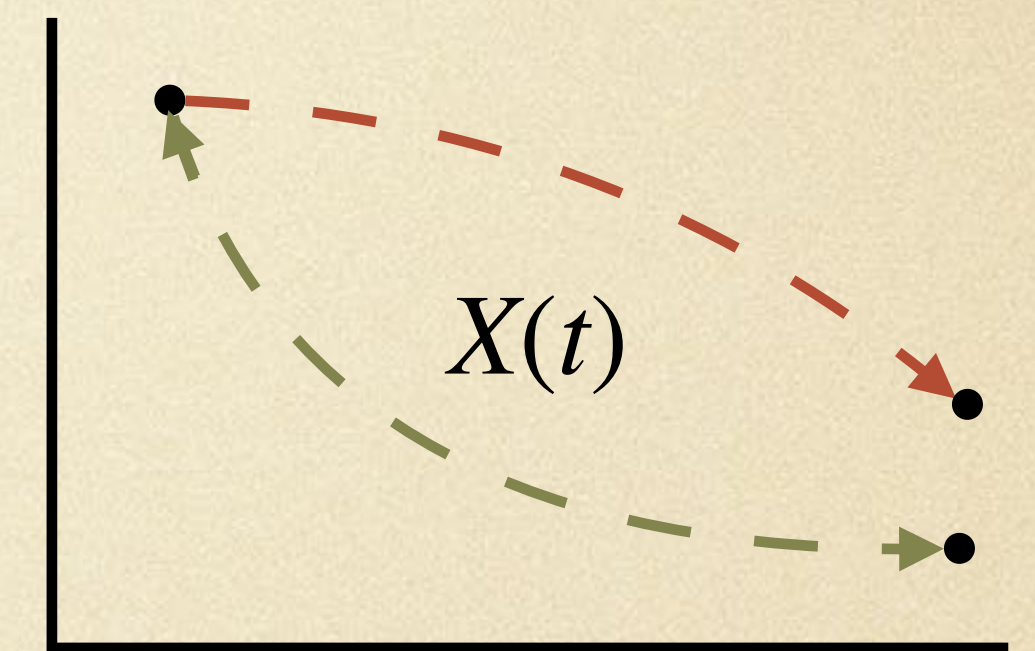
- termodynamický systém nachádzajúci sa v dobre definovanom termodynamickom stave (v stave s dobre definovanými hodnotami stavových veličín) by sa mal nachádzať v rovnováhe
- v rovnováhe sa však stav systému nemení, čo nás vedie k otázke: ako vlastne môže dochádzať k termodynamickým dejom, v rámci ktorých sa dobre definovaný (čiže rovnovážny) stav mení?
- pomalý proces sa dosahuje 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

vratnosť a nevratnosť rýchlych dejov

- rýchly termodynamický dej sa neodohráva ako časový vývoj v priestore termodynamických stavov, takže vratnosť a nevratnosť sa nedá definovať obrátením času v rámci časového vývoja termodynamických systémov
- dá sa však definovať pomocou počiatočného a konečného stavu:
proces $X_i \rightarrow X_f$ je (ne)vratný ak (ne)existuje proces $X_f \rightarrow X_i$
(vo všetkých týchto úvahách máme na mysli adiabaticky izolované procesy)
- takáto definícia je použiteľná aj pre pomalé procesy, pri ktorých sa však často používa iná definícia vratnosti a nevratnosti – pod nevratnosťou sa väčšinou myslí nevratnosť z tohto slidu, pod vratnosťou vratnosť z nasledujúceho slidu

vratnosť a nevratnosť pomalých dejov

- pomalé termodynamické deje, ktoré môžu prebiehať v čase jedným aj druhým smerom, nazývame vratné (príklad: deje s plynom vo valci s piestom bez trenia)
- pomalé termodynamické deje, ktoré môžu prebiehať v čase len jedným smerom, nazývame nevratné (príklad: deje s plynom vo valci s piestom s trením)
- vratné deje v termodynamike prísne vzaté neexistujú, existujú však procesy veľmi blízke vratným, ktoré už pri malinkej zmene vonkajších podmienok prebiehajú v čase opačným smerom, a práve tým sa zvykne hovoriť vratné (je to trochu mäťúce, ale zvykli si mnohí, zvykneme si aj my)



vratný proces
nevratný proces

dva dôležité 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

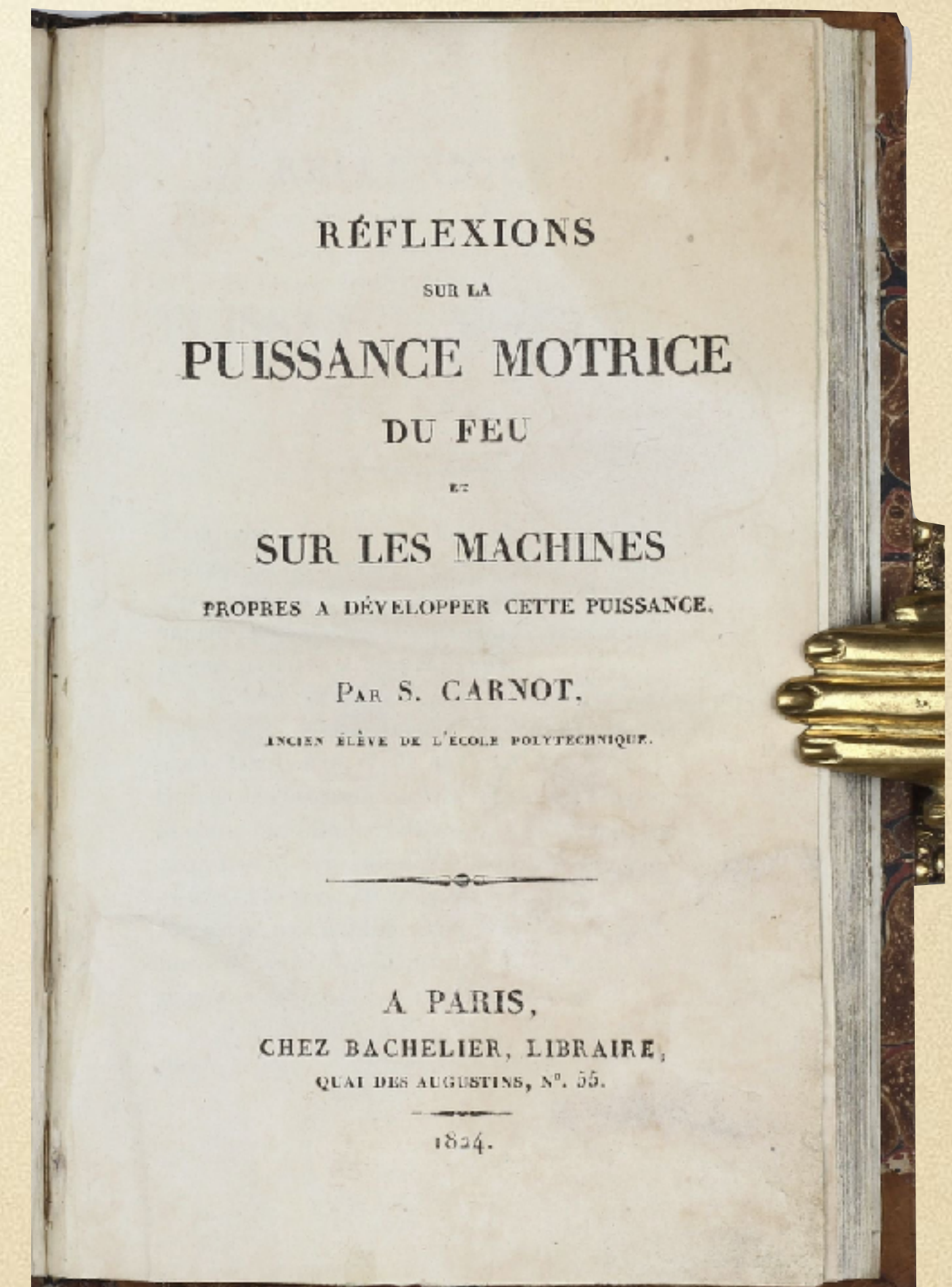
- stláčame respektíve rozpíname plyn vo valci v tepelnom kontakte s okolím, teplota okolia sa nemení
- ďalšie úvahy sú úplne rovnaké ako boli pri adiabatickom deji, takže opäť dva veľmi blízke nevratné deje považujeme za jeden vratný
- ak je trenie piesta nezanedbateľné, úvaha neprejde, pretože tlaky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

tak a ideme na to

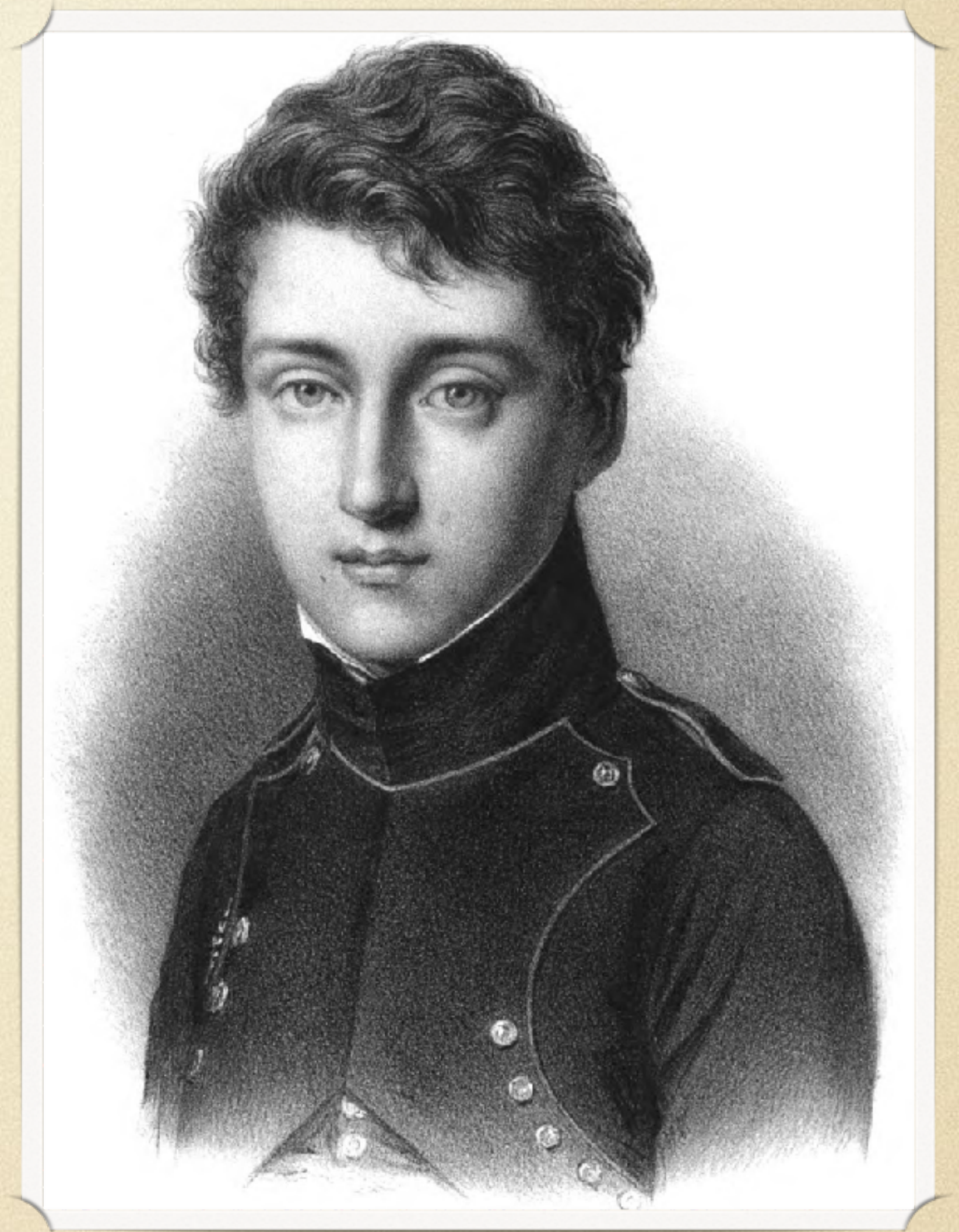
- pomocou vratných izotermických a adiabatických dejov teraz zavedieme entropiu pre ľubovoľný termodynamický systém
- táto nová univerzálna stavová veličina bude veľmi užitočná v rámci termodynamiky vratných dejov, ale jej hlavnou prednosťou bude jej súvis s nevratnými dejmi
- zo začiatku to pritom vôbec nebude vyzerať ako cesta k entropii
- ale entropia na nás v istej chvíli sama vykukne, len si ju treba všimnúť

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 (zomrel ako 36-ročný pri epidémii cholery). Táto práca bola založená na teórii kalorika, ale keď bola neskôr teória kalorika vyvrátená (čo sa však stalo až o dvadsať rokov neskôr) Carnotových základných argumentov ani záverov sa to vôbec nedotklo. Logika jeho úvah bola totiž taká presná a precízna, že prežila aj smrť kalorika.

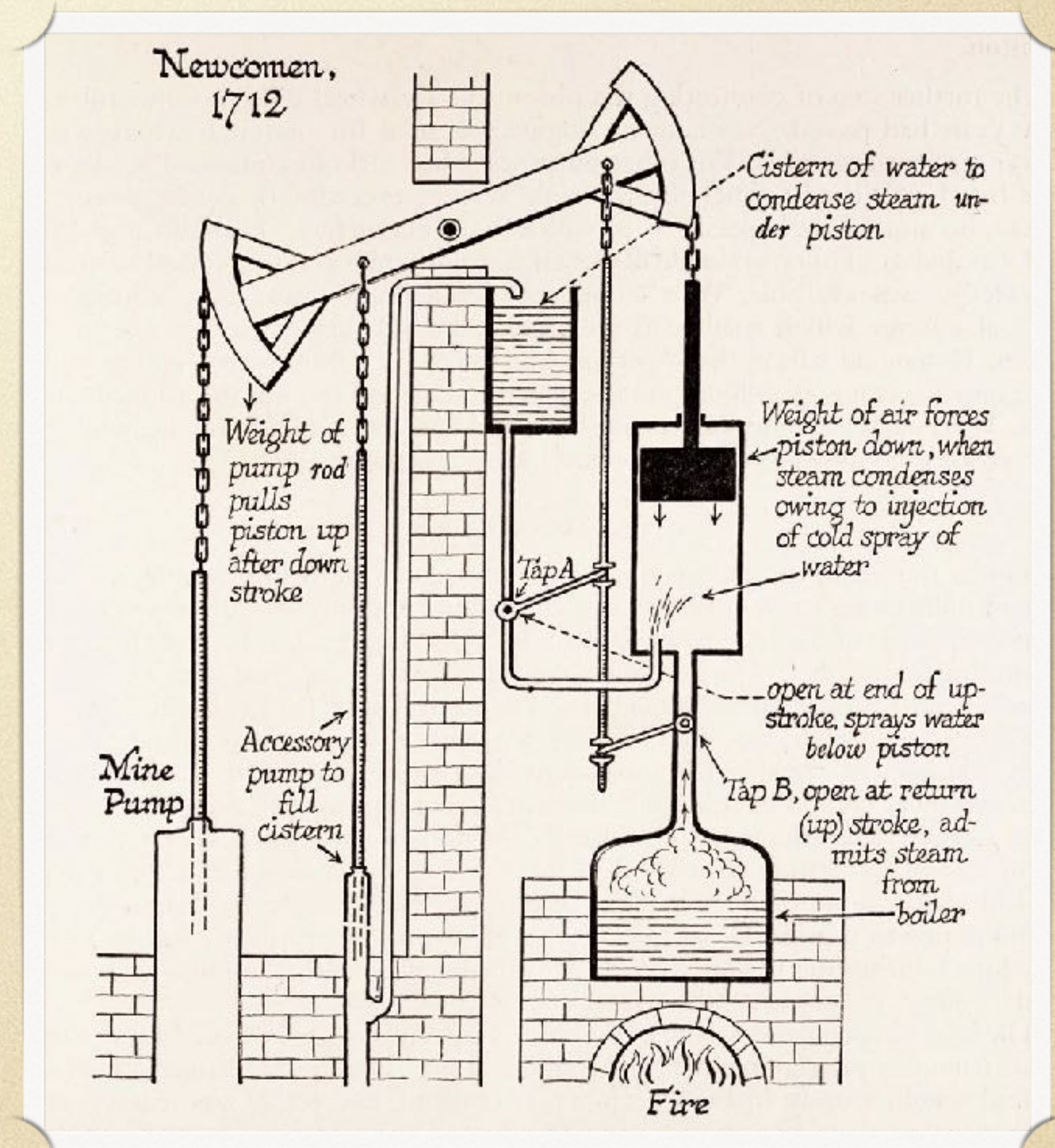


súčasníci

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

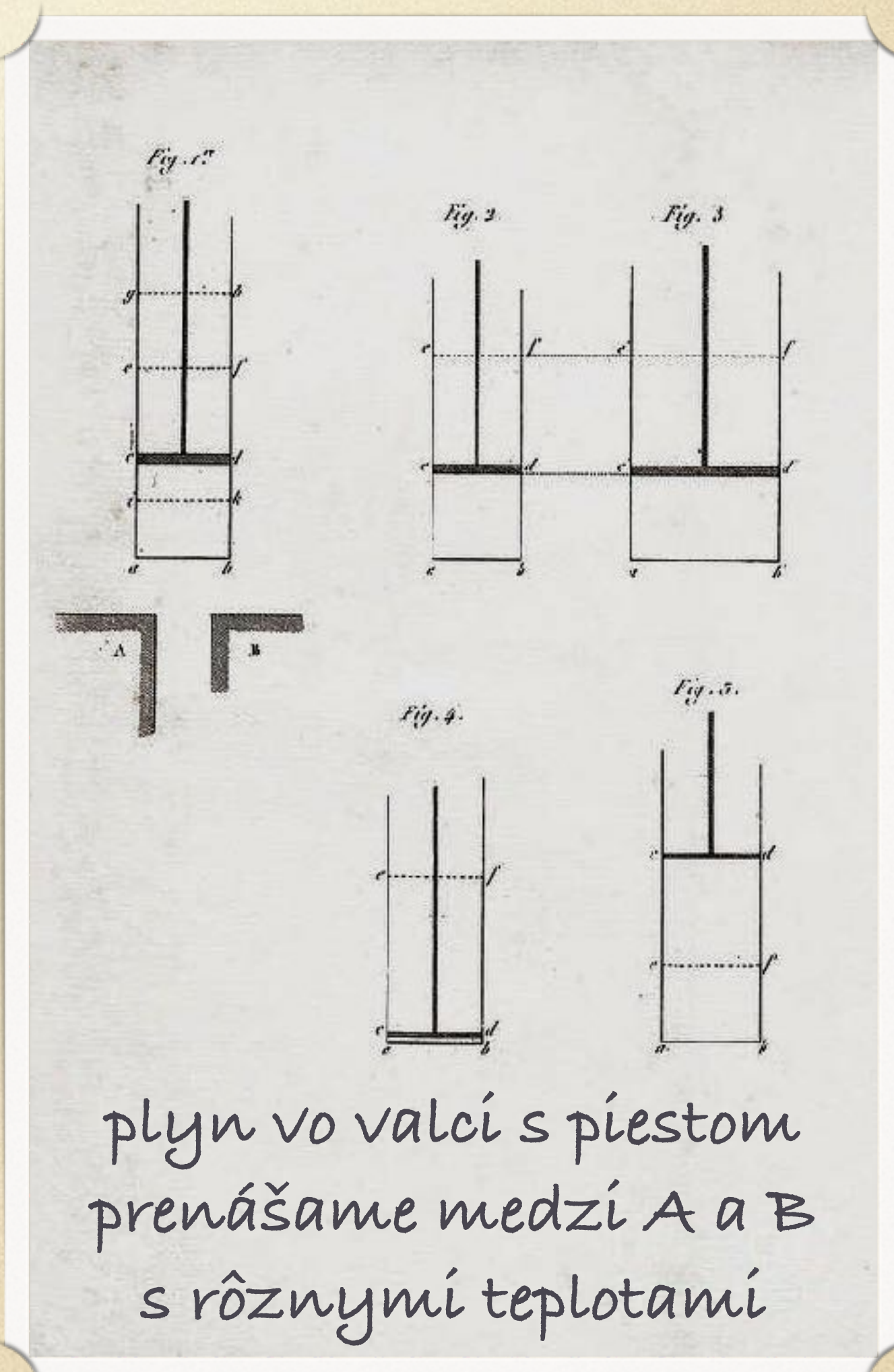
základná Carnotova otázka

- sto rokov pred Carnotom mali Angličania takýto problém: bane boli od určitej hĺbky zatopené vodou, ktorú bolo treba pri ťažení uhlia pracne 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?



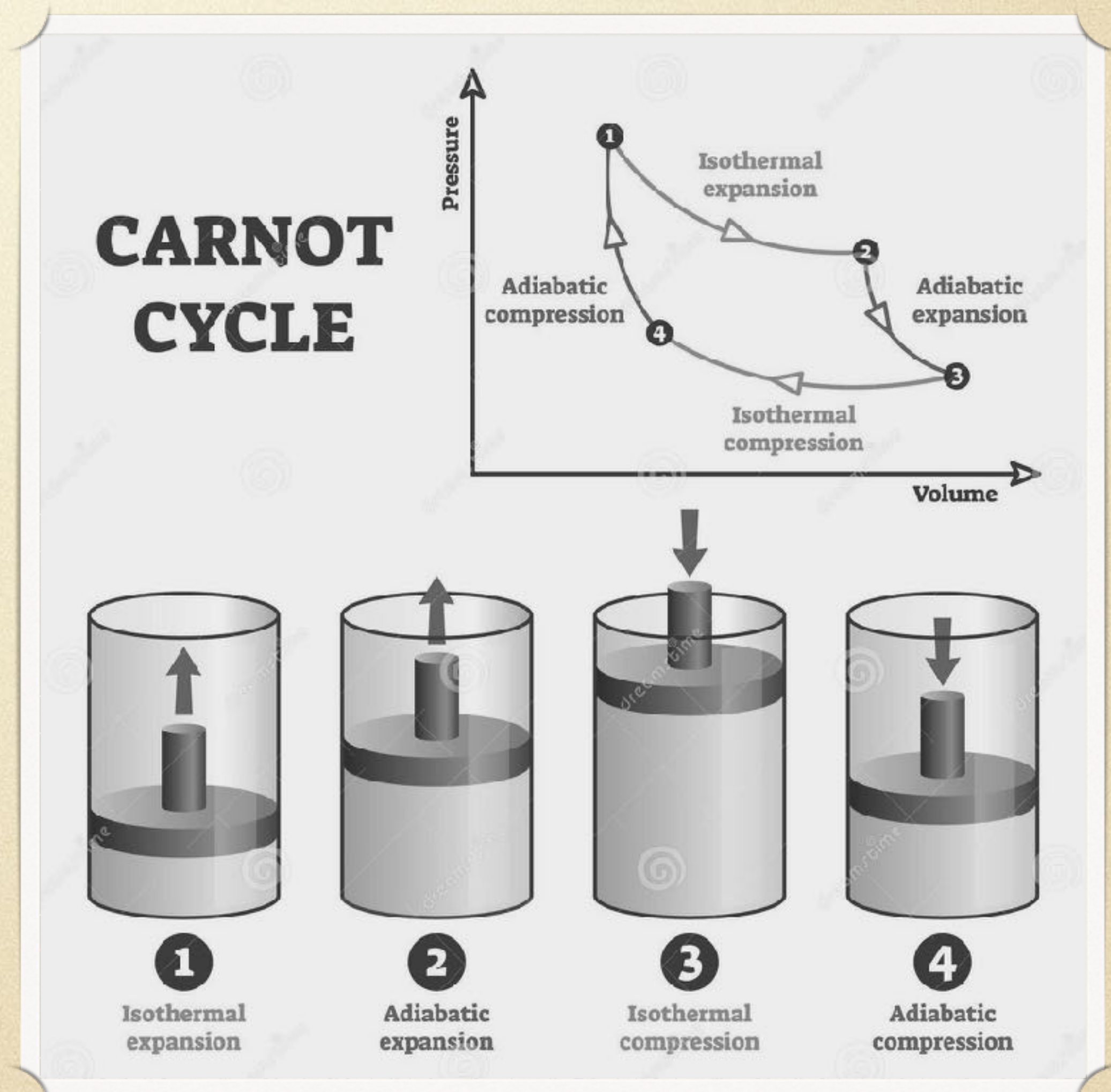
základný Carnotov prístup

- 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



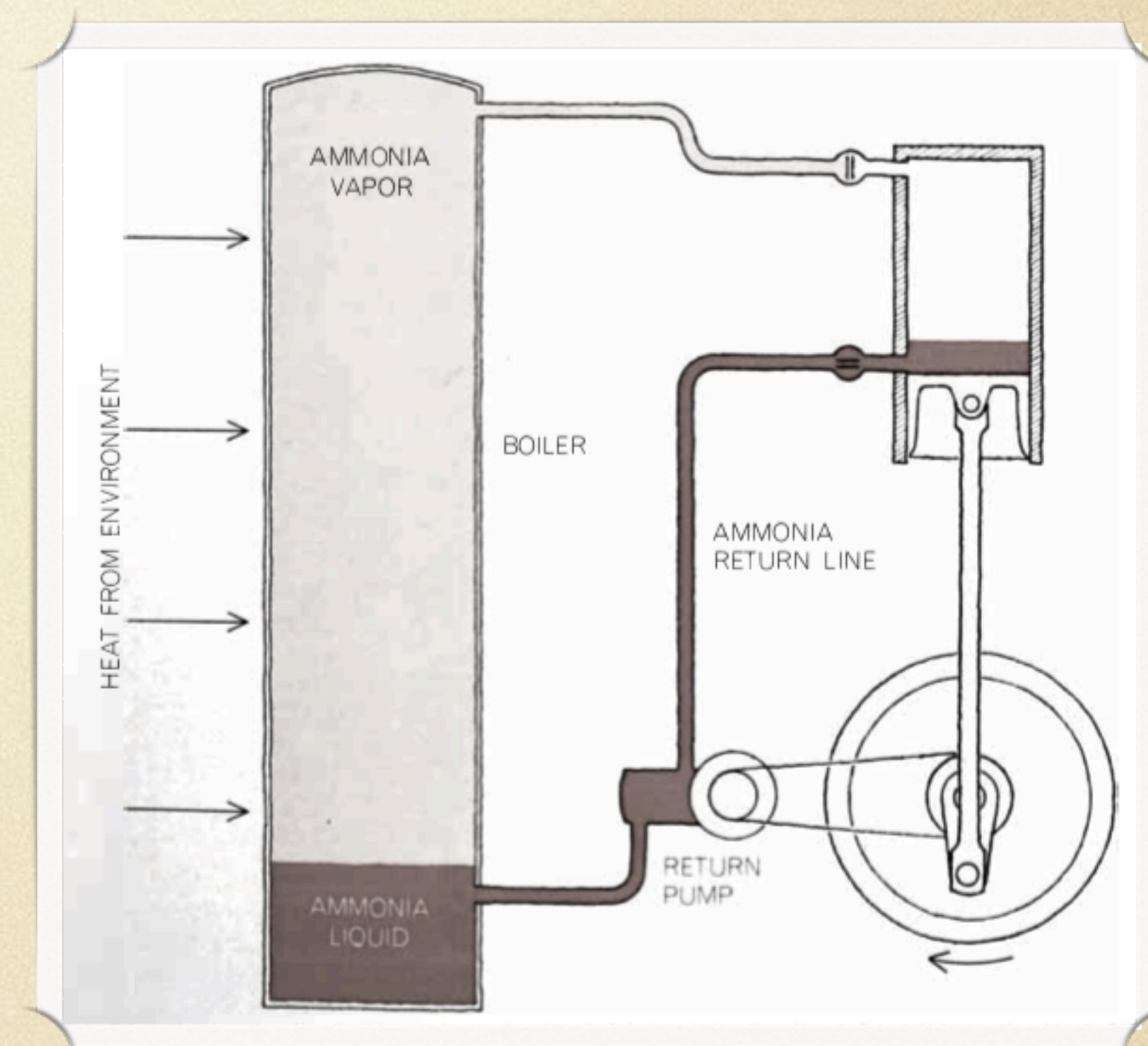
základné fázy Carnotovho cyklu

- izotermické rozpínanie pri teplote T_h
- adiabatické rozpínanie
- izotermické stláčanie pri teplote T_c
- adiabatické stláčanie
- najdôležitejšia vlastnosť celého cyklu: všetko prebieha dostatočne pomaly a všetky štyri fázy sú vratné procesy (práve vtedy má totiž Carnotov cyklus najvyššiu možnú účinnosť, ako hneď teraz ukážeme)



základný Carnotov predpoklad

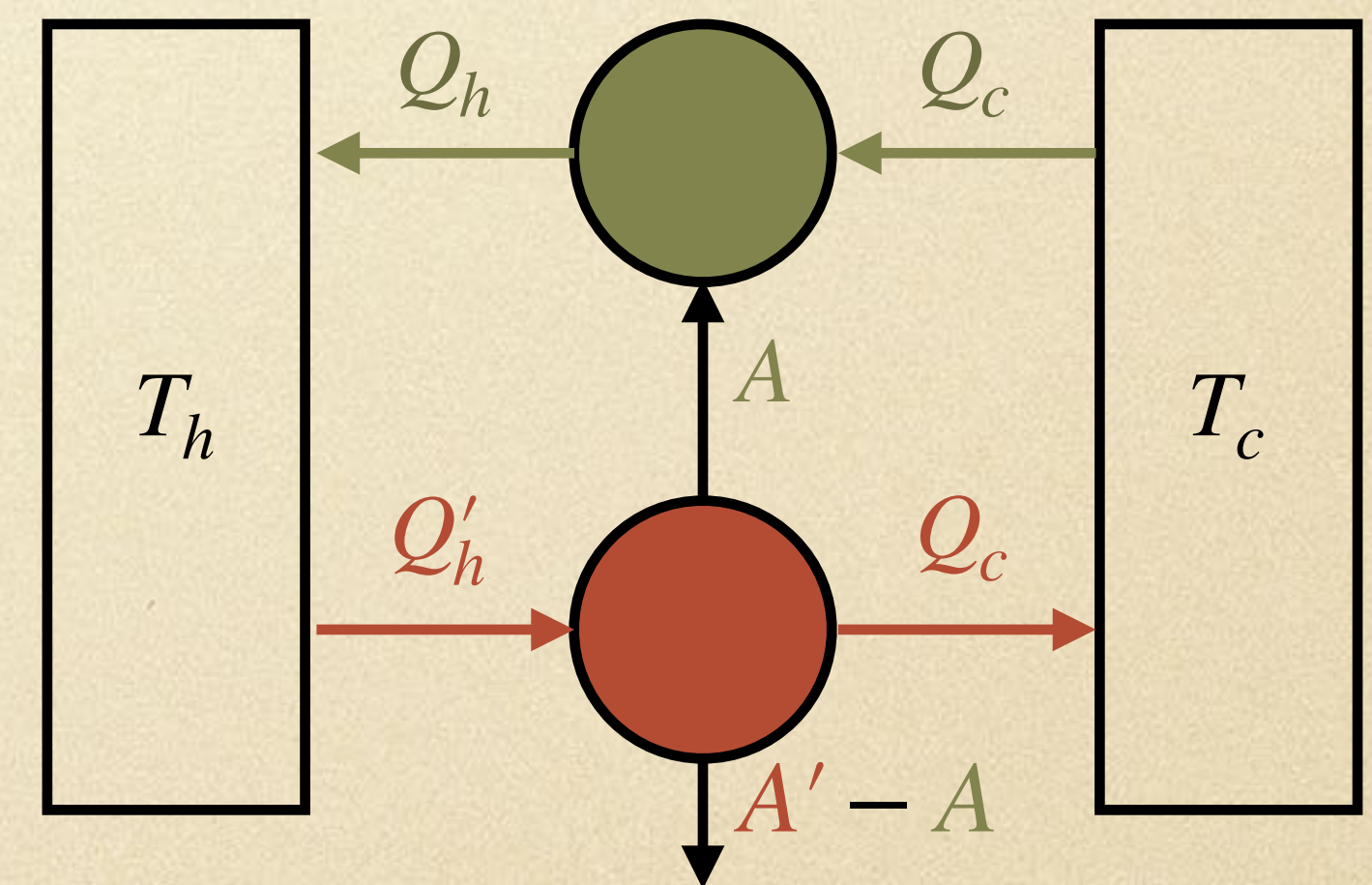
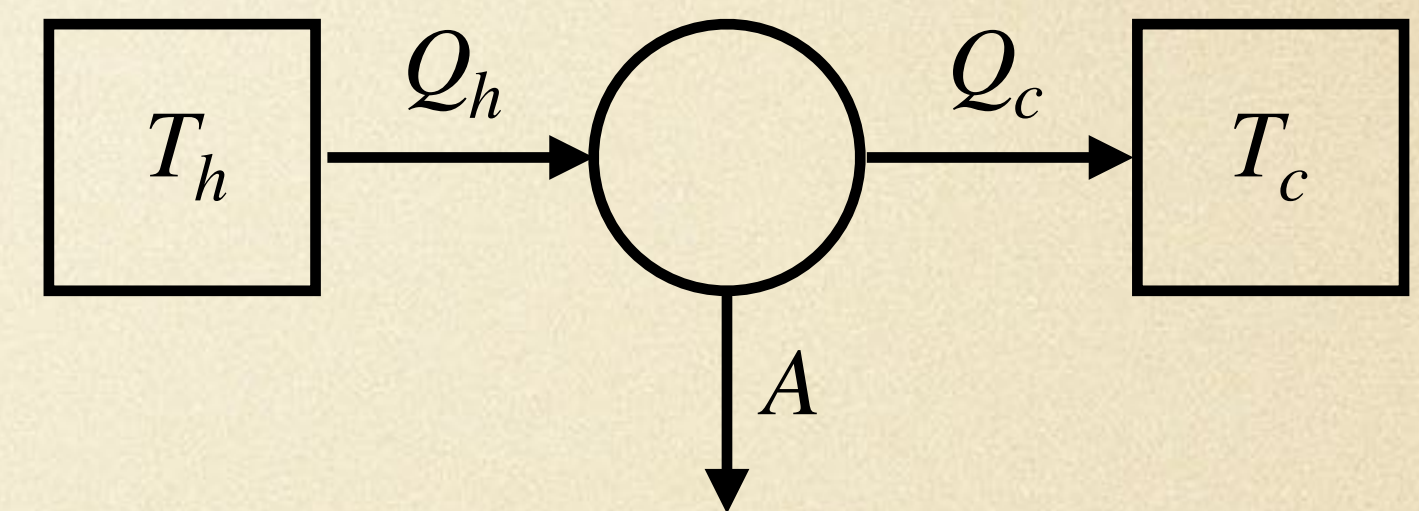
- nemôže existovať takzvané perpetuum mobile druhého druhu, t.j. stroj, ktorý by opakovane len “odoberal” odniekiaľ teplo a menil ho na prácu
- Carnot pri svojej formulácii tohto predpokladu argumentoval teóriou kalorika, ale ten predpoklad nie je v skutočnosti závislý od existencie kalorika
- z tohto predpokladu potom elegantne odvodil maximálnu možnú účinnosť tepelných strojov
- a o 40 rokov neskôr z neho odvodili iní ľudia existenciu entropie ako novej stavovej veličiny



návrh perpetua mobile druhého druhu z roku 1880

základný Carnotov výsledok

- majme dva Carnotove cykly s rovnakými T_h, T_c, Q_c jeden, v ktorom sú všetky procesy vratné druhý, v ktorom je časť procesov nevratná
- predpokladajme, že účinnosť druhého je vyššia ako prvého, t.j. že pri rovnakých Q_c je $A' > A$
- otočme vratný dej a poháňajme ho nevratným, čím získame stroj, ktorý cylicky koná prácu $A' - A$ len “odoberaním” tepla $Q'_h - Q_h$ z telesa s teplotou T_h
- lenže toto je v spore s Carnotovým predpokladom, ktorý je reálnou vlastnosťou tohto sveta



základný dôsledok tohto výsledku

- účinnosť tepelného stroja definujeme ako pomer konanej práce k “dodanému” teplu

$$\eta = \frac{A}{Q_h}$$

- pre cyklické procesy platí $A = Q_h - Q_c$

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

- účinnosť všetkých vratných strojov je pri rovnakých T_h, T_c, Q_c rovnaká (zdôvodnite prečo – práve toto je jeden z dôsledkov predchádzajúceho výsledku)

- účinnosť vratných strojov teda môžeme vypočítať pre najjednoduchší vratný stroj, a to je Carnotov cyklus s riedkym plynom

- pre riedky plyn totiž poznáme “prijímané” teplo pri izotermickom aj adiabatickom deji (pozri prednášku termodynamika 3)

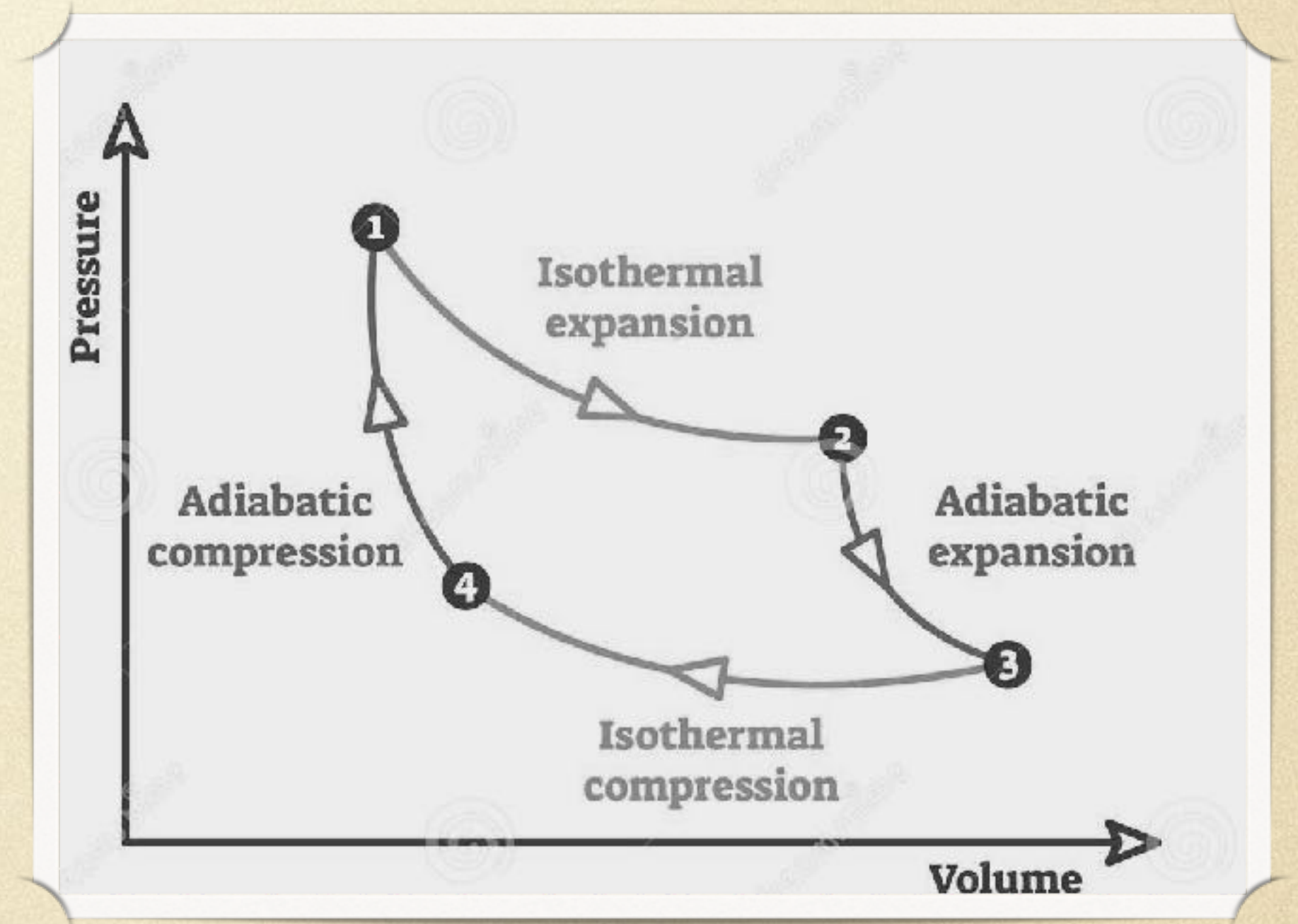
- izotermický dej: $Q = -m R' T \ln V_f/V_i$

- adiabatický dej: $Q = 0$

- účinnosť (prečo?): $\eta = 1 - \frac{-T_c \ln V_4/V_3}{T_h \ln V_2/V_1}$

vykrátenie logaritmov

- z rovnice adiabaty dostávame pre procesy $2 \rightarrow 3$ a $4 \rightarrow 1$ nasledovné vzťahy:
 $P_2 V_2^\kappa = P_3 V_3^\kappa$ a $P_4 V_4^\kappa = P_1 V_1^\kappa$ kde $\kappa = \frac{c_P}{c_V}$
- zo stavovej rovnice to upravíme na
 $T_2 V_2^{\kappa-1} = T_3 V_3^{\kappa-1}$ a $T_4 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$
- čiže $T_h V_2^{\kappa-1} = T_c V_3^{\kappa-1}$ a $T_c V_4^{\kappa-1} = T_h V_1^{\kappa-1}$
odkiaľ vyplýva (prečo?) $V_2/V_1 = V_3/V_4$
- to znamená, že $\ln V_2/V_1 = -\ln V_4/V_3$
logaritmy objemov vo vzťahu pre účinnosť Carnotovho cyklu sa teda vykrátia



$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

praktický dôsledok Carnotovej práce

- pozoruhodný výsledok pre maximálnu účinnosť tepelného stroja Carnotovho typu, ktorá je závislá len od teplôt ohrievača a chladiča, neviedol k nijakým priamym inžinierskym aplikáciám (aj keď o polstoročie neskôr sa ním nechal inšpirovať Rudolf Diesel pri konštrukcii svojich motorov)
- hlavným praktickým výsledkom Carnotovej práce sa stala nová teória, ktorá sa volá (fenomenologická) termodynamika a ktorá vznikla o 40 rokov neskôr
- lebo ako vraví stará nie celkom ľudová múdrosť:
najpraktickejšou vecou na svete je dobrá teória

forty years later...

- účinnosť Carnotovho cyklu závisí len na teplotách ohrievača a chladiča a to isté platí pre každý termodynamický systém pracujúci ako vratný tepelný stroj pomocou cyklu izotermických a adiabatických dejov
- zo vzťahov $\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$ vyplýva $\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_h}{T_h}$ pre každý takýto stroj
- pre malilinký cyklus s ľubovoľným systémom dostaneme $\frac{\delta Q_c}{T_c} = \frac{\delta Q_h}{T_h}$
- veličina $\frac{\delta Q}{T}$ (ktorú sme pri riedkom plyne nazvali zmenou entropie) sa nám zrazu zjavila pri skúmaní vratných dejov ľubovoľného systému

entropia pre ľubovoľný systém

- predstavme si akýkoľvek kruhový (konečný stav = počiatočný stav) dej s akýmkoľvek termodynamickým systémom
- tento dej môžeme chápať ako limitu izotermicko-adiabatických schodov
- $\int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ je pre vratné (reverzibilné) deje rovnaký po všetkých spojniciach
- dá sa zaviesť stavová veličina $S = S_0 + \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
- malá zmena: $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ kde δQ_{rev} je teplo “prijaté” pri vratnom deji

zákon rastu entropie

- predstavme si dve cesty medzi dvomi stavmi nejakého termodynam. systému, jednu vratnú a druhú nevratnú
- teplo “prijaté” systémom v nevratnom procese nemôže byť väčšie ako teplo “prijaté” pri vratnom procese (ak by bolo, vedeli by sme pomocou týchto dvoch procesov zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu)
- máme teda $Q_{\text{rev}} \geq Q_{\text{irev}}$ a pre malé zmeny $\delta Q_{\text{rev}} \geq \delta Q_{\text{irev}}$ čo môžeme napísať ako $T dS \geq \delta Q_{\text{irev}}$
- pre adiabatický nevratný proces ($\delta Q_{\text{irev}} = 0$) dostávame

$$T dS \geq 0$$

