

Druhá věta termodynamiky a její matematické vyjádření

Připomeňme si nejprve znalosti z minulé kapitoly „Tepelné stroje a vznik 2.věty termodynamiky“ :

Jakýkoliv termodynamický proces musí sice vždy splňovat zákon zachování energie – 1. větu termodynamiky - ale tento zákon se ukazuje pouze jako **nutná podmínka** existence (realizace) termodynamického procesu, **není však podmínkou postačující** - neboť lze najít velké množství procesů splňujících 1. větu, které **nikdy reálně neproběhnou** (zpětné děje nevratných procesů).

Proto vznikla 2.věta termodynamiky, která doplňuje 1.větu v tomto smyslu, že upřesňuje podmínky realizace termodynamických dějů.

Seznámili jsme se již také s několika variantami **slovní formulace** této 2.věty – od formulace „technické“ (popisující schopnost tepelného stroje vykonávat práci přeměnou z dodaného tepla) až po formulaci velmi „teoretickou“ (vzniklou později) :

- 1) **Není možno sestavit periodicky pracující stroj, který by nezpůsobil nic jiného, než že by ochlazoval tepelnou lázeň a konal rovnocennou práci. (William Thomson = lord Kelvin – 1851, Max Planck)***
- 2) **Není možno sestavit perpetuum mobile druhého druhu. (Friedrich Wilhelm Ostwald)***
- 3) **Teplo nemůže samovolně přecházet ze studenějšího tělesa na teplejší. (Rudolf Julius Emanuel Clausius - 1850)***
- 4) **V každém libovolném okolí libovolného počátečního stavu termicky homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno libovolně přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů. (Constantin Carathéodory, řecký matematik - 1909)***

Při studiu Carnotova vratného cyklu jsme pak detailně poznali, že problém nedokonalé přeměny dodaného tepla na práci spočívá v tom, že práce vykonaná tepelným strojem se sice (podle 1. věty) rovná celkovému přijatému teplu :

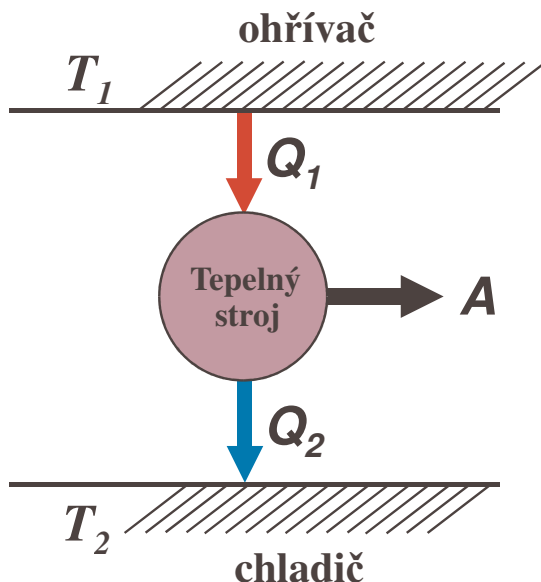
$$A = Q = Q_1 + Q_2$$

ale toto celkové teplo je složeno ze dvou částí a pouze prvně uvedené Q_1 je kladné, neboli je to teplo **skutečně přijaté** strojem z tepelného zdroje o teplotě T_1 – z ohřívače (kde se vytváří tepelná energie, např. spalováním paliva nebo přeměnou z jiné energie) a druhé teplo Q_2 je záporné - je to teplo **odevzdané** strojem do chladiče teploty T_2 - pro využití strojem, tedy přeměnu na práci - je to ovšem teplo „ztracené“.

Napíšeme-li skutečně přijaté teplo na jednu stranu rovnice :

$$Q_1 = A - Q_2$$

vidíme názorně, jak stroj s dodanou energií naložil : přeměnil ji sice na mechanickou práci, ale určitou část tepla odevzdal „bez užitku“ do chladiče (viz obrázek).



Je zřejmé, že pro dokonalou přeměnu dodaného tepla na mechanickou práci by teplo vydané do chladiče mělo být nulové, tj. tepelný stroj by měl pouze odebírat teplo z ohřívače a neměl by žádné teplo vydávat, nepotřeboval by pak spolupůsobení tělesa nižší teploty – chladiče (o této nemožnosti mluví první formulace 2.věty).

Dokonalé přeměny tepla v práci by samozřejmě bylo také dosaženo, kdyby teplo ztracené v chladiči mohlo samovolně přejít do ohřívače, a tak by se vrátilo do pracovního cyklu. To by ovšem vyžadovalo přechod tepla z tělesa chladnějšího na teplejší (a o tomto „nesmyslu“ hovoří další formulace 2.věty).

Tepelný stroj tedy nebude nikdy dokonale přeměňovat tepelnou energii na mechanickou práci a bude vždy vyžadovat existenci (minimálně) dvou spolupůsobících těles – ohřívače vyšší teploty a chladiče nižší teploty.

Teoretickou účinnost tepelného stroje jsme pak definovali jako poměr strojem vydávané energie – celkové mechanické práce (neuvažují se ztráty) – a energie stroji dodávané ve formě tepla :

$$\eta = \frac{A}{Q_1}$$

účinnost tepelného stroje

Podle Carnotovy věty pak platí :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

účinnost vratného Carnotova cyklu

$$\eta = \frac{A}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

účinnost nevratného cyklu

Nyní pokročíme dále a ukážeme, že z podmínky uzavřenosti pracovního cyklu vyplývá nutnost, aby plyn vždy část dodaného tepla odevzdal do okolí – přitom je nutné spolupůsobení tělesa nižší teploty, tj. chladiče :

Provedeme následující matematické úpravy : použijeme vztah pro celkovou práci v Carnotově cyklu :

$$A = Q_1 + Q_2$$

a dosadíme jej do první rovnice v rámečku :

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Vynásobíme jmenovateli obou zlomků :

$$T_1 \cdot (Q_1 + Q_2) = Q_1 \cdot (T_1 - T_2)$$

$$T_1 \cdot Q_1 + T_1 \cdot Q_2 = Q_1 \cdot T_1 - Q_1 \cdot T_2$$

První členy obou stran se vyruší. Rovnici nakonec dělíme součinem obou teplot a oba vzniklé členy dáme na levou stranu :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Vznikl zajímavý vztah se dvěma členy, které se vztahují ke dvěma (izotermickým) procesům v Carnotově cyklu, ve kterých je plynem přijímáno teplo - a vždy se jedná o podíl vratně přijatého tepla a teploty, při které bylo teplo přijímáno (v technické termomechanice se nazývají **redukovaná tepla**). Teploty jsou samozřejmě vždy kladné, ale druhé teplo je záporné, proto je dosaženo nulové pravé strany.

Pozn. : K úpravě druhého výchozího vztahu – nerovnosti pro nevratné cykly – lze použít stejný matematický postup a vznikla by opět nerovnost :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Získaný vztah nyní **zobecníme** představou nějakého **vratného pracovního cyklu**, ve kterém by se plynu **předávalo teplo ve více izotermických procesech** spojených adiabaty (takový myšlený stroj by měl více ohříváčů a chladičů) - pak by zřejmě platilo (můžeme použít písmeno Δ na označení jednotlivých částí celkového dodaného tepla) :

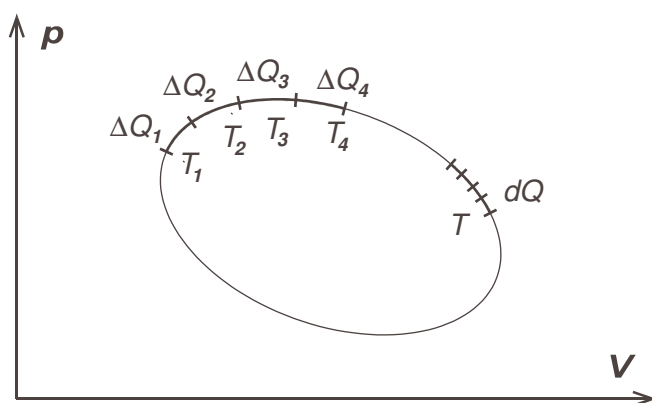
$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_3} + \dots = 0$$

Zapsáno stručněji pomocí matematické sumy :

$$\sum \frac{\Delta Q_k}{T_k} = 0$$

A tento tvar nám dobře pomůže při závěrečné úvaze :

V **nejobecnějším případě** by **libovolný vratný** pracovní cyklus neměl žádné izotermické části a teplo by se plynu dodávalo spojitě při **proměnlivé teplotě** (viz obr.).



Pak použijeme představu, že uzavřenou křivku pracovního procesu **rozdělíme** na velký počet (N) **malých úseků**, na kterých můžeme považovat **teplotu** plynu za **přibližně konstantní** a pro vratně dodaná tepla na těchto úsecích bude zřejmě opět platit analogická rovnice :

$$\sum \frac{\Delta Q_k}{T_k} = 0$$

(Pro exaktní důkaz tohoto tvrzení se protějšší izotermické části formálně propojí adiabaty do Carnotova cyklu - z celé obecné křivky tak vznikne $N/2$ Carnotových cyklů a rovnice pro jejich dodaná tepla se sečtou všechny dohromady).

Vratně dodaná tepla na malých úsecích jsou také velmi malá - **v limitě** nekonečně malých úseků jsou pak tato tepla diferenciálně malá - a **suma přejde na integrál** (po uzavřené integrační cestě) :

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

Clausiusův integrál pro uzavřené vratné cykly

Pozn. : I když jsme v našich úvahách vyšli z vratného Carnotova cyklu, dospěli jsme k obecnému vztahu platnému pro libovolný uzavřený vratný cyklus. Vratný Carnotův cyklus se od jiných vratných uzavřených cyklů sice odlišuje svojí vyšší účinností, ale hodnota Clausiova integrálu je pro ně pro všechny stejná - rovná nule.

V případě nevratných cyklů zůstává ovšem stále v platnosti výchozí nerovnost a vznikne proto také nerovnice :

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

Clausiusův integrál pro nevratné cykly

Spojíme-li oba vztahy dohromady, dostaneme obecnou charakteristiku jakéhokoliv pracovního uzavřeného děje, která se považuje za matematický tvar 2.věty termodynamiky, :

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

matematické vyjádření 2.věty termodynamiky

Tento vztah totiž exaktně zdůvodňuje nemožnost dokonalé přeměny dodaného tepla na práci :

- Protože absolutní teplota plynu je vždy **kladná**, pak pro vytvoření **nulové výsledné hodnoty** integrálu **nemohou být všechna tepla dQ kladná** (tj. skutečně přijatá), ale **musí vždy existovat také tepla dQ záporná** - tedy plynem bez pracovního užítu odevzdaná do okolí (do chladiče).
- V případě **záporné hodnoty** Clausiova integrálu (tedy pro nevratné cykly) pak **záporná tepla dQ mají vyšší podíl** – plyn tedy během cyklu **odevzdá více tepla**, vykonaná práce se proto zmenší, a tím se **zmenší i účinnost** tohoto nevratného pracovního cyklu (Carnotova věta).

Plynu dodané teplo se tedy nikdy nemůže stoprocentně přeměnit na práci – perpetum mobile 2. druhu neexistuje.

Pomocí Clausiova integrálu také lehce dokážeme, že vratný Carnotův cyklus má ze všech možných vratných uzavřených cyklů nejvyšší účinnost :

Předpokládejme tedy nějaký obecný vratný uzavřený proces probíhající **mezi teplotami** T_1 a T_2 - tzn. jehož pracovní teplota se může libovolně spojitě měnit mezi maximální hodnotou T_1 a minimální hodnotou T_2 .

Celkové teplo **skutečně předané plynu** (tj. kladné hodnoty) můžeme vypočítat integrací po té části (částech) cyklu – označíme ji indexem 1 – na které je $dQ > 0$:

$$Q_1 = \int_1 dQ$$

Celkové teplo, které plyn **odevzdá** do okolí, pak bude zase vypočítáno integrálem po (zbylé) části cyklu – označíme ji indexem 2 – na které je $dQ < 0$:

$$Q_2 = \int_2 dQ$$

Potom rozdělíme Clausiův integrál (rovnající se nule) také na dva integrály po uvedených částech cyklu 1 a 2 :

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1 \frac{dQ}{T} + \int_2 \frac{dQ}{T} = 0$$

Tedy pro **všechny vratné uzavřené cykly** platí :

$$\int_1 \frac{dQ}{T} + \int_2 \frac{dQ}{T} = 0$$

Diferenciální tepla v integrálech pak můžeme nahradit celkovými tepley podle následující úvahy : Protože T_1 je maximální možná teplota, při které se v cyklu dodává plynu teplo, musí platit nerovnost :

$$\int_1 \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

A analogicky - protože T_2 je minimální možná teplota, při které v cyklu plyn odevzdává teplo do okolí, bude platit nerovnost (jsou to záporné výrazy) :

$$\int_2 \frac{dQ}{T} \geq \frac{Q_2}{T_2}$$

Proto po dosazení těchto vztahů dostaneme :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

A nyní si už jen představme stejné úpravy, jaké jsme dělali na začátku této kapitoly, ale v obráceném pořadí – výsledkem bude vztah pro účinnost :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Dokázali jsme tedy jednoznačně, že :

Carnotův vratný cyklus má ze všech možných vratných uzavřených cyklů nejvyšší možnou účinnost .

V následující kapitole pak bude ukázáno, že s pomocí nové stavové veličiny entropie je možno formulovat onu dodatečnou podmínku realizace termodynamického děje – tedy 2. větu termodynamiky – bez toho, aniž bychom ji museli spojit s pracovním cyklem tepelných strojů :

Nevratné přirozené tepelné procesy probíhající v **izolovaných** soustavách (přenos tepla z látek teplejších na látky chladnější, rozpínání plynu dok míst nižšího tlaku,...). jsou totiž spojeny s neustálým **růstem entropie** - a neexistující zpětné směry těchto dějů by tedy musel charakterizovat její pokles.

Růst nějaké veličiny lze jednoduše matematicky vyjádřit nerovností :

$$dS > 0$$

A proto můžeme konstatovat :

Princip růstu entropie v izolované soustavě je nejobecnější matematickou formulací 2.věty termodynamiky.

Uvážíme-li ještě, že při **vratných** adiabatických procesech se entropie nemění (přírůstek entropie je nulový), pak **libovolné** procesy v izolované soustavě - vratné i nevratné - jsou charakterizovány vztahem :

$$dS \geq 0$$

princip růstu entropie v izolované soustavě, matematický tvar 2.věty

V izolované soustavě tedy probíhají pouze takové procesy, při nichž entropie soustavy vzrůstá nebo zůstává nezměněna.

Druhá možnost (konstantní entropie) se vztahuje k vratným procesům, které – jak víme – souvisejí s rovnovážnými stavy termodynamické soustavy. Připomeňme si ještě znalosti o nevratných přirozených procesech v izolované soustavě – že tyto procesy přivádějí soustavu právě do rovnovážného stavu.

Je tedy zřejmé, že entropie izolované soustavy vzrůstá za současného přibližování k rovnovážnému stavu a při jeho dosažení se už dále nemění, což znamená, že dosáhla svého maxima.

Dostali jsme se tak k dalšímu důležitému poznatku :

V termodynamické rovnováze je entropie izolované soustavy maximální.

Princip růstu entropie je nejjednodušším matematickým vyjádřením 2.věty termodynamiky, neposkytuje však bližší vysvětlení, **proč vlastně tento zákon platí**. Teprve Ludwig Boltzmann na základě **kinetické teorie** 2.větu objasnil a ukázal, že je vlastně statistickým zákonem - to znamená, že platí jen pro soubory s velmi mnoha částicemi, na které lze aplikovat matematickou statistiku - **na rozdíl od 1.věty termodynamiky** - která je obecným, univerzálním zákonem .

Na čtyřčasticovém plynu budeme v příští kapitole demonstrovat, že stav termodynamické rovnováhy izolované soustavy je charakterizován nejen maximální entropií, ale i nejvyšší možnou pravděpodobností a že tedy entropie je zřejmě rostoucí funkcí pravděpodobnosti stavu soustavy.

Boltzmann také jako první (1877) určil tvar této funkce :

$$S = k \cdot \ln w \quad (+ konst.) \quad \text{vztah entropie a pravděpodobnosti}$$

(V tomto vztahu je použita tzv. termodynamická pravděpodobnost w - počet mikrostavů daného stavu soustavy, k je Boltzmannova konstanta).

Uvážíme-li ještě, že nerovnovážný stav uzavřené soustavy znamená také větší uspořádanost („pořádek“) soustavy, pak přechod soustavy k rovnovážnému stavu je spojen se ztrátou této uspořádanosti (v soustavě vznikne „nepořádek“).

Celkem tedy platí :

Směr nevratných procesů je odůvodněn vývojem termodynamické soustavy od méně pravděpodobných stavů ke stavům pravděpodobnějším (od uspořádanějších stavů ke stavům méně uspořádaným).

Zpětný (opačný) směr těchto procesů není principiálně nemožný, je však zanedbatelně málo pravděpodobný.