1.4. II. věta termodynamiky

Slovní formulace:

Thomsonova formulace:

Nelze sestrojit periodicky pracující stroj, který by konal práci, přičemž by ochlazoval jediné těleso, jehož teplota by byla všude stejná, jinými slovy - nelze sestrojit perpetum mobile II. druhu (resp. nelze beze zbytku přeměňovat cyklicky teplo na práci).

Clausiova formulace:

Teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa studenějšího na těleso teplejší.

Tepelný stroj → samovolný děj → entropie.

Samovolný děj

probíhá bez vynaložení práce. Energie se při něm zachovává, ale dochází k její degradaci, či k jejímu rozptýlení (při samovolných dějích dochází ke zvyšování chaosu, neuspořádanosti).

Termodynamická definice entropie

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{\mathrm{T}}}$$

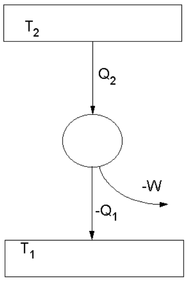
Důkaz, že entropie je stavovou funkcí

Cesta vede od tepelného stroje:

1. Tepelný stroj, definice účinnosti.
2. Carnotův teorém a jeho důkaz.
3. Odvození vztahu pro účinnost tepelných strojů na nejjednodušším stroji - Carnotův cyklus.
4. Matematická formulace II. věty TD, definice stavové funkce entropie.

ad 1.

Schéma tepelného stroje



Zákon zachování energie:

$$Q_2 = -W + (-Q_1)$$

$$-W = Q_2 + Q_1$$

nebo v absolutních hodnotách:

$$|Q_2| = |W| + |Q_1|$$

$$|W| = |Q_2| - |Q_1|$$

Def. účinnosti η

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2}, \text{ resp. } \eta = \frac{|W|}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|}$$

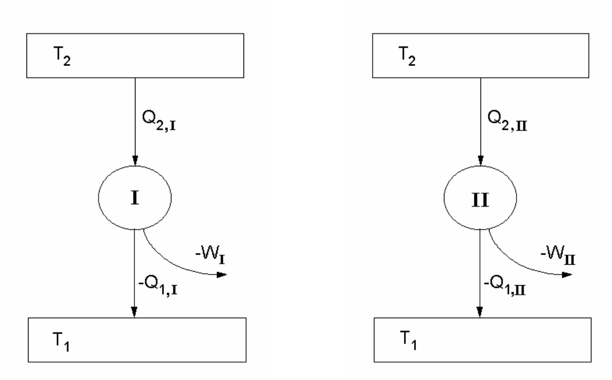
ad 2. Carnotův teorém

Ze všech tepelných strojů, pracujících mezi lázněmi o týchž dvou teplotách, má největší účinnost stroj pracující reverzibilně, přičemž všechny reverzibilně pracující stroje mezi lázněmi o týchž dvou teplotách T_1 a T_2 mají účinnost stejnou.

Teorém je výrok vyjadřující logicky dokazatelné skutečnosti.

Logický důkaz druhé části teorému

Dva reverzibilní tepelné stroje I, II - předpoklad: účinnost stroje I je větší než účinnost stroje II.



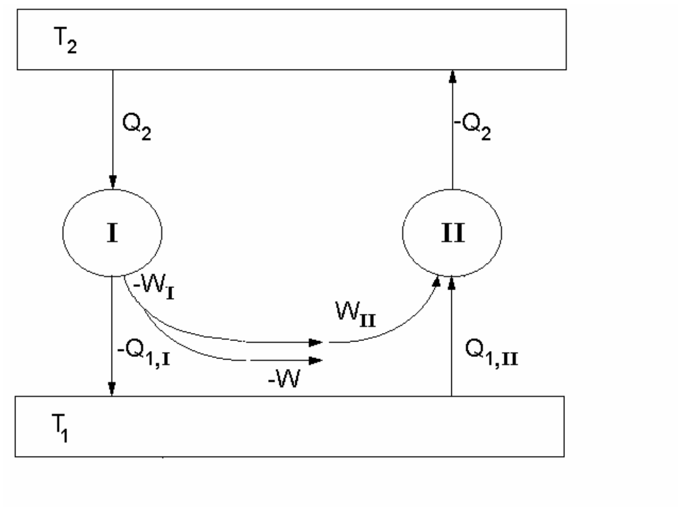
$$\eta_I > \eta_{II}$$

$$Q_{2,I} = Q_{2,II}$$

$$-W_I > -W_{II}$$

$$-Q_{1,I} < -Q_{1,II}$$

Nyní chod stroje II otočíme a oba stroje spojíme tak, že budou mít společné lázně. Stroj II bude pracovat jako tepelné čerpadlo.



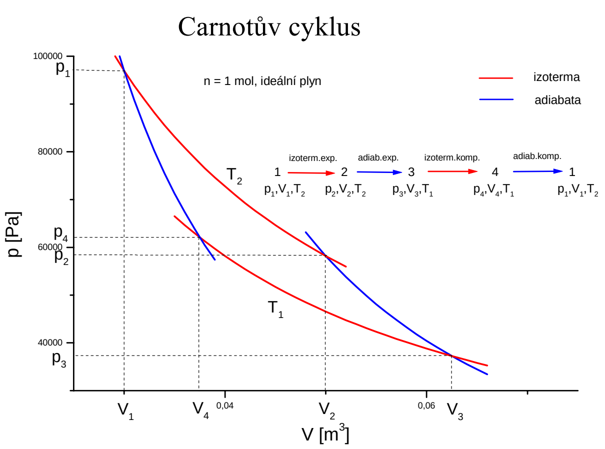
$$Q_{2,I} = -Q_{2,II}$$

$$-Q_{1,I} < Q_{1,II}$$

$$-W_I > W_{II}$$

Sestrojili jsme cyklicky pracující zařízení, které koná práci a přitom ochlazuje jediné těleso, jehož teplota je všude stejná - rozpor s II. větou TD $\Rightarrow$ výchozí předpoklad o účinnostech byl mylný. Ke stejnému závěru dospějeme při záměně stroje I a II $\Rightarrow$ účinnost všech reverzibilně pracujících strojů je stejná.

ad 3.



Platí-li Carnotův teorém, pak lze pro odvození účinnosti reverzibilních tepelných strojů použít ten nejjednodušší a tím je soustava tvořená 1 molem ideálního plynu vykonávající Carnotův cyklus.

Účinnost tepelného stroje

$$\eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2},$$

Q_2 je teplo přijaté strojem od teplejší lázně (T_2) při izotermické expanzi a Q_1 (Q_1<0) je teplo, které stroj odevzdá chladnější lázni (T_1) při izotermické kompresi. Pro izotermické děje, kterých se účastní ideální plyn, platí

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = -W \quad W = -RT\ln\frac{V_{\text{kon.}}}{V_{\text{poč.}}}$$

$$\eta = \frac{RT_2 \ln\dfrac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln\dfrac{V_4}{V_3}}{RT_2 \ln\dfrac{V_2}{V_1}} .$$

Aplikace Poissonovy rovnice

$$\begin{array}{ll} 2 \rightarrow 3 & T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_3^{\kappa-1} \\ 4 \rightarrow 1 & T_1 V_4^{\kappa-1} = T_2 V_1^{\kappa-1} \end{array} .$$

$$\Rightarrow \quad \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

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

Z Carnotova teorému plyne

$$\eta \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

POZOR: T_2 a T_1 jsou obecně teploty lázní, u reverzibilně pracujícího stroje jsou ovšem totožné s teplotou systému, vykonávajícího příslušné děje.

ad 4.

$$\frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{T_1}{T_2} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} 0 \qquad \Big|* \frac{Q_2}{T_1} \quad \left(\frac{Q_2}{T_1} > 0\right)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} 0$$

Zobecnění pro n lázní

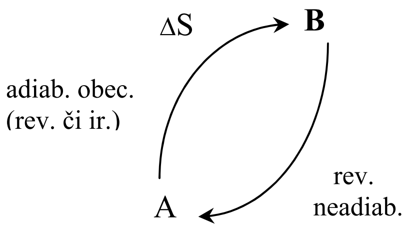
$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} 0 \,.$$

Zobecnění pro ∞ lázní, jejichž teplota se mění spojitě

$$\boxed{\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} 0}$$ matematická formulace II. věty TD.

Pro <u>reverzibilní</u> děj výraz $\dfrac{\mathrm{d}Q}{T}$ představuje diferenciál <u>stavové</u> funkce - <u>entropie</u>

Entropie a samovolnost děje



$\Delta S = S_B - S_A$ $\qquad$ S je stavová funkce $\Rightarrow$ $\qquad$ $S_A - S_B = -\Delta S$

$$\underbrace{\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}Q_{\text{obec}}}{\mathrm{T}}}_{=0} + \underbrace{\int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{\mathrm{T}}}_{-\Delta S} \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\leq}} 0$$

$$\boxed{\Delta S \underset{\text{rev}}{\overset{\text{ir}}{\geq}} 0}$$

Entropie **<u>adiabaticky</u>** izolované soustavy se tedy při jejím přechodu ze stavu A do stavu B nezmění, jedná-li se o reverzibilní přechod, nebo vzroste, a to při ireverzibilním přechodu. Veškeré samovolné děje jsou ireverzibilní, tzn. probíhají-li v adiabaticky izolované soustavě samovolné děje, její entropie vzrůstá. Samovolnými ději se soustava nakonec dostane do stavu, ve kterém je při nezměněných vnějších podmínkách schopna zůstat libovolně dlouho, tzn. dostane se do stavu termodynamické rovnováhy. Po dosažení rovnováhy tedy soustava nemůže podlehnout jakékoliv samovolné přeměně, nemůže již dále zvýšit svoji entropii.

Není-li ani při přechodu ze stavu A do stavu B soustava adiabaticky izolovaná, aplikací II. věty TD dostaneme

$$\underbrace{\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{obec}}}{T_{\mathrm{l}}}}_{\neq 0} + \underbrace{\int_B^A \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T_{\mathrm{s}}}}_{-\Delta S} \underset{\mathrm{rev}}{\overset{\mathrm{irr}}{\leq}} 0$$

(T_{l} teplota lázně, T_{s} teplota soustavy, pro reverzibilní děj platí $T_{\mathrm{l}} \equiv T_{\mathrm{s}}$)

a odtud

$$\Delta S \underset{\mathrm{rev}}{\overset{\mathrm{irr}}{\geq}} \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T_{\mathrm{l}}}$$

resp. v diferenciálním tvaru

$$\boxed{\mathrm{d}S \underset{\mathrm{rev}}{\overset{\mathrm{irr}}{\geq}} \frac{\mathrm{d}Q}{T}}$$ Clausiova nerovnost.

Spojená matematická formulace I. a II. věty TD

$$\mathrm{d}Q_{rev} = T\,\mathrm{d}S \qquad \mathrm{d}W_{rev} = -p\,\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}W^{*} = 0$$

$$\boxed{\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V}$$ spojená matematická formulace I. a II. věty TD

Vnitřní energie U je stavovou funkcí, hodnota její změny nezávisí na způsobu provedení děje $\Rightarrow$ tento vztah platí nejen pro děje reverzibilní, ale i pro děje ireverzibilní. Jedinou podmínkou je nulová neobjemová práce soustavy.