



Seriál: Entropia

Aj počas tohoto dielu seriálu uvažujeme konštantný počet častíc pri všetkých procesoch. Výnimku urobíme až úplne na konci, na čo vás samozrejme upozorním.

V úlohe z minulého dielu ste mali rozdeliť procesy na vratné a nevratné. Videli ste, že pri skúmaní vratnosti sme sa museli pozrieť na celý systém zúčastňujúci sa procesu.

Nevratné procesy boli tie, pri ktorých tieklo teplo z teplejšieho telesa na chladnejšie. Môže to nastať napríklad pri izochorickom a izobarickom procese. Pri izotermickom (s tepelným rezervoárom) tečie teplo medzi telesami rovnakých teplôt a pri adiabatickom teplo netečie.

To, že tok tepla z teplejšieho na chladnejšie teleso je nevratný, je intuitívne, ale veľmi dôležité tvrdenie. Preto sa volá *druhý termodynamický zákon*.

Neexistuje spôsob, ako prinútiť teplo tiecť z chladnejšieho telesa na teplejšie bez ovplyvňovania okolia.

S ovplyvňovaním okolia je to, samozrejme, jednoduché. Robí to napríklad každá chladnička.

Vidíme, že nastala menšia zrážka terminológie. Slovo vratný proces sa dá chápať dvoma spôsobmi:

- vratný je vývoj jedného systému, pričom nespomíname okolie.
- proces so všetkými systémami, ktoré sa ho zúčastňujú, je vratný.

Pod pojmom vratný proces budeme myslieť tú druhú možnosť (pretože každý proces s plynom je vratný v prvom zmysle, stačí vziať robotickú ruku pre každú molekulu plynu). Pri zmätení je ale dobré spomenúť si, že to sú dva rôzne koncepty.

Perpetuum mobile

Termodynamické zákony sa často spomínajú v súvislosti s perpetuum mobile: prístrojom, ktorý by nám poskytoval energiu zadarmo.

Prvý termodynamický zákon zakazuje perpetuum mobile prvého druhu: také, ktoré by z ničoho vyrábalo energiu. Druhý termodynamický zákon zakazuje perpetuum mobile druhého druhu: to by dokonale premieňalo teplo na energiu. Treba si totiž uvedomiť, že napríklad svetové oceány skrývajú obrovské množstvo energie v neusporiadanom pohybe svojich molekúl: ak by sme túto energiu vedeli využiť, mali by sme po energetických starostiach.

Teplo vieme čerpať a čiastočne premieňať na energiu: priložením chladnejšieho telesa a využitím prúdu, ktorý medzi nimi vznikne (existuje ale aj lepší spôsob, tzv. *Carnotov cyklus*). Na to ale potrebujeme chladnejšie teleso a tie sa mňajú používaním.

Druhý termodynamický zákon teda hovorí, že nedokážeme tieto chladnejšie telesá opäť ochladzovať zadarmo – ak by sme to vedeli, tak by sme stále využívali prúd tepla do telesa (napr. z oceánu) a mali by sme perpetuum mobile druhého druhu. Preto sa druhý termodynamický zákon hovorí aj v tomto tvare

Perpetuum mobile druhého druhu neexistuje.

Hovorí sa, že ide o *ekvivalentnú* formuláciu.

Meranie nevratnosti

Vedeli by sme povedať, ako veľmi je nejaký proces nevratný? Zistili sme, že nevratnosť súvisí s pridaním tepla, nejaká zmena „miera nevratnosti“ teda by mala byť úmerná δQ . Nejako ale treba zobrať do úvahy aj teplotu. Vieme, že ochladzovať veľmi chladné objekty je ťažké, ochladzovať veľmi teplé objekty je ľahké: preto skúsime jednoducho teplotou vydeliť. Toto sa ukáže z viacerých dôvodov ako veľmi dobrý nápad, zatiaľ to ale vezmeme ako nástrel.

Táto miera nevratnosti sa nazýva *entropia*, značí sa S a je to skutočne číslo závisiace na stave systému. Pre ideálny plyn by to teda bola funkcia napríklad teploty a objemu $S(T, V)$. Ak plyn s teplotou T pri nejakom *kvázistatickom* procese prijme teplo δQ , povieme, že sa entropia zmenila o

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Tu sme urobili jeden veľmi silný predpoklad a to, že existuje funkcia S stavu systému, ktorá sa pri malých zmenách systému mení ako $\delta Q/T$. Ak si totiž predstavíme dlhší proces spájajúci dva stavy systému (T_A, V_A) a (T_B, V_B) , zmenu entropie $\Delta S = S(T_B, V_B) - S(T_A, V_A)$ by sme mali nasčítavať po malých kúskoch procesu.

Ak by sme mali takéto procesy dva, tak vôbec nemusí byť jasné, že po súčte po dvoch rôznych cestách by sme dostali rovnaké ΔS ! Ešte sa ku tomuto predpokladu vrátime.

Ďalšia dôležitá vlastnosť entropie je sčítavacia: ak máme viacero systémov, tak entropia celku sa definuje ako súčet entropií jednotlivých častí. Vyzbrojený týmito vlastnosťami sa môžeme presvedčiť, že entropia skutočne meria nevratnosť (aspoň pre procesy s ideálnym plynom).

- Pri adiabatickom deji je $\delta Q = 0$, a teda aj $dS = 0$. Preto sa nazýva aj *izoentropický*.
- Pri izotermickom deji sa síce entropia plynu mení, ale nesmieme zabudnúť na entropiu rezervoáru. Ak plyn prijme teplo δQ , tak rezervoár odovzdá δQ , resp. prijme $\delta Q_{\text{rez}} = -\delta Q$. Celková zmena entropie je

$$dS_{\text{celk}} = dS_{\text{plyn}} + dS_{\text{rez}} = \delta Q/T + \delta Q_{\text{rez}}/T = \delta Q/T - \delta Q/T = 0.$$

- Predchádzajúci výpočet stál na tom, že teplota plynu a rezervoáru je rovnaká. Vieme ale, že pri izochorickom a izobarickom deji musí byť plyn v kontakte s rezervoárom inej teploty, inak by sa nič nedialo. Ak plyn teplo prijíma, tak je rezervoár teplejší, a teda $\delta Q > 0$, $T_{\text{rez}} > T_{\text{plyn}}$ a zmena entropie

$$dS_{\text{celk}} = dS_{\text{plyn}} + dS_{\text{rez}} = \delta Q/T_{\text{plyn}} - \delta Q/T_{\text{rez}} = (T_{\text{rez}} - T_{\text{plyn}}) \frac{\delta Q}{T_{\text{plyn}} T_{\text{rez}}} > 0.$$

Entropia teda rastie práve pri nevratných procesoch. Preto sa môže druhý termodynamický zákon formulovať aj pomocou rastu entropie. Použijeme *izolovaný systém*, teda taký, ktorý už neinteraguje s ďalšími systémami. Myslíme tým, že sa pozeráme na všetky časti, ktoré sa procesu zúčastňujú.

Entropia izolovaného systému rastie.

Kvôli tomuto je entropia populárna aj medzi verejnosťou, zákon sa ľahko pamätá a vyjadruje istú nevyhnutnosť. My však vieme, že je to len iný spôsob ako povedať „teplo tečie z teplejšieho telesa na chladnejšie, ale nie naopak“.

Dôležitá poznámka je o pomalosti týchto procesov: stále sme predpokladali, že sú kvázistatické. Pozrime sa napríklad na Joulov pokus z minulého dielu: rýchle vypustenie plynu na dvojnásobný objem. Ide o izolovaný proces (netečie teplo) a plyn nekoná prácu (proti vákuu), takže sa nezmení ani vnútorná energia. Z toho vyplýva, že sa nezmení ani teplota. Dostali sme teda plyn s rovnakou teplotou, dvojnásobným objemom a teda polovičným tlakom.

Čo sa stalo s jeho entropiou? Ak by sme ho teraz adiabaticky stlačili na pôvodný objem, jeho entropia sa nezmení a dostali by sme plyn s rovnakým objemom ako na začiatku, ale s vyššou teplotou. Plyn s vyššou teplotou a rovnakým objemom má ale vyššiu entropiu: pretože takýto stav vieme dosiahnuť i kvázistatickým pridávaním tepla, pri ktorom je $dS > 0$.

Takto sme teda vypustením plynu s $\delta Q = 0$ dostali stav s vyššou entropiou ako na začiatku.

Vsuvka: *Premenné v termodynamike*

Pre ideálny plyn je stav určený dvoma veličinami, napríklad teplotou a tlakom. Pomocou stavovej a kalorickej rovnice vieme dopočítat objem a vnútornú energiu. Podobne ale môžeme stav udať aj dvojicou hodnôt teplota, tlak alebo tlak, objem alebo napríklad tlak a vnútorná energia.

Ideálny plyn je špeciálny v tom, že vnútorná energia závisí len od teploty: tým myslíme, že pre rovnaké teploty a rôzne objemy (alebo tlaky) je energia rovnaká. Preto máme jednu výnimku, a to dvojicu teplotu a vnútornú energiu: so zadanou teplotou už poznáme vnútornú energiu, ale nevieme ešte dopočítat tlak a objem.

Všeobecne teda potrebujeme dva parametre (celý čas berieme počet častíc za konštantný) na určenie stavu, ale môžeme si vybrať rôzne dvojice. Ostatné veličiny, ktoré závisia od stavu, potom vyjadríme pomocou tejto dvojice premenných. Preto máme napríklad vyjadrenie $U(p, V) = (s/2)pV$ a $U(T, V) = (s/2)nRT$ ¹. Všimnite si, že z matematického pohľadu sú to iné funkcie: berú iné veličiny a ak by sme do nich predsa len dosadili rovnaké čísla, výsledky by boli iné (napríklad $U(p, V)$ je nula pre nulový objem, ale $U(T, V)$ nie je.). To, že ich značíme rovnakým písmenom U , je veľmi výstižné (lebo merajú tú istú veličinu), ale môže to spôsobiť zmätok, najčastejšie pri počítaní zmien funkcie.

U entropie si tiež môžeme zvoliť veličiny, podľa ktorých vyjadríme, čo sa nám bude hodiť. Za úlohu potom budeme mať pocvičiť sa vo vyjadrovaní entropie do ďalších párov.

Ponaučenie z tejto diskusie teda je: je rozdiel medzi fyzikálnou veličinou, závisiacou na stave telesa, a funkciou, ktorá počíta jej hodnotu na základe iných parametrov, určujúcich stav. Obe sa značia rovnakým písmenom a označujú rovnakú vec, ale niekedy je dôležité ich v mysli rozlíšiť.

Pozor, náročná poznámka! Pokojne ju preskočte. Ak máme nejakú fyzikálnu veličinu f , závisiacu od stavu, tak jej zmenu pri malom procese uďáme napríklad

$$df = f_{,T}dT + f_{,p}dp,$$

čo nám dáva, pri známych funkciách $f_{,T}$ a $f_{,p}$, návod ako počítat zmeny f . Mohli by sme do tohoto návodu pridať aj napríklad zmenu objemu? Určite,

$$dg = \alpha dT + \beta dp + \gamma dV,$$

¹Tu vkladáme aj objem, aby sme boli konzistentní s tými dvoma parametrami. Použiť by sme mohli aj tlak.

kde sme ale označili nové funkcie inak. Ak totiž poznáme zmenu dT a dp , môžeme určiť aj zmenu všetkých ostaných funkcií stavu, teda aj objemu V . Preto posledná formula obsahuje viac informácií, ako potrebujeme. Presnejšie, už dávnejšie sme spočítali

$$pdV + Vdp = nRdT,$$

Dosadením by sme vedeli eliminovať dV , dp alebo dT , ktoré si vyberieme. Napríklad, dosadením za dT by sme dostali

$$dg = \frac{\alpha}{nR}(pdV + Vdp) + \beta dp + \gamma dV = \left(\frac{\alpha V}{nR} + \beta\right) dp + \left(\frac{\alpha p}{nR} + \gamma\right) dV,$$

Tu vidíme dôvod, prečo sme β neoznačili $g_{,p}$: nie sú to rovnaké funkcie.

Ďalší problém, ktorý vidíme, je, že $g_{,p}$ dáva zmysel, len ak vieme, na akých premenných g závisí. Ak totiž

$$dg = \mu_1 dT + \nu dp = \mu_2 dT + \varrho dV,$$

funkcie μ_1 a μ_2 sú určite rôzne, hoci by sme ich označili $g_{,T}$. Rozdiel je v tom, že v prvom prípade robíme s $g(T, p)$ a v druhom s $g(T, V)$. Existuje aj iné značenie, ktoré by μ_1 zapisalo ako $(g_{,T})_p$ a μ_2 ako $(g_{,T})_V$. Takéto funkcie sa volajú postupne zmena g s teplotou pri konštantnom tlaku a pri konštantnom objeme: premyslite si prečo.

Entropia ideálneho plynu

Pre ideálny plyn sa dá entropia $S(T, V)$ ľahko vyjadriť. Použijeme ku tomu myslený kvázistatický proces a pozrieme sa, o koľko sa entropia zmení. Z prvého termodynamického zákona vieme vyjadriť δQ

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Použijeme $\delta Q = TdS$ a dostaneme pre zmenu entropie

$$TdS = dU + pdV.$$

Zmenu vnútornej energie vyjadríme podľa zmeny teploty, za plyn dosadíme zo stavovej rovnice

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV = \frac{s}{2}nR\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}.$$

Použijeme $d \ln x = dx/x$, násobenie konštantou a sčítavanie, aby sme pravú stranu vyjadrili ako d od niečoho

$$dS = d\left(\frac{s}{2}nR \ln T + nR \ln V\right).$$

Ak to ešte prehodíme na jednu stranu, dostaneme

$$d\left(S - \frac{s}{2}nR \ln T - nR \ln V\right) = 0.$$

Táto rovnica hovorí, že pri kvázistatickom procese sa nemení veličina

$$S - \frac{s}{2}nR \ln T - nR \ln V,$$

tá teda musí byť rovná konštantne

$$S = \frac{s}{2}nR \ln T + nR \ln V + S_0.$$

Počas celého procesu sme brali počet častíc ako konštantný parameter, preto aj konštanta S_0 na ňom môže závisieť.

Teraz idem robiť úvahu s premenným počtom častíc

Závislosť na počte častíc si odvodíme fyzikálnou úvahou. Prepíšme si najprv takto prefíkane konštantu $S_0(n)$

$$S_0(n) = nR(s_0 - \ln(f(n))),$$

kde $f(n)$ je nejaká nová, neznáma funkcia. Pridali sme aj konštantu s_0 , lebo môžeme. S takýmto vyjadrením sa nám entropia zjednoduší na

$$S(T, V; n) = nR \ln \left(\frac{T^{\frac{5}{2}} V}{f(n)} \right) + nR s_0.$$

Pozrime sa teraz na nádobu v tvare kvádra s objemom $2V$, naplnenú $2n$ molami ideálneho plynu. Ak ju napoly rozdelíme stenou, dostaneme dva oddelené plyny s objemom V a rovnakými teplotami. Toto prehradenie vieme vrátiť a opakovať ako chceme, určite teda nemení celkovú entropiu. Pred prehradením má celá sústava entropiu $S(T, 2V; 2n)$. Po prehradení máme 2 plyny, každý s entropiou $S(T, V; n)$. Celková entropia je súčet a keďže rozdelenie nemení entropiu, musí platiť

$$S(T, 2V; 2n) = 2S(T, V; n).$$

Pri pohľade na vzorec na entropiu vidíme, že dvojku dostaneme z faktoru nR pred logaritmom. V logaritme už teda pri zmene $2V, 2n \rightarrow V, n$ nesmie nič zmeniť, teda $V/f(n)$ musí byť len ich podiel V/n (hocijakú konštantu, ako napríklad $V/(2n)$, dáme do s_0 vďaka tomu, že je v logaritme). Dostávame teda

$$S(T, V; n) = nR \ln \left(\frac{T^{\frac{5}{2}} V}{n} \right) + nR s_0.$$

Nabudúce sa pozrieme na Carnotov cyklus. Entropia nám totiž umožní jednoducho rozprávať o účinnosti rôznych strojov a najúčinnější z nich bude práve Carnotov cyklus.

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.