

3.7. Kruhový děj.

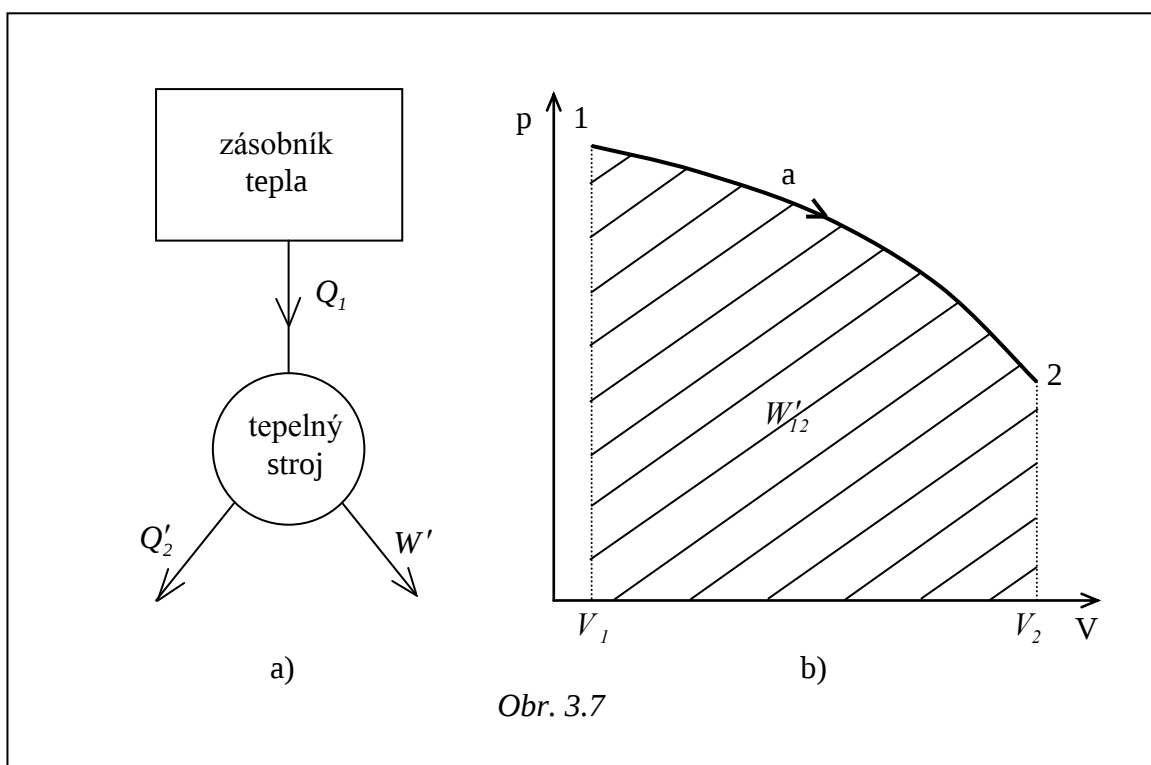
Významnou aplikací termodynamiky je teoretický základ tepelných motorů a dalších cyklicky pracujících zařízení. Zařízení, která mohou na úkor dodaného tepla produkovat mechanickou práci, se stala významnou součástí průmyslového rozvoje. Teoretický základ položili přírodovědci Carnot, Joule, Ostwald a další.

Bez toho, že bychom sledovali jistě zajímavý historický vývoj termodynamiky, uvedeme hlavní výsledky.

- Tepelný stroj, který má delší dobu produkovat mechanickou práci, musí pracovat cyklicky. Nelze realizovat kontinuální proces, který by mohl sloužit pro dlouhodobé získávání mechanické práce.
- I. termodynamický zákon dovoluje, aby tepelný motor měl účinnost až 100 %. Ukázalo se však, že má-li tepelný stroj pracovat cyklicky, může se cyklus uzavřít jedině tak, že část tepla, které motor přijal ze zásobníku (teplo ze spáleného paliva, teplo předané párou apod.), se odevzdává do okolí. Tím se účinnost podstatně sníží zhruba na jednu třetinu. Tento fakt plyne z II. termodynamického zákona.
- Lze nalézt podmínky pro cyklus s nejvyšší dosažitelnou účinností (Carnotův cyklus), odtud lze vyvodit závěry pro reálná zařízení.

Uzavřený kruhový děj znázorníme v p, V -diagramu. Předpokládáme, že médiem je ideální plyn a popisované děje jsou vratné.

Termodynamické soustavě (tepelnému stroji) je dodáno teplo Q_1 ze zásobníku tepla (viz obr. 3.7a).

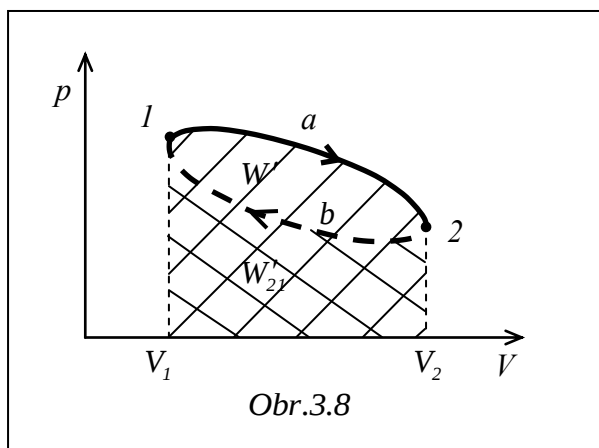


Podle I. termodynamického zákona

$$Q_1 = U_2 - U_1 + W'_{12} \quad (3.2)$$

Podle (3.1) práce soustavy W'_{12} je znázorněna plochou $1a2V_2V_1$ na obr. 3.7b. Práce W'_{12} je zřejmě kladná.

Dále cyklus pokračuje avšak jinou cestou (po křivce b) ze stavu 2 do stavu 1 (viz obr.3.8).



Podle I. termodynamického zákona

$$Q_2 = U_1 - U_2 + W'_{21} \quad (3.3)$$

Práce W'_{21} je zřejmě záporná, $W'_{21} = \int_2^1 p \cdot dV$, protože přírůstek dV je ve výrazu pro práci záporný.

Celková vykonaná práce strojem je

W' (sečteme 3.2 a 3.3)

$$W' = W'_{12} + W'_{21} = Q_1 + Q_2$$

Práce W' je na p, V – diagramu (viz obr. 3.8) znázorněna plochou $1a2b1$. Problematickou otázkou je význam tepla Q_2 . Jde o dodané teplo, avšak všechny možné úvahy ukázaly, že Q_2 je záporné, což znamená, že teplo této velikosti stroj odevzdá do okolí, aby se pracovní cyklus mohl uzavřít. Současné stroj vykoná práci W'_{21} , která je rovněž záporná.

Zavedeme účinnost tepelného stroje

$$\eta = \frac{W'}{Q_1}$$

Z předchozích úvah plyne, že $\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$

I tento výsledek znamená, že Q_2 je záporné, protože pro $Q_2 > 0$ by účinnost byla větší než 100% a došlo by k porušení I. termodynamického zákona. Výraz pro účinnost upravíme zavedením tepla odevzdaného $Q'_2 = -Q_2$ (Q'_2 je tedy kladné číslo).

$$\eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1}$$

Tento vztah pro účinnost platí pro pracovní cyklus složený z libovolných dějů. Schéma tepelného stroje ukazuje obr. 3.7 a.

I když by se mohlo zdát, že stroj lze zkonstruovat tak, že dodané teplo Q_1 se využije plně na konání práce, práce přírodovědců započaté v 19. století ukázaly, že opak je pravdou.

Tuto skutečnost vyjadřuje II. termodynamický zákon. Zákon se vyskytuje v několika formulacích, které jsou navzájem ekvivalentní:

Není možné sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by na úkor tepla dodaného z jednoho zdroje vykonával stejně velkou práci.

Neplatnost II. termodynamického zákona by znamenala, že teplo Q_2' (viz schéma na obr. 3.7 a) by samovolně přešlo do zásobníku tepla. Zásobník tepla má vyšší teplotu než okolí, samovolně takový proces neproběhne. II. termodynamický zákon je možno také formulovat:

Teplo samovolně nepřechází z tělesa o nižší teplotě na těleso o vyšší teplotě.

Tepelný stroj, který by periodicky pracoval a využíval dodané teplo ke konání rovnocenného množství práce se nazývá perpetuum mobile II. druhu.

Další formulace II. termodynamického zákona zní:

Nelze vyrobit perpetuum mobile II. druhu.

Poznamenejme, že dodnes se najdou "vynálezci", snažící se obejít II. termodynamický zákon. Vše svědčí pro to, že jde o marnou snahu. Na druhé straně zcela reálnou možností je využití odpadního tepla Q_2' , produkovaného velkými zdroji, jako jsou elektrárny, např. k vytápění měst. Tuto alternativu nabízejí i výrobci malých elektrických generátorů určených pro rodinný dům. Procento využití tepla získaného např. spalováním plynu se tak podstatně zvýší. Nejde však o překonání II. termodynamického zákona, ale o využití odpadního tepla (označeného ve výrazu pro účinnost tepelného stroje Q_2').

V dalším odstavci demonstrujeme vyslovené poznatky na Carnotově cyklu, z něhož plynou další velmi zajímavé závěry.

3.8. Vratný Carnotův cyklus.

V průběhu první poloviny 19. století prozkoumal Sadi Carnot (v práci "Úvahy o hybné síle ohně", 1827) uvedenou problematiku a spolu s dalšími přírodovědci položil základy termodynamiky.

Carnot našel pracovní cyklus tepelného stroje, jehož účinnost je maximálně možná. Abychom se mohli jednoduše kvantitativně vyjadřovat, předpokládejme, že jde o vratný děj s ideálním plynem. Později připojíme závěry platné pro nevratný cyklus s reálným plynem.

Carnotův cyklus (viz obr. 3.9) se skládá z :

1 – 2 izotermické expanze při teplotě T_1 , stroji je dodáno teplo Q_1 , vykoná práci

$$Q_1 = W'_{12} = n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2 – 3 adiabatické expanze, stroj koná práci na úkor své vnitřní energie

$$W'_{23} = n.C_V \cdot (T_1 - T_2),$$

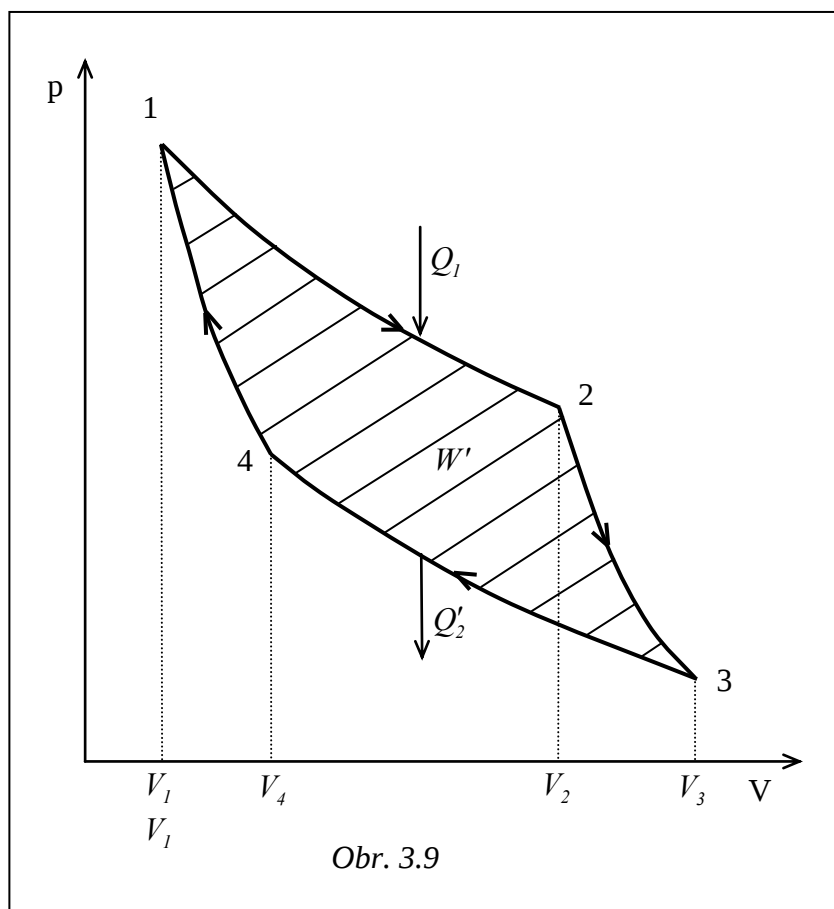
teplota plynu poklesne $T_1 \rightarrow T_2$

3 – 4 izotermická komprese, stroj odevzdá do okolí teplo Q'_2 , vykoná práci W'_{34} , která je záporná, platí $Q'_2 = -W'_{34}$

4 – 1 adiabatická komprese, kterou se uzavře cyklus, teplota T_2 se zvýší na T_1 .

Vypočítáme účinnost Carnotova cyklu:

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{W'_{12} + W'_{23} + W'_{34} + W'_{41}}{Q_1} = \frac{n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + n.C_V \cdot (T_1 - T_2) + n.R.T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} + n.C_V \cdot (T_2 - T_1)}{n.R.T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}$$



Obr. 3.9

Má-li být cyklus uzavřený musí být

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (3.4)$$

Po úpravě vztahu pro účinnost a s přihlédnutím k (3.4) jsme pro Carnotův cyklus obdrželi

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

3.9 Důsledky plynoucí z Carnotova cyklu.

Dále uvedeme teoretické i praktické důsledky Carno-

tova cyklu.

1. Maximální účinnost tepelných motorů.

V tab. 3. 1. uvádíme maximální účinnosti, pokud by motory pracovaly mezi teplotami T_1 a T_2 . Teplota T_1 je v pracovním prostoru motoru, teplota T_2 odpovídá předávání tepla

<i>Tepelný motor</i>	$T_1 [K]$	$T_2 [K]$	η	η_{max}
parní stroj	600	390	0,09 - 0,15	0,35
parní turbína	800	320	0,25 - 0,35	0,60
plynová turbína	1100	500	0,22 - 0,37	0,55
zážehový motor	2800	970	0,20 - 0,33	0,65
vznětový motor	2900	770	0,30 - 0,42	0,73
raketový motor	4000	1000	0,50	0,75

Tab. 3. 1. Účinnosti vybraných typů tepelných motorů.

do okolí. Je třeba říci, že v žádném z uvedených motorů neprobíhá kompletní Carnotův cyklus a již v žádném případě vratně. V předposledním odstavci je uvedena reálně dosažitelná účinnost a v posledním odstavci maximální účinnost plynoucí z vratného Carnotova cyklu. Je vidět, že reálně dosažitelná účinnost dosahuje jen asi 50 % teoretické účinnosti.

Další úvahy vedou k závěrům, které již nebudeme dokazovat, ale uvedeme jen jejich obsah.

- Vratný Carnotův cyklus vykonaný s jakoukoli pracovní látkou má stejně velkou účinnost jako Carnotův cyklus vykonaný s ideálním plynem.
- Nevratný cyklus nemůže mít vyšší účinnost než vratný Carnotův cyklus pracující mezi týmiž teplotami.

Důkazy těchto tvrzení se vedou úvahami kombinace přímého a nepřímého cyklu. Nepravdivost uvedených tvrzení by vedla k sestrojení perpetua mobile II. druhu a porušení II. termodynamického zákona.

2. Obrácený Carnotův cyklus – chladicí stroj.

Carnotův cyklus může proběhnout i v opačném smyslu než přímý děj, tj. 1, 4, 3, 2, 1 (viz obr. 3.9). V obráceném cyklu dochází nejprve k adiabatické expanzi plynu ve válci, přičemž klesne teplota z hodnoty T_1 na T_2 . Následuje izotermická expanze, při níž je odnímáno teplo z tepelného zásobníku. Dále probíhá adiabatická komprese, kdy se zvýší teplota plynu

na hodnotu T_1 a při izotermické kompresi se vzniklé teplo odvádí do zásobníku tepla. V reálných chladicích strojích bývá ještě využívána přeměna skupenství, která je v podstatě izotermickým dějem.

Celková práce stroje W' bude zřejmě záporná. Stroj koná kladnou práci při nižší teplotě T_2 na úkor dodaného tepla Q_2 a při vyšší teplotě T_1 bude do okolí odevzdávat teplo Q'_1 . Stroje lze využít k chlazení, resp. jako „tepelné pumpy“ k vytápění.

Taková zařízení lze charakterizovat veličinou chladicí účinnosti

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W},$$

kde Q_2 je teplo dodané stroji při nižší teplotě T_2 a W je kladná práce vnějších sil, které musí stroj udržovat v chodu. Veličina ε vyjadřuje kolik tepla na jednotku práce vykonané vnějšími silami se odebere chlazeným tělesům. Podobným způsobem jako v odst. 3.8 dostaneme pro Carnotův obrácený cyklus

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Veličina $\mu = \frac{Q'_1}{W}$ udává kolik tepla předá stroj do okolí při vyšší teplotě T_1 při vykonání jednotkové práce vnějšími silami. Charakterizuje tedy „tepelnou pumpu“. V případě vratného Carnotova cyklu

$$\mu = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

3. Definice termodynamické stupnice.

Ze vztahu pro účinnost vratného Carnotova cyklu

$$\eta = \frac{Q_2 - Q'_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

plyne

$$T_2 = \frac{Q'_2}{Q_1} \cdot T_1$$

Zvolíme-li T_1 např. teplotu trojného bodu vody, můžeme další teploty určovat nezávisle na jakékoli látce a jevu (roztažnost kapalin, závislost rezistence na teplotě) měřením množství dodaného a odevzdaného tepla. Technická realizace měření teploty na základě Car-

notova cyklu je prakticky neuskutečnitelná. Dokazuje se však, že plynový teploměr velmi přesně souhlasí s termodynamickou stupnicí.

4. Definice entropie.

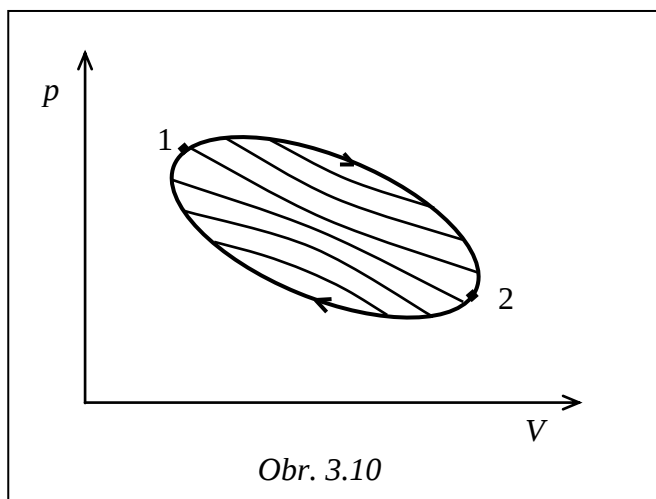
Ze vztahu pro účinnost vratného Carnotova cyklu dále plyne, že

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{pro vratný cyklus}$$

a

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad \text{pro nevratný cyklus.}$$

Poněvadž veličiny Q_1, T_1, T_2 jsou kladné musí být dodané teplo Q_2 při kruhovém ději záporné, což je v souladu s II. termodynamickým zákonem. Úvahu lze zobecnit.



Nahradíme libovolný cyklus množinou i Carnotových cyklů (viz obr. 3.10). Pak dvoučlenný součet přejde v i -členný součet $\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$, kde znaménko rovnosti platí pro vratný cyklus a znaménko $<$ pro nevratný cyklus. Odtud opět plyne, že při cyklickém ději musí být nutně některá z dodaných tepel záporná, tj. tepelný stroj odevzdá

část tepla do okolí.

V limitě přejde $\sum \frac{Q_i}{T_i}$ v křivkový integrál vzatý po uzavřené křivce $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$. také

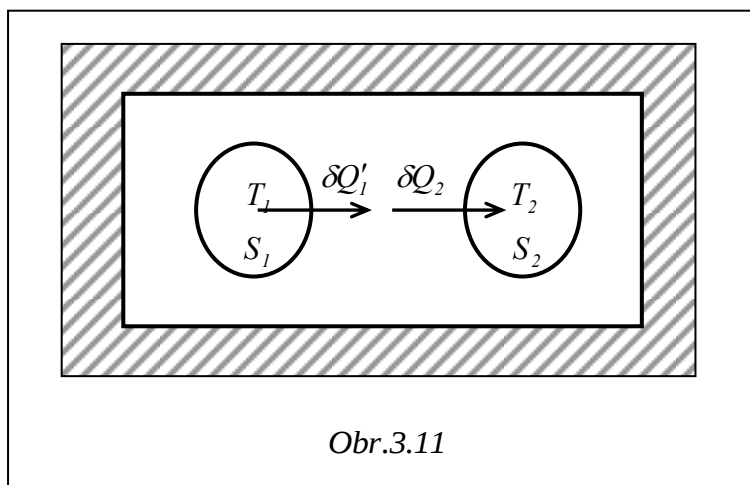
tento vztah můžeme považovat za jednu z ekvivalentních formulací II. termodynamického zákona.

Výraz $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ vypočítaný po vratné cestě definuje přírůstek veličiny S , kterou nazveme

entropie. Entropie nezávisí při vratném ději na cestě (stavech), kterými soustava prochází, ale jen na počátečním 1 a konečném 2 stavu, protože jinak by integrál $\oint \frac{\delta Q}{T}$ po uzavřené cestě

(křivce) nebyl nulový. Výraz $\frac{\delta Q}{T} = dS$ je pak úplný diferenciál entropie. Jednotka entropie je JK^{-1} . Veličina entropie umožňuje analyticky formulovat II. zákon termodynamiky. Všimneme si např. entropie při přechodu tepla z tělesa teplejšího na chladnější.

3.10. Entropie při nevratných dějích v izolované soustavě.



Uvažujme systém dvou těles, jejichž teploty jsou na počátku děje rozdílné $T_1 > T_2$. Tělesa jsou tepelně izolovaná od okolí, ale vzájemně si mohou vyměňovat teplo. Pak těleso o vyšší teplotě předává teplo tělesu o nižší teplotě (viz obr. 3.11). Přírůstek entropie této soustavy je

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}.$$

Vzhledem k volbě teplot $T_1 > T_2$ je $\delta Q_2 = -\delta Q_1$, $\delta Q_1' = -\delta Q_1$ a pak

$$dS = \delta Q_2 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Poněvadž $\delta Q_2 > 0$ je přírůstek entropie $dS > 0$. Při postupném vyrovnávání teplot soustava spěje do rovnovážného stavu a její entropie vzrůstá. V rovnovážném stavu nabude entropie maximální hodnoty.

Chování entropie popsané v předchozím myšleném pokuse má obecnou platnost. **V izolovaných soustavách probíhají jen takové jevy, při nichž entropie vzrůstá, není-li soustava v rovnovážném stavu. Rovnovážný stav izolované soustavy se vyznačuje stavem s maximální entropií.**

3.11. Entropie a pravděpodobnost.

Boltzmann svými úvahami ukázal na základě kinetické teorie, že II. termodynamický princip je statistickou zákonitostí.

Vykonejme myšlenkový experiment, při němž budeme pozorovat n molekul v nádobě sestávající se ze dvou stejných objemů. Pravděpodobnostními úvahami zjistíme, že největší pravděpodobnost mají taková rozdělení, kdy v obou objemech je přibližně stejný počet molekul. Můžeme říci, že rovnovážnému stavu odpovídá nejpravděpodobnější rozdělení. Záleží však také na tom, jaký je celkový počet molekul. Při malém celkovém počtu molekul se pravděpodobnosti rozdělení, kdy v jednom objemu je malá část molekul oproti druhé části objemu, příliš od sebe neliší. To se pak projeví tak, že např. pro celkový počet šesti molekul se můžeme dočkat stavu, kdy všech šest molekul se bude vyskytovat v jedné části nádoby a v druhé bude vlastně vakuum. Vznikl tedy děj, kdy molekuly ze stavu rovnovážného (tj. tři a tři molekuly v obou částech nádoby) se samovolně přemístí do jedné části nádoby a ve druhé vznikne vakuum. To je zřejmě v rozporu s II. termodynamickým zákonem. Zvětšuje-li se celkový počet molekul tak, jak lze očekávat v reálně existujících situacích (znovu si připomeňme, že např. 1 m^3 vzduchu za normálních podmínek obsahuje cca 10^{25} molekul) stav samovolně vzniklého vakua má sice nenulovou pravděpodobnost, ale ta je tak malá, že se takového jevu nedočkáme za celou dobu existence vesmíru.

Boltzmann dále odvodil vztah pro souvislost pravděpodobnosti stavu soustavy s její entropií S

$$S = k \cdot \ln P + \text{konst.} , \quad (3.5)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Velikost aditivní konstanty na pravé straně vztahu (3.5) závisí na volbě stavu, kterému přiřadíme nulovou hodnotu entropie. Podle vztahu (3.5) se vzrůstající pravděpodobností stavu soustavy roste také entropie soustavy. Z hlediska statistického znamená přibližování soustavy k rovnovážnému stavu růst její neuspořádanosti. Rovnovážný stav je stav s největší pravděpodobností, jemuž odpovídá maximum entropie a jde o stav s největší neuspořádaností. V tomto smyslu entropii považujeme také za míru neuspořádanosti soustavy.

III. zákon termodynamiky.

Na závěr se zmíníme o III. termodynamickém zákonu. Týká se zajímavé oblasti nízkých teplot. Z experimentů plyne, že v blízkosti absolutní nuly se velice mění některé vlastnosti látek. Např. měrná tepelná kapacita, součinitel tepelné roztažnosti se zmenšují k nule, vzniká stav supravodivosti (tj. rezistence je nulová). Tepelný pohyb molekul ustává a jeho makroskopický projev – teplota zůstává neměnná, i když je velmi blízká absolutní nule. Velikost entropie, která charakterizuje směr probíhajícího procesu, zůstává v blízkosti absolutní nuly konstantní.

Z uvedených poznatků a dalších rozsáhlejších úvah lze usoudit, že absolutní nula termodynamické teploty je nedosažitelná. Tento závěr obsahově odpovídá III. termodynamickému zákonu a potvrzují jej experimenty směřující k dosažení co nejnižší teploty. Podobně jako I. a II. termodynamický zákon je možno i III. termodynamický zákon vyslovit ve více variantách. Jejich zkoumání však překračuje rámec tohoto učebního textu.

3.12 Souvislost mezi statistickou fyzikou a termodynamikou

Termodynamika pohlíží na zkoumaný systém (např. plyn v nádobě) jako na "černou skříňku", nezabývá se totiž otázkou vnitřní struktury tohoto systému. Naopak statistická fyzika pohlíží na tentýž systém jako na systém s vlastní vnitřní strukturou a na základě zkoumání stavebních částic je schopna předpovědět chování systému jako celku.

Objasněme nyní souvislost termodynamiky a statistiky na příkladu 3. zákona termodynamiky. Z dřívějšího výkladu již víme, že nejpravděpodobnějším průběhem procesu v uzavřeném makroskopickém systému je takový průběh, při němž entropie systému vzrůstá nebo zůstává konstantní (viz II. zákon termodynamiky a Boltzmannův vztah).

Zabývejme se tedy systémem při velmi nízkých teplotách. Předpokládáme, že systém je ve stavu statistické rovnováhy, jeho entropie je určena Boltzmannovým vztahem. Necht' možné energetické hladiny systému jsou následující E_0 (základní hladina) a $E_1, E_2, \dots$ jsou excitované hladiny. Při dostatečně nízké teplotě systému je tepelná energie kT značně menší než vzdálenost základní hladiny a první excitované hladiny. Tepelná excitace nestačí k tomu, aby systém přešel do stavu E_1 . Proto se systém musí při velmi nízké teplotě nacházet ve stavu s energií E_0 . Je třeba zdůraznit, že hovoříme-li o možných diskrétních (nikoli spojitých) hladinách systému, máme na mysli jeho kvantový a nikoli klasický charakter.

Při velmi nízké teplotě, má tedy systém v rovnováze plně určený stav (energie E_0). Počet stavů s energií E_0 je tedy roven jedničce. Potom v Boltzmannově vzorci pro velmi malé hodnoty T dostaneme, že entropie S je konstantní.

Ať už tedy bude systém v podobě chemické sloučeniny nebo čisté látky s velkou či malou hustotou, bude jeho entropie pro malé teploty vždy stejná.

III. zákon termodynamiky je možné formulovat takto: Je nemožné dosáhnout teploty 0 K. Kdyby to totiž možné bylo, pak by se dalo sestrojit perpetuum mobile druhého druhu.

Kontrolní otázky ke 3. kapitole:

1. Jak souvisí kruhový děj s tepelnými zákony?
2. Definiujte účinnost tepelného motoru.
3. Vysvětlete blokové schéma tepelného motoru.
4. Formulujte II. termodynamický zákon.
5. Jaké důsledky plynou pro tepelný stroj z II. termodynamického zákona?
6. Z jakých dějů se skládá Carnotův cyklus?
7. Jak se vypočítá účinnost přímého Carnotova cyklu?
8. Jaký fyzikální význam má obrácený Carnotův cyklus?
9. Definiujte chladicí účinnost Carnotova cyklu.
10. Porovnejte účinnost vratného Carnotova cyklu ideálního plynu s účinností vratného Carnotova cyklu s jinou pracovní látkou a s účinností jiných pracovních cyklů.
11. Jak lze definovat pomocí Carnotova cyklu termodynamickou stupnici?
12. Jak lze formulovat pomocí Carnotova cyklu II. termodynamický zákon?
13. Definujte entropii.
14. Jak se mění entropie uzavřené termodynamické soustavy?
15. Jaké oblasti termodynamických teplot se týká III. termodynamický zákon a jaký je jeho obsah?