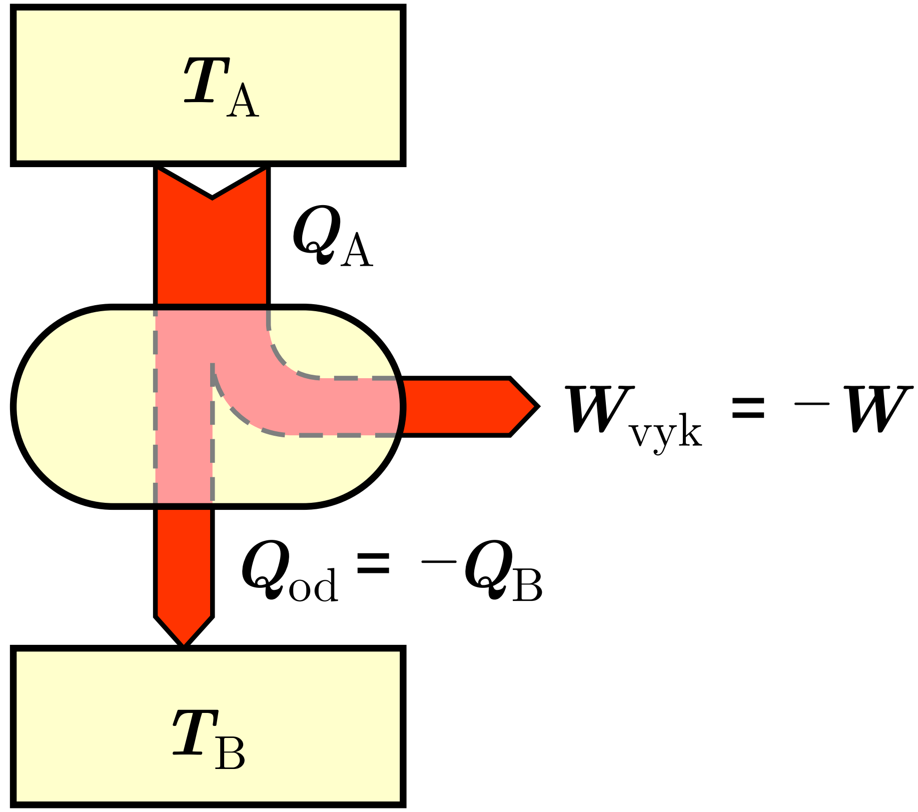
Tepelné stroje

Problémem: přeměna tepla v práci

Tepelný stroj je cyklicky pracující zařízení, které odebírá teplo z (teplejšího) zásobníku, část převede na práci a zbytek tepla vrátí do (chladnějšího) zásobníku.



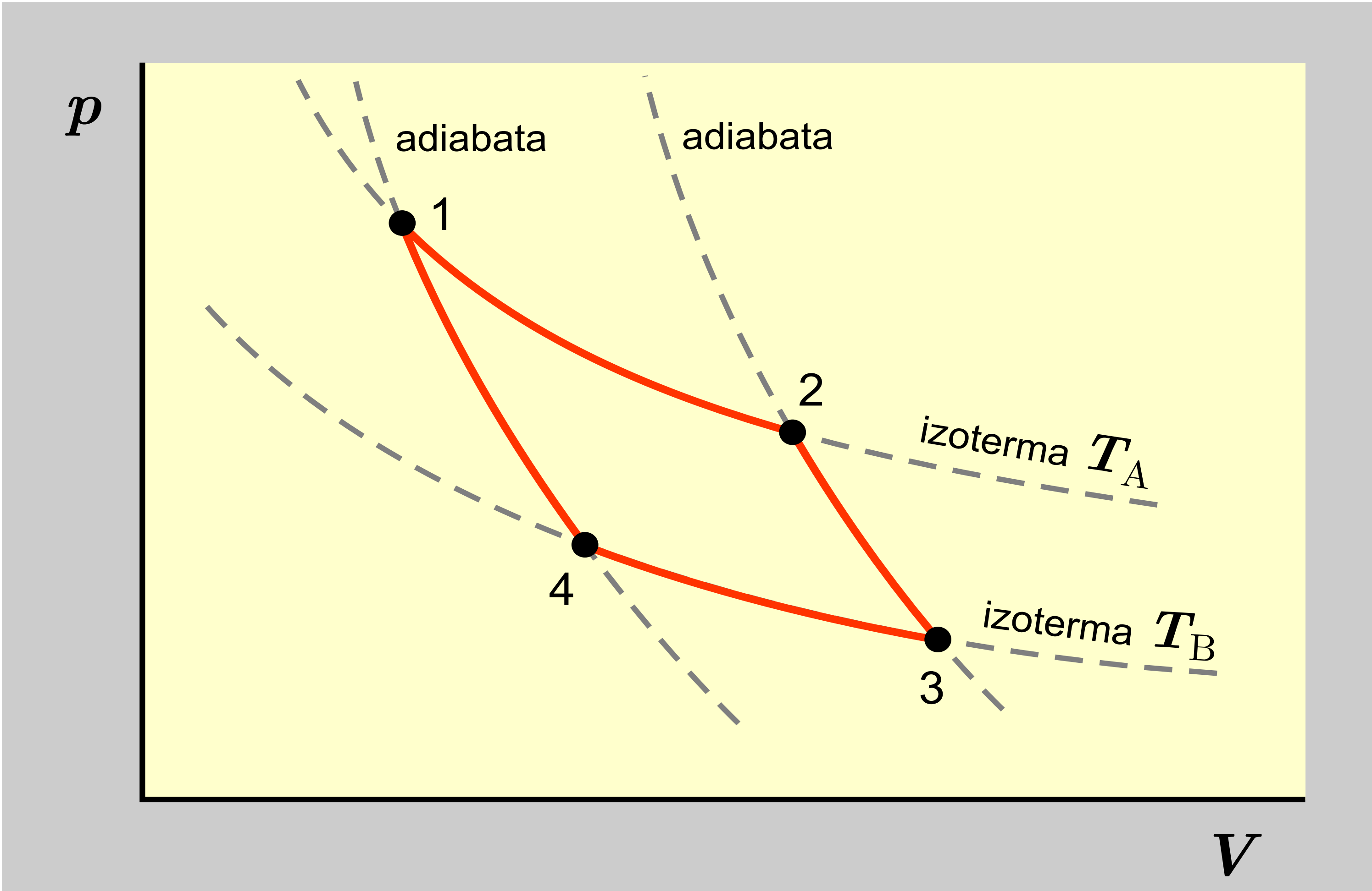
1. věta: $\Delta U = W + Q_A + Q_B = 0$

Účinnost

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = \frac{-W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A}$$

Carnotův tepelný stroj

Vratně pracující stroj naplněný ideálním plynem, $C_V = \text{konst}$



$$\Rightarrow \qquad \eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} \qquad \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

Druhá věta termodynamická

Carnotův teorém

Všechny tepelné stroje pracující vratně mezi stejnými tepelnými zásobníky mají stejnou účinnost bez ohledu na pracovní náplň

Thomsonův princip

Je nemožné sestrojit takový cyklicky pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci (perpetuum mobile 2. druhu)

Clausiův princip

Je nemožné sestrojit cyklicky pracující stroj, který by pouze převáděl teplo z chladnějšího tělesa na teplejší

2. věta termodynamická – matematická formulace

$$\frac{Q_\mathrm{A}}{T_\mathrm{A}} + \frac{Q_\mathrm{B}}{T_\mathrm{B}} = 0 \quad \sim \quad \oint \frac{đQ}{T} = 0 \quad \text{(vratné cyklické děje)}$$

$$\frac{Q_\mathrm{A}}{T_\mathrm{A}} + \frac{Q_\mathrm{B}}{T_\mathrm{B}} < 0 \quad \sim \quad \oint \frac{đQ}{T} < 0 \quad \text{(nevratné cyklické děje)}$$

$\Rightarrow$ Existuje stavová funkce S (entropie), že:

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \quad \text{(vratný děj)} \qquad \mathrm{d}S > \frac{đQ}{T} \quad \text{(nevratný děj)}$$

Adiabatický vratný děj: $\mathrm{d}S = 0$
Adiabatický nevratný děj: $\mathrm{d}S > 0$

Statistická interpretace:

Entropie je mírou neuspořádanosti
(počtu možností, jak realizovat stav)

Extenzivní podmínky rovnováhy I

Izolovaný systém:

$$T\mathrm{d}S \geq 0$$

$$\Downarrow$$

Entropie roste a v rovnováze dosahuje maxima.

Izotermní izochorický systém [T,V]:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\text{đ}U}{T}$$

$$\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \leq 0$$

$$\mathrm{d}(U - TS) = \mathrm{d}F \leq 0$$

$$\boxed{F = U - TS}$$

Helmholtzova energie (F) dosahuje při [T,V] v rovnováze minima.

Extenzivní podmínky rovnováhy II

Izotermní izobarický systém [T,p]:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\text{đ}H}{T}$$

$$\mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \leq 0$$

$$\mathrm{d}(H - TS) \leq 0$$

$$\boxed{G = H - TS}$$

Gibbova energie (G) dosahuje při [T,p] v rovnováze minima.

Opakovaní

Zavedené stavové proměnné:

- U - z 1. věty termodynamické $dU = -pdV + TdS$
- S - z 2. věty termodynamické $dS \geq \frac{\text{đ}Q}{T}$
- $H = U - PV$
- $F = U - TS$
- $G = H - TS$

Funkce dvou proměnných

$$z = z(x, y)$$

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

Příklady:

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W = S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

Gibbsovy rovnice

$$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

$$\boxed{\mathrm{d}U(S,V) = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V}$$

$$\boxed{\mathrm{d}H(S,p) = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p}$$

$$\boxed{\mathrm{d}F(T,V) = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V}$$

$$\boxed{\mathrm{d}G(T,p) = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p}$$

Maxwellovy vztahy

Pro 2. parciální derivace nezávisí na pořadí derivovaní:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \;\;\Rightarrow\;\; \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \;\;\Rightarrow\;\; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \;\;\Rightarrow\;\; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \;\;\Rightarrow\;\; \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Entropie jako funkce teploty a objemu

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S = đQ = C_V \mathrm{d}T \quad [V]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V}$$

$$S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

$$\boxed{S(T_2, V_2) = S(T_1, V_1) + nC_{V\mathrm{m}} \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}}$$

Entropie jako funkce teploty a tlaku

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

- $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S = đQ = C_p\mathrm{d}T \quad [p]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p}$$

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

$$\boxed{S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + nC_{p\mathrm{m}} \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}}$$

Míšení ideálních plynů

$$V = V_\mathsf{A} + V_\mathsf{B}$$

$$\Delta S_\mathsf{A} = n_\mathsf{A} R \ln \frac{V}{V_\mathsf{A}} \qquad \Delta S_\mathsf{B} = n_\mathsf{B} R \ln \frac{V}{V_\mathsf{B}}$$

$$\Delta S = \Delta S_\mathsf{A} + \Delta S_\mathsf{B} = -n_\mathsf{A} R \ln x_\mathsf{A} - n_\mathsf{B} R \ln x_\mathsf{B}$$

Tlak se nezmění, tedy při $[T, P]$.

Obecně:

$$\boxed{\Delta_{mix} S = -n\, R \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i}$$

Zajímavosti

- Carnot
- Otto
- Diesel