Časopis pro pěstování mathematiky a fysiky

Josef A. Theurer

Uvedení v II. větu thermodynamickou

Časopis pro pěstování mathematiky a fysiky, Vol. 37 (1908), No. 3, 243--261

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/122975

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1908

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.

This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* http://project.dml.cz

8 bodů, společných totiž bodů S_1^4 a Σ_{23} mimo 4 na $\mathfrak{e}$. Sečø tedy Σ_{14} v dalších $4 \cdot 3 - 8 = 4$ bodech. Jeden z nich jest $\mathfrak{P}$ a další 3 jsou vrcholy kuželů body A_1, A_2, A_3, A_4. Tudíž:

Pouze 3 z os bodem $\mathfrak{P}$ jdoucích jsou v konečnu, ostatních 11 jest v rovině nekonečně vzdálené.

Tyto věty dokazuje Eck užitím vět o komplexu os ploch rotačních st. 2. jdoucích body A_1, A_2, A_3, A_4 a rovněž tak větu, že uvedená kongruence jest šesté třídy. Bylo by zajisté záhodno také tuto druhou část dokázati neodvisle od onoho komplexu, co se nám však na základě těchto úvah dosti jednoduše nepodařilo.

Uvedení v II. větu thermodynamickou.

Napsal Dr. **Jos. Theurer,** ř. professor báňských vysokých škol v Příbrami.

Při studiu thermodynamiky skýtá hlavní obtíže II. věta thermodynamická, a to zejména pro případ dějů nepřevratných. Všeobecně vykládá se v učebnicích nejprve thermodynamika dějů převratných, a teprve když tyto děje obšírně byly probrány, připojuje se krátká poznámka, týkající se dějů nepřevratných. Tím zajisté nevzbudí se dojem, že právě děje nepřevratné jsou daleko důležitějšími a všeobecnějšími, než děje převratné, ba že jsou jedinými, jež ve skutečnosti existují, kdežto děje převratné jsou pouhým ideálním, neexistujícím případem.

Povzbuzen pracemi, jež v nejnovější době ve směru tom konali Buckingham, Orr, Planck a j., hlavně však Swinburne, pokusil jsem se, podati nový úvod k II. větě thermodynamické, zejména pak k větě o vzrůstu entropie, k jejíž definici užito způsobu Swinburne-ova. Hlavní obtíž, proč tak nesnadno jest, vniknouti v podstatu II. věty, ba proč tak často stýkáme se i s názory mylnými, shledávám jednak v přílišné stručnosti, s níž se děje nepřevratné vůbec odbývají, jednak v přílišné abstraktnosti, jež prvému studiu málo svědčí, konečně pak v okolnosti už naznačené, že totiž studium dějů nepřevratných se koná jen jako přívěsek studia dějů převratných, namístě aby se vycházelo od dějů nepřevratných a poukázalo k dějům převratným jako k speciálnímu, ideálnímu, ve skutečnosti však nemožnému jich případu. Proto podávám v následující stati nástin postupu, jak by bylo možno vyvinouti mathematickou formulaci II. věty thermodynamické na základě dějů nepřevratných. Při tom omezuji se na skutečné načrtnutí; kde výklad by postupovati měl způsobem všeobecně obvyklým, naznačuji to pouhými narážkami.

Aby byl výklad pokud možno srozumitelný, považoval jsem za důležito opustiti způsob výkladu všeobecného, a ukázati podstatu II. věty na speciálním, konkretním případě. Když na tomto podstata II. věty názorně vynikla, bude zajisté snadno možno úvahu dle obecně užívaných method sevšeobecniti, a k tomu další stati thermodynamiky — a to zejména dějů nepřevratných — připojiti. Ujasniti pojmy — třebas dočasně na úkor všeobecnosti — pokládám za úkol velmi důležitý, jímž lze vniknutí do thermodynamiky podstatně usnadniti.

* * *

Dějem thermodynamickým rozumíme dle učiněného omezení sled stavových proměn dané hmoty neb soustavy hmot, způsobených proměnami energie ve tvaru mechanickém a tepelném.

Tříditi lze děje thermodynamické dle různých dělidel:

I. dle vztahu hmot pozorovaných k jiným hmotám:

a) pozorovaná hmota (obyčejně její jednotka) neb soustava hmot může s jinými hmotami (okolím), jež blíže nepozorujeme, energii vyměňovati — hmota (soustava) není isolována od jiných hmot;

b) výměna energie s jinými hmotami (okolím) není možna, soustava jest isolována.

Pozn. V soustavě hmot rozlišuje se obyčejně mezi „hmotou pracující“ a mezi „tepelnými zdroji“, od nichž energii ve tvaru tepelném přijímá neb jim odevzdává. — Teplo i práci počítáme jako kladné, byly-li přijaty z okolí, jako záporné, byly-li okolí odevzdány.

II. dle jakosti děje:

a) děje otevřené, t. j. takové, při nichž hmota neb soustava nachází se ke konci děje v jiném stavu, než v jakém byla s počátku, a *b*) děje uzavřené (kruhové), t. j. takové, při nichž konečný stav hmoty (soustavy) jest úplně totožný se stavem počátečným.

Příklady. Znázornění pro soustavy určené dvěma proměnnými diagramem Clapeyronovým (p, v).

III. dle převratnosti děje:

a) nepřevratné, t. j. takové, při nichž není možno, jakmile otevřený děj se stal, navrátiti soustavu do původního stavu, aniž současně mimo ni se stanou trvalé změny;

b) převratné, t. j. takové, při nichž řečený návrat jest možný bez trvalých změn mimo soustavu pozorovanou.

Příklady.

Pro děje převratné existuje dvojí, zásadně rozdílná definice.

α) Děje převratné jsou takové, kde může soustava každou část děje vykonati zpětným sledem těchže stavů, kterými děj sám byl vykonán; při takovém převratném ději stačí nekonečně malá změna vnějších poměrů, aby děj se konal směrem protivným. Děje takové v přírodě neexistují.

Příklady.

β) Děje převratné jsou takové, kde vrátiti se může soustava do prvotního stavu, aniž nucena jest, vykonati všecky fase původního děje postupem zpětným, a aniž stačí nekonečně malá změna vnějších poměrů, aby děj se konal směrem protivným. Děje takové v přírodě existují.

V thermodynamice rozumíme obyčejně převratným dějem ten, jenž koná se dle definice *α*.

IV. *Dle směru děje*:

a) přímé, při nichž se teplo zvenčí přijímá (neb práce na venek koná);

b) *zpětné*, při nichž se teplo na venek odevzdává (neb práce z venku přijímá).

Probírajíce děje thermodynamické illustrujeme je v následujícím napřed na konkretním příkladě, za nějž volíme plyn ideální, pracující — podobně, jak při dovození věty Carnot-Clausiovy obyčejně se předpokládá — v neprůteplivém válci a působící na neprůteplivý píst; dno válce jest vodivé a přivádí se dle toho, má-li se konati děj isothermický neb adiabatický, ve styk buď se zdrojem dané stálé teploty neb s podstavcem neprůteplivým.

Teprve až příklad tento bude propracován pro děje převratné i nepřevratné, měly by následovati příklady jiné (viz na př. Carvallo, Journ. de Physique 1899 a j.) a obecné úvahy, jak bývají uváděny v učebnicích.

A) *Děje otevřené.*

I. *Děj isothermický.* Definice: $T = const.$

Pracovní válec spočívej vodivým dnem na zdroji stálé teploty T_e; píst budiž zatím upevněn, tak že teplota plynu T_i se rovná teplotě zdroje T_e. Po té uvolněme píst. Je-li tlak zvenčí naň působící (p_e) menší, než tlak vnitřní (p_i), nastane pohyb pístu ven. Plyn, rozpínaje se, ochlazoval by se na stále nižší teplotu, kdyby mu zdroj T_e nedodával dostatek tepla, aby teplota plynu T_i, jež jest o něco menší než T_e, mohla býti zachována.

Plyn vykoná při nekonečně malém rozpětí práci $p_i dv$, kdežto na venek vykoná se práce $p_e dv$. Pro konečná rozpětí jest patrně

$$\int_1^2 p_i\, dv > \int_1^2 p_e\, dv,$$

neboť jinak by pohyb pístu vůbec nastati nemohl. Rozdíl

$$\int_1^2 (p_i - p_e)\, dv$$

objeví se jako kinetická energie pístu; zastaví-li se píst náhle, mění se v teplo, rovněž pak mění se v teplo, přemáhá-li píst tření (ať ve válci samém neb mimo něj) a odpor prostředí.

Čím menší jest p_e proti p_i, tím menší jest za stejných okolností práce na venek vykonaná, tím menší tudíž za stejných jinak okolností účinnost stroje. Pracující plyn ve válci bude pracovati nejúčinněji, bude-li rozdíl $p_i = p_e$ nekonečně malý, t. j. bude-li vnější tlak až na veličinu nekonečně malou rovnati se tlaku vnitřnímu. Potom však bude pracovati stroj těsně na hranicích rovnováhy, a jeho kinetická energie bude nekonečně malá, t. j. stroj se bude pohybovati nekonečně zvolna. Nekonečně malá změna velikosti vnějšího tlaku postačí, aby směr chodu stroje se obrátil — stroj pracuje *převratně*. Znakem převratnosti stroje po stránce mechanické jest, že stroj pracuje těsně na hranicích mechanické rovnováhy.

Z okolnosti, že stroj pracující převratně má nekonečně malou kinetickou energii, plyne dále, že také jeho tření může býti jen nekonečně malé a rovněž jiné odpory (odpor prostředí, viskosita atd.).

Protože však žádný stroj se nepohybuje ve skutečnosti s rychlostí nekonečně malou — neboť by byl pro praxi bezcenný, ač by vykonával maximum práce na venek — a protože žádný stroj se nepohybuje bez překonávání tření a jiných odporů, neexistuje ve skutečnosti stroj převratný, nýbrž všecky stroje skutečné pracují nepřevratně (po stránce mechanické).

Podobná úvaha platí pro tepelné poměry pracujícího stroje. Teplo počne ze zdroje T_e na pracující plyn patrně teprve tehdy přecházeti, jakmile teplota plynu T_i je nižší, než teplota zdroje. Množství tepla, jež dnem válce S do plynu vnikne, jest za sekundu

$$Q = k \,.\, S \,.\, \frac{T_e - T_i}{\delta},$$

značí-li k vodivost dna, δ jeho tloušťku. Pouze kdyby byla vodivost dna absolutní ($k = \infty$), mohlo by býti $T_i = T_e$; protože však ve skutečnosti není hmot absolutně vodivých, má k vždy konečnou hodnotu, a tudíž musí také vždy býti $T_i < T_e$.

Čím rychleji se pohybuje pracující píst, t. j. čím dále od převratnosti se nalézá pracující stroj, tím nižší bude teplota plynu T_i proti teplotě zdroje T_e. Pohybuje-li se píst rovnoměrně, bude i teplota T_i míti hodnotu stálou, děj bude se konati isothermicky, nikoli však při teplotě T_e, nýbrž při nižší teplotě T_i. Pouze kdyby stroj pracoval mechanicky převratně, t. j. pohyboval se nekonečně pomalu, bylo by třeba, dodati za sekundu tepla nekonečně málo; potom by tudíž mohl rozdíl $T_e - T_i$ býti nekonečně malým, t. j. teplota plynu by se rovnala až na veličinu nekonečně malou teplotě zdroje. Potom by však stačila nekonečně malá změna teploty plynu, aby teplo přecházelo z plynu na zdroj místo ze zdroje na plyn. Z toho plyne, že, pracuje-li plyn převratně, pracuje zároveň těsně na hranicích rovnováhy tepelné; čím dále jest od ní vzdálen, tím jest děj dále od převratnosti. Znakem nepřevratnosti isothermického děje po stránce tepelné jest tudíž existence tepelného gradientu konečné velikosti ve dnu pracovního válce. Protože při každém skutečném stroji takovýchto gradient existuje, pracuje každý skutečný stroj thermicky nepřevratně.

Poznámka. Z uvedeného jest patrno, že nepřevratný děj isothermický přesně ani není možný; neboť v mezním případě, kdyby se pohyboval píst s rychlostí nekonečnou z polohy prvotní do konečné, nebyl by děj již isothermický, nýbrž adiabatický, konaný za rozdílné teploty počáteční a konečné. Každý děj, konající se s rychlostí konečnou, jest mezi ideálním, převratným dějem isothermickým a mezi ideálním dějem adiabatickým.

Jiná obtíž vzniká při tom z okolnosti, že při konečné rychlosti pohybu teplota zdroje, jemuž se za sekundu ubírá konečné množství tepla, nemůže zůstati stálou, leč by zdroj byl nekonečně veliký, což jest ve skutečnosti nemožno.

K tomu přistupuje, že zdroj tepelný i válec a píst, jehož stěny ve skutečnosti nemohou býti teplu úplně neprostupny, ztrácejí teplo vedením i zářením do okolí, že tudíž část tepla se sdělí okolí, aniž vůbec může práci konati. Také z těchto důvodů musí býti účinnost strojů skutečných menší, než účinnost strojů ideálních.

II. *Děj adiabatický.* Definice: $Q = const.$

Aby pracoval píst při nezměněném množství tepla, t. j. aby práce na venek konaná děla se na útraty tepelného obsahu plynu pracujícího, jest možno způsobem dvojím:

1. buď jest plyn se všech stran uzavřen obalem, jenž teplo ani vedením ani zářením nepropouští,
2. aneb děje se adiabatický děj při nedokonalé tepelné isolaci, avšak tak rychle, že na výměnu tepelnou s okolím není času; přesně vzato musil by se děj v tomto případě konati s rychlostí nekonečně velikou.

Že případ 2. náleží výhradně v obor dějů nepřevratných, jest patrno. Případ 1. může náležeti mezi děje převratné neb nepřevratné dle toho, je-li vnitřní tlak plynu p_i roven či větší než vnější tlak na píst p_e. Ve příčině té platí totéž, co řečeno již při dějích isothermických.

Ve příčině tepelné nevyžaduje se k adiabatickému ději nic jiného, než aby plyn pracující nedostával svým obalem z vnějška žádné energie ve tvaru tepelném. Požadavek tento může býti splněn v případě ideálním dějů převratných stěnami naprosto nevodivými, může však také v případě skutečných dějů nepřevratných býti splněn, je-li obal dosti tlustý, aby variace teploty vnitřních stěn nesahala při dějích thermodynamických až k vnějšímu povrchu. Pak část stěny nutno přičísti k pracující soustavě.

III. *Děj libovolný* možno si mysliti nahrazený sledem nekonečně krátkých dějů isothermických a adiabatických (Clausius). Pro konečné děje libovolné nutno tyto jednotlivé děje ekvivalentní sečísti (integrace). Bližší výklad způsobem obvyklým.

B) *Děje uzavřené.*

I. *Děj uzavřený, skládající se z děje isothermického přímého a po něm následujícího isothermického zpětného podél téže isothermy.*

Pracující plyn přijal od tepelného zdroje množství tepla Q, ekvivalentní práci $\int_1^2 p_i dv$, již plyn pracuje vykonal. Část $\int_1^2 p_e\, dv$ této práce projevila se jakožto práce vnější, a tato část jest k disposici pro děj zpětný. Zbytek $\int_1^2 (p_i - p_e)\, dv$, jevící se jako kinetická energie pohybu pístového, proměnil se na konec v teplo a byl odevzdán okolí.

Má-li nastati zpětný děj podél téže isothermy, je to možno jen tenkráte, je-li vnější tlak p_e' větší, než vnitřní tlak p_i'. Práce plynu z vnějška dodaná jest pak dána výrazem $\int_2^1 p_e' dv$, jenž ovšem musí se rovnati $\int_1^2 p_e\, dv$, práce plynem spotřebovaná jest pak $\int_2^1 p_i' dv$. Práce $\int_2^1 (p_e' - p_i')\, dv$ jeví se zase kinetickou energií pístu.

Jak patrno, jest práce zvenčí na píst vykonaná větší než práce plynem spotřebovaná, tudíž také ekvivalent práce plynem spotřebované a zdroji tepla odevzdané jest menší, než ekvivalent práce zvenčí vykonané. Oba ekvivalenty by se sobě rovnaly, kdyby i celý ekvivalent kinetické energie pístu se sdělil plynu a tím zdroji.

Tomu zajisté obecně tak není, nýbrž část tepla unikne do okolí; avšak i kdyby tomu tak bylo, přece by nerovnalo se teplo Q' při zpětném ději zdroji odevzdané teplu Q při přímém ději zdroji odňatému (i tehdy, abstrahujeme-li od ztrát vedením a sáláním od zdroje); neboť Q' jest v nejpříznivějším případě ekvivalentní práci $\int_1^2 p_e\, dv$, kdežto Q jest ekvivalentní práci $\int_1^2 p_i\, dv$, jež jest obecně větší.

Proto sled dvou sobě protivných isothermických dějů ve skutečnosti možným není. Možným by byl

a) kdyby tlaky p_i, p_e, p_e' a p_i' byly mezi sebou rovny, t. j. kdyby děj byl převratným;

b) kdyby množství tepla, ekvivalentní práci $\int_1^2 (p_i - p_e)\, dv$, jež se sdělilo okolí, mohlo býti okolí zase odňato, a na vyšší teplotu převedeno. Takovýto prostý přechod tepla z nižší na vyšší teplotu jest však, jak zkušenost učí, nemožný.

Po stránce thermické neděje se zpětný děj při teplotě plynu T_i, jež rovnala by se teplotě zdroje T_e, nýbrž při *vyšší* teplotě T_i', neboť aby teplo mohlo přecházeti z plynu na zdroj, k tomu je ve vodivém dně válce potřeba tepelného gradientu konečné velikosti.

Uzavřený děj podél téže isothermy jest ve skutečnosti nemožný; možným by byl jen v ideálním, neskutečném případě převratných dějů. Jest sice možno, uvésti plyn do původního stavu zpět, nikoli však beze změn v okolí.

II. *Děj uzavřený, skládající se ze dvou po sobě následujících, sobě protivných dějů adiabatických* jest z obdobných důvodů nemožný.

III. *Děj uzavřený, převratný, (Carnotův) vzhledem k pracující hmotě samotné. Entropie.*

Kruhový děj Carnotův. Mathematický rozbor. Jeho účinnost jest maximální po stránce tepelné (minimum tepla zdroji odňato) a mechanické (maximum vnější práce vykonáno) Z tepla Q, vyššímu zdroji odňatého, promění se jen *část* v práci; ostatek Q_0 převede se na zdroj teploty nižší, a jest pro další získání práce ztracen. Proto lze toto množství tepla považovati za znehodnocené, ztracené, a nazývati je ztrátou", ovšem nikoli ve smyslu energetickém, nýbrž pouze pokud se týče možnosti, proměniti je v práci. Tato „ztráta" nastává již při dějích převratných, kde jiných ztrát není; proto ztráta tepla v dějích skutečných jest větší, ztráta Q_0 při dějích převratných jest tedy vůbec nejmenší, avšak nevyhnutelná, ležící ve věci samé.

Pro převratný děj Carnotův platí pro tuto nevyhnutelnou ztrátu rovnice

$$Q_0 = T_0 \cdot \frac{Q_1}{T_1},$$

t. j. ztráta Q_0 jest úměrna teplotě T_0, při níž zpětný děj isothermický se koná. Čím nižší jest teplota T_0, tím menší jest ztráta Q_0, tím více práce lze získati. Značí-li tudíž T_0 nejnižší dosažitelnou teplotu, jest Q_0 tak malé, jak za daných poměrů vůbec býti může.

Děje-li se přechod ze stavu počátečného „1" do stavu jiného „2" podél isothermy a adiabaty, neb podél řady isotherm a adiabat, ze stavu „2" pak, jako při jednoduchém Carnotově ději, zpět podél adiabaty až na nejnižší dosažitelnou teplotu T_0 po isothermě $T_0 =$ konst. zpět až na adiabatu stavu začátečního a podél ní do stavu původního, jest pro ztrátu psáti

$$Q_0 = T_0 \sum_1^2 \frac{Q}{T} \quad \text{aneb} \quad Q_0 = T_0 \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

t. j. ztráta Q_0 je stále ještě úměrna nejnižší dosažitelné teplotě T_0. Druhý faktor jest dán součtem, po případě integrálem hodnot přijatých tepel, dělených pokaždé teplotou, při níž dotyčné množství tepla bylo přijato. Při dějích převratných (pro něž jedině celá úvaha platí) jest hodnota tohoto součtu (integrálu) táž pro všecky cesty, vedoucí ze stavu „1“ do stavu „2“; proto jest dána pouze oběma meznými stavy, na cestě pak nezávisí. Proto lze považovati výraz $\frac{dQ}{T}$ za úplný differenciál stavových souřadnic pracující hmoty, a lze psáti

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \text{čili} \quad \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_{21}.$$

Veličinu S nazval Clausius *entropií.* Entropie jest pouze funkcí souřadnic té hmoty, na kterou se vztahuje. *Formální* analogie entropie s vnitřní energií. Entropie jakožto veličina relativní. Změna entropie jest pro libovolný převratný přechod mezi stavem počátečným (1) a konečným (2) dána, jsou-li dány tyto dva stavy; cesta, po níž se přechod konal, vůbec známa býti nemusí. Neboť z rovnice pro ztrátu

$$Q_0 = T_0 \,.\, S_{21}$$

lze S_{21} nalézti, dělíme-li nejmenší možnou ztrátu Q_0, s níž lze se ze stavu „2“ dostati převratně zpět do stavu „1“, nejnižší dosažitelnou teplotou T_0, při níž zpětný děj isothermický se koná. Jakmile nastal přechod (libovolnou cestou) ze stavu „1“ do stavu „2“, jest s ním nezbytně spojena ztráta Q_0. Tím není řečeno, jako by byla taková ztráta při onom přechodu *už nastala,* nýbrž míní se tím, že *nejméně* taková ztráta musí *nastati,* chceme-li se vrátiti v původní stav. Koná-li se návrat jinou cestou, než nahoře popsáno, a než odpovídá obdobné části Carnotova kruhového děje, jest ztráta větší. Proto nazval Swinburne ztrátu Q_0 *nezbytnou ztrátou.* I lze definovati vzrůst entropie při přechodu (libovolném) převratném ze stavu „1“ do stavu „2“ jako *nezbytnou ztrátu, s dějem tím spojenou, dělenou nejnižší dosažitelnou teplotou* (jíž jest obyčejně teplota okolí).

Tato definice entropie, jež zakládá se pouze na veličinách týkajících se převratného (myšleného) návratu ze stavu „2“ do stavu „1“ při nejnižší dosažitelné teplotě T_0, neobsahuje nic, co by se týkalo prvotního přechodu ze stavu „1“ do stavu „2“. Proto není třeba, o tomto přechodu nic předpokládati. I lze proto připustiti, že přechod tento může býti i nepřevratný a definovati i *pro děje nepřevratné entropii jakožto funkci souřadnic stavu počátečného a konečného, jejíž celková změna mezi řečenými dvěma stavy definuje se rovnicí*

$$Q_0 = T_0 \, . \, S_{21}.$$

Entropie jsouc dána souřadnicemi pracující hmoty, vztahuje se na pracující hmotu. Pro každou tepelně se měnící hmotu lze mluviti o entropii. Entropie soustavy, skládající se z několika hmot, rovná se součtu entropií těchto jednotlivých hmot.

Jako při všech úvahách thermodynamických míváme na zřeteli vždy jednotku pracujícího plynu, tak i zde definujíce entropii máme na mysli entropii hmotné jednotky pracujícího plynu (*entropie specifická*). Jednotka entropie (1 Claus).

Entropie hmoty m jest pak rovna m-násobné entropii specifické.

Entropie tepelných zdrojů. Protože tepelné zdroje jsou hmoty pro sebe, právě jako to, co jsme nazvali pracující hmotou, lze mluviti také u nich o entropii.

Při převratném ději isothermickém přijala hmota pracující od zdroje množství tepla Q při teplotě T, a její entropie tím vzrostla o $\frac{Q}{T}$. Protože tepelná změna zdroje je rovna, však protivna tepelné změně hmoty pracující, můžeme definovati, že vydáním tepla Q při teplotě T se entropie zdroje zmenšila o $\frac{Q}{T}$. Podobně, kdyby jiný zdroj získal při teplotě T' množství tepla Q', mohli bychom říci, že jeho entropie vzrostla o $\frac{Q'}{T'}$.

Poznámka. Při tom nesmíme však zapomínati, že — mluvíce tak — definujeme entropii vlastně jinak, než jsme učinili prvotně. Kdežto jsme vztahovali entropii dříve na jednotku pracující hmoty neb alespoň vztah takový byl možný (specifická entropie), odpadá zde možnost ta, protože se nikde nemluví o hmotě zdroje tepelného. Nemá-li tepelný zdroj sám zase přijímati teplo od jiného zdroje (v kterémž případě by bylo nutno, pojmouti i tento zdroj do pozorované soustavy), musí zdroj tepelný míti hmotu nekonečně velikou, neboť jinak by jeho teplota T nemohla zůstati konstantní, když zdroj odevzdá pracující hmotě množství tepla Q. Je-li však hmota zdroje nekonečně veliká, nezmění se vydáním konečného množství tepla Q jeho tepelný obsah a tudíž také se nemění souřadnice jeho. Proto ku konci thermického děje je v témže stavu, jako na počátku, a tudíž jeho entropie dle dřívější definice nedoznala změny žádné. Je-li naproti tomu hmota tepelného zdroje konečná, nelze mluviti o isothermickém vydávání tepla, leč pro množství tepla nekonečně malé.

Pozorujme zdroje při Carnotově ději. Při prvém isothermickém ději ztrácí tepelný zdroj vyšší teploty T množství tepla Q, při ději druhém získává tepelný zdroj nižší teploty T_1 množství tepla Q_1. Kdybychom — nehledíce k tomu, co bylo právě uvedeno — chtěli uvésti oba zdroje na prvotní stav, stalo by se to dvěma zpětnými ději při nejnižší teplotě T_0; při prvém ději zpětném by se množství Q_0 přijalo, při druhém ztratilo. Proto se oběma ději o sobě vzato celková entropie nemění; ztráta entropie při ději prvém rovná se zisku entropie při ději druhém.

Dejme nyní tomu, že — nehledíc k mechanismu, mezi oběma zdroji činnému, — obdrží nižší zdroj tepelný *více* tepla (Q'') než dříve. Tím stane se, že, chceme-li zdroj tento přivésti zpět na prvotní stav, dlužno při teplotě T_0 odníti *více* tepla Q'_0, než dříve; tudíž vzrostla nyní entropie zdroje nižší teploty T_2 více než dříve. Vydal-li vyšší zdroj v obou případech stejně mnoho tepla, jest tudíž nyní zisk entropie nižšího zdroje větší, než ztráta entropie zdroje vyššího. Proto entropie celé soustavy, sestávající z obou zdrojů, roste.

Táž úvaha ovšem platí, je-li teplo Q'' *rovno* teplu Q, kterýž případ nastává při prostém vedení tepla. Proto lze říci: Přejde-li nějaké množství tepla vedením na zdroj nižší teploty, roste při tom entropie soustavy, skládající se z obou zdrojů. Zároveň jest patrno, že

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q''}{T'} < 0,$$

počítáme-li (jak je v thermodynamice zvykem) teplo vyšším zdrojem vydané za kladné, nižším zdrojem přijaté za záporné. Při označení opačném byl by týž součet ovšem kladným.

Důsledek. Vedení tepla mezi dvěma zdroji stálých teplot nemůže se konati, leč jakousi třetí hmotou, jež vedení sprostředkuje. V ní utvoří se konstantní tepelný gradient. Jakmile se utvořil, je stav vedoucí hmoty stálý, nepromĕnný, nedozná tudíž vůbec žádné změny, ať vedení potrvá sebe déle. Proto také nelze mluviti o změně entropie hmoty, jež teplo konstantně vede; její entropie zůstává veličinou stálou. Pouze entropie obou zdrojů dohromady se mění, a to roste.

Poznámka. Jsou-li oba zdroje tepla konečné, takže vedením tepla se jejich teploty mění, nemění se tím pravdivost výsledků předešlých úvah; neboť lze zajisté celkové množství tepla Q mysliti si předvedeno po částech dQ na zdroj nižší. Pro každou částku dQ vede se teplo vzhledem ke zdrojům za nezměněné teploty, pročež pro každý tento převod zvláště entropie stoupá; proto stoupá i pro součet všech převodů.

Změny entropie při dějích thermodynamických.

Pozorujme nyní postupně jednotlivé děje v pořadí, jak po sobě následují při uzavřeném ději Carnotově, a stopujme změnu entropie pracující soustavy při nich.

1. *Přímý děj isothermický při vyšší teplotě.*

Soustavu tvoří tu zdroj tepelný, plyn a stěny válce. Teplota plynu T_i při konečné rychlosti pístu jest vždy nižší, než teplota zdroje T_e. Proto i tenkráte, kdy všecko teplo Q, vyšším zdrojem odevzdané, beze všech ztrát přejde na plyn, vzroste entropie celé soustavy; neboť entropie zdroje zmenší se o $\frac{Q}{T_e}$, kdežto celková entropie plynu vzroste o $\frac{Q}{T_i}$. Změna entropie celé soustavy jest tudíž

$$-\frac{Q}{T_e}+\frac{Q}{T_i}>0.$$

Nejsou-li, jak tomu při skutečných hmotách jest vždy, stěny válce naprosto teplu neprostupny, přistupuje k tomuto vzrůstu entropie ještě další. Stěny válce, jež — pokud se již horkého plynu nedotýkaly — mají teplotu nižší (okolí), postupně, jak píst se vyšinuje, přicházejí v dotek s plynem. Tím část jejich (do jisté hloubky) se zahřívá, teplo přechází z plynu na chladnější stěny, čímž je podmíněna další ztráta tepla, a ovšem další vzrůst entropie.

Podobně ztráty způsobené třením, odporem prostředí, viskositou, způsobují vzrůst entropie, jenž ovšem vhodnými prostředky může býti uveden na velmi malou míru.

Ztrácí-li zdroj, nejsa dostatečně tepelně isolován, teplo také do okolí, roste tím ovšem entropie soustavy, k níž nyní i okolí přibrati dlužno, tím více.

Z uvedeného plyne, že při skutečných nepřevratných dějích, při stejném množství tepla, vyššímu zdroji odňatého, se dostane plynu tepla méně, než při dějích převratných; lze psáti:

$$Q_{irr} < Q_{rev}$$

a tudíž také

$$\frac{Q_{irr}}{T_i} < \frac{Q_{rev}}{T_i},$$

aneb protože

$$\frac{Q_{rev}}{T_i} = S_{12},$$

lze psáti dále

$$S_{12} > \frac{Q_{irr}}{T_i},$$

t. j. při ději isothermickém nepřevratném jest vzrůst entropie pracující hmoty větší, než odpovídá teplu, plynem přijatému a teplotě, při níž se to stalo.

2. *Přímý děj adiabatický.*

Soustavu tvoří tu pouze plyn a stěny válce. Plyn působí na píst, jenž postupuje vpřed koná práci na útraty vnitřní energie plynu samého. Plyn se ochladí až na teplotu T'. Kdyby stěny byly úplně teplu neprostupné, byla by s dějem tímto spojena pouze ta část vzrůstu entropie, jež souvisí s třením a pod. Protože však při dějích skutečných nutno přihlížeti i ke stěnám válce, jež byly ku konci děje isothermického na teplotě T_i, jest patrno, že stěny své teplo plynu odevzdávají. Kdyby se píst pohyboval nekonečně zvolna, také by mezi stěnou a plynem nemohl vzniknouti konečný rozdíl teplot, neměnila by se tím entropie, neboť nekonečně malé ztrátě entropie stěn

$-\frac{dQ}{T}$ by odpovídal stejně veliký přírůstek entropie plynu $+\frac{dQ}{T}$. Proto lze říci, že adiabatické děje převratné jsou zároveň *isentropické*.

Pohybuje-li se však píst s rychlostí konečnou, vznikají mezi stěnami a plynem tepelné rozdíly konečné, čímž vzrůstá entropie celé soustavy. Proto při dějích skutečných, nepřevratných, *není* děj adiabatický zároveň isentropickým, nýbrž entropie při něm *roste.*

3. *Zpětný děj isothermický při nižší teplotě.*

Soustavu tvoří: zdroj tepelný, plyn, stěny válce (po případě okolí teploty T_0).

Zpětným chodem pístu stlačuje se plyn, vyvinuté teplo odevzdává se zdroji nižší teploty T'_e. Protože stěna dna není absolutně tepelně vodivou, jest teplota plynu T'_i vždy o konečnou hodnotu větší, než T'_e. Přejde-li tudíž množství tepla Q z plynu na zdroj, změní se tím entropie soustavy o

$$-\frac{Q'}{T'_i}+\frac{Q'}{T'_e}>0,$$

t. j. entropie soustavy *vzroste.*

Vzrůst jest tím větším, že části stěn, jež postupně, jak píst se vrací, přestávají býti v doteku s plynem, chladnou a odevzdávají své teplo okolí.

4. *Zpětný děj adiabatický.*

Soustava táž, jako při 2. — Píst stlačuje plyn dále, čímž jej otepluje, až na původní teplotu T_i.

Části tepla užije se také k oteplení stěn až do jisté hloubky. Děje-li se pohyb pístu s konečnou rychlostí, tak že nastávají konečné teplotové rozdíly, jest s tím spojen opět vzrůst entropie. Jinak jest děj obdobný s dějem 2.

Důsledky.

Při celém uzavřeném ději jest soustava, jež se děje účastní, dána součástkami: oba tepelné zdroje, plyn. stěny válce a okolí.

Entropie této celé soustavy při skutečném, nepřevratném ději *roste*, neboť roste při každém ději jednotlivě. Proto jest entropie celé soustavy ve stavu konečném větší, než byla ve stavu počátečném. Z toho plyne však dále, že *celá soustava* při tom *nevykonala* uzavřený děj, nýbrž děj otevřený. Neboť entropie jest funkcí stavu; kdyby bylo vše se vrátilo v původní stav, musila by entropie konečná rovnati se entropii počáteční. *Uzavřených dějů skutečných, nepřevratných vůbec nestává.*

Při celém ději vykonal uzavřený děj pouze plyn a stěny válce; ty jsou ku konci děje na témže stavu, jako byly na počátku, a proto také jejich entropie nabyla své prvotní velikosti. Pro válec a jeho obsah jest tudíž součet všech změn entropie při celém průběhu roven nulle.

Z toho plyne však dále, že vzrůst entropie ve svých hlavních rysech — nehledíme-li k podružným jeho součástkám, vznikajícím z vedení tepla a pod. — jest způsoben oběma *zdroji* tepelnými. Zdroj teplejší ztratil množství tepla Q (nehledíme-li opět ke ztrátám vedením a pod.) při teplotě T_e, zdroj chladnější získal množství tepla Q' při teplotě T'_e. Z předchozí úvahy pak plyne, že jest

$$-\frac{Q}{T_e}+\frac{Q'}{T'_e}>0.$$

Nerovnici tuto lze psáti v obvyklém tvaru

$$-\Sigma\frac{Q}{T_e}>0 \quad \text{čili} \quad \Sigma\frac{Q}{T_e}<0$$

aneb pro všeobecný děj, skládající se z mnohých dějů částečných

$$-\int\frac{dQ}{T_e}>0 \quad \text{čili} \quad \int\frac{dQ}{T_e}<0.$$

Z původní nerovnice

$$-\frac{Q}{T_e}+\frac{Q'}{T'_e}>0$$

plyne dále, že

$$Q'>T'_e\frac{Q}{T_e}$$

t. j. že při ději skutečném, nepřevratném získá zdroj nižší teploty více tepla, než by ho získal při ději převratném, pro nějž by platila rovnice

$$Q' = T'_e \frac{Q}{T_e}$$

Dalším důsledkem jest, že účinnost stroje skutečného jest menší, než účinnost stroje převratného, ideálního. Pro tento platí vztah

$$\eta_{rev} \equiv \frac{Q - Q'}{Q} = \frac{T_e - T_e'}{T_e} = 1 - \frac{T'_e}{T_e}.$$

Pro stroje skutečné jest zlomek $\frac{T'_e}{T_e}$ již proto větší, že na jeho místo nastoupiti musí zlomek $\frac{T'_i}{T_i}$, jenž má většího čitatele a menšího jmenovatele, než onen. Již proto jest tedy

$$\eta_{irr} < \eta_{rev}.$$

Stálý vzrůst entropie soustavy ukazuje však k tomu, že účinnost stroje nepřevratného klesne ještě více, neboť vzrůst entropie jest stejnoznačný se vzrůstem nezbytné ztráty — pročež nutně musí část tepla, v práci proměněná, se zmenšiti, a tím účinnost stroje klesnouti.

Poznámka. Při strojích skutečných, kde zdroj chladnější má teplotu značně nižší, než zdroj teplejší, musil by býti válec velmi dlouhý, aby nižší teploty bylo dosaženo adiabatickou expansí. V praxi nelze voliti válce takové délky, a proto se adiabatická expanse nevykoná až přibližně k teplotě chladnějšího zdroje, nýbrž pracující plyn se spojí s chladnějším zdrojem již značně dříve, dokud jeho teplota jest podstatně vyšší. Je samozřejmo, že s tím je spojen další vzrůst entropie, tudíž zvětšení nezbytné ztráty a zmenšení účinnosti.

O diagrammu „tepelném“.

Pro isothermickou změnu entropie při ději převratném platí rovnice

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T},$$

čili

$$TdS = dQ_{rev}.$$

Znázorníme-li si stav pracujícího plynu, jejž dosud jsme si znázorňovali souřadnicemi p a v, jinými dvěma souřadnicemi, stav charakterisujícími, obdržíme jiné druhy diagrammů.

Volíme-li za souřadnice teplotu T jako pořadnici, entropii S jako úsečku, značí plocha TdS při libovolném, převratném, nekonečně malém ději opsaná, dle hořejší rovnice teplo dQ_{rev}, k ději tomu potřebné. Pro děje konečné jest pak

$$\int_1^2 TdS = Q_{rev}.$$

Plocha, omezená v diagrammu drahou stavojevného bodu, oběma meznými souřadnicemi a částí osy úseček, mezi nimi se nalézající, rovná se teplu zvenčí přijatému (neb ven odevzdanému). Proto nazývají se tyto diagrammy *diagrammy tepelnými.* Pro děje převratné jest plocha $\int_1^2 TdS$ zajisté ekvivalentní práci $\int_1^2 pdv$, znázorněné obdobnou plochou v diagrammu Clapeyronově.

Pro děje nepřevratné jest však nutno dbáti důležitých změn, jimiž se děje ty liší od převratných. Při isothermických dějích shledali jsme, že jest $Q_{irr} < Q_{rev}$, a tudíž také

$$\frac{Q_{irr}}{T} < \frac{Q_{rev}}{T},$$

čili

$$\frac{Q_{irr}}{T} < S_{12}.$$

Pro děje adiabatické převratné bylo dle definice $dQ = 0$ a tudíž i $\frac{dQ}{T} = dS = 0$. Pro děje adiabatické nepřevratné shledali jsme však, že entropie roste, že tudíž dS má hodnotu kladnou, větší než nulla.

Pro libovolný, nekonečně malý děj, jejž můžeme si mysliti nahrazen nekonečně malým dějem isothermickým a adiabatickým, plyne tudíž z předchozích úvah, že

$$dS > \frac{dQ_{irr}}{T}$$

a tudíž

$$TdS > dQ_{irr},$$

tak že také platí

$$\int_1^2 TdS > Q_{irr},$$

t. j. pro děje nepřevratné *neznázorňuje* již plocha diagrammu „tepelného" množství přijatého tepla, nýbrž jest *větší.* Proto nelze z velikosti její souditi na množství tepla, takže pro děje nepřevratné diagrammy ty *neznamenají* již teplo přijaté. Toho třeba dbáti za příčinou uvarování omylů.

Další přechod k dějům cyklickým. Protože při ději cyklickém se hmota vrátí v původní stav, tudíž i její entropie, plyne z hořejší nerovnice přímo, že

$$(\text{cykl})\int \frac{dQ_{irr}}{T} < 0.$$

K tomu lze snadno připojiti nauku o *nezískané práci,* thermodynamických potenciálech atd., jak obvyklo.

Po tomto uvedení v podstatu dějů nepřevratných a jejich thermodynamiky, jež vykonáno pouze pojmově, kvalitativně, mělo by následovati uvedení kvantitativní, jež — jak přirozeno — by bylo značně rozsáhlejší. Poukazuji v té příčině na nedávno vyšlou knihu F. Krausse „Die Thermodynamik der Dampfmaschinen" (Berlin 1907, Julius Springer), kdež postupný vzrůst entropie při parním stroji určité typy jest numericky propočítán pro všecky fase jednoho oběhu.

O rovnicích differenciálních pro invariantní útvary.

Napsal **K. Petr.**

V následujícím rozšířeny některé výsledky a pojmy z nauky o formách binárních na formy n-ární; hlavně ty, které týkají se rovnic differenciálních, jimž tyto útvary hoví, a pojmu semiinvariantu. Toto rozšíření může býti podáno různým způsobem. Tak Deruyts a Capelli *) dokazují pro n-ární formy větu, že nutná a postačující podmínka, aby I bylo invariantním útvarem, jest (nehledě k požadavkům homogenity a isobarity) dána rovnicemi

(*a*) $\Delta_{12} I = 0, \quad \Delta_{23} I = 0, \ldots \Delta_{n-1,n} I.$

*) *J. Deruyts,* Essai d'une théorie générale des formes algébriques str. 48., Mémoires de la société r. des sc. de Liège. II. série t. XVII.

A. Capelli, Lezioni sulla teoria delle forme algebriche, 1902, str. 219.