Toporna logika brudnych maszyn

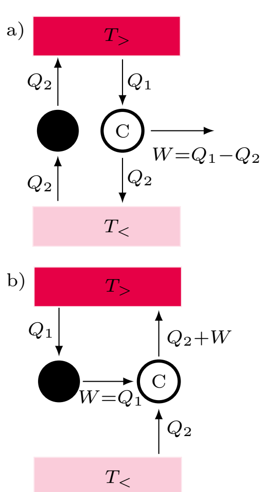
*Paweł JAKUBCZYK**

*Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

Perpetuum mobile (z łac. „wiecznie poruszający się”) pierwszego rodzaju to hipotetyczna maszyna, której jedynym efektem działania jest wykonywanie pracy, a więc również produkcja energii. Istnienie takiego tworu sprzeczne jest w oczywisty sposób z zasadą zachowania energii. Konstrukcją nieco bardziej wyrafinowaną jest perpetuum mobile drugiego rodzaju, a więc urządzenie, którego (jedynym) skutkiem funkcjonowania byłaby zamiana ciepła na pracę. Możliwość zbudowania takiej machiny nie jest bynajmniej wykluczona przez zasadę zachowania energii, a wizja urządzenia, które produkowałoby użyteczną pracę poprzez chłodzenie jakiegoś medium, może się (słusznie) wydać ze wszech miar pociągająca.

Historycznie jedno z pierwszych sformułowań drugiej zasady termodynamiki odwołuje się właśnie do tego poniekąd inżynieryjnego konceptu i pochodzi od Kelvina. Zasada Kelvina orzeka wprost, że perpetuum mobile drugiego rodzaju nie można zbudować. W rzeczy samej, pojęcie entropii w owych czasach nie istniało, ludzi zaś frapował (dziś nie mniej aktualny) problem maksymalnie efektywnego wykorzystania energii wyzwolonej wskutek spalenia czarnych substancji wykopywanych spod powierzchni ziemi. Z punktu widzenia języka współczesnych nauk przyrodniczych kelvinowskie sformułowanie fundamentalnego prawa fizyki (jakim jest druga zasada) poprzez odwołanie do brudnych i hałaśliwych maszyn cieplnych wydać się może nieco toporne. Podobnie sprawa wygląda z pochodzącym z równie zamierzchłych czasów sformułowaniem Clausiusa. Można z drugiej strony na ten problem spojrzeć jako na przykład ewolucji języka i tworzenia się (abstrakcyjnych poniekąd) pojęć inspirowanych przez, jak może się zdawać, ekstremalnie praktyczne zagadnienie, wskutek czego powstać może to, co nazywamy często „teorią fenomenologiczną”.

Równoważna zasadzie Kelvina zasada Clausiusa orzeka, że niemożliwy jest proces, którego jedynym efektem byłby przepływ ciepła od ciała o temperaturze $T_<$ do ciała o wyższej temperaturze $T_>$. Chronologicznie zasada Clausiusa (1850) nieznacznie poprzedza zasadę Kelvina i może być uznana za najwcześniejsze sformułowanie drugiej zasady termodynamiki. W pewnym sensie jej treść jest zawarta we wcześniejszej pracy Carnota (1824), która jednakże dotyczy „cieplika”, czyli „fluidu ciepła”, konceptu, który nie przetrwał próby czasu (tj. konfrontacji z doświadczeniem).



Rys. 1

Zrozumienie równoważności zasad Kelvina (K) i Clausiusa (C) nie jest trudne. Obrazuje to diagram naszkicowany na rysunku 1. Ilustracja 1a pokazuje rozumowanie prowadzące do implikacji $K \implies C$. Maszyna cieplna oznaczona jako kółko ze znakiem „C” pobiera ciepło Q_1 ze zbiornika o temperaturze $T_>$ (grzejnika) i jego część oddaje do zbiornika o temperaturze $T_<$ (chłodnicy), wykonując przy tym użyteczną pracę $W = Q_1 - Q_2$ (na przykład służącą do rozpędzania lokomotywy). Rozumujemy teraz *ad absurdum*: zakładamy, że (wbrew zasadzie C) zbudowano machinę, której jedynym efektem działania jest przekaz ciepła od chłodnicy do grzejnika. Urządzenie to podłączamy tak, jak pokazuje rysunek 1a, gdzie oznaczone jest ono schematycznie czarnym kółkiem. Cały skonstruowany w ten sposób aparat de facto pobiera ciepło z grzejnika i zamienia na pracę. Jest to sprzeczne z zasadą K. W ten sposób pokazaliśmy implikację $K \implies C$.

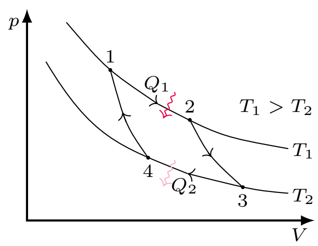
Dowód implikacji $C \implies K$ przebiega nieco podobnie. Zakładamy prawdziwość zasady C i znów uprawiamy *reductio ad absurdum*. Jeśli nasza teza (czyli zasada K) nie jest prawdziwa, to istnieje urządzenie przedstawione jako czarne koło na rysunku 1b. Posługując się maszyną C (działającą w odwróconym cyklu), zbudować możemy schemat z rysunku 1b, którego jedynym efektem działania jest przekazywanie ciepła od chłodnicy do grzejnika. Złamaliśmy zatem zasadę C (wbrew założeniu, które na początku poczyniliśmy). Mamy zatem implikację $C \implies K$ i w konsekwencji równoważność $K \iff C$.

Maszyna cieplna to układ realizujący zamknięty cykl przemian termodynamicznych (obieg termodynamiczny), w wyniku których następuje wymiana energii między układem a dwoma zbiornikami ciepła o różnych temperaturach. Maszyna realizująca cykl w takim kierunku, że ciepło przepływa ze zbiornika cieplejszego do zimniejszego, przy czym część ciepła zamienia na pracę, nazywa się *silnikiem cieplnym*. Maszynę realizującą cykl w przeciwnym kierunku, która dzięki wykonanej na układzie pracy przeprowadza ciepło ze zbiornika zimniejszego do cieplejszego, nazywa się *pompą ciepła*.

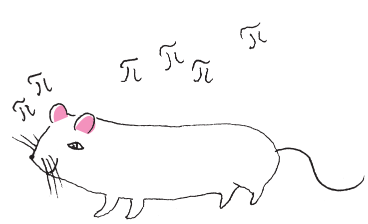
Wychodząc od zasady zachowania energii i zasady Kelvina (oraz konceptu empirycznej temperatury), zbudować można w gruncie rzeczy całą termodynamikę. Zobaczmy teraz, jak posługując się językiem maszyn, dotrzeć do drugiej zasady w ujęciu, które dziś można by uznać za standardowe. Przyda się do tego bardzo konkretne urządzenie, mianowicie znajomy silnik Carnota (działający w sposób odwracalny). Przypomnijmy, że urządzenie takie wymaga dwóch zbiorników cieplnych: grzejnika i chłodnicy, o temperaturach odpowiednio $T_>$ i $T_<$. Jego cykl składa się z czterech procesów: (i) izotermicznego rozprężania w $T = T_>$ (czemu towarzyszy pobranie ciepła od grzejnika); (ii) adiabatycznego

Przemiana izotermiczna (np. sprężanie lub rozprężanie izotermiczne) to przemiana zachodząca przy określonej, stałej temperaturze. Stała temperatura układu może być wymuszana poprzez kontakt termiczny z wyidealizowanym zbiornikiem (o stałej temperaturze), z którym układ wymienia ciepło.

Przemiana adiabatyczna (np. adiabatyczne sprężanie lub rozprężanie) to proces termodynamiczny, podczas którego izolowany układ nie wymienia ciepła z otoczeniem, lecz całość energii jest dostarczana lub odbierana z niego jako praca.



Rys. 2. Cykl Carnota na diagramie pV pokazującym zależność ciśnienia gazu od objętości:
$1 \to 2$ izotermiczne rozprężanie (układ pobiera ciepło),
$2 \to 3$ adiabatyczne rozprężanie (układ wykonuje pracę),
$3 \to 4$ izotermiczne sprężanie (układ oddaje ciepło),
$4 \to 1$ adiabatyczne sprężanie (praca jest wykonywana nad układem).
Całkowita praca, jaką w takim cyklu udaje się uzyskać z układu, jest równa polu obszaru ograniczonego krzywymi reprezentującymi cykl



rozprężania; (iii) izotermicznego sprężania w kontakcie z chłodnicą w $T = T_<$, któremu towarzyszy oddawanie ciepła do chłodnicy, (iv) oraz adiabatycznego sprężania do osiągnięcia stanu wyjściowego. Zakładamy, że operacje te możemy również przeprowadzić w przeciwnym kierunku.

Znana jest taka właściwość silnika Carnota, że stosunek ciepła pobranego (Q_1) do ciepła oddanego ($-Q_2$) zależy jedynie od temperatur T_1 i T_2 i wynosi $-Q_1/Q_2 = T_1/T_2$. Nadmienić można, że fakt ten służy do zdefiniowania temperatury absolutnej w fenomenologicznej konstrukcji termodynamiki (ale o tym może innym razem). Mamy więc dla rozpatrywanego silnika własność $\sum Q_i/T_i = 0$. Pokażemy teraz podobny wynik dla dowolnego cyklu odwracalnego oraz ważną nierówność przypisywaną Clausiusowi. Uprawiając konsekwentnie toporną logikę doskonale naoliwionych (funkcjonujących potencjalnie w sposób odwracalny) maszyn, rozpatrujemy dowolne urządzenie U działające w sposób cykliczny. W każdym z „infinitezymalnych elementów" składających się na cykl praca jest wykonywana przez układ bądź nad układem i doprowadzane (bądź odprowadzane) jest ciepło. Wyobrażamy sobie teraz, że każdy element ciepła (q) przekazywany jest do (bądź z) układu przez pomocniczy układ U' o temperaturze T. Ponadto U' jest silnikiem Carnota mogącym działać pomiędzy temperaturą T i (ustaloną) temperaturą zbiornika T_0. Infinitezymalny element cyklu traktujemy więc jako następującą procedurę: (i) U jest w danym stanie, U' w stanie o temperaturze T_0; (ii) przeprowadzamy U' adiabatycznie (odwracalnie) do T; (iii) U wykonuje element cyklu, absorbując ciepło q od U', U' podąża wzdłuż izotermy odpowiadającej T; (iv) U' podlega adiabatycznej (odwracalnej) przemianie do temperatury T_0, a następnie jest sprężony (bądź rozprężony) do osiągnięcia stanu wyjściowego. Zauważamy teraz, że skoro w naszym infinitezymalnym procesie U' oddał w kroku (iii) ciepło q, to musi w kroku (iv) pobrać ciepło qT_0/T. W trakcie całego cyklu układu U ciepło pobrane ze zbiornika wynosi zatem $T_0 \oint q/T$ (gdzie całka przebiega po cyklu układu U). Zauważamy teraz, że po wykonaniu pełnego cyklu układy U oraz U' znalazły się w swoich stanach wyjściowych, a zatem ich energia (która jest funkcją stanu) nie zmieniła się. Ciepło $T_0 \oint q/T$ pobrane ze zbiornika musiało zatem zamienić się w pracę wykonaną w trakcie realizacji cyklu. Ale powołując się teraz na zasadę Kelvina, stwierdzamy, że nie może ono być dodatnie, a zatem

$$\oint q/T \leqslant 0. \tag{1}$$

Jest to słynna nierówność Clausiusa. Podkreślmy, że otrzymaliśmy ją, posługując się zasadą Kelvina i bardzo szczególną maszyną cieplną (odwracalnym silnikiem Carnota). Jeżeli dodatkowo cykl układu U jest odwracalny, to powtarzając powyższe rozumowanie „w drugim kierunku" (biorąc $q \to -q$), dostaniemy

$$-\oint q/T \leqslant 0, \tag{2}$$

co nieuchronnie prowadzi (dla cyklów odwracalnych) do równości

$$\oint q/T = 0 \tag{3}$$

i wniosku, że dla dowolnych dróg łączących stany A i B całka $\int_A^B q/T$ nie zależy od drogi. Możemy więc zdefiniować pewną funkcję S następującym wzorem:

$$S_B = S_A + \int\limits_A^B q/T, \tag{4}$$

gdzie A jest pewnym ustalonym stanem, dla którego wartość S_A możemy przyjąć dowolnie. Wartość S_B dla dowolnego innego stanu jest już jednoznacznie zadana powyższym wzorem, ponieważ całka nie zależy od drogi. Tak zdefiniowana funkcja S jest więc funkcją stanu (wyznaczoną z dokładnością do stałej, ze względu na dowolność wartości S_A). Konkluzję tę można też bardziej formalnie wyrazić następująco: z niezależności całki od drogi wynika, że forma q/T jest różniczką zupełną, a zatem istnieje funkcja stanu S taka, że $dS = q/T$ i dla dowolnych stanów A i B zachodzi równość (4).

Funkcją stanu nazywa się w termodynamice wielkość zależną wyłącznie od stanu układu, czyli od aktualnych wartości opisujących go parametrów, takich jak masa, liczność materii, temperatura, ciśnienie, objętość itp. Wartość funkcji stanu nie może natomiast zależeć od jego historii, tzn. tego, co działo się z nim wcześniej. Jest to równoważne temu, że zmiana wartości funkcji stanu zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, a nie od sposobu, w jaki ta zmiana została zrealizowana.
Funkcjami stanu nie są np. ciepło ani praca, ponieważ wykonując zamknięty cykl termodynamiczny, układ wraca do pierwotnego stanu, ale całkowity przekaz ciepła w takim cyklu może być niezerowy, podobnie jak praca wykonana przez układ. Natomiast energia całkowita układu jest funkcją stanu.

Co natomiast w sytuacji, gdy zarzucimy założenie odwracalności? Dla dowolnego procesu od A do B przeprowadzamy proces odwrotny w sposób odwracalny. Do otrzymanego w ten sposób cyklu stosujemy nierówność Clausiusa, co daje nam $\int_A^B q/T < S(B) - S(A)$. W szczególności, gdy przeprowadzamy proces adiabatyczny (ale nieodwracalny), to $q = 0$ i $S(B) - S(A) > 0$. Dla procesu infinitezymalnego mamy $q/T \leqslant dS$ (gdzie równość zachodzi jedynie dla procesu odwracalnego).

Nawiązaliśmy zatem kontakt z bardziej powszechnym podejściem do termodynamiki, gdzie istnienie funkcji S (zwanej entropią), określonej na stanach równowagi termodynamicznej jest postulatem. Niektóre kanoniczne podręczniki termodynamiki (np. książka A. Briana Pipparda z roku 1957) jako punkt startowy przyjmują właśnie zasadę Kelvina i wprowadzają entropię na podstawie rozumowania podanego (w nieco skróconej formie) powyżej. Wydaje się, że podejście to jest wypierane (bądź *zostało* wręcz wyparte) przez wzorzec logiczny oparty na książce Herberta Callena z roku 1966, gdzie termodynamika formułowana jest poprzez zasadę wariacyjną odnoszącą się do funkcji S, której istnienie jest postulatem. Urok tego podejścia polega na tym, że termodynamika stanów równowagi w sposób jasny staje się zamkniętą teorią aksjomatyczną, opartą w gruncie rzeczy na zasadzie zachowania energii oraz pewnej eleganckiej (choć być może lekko enigmatycznej) zasadzie wariacyjnej, której sensowność weryfikowana jest de facto *a posteriori*. Odrobinę kuriozalnym jest fakt, że w tej wersji kursu termodynamiki poradzić można sobie bez odwołania się do maszyn cieplnych, zasady Kelvina i Clausiusa natomiast pominąć, bądź też przywołać jako „historyczne" sformułowania II zasady (co słuchaczom wyda się zapewne cokolwiek nudną i nie do końca potrzebną dygresją). Urzekająca w swej estetyce aksjomatyczna termodynamika jest „ortogonalna" do historycznej logiki brudnych maszyn. Logika brudnych maszyn jest natomiast czysta, acz może nieco toporna.

Zadania

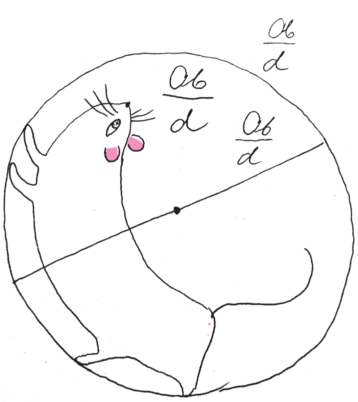
Przygotował Łukasz RAJKOWSKI

M 1630. Niech p będzie liczbą pierwszą większą od 2. Udowodnić, że istnieje dokładnie jeden sposób przedstawienia $\frac{2}{p}$ w postaci sumy $\frac{1}{x} + \frac{1}{y}$, gdzie $x < y$.
Rozwiązanie na str. 13

M 1631. Punkt P leży wewnątrz trójkąta ostrokątnego ABC i nie jest środkiem okręgu ω opisanego na tym trójkącie. Udowodnić, że wśród odcinków PA, PB i PC znajdują się odcinek krótszy oraz odcinek dłuższy od promienia okręgu ω.
Rozwiązanie na str. 15

M 1632. Liczby $x_1, \ldots, x_n$ należą do odcinka $[0, 1]$. Udowodnić, że istnieje takie $0 \leqslant a \leqslant 1$, że $\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |x_i - a| = \frac{1}{2}$.
Rozwiązanie na str. 13

Przygotował Andrzej MAJHOFER



F 995. Ile bateryjek 9 V należy połączyć szeregowo, aby długości fal de Broglie'a elektronów przyspieszanych uzyskanym w ten sposób napięciem były równe „promieniowi Bohra" atomu wodoru $r_0 \approx 0{,}53 \cdot 10^{-10}$ m? Masa elektronu $m_e \approx 9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg, stała Plancka $h \approx 6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Js, ładunek elementarny $e \approx 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.
Rozwiązanie na str. 14

F 996. Dla fotokomórki próżniowej o katodzie wykonanej z cezu zmierzono napięcie hamowania i prąd nasycenia, podczas oświetlania katody światłem o długości fali $\lambda_1 = 500$ nm oraz $\lambda_2 = 300$ nm. W obu przypadkach strumień energii światła padającego na katodę był taki sam i wynosił $S = 1\,\mathrm{W/m^2}$. Jakie wartości napięcia hamowania i prądu nasycenia uzyskano dla każdej z użytych długości fal? Dla cezu praca wyjścia $W = 1{,}95$ eV. Iloczyn stałej Plancka h i prędkości światła c, $hc \approx 1{,}24 \cdot 10^{-6}$ m, a ładunek elementarny $e \approx 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.
Rozwiązanie na str. 12