

## TERMIKA IV + V

- Druhý princip termodynamický;
- Carnotův cyklus;
- Obecný kruhový děj;
- Clausiova nerovnost;

## Druhý princip termodynamický

*Q:* Lze veškeré teplo dodané soustavě přeměnit v práci?

*A:* z **1.P.T.**  $\delta Q = nC_V d\Theta + p dV$  pro cyklický (kruhový) děj  
víme, že  $Q = \Delta W$

**2.P.T.** nelze trvale  $\Rightarrow$  neexistuje perpetum mobile 2. druhu

**Pozn:** Několik užitečných pojmu:

$\otimes$  Adiabatické křivky: Uvažujme kvazi-statický adiabatický proces

$\Rightarrow \delta Q = dU + p dV = 0$ . Užijeme-li fakt, že  $U = U(p, V)$

$$\Rightarrow \left( p + \frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \frac{\partial U}{\partial p} dp = 0$$

představuje dif. rovnici prvního řádu. Řešení  $p = p(V)$  reprezentuje adiabatickou křivku.

*Např:* pro 1 mol ideálního plynu  $U = C_V \Theta + konst. = C_V pV/R + konst.$

$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial V} = C_V \frac{p}{R}, \quad \frac{\partial U}{\partial p} = C_V \frac{V}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dV} = - \frac{p}{V} \frac{(R + C_V)}{C_V} = - \frac{p}{V} \kappa \Rightarrow \ln p = -\kappa \ln V + konst. \Rightarrow pV^\kappa = konst.$$

**Pozn:** Pokud je  $U$  nesingulární, potom teorie dif. rovnic zaručuje, že řešení  $p = p(V)$  je jednoznačné  $\Rightarrow$  adiabáty se nemohou protínat (každým bodem v  $(p, V)$  rovině prochází právě jedna adiabáta).

⊗ Tepelná lázeň (termostat): je idealizovaný systém který je tak velký, že jeho empirická teplota zůstává konstantní i když se z něj odebere (nebo se mu dodá) konečné množství tepla. Tepelná kapacita  $C = \infty$ .

⊗ Carnotův cyklus (stroj): je ideální reverzibilní proces znázorněný na obrázku:

⊗ Začínáme ve stavu  $(p_1, V_1)$  s empirickou teplotou  $\vartheta_1 = \vartheta_1(p_1, V_1)$

⊗ Izotermicky expandujeme systém do stavu  $(p_3, V_3)$  systém je v tepelném kontaktu s tepelnou lázní o konstantní teplotě  $\vartheta_1$ .

!!! Určité množství tepla  $Q_1$  je absorbováno systémem z tepelné lázně  $\Delta V > 0 \Rightarrow Q_1 > 0$

- ⊗ Adiabaticky expandujeme systém do stavu  $(p_2, V_2)$  kde systém má teplotu  $\vartheta_2 = \vartheta_2(p_2, V_2)$
  - ⊗ Izotermicky stlačíme systém do stavu  $(p_4, V_4)$  systém je v tepelném kontaktu s tepelnou lázní o konstantní teplotě  $\vartheta_2$ .
- !!! Určité množství tepla  $Q_2$  systemém vydá do chladnější tepelné lázně  $\Delta V < 0 \Rightarrow Q_2 < 0$
- ⊗ Adiabaticky stlačíme systém do počátečního stavu  $(p_1, V_1)$

Pokud jsou všechny procesy v cyklu provedeny kvazi–staticky potom **1.P.T.** implikuje

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_3} p(V, \vartheta_1) dV + U(V_3, \vartheta_1) - U(V_1, \vartheta_1)$$

$$Q_2 = \int_{V_2}^{V_4} p(V, \vartheta_2) dV + U(V_4, \vartheta_2) - U(V_2, \vartheta_2)$$

podél izoterm. A podobně

$$0 = \int_{V_3}^{V_2} p dV + U(V_2, \vartheta_2) - U(V_3, \vartheta_1)$$

$$0 = \int_{V_4}^{V_1} p dV + U(V_1, \vartheta_1) - U(V_4, \vartheta_2)$$

podél adiabát.

Označíme-li Carnotův cyklus jako  $C$  a sečteme-li předchozí výrazy tak obdržíme pro celkovou práci  $W$  vykonanou plynem (či jiným pracovním médiem) během cyklu

$$W = \oint_C p \, dV = Q_1 + Q_2$$

$\otimes$  Účinnost (efektivnost) Carnotova cyklu: reprezentuje poměr práce vydané systémem (plynem) a množství přijatého tepla během procesu, t.j.,

$$\eta = (\text{vykonaná práce}) / (\text{přijaté teplo}) = \frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1$$

*Např:* pro ideální plyn je výměna tepla při izotermách ( $U = \text{konst.}$ )

$$Q_1 = W_{13} = R\Theta_1 \ln(V_3/V_1) > 0, \quad Q_2 = W_{24} = R\Theta_2 \ln(V_4/V_2) < 0$$

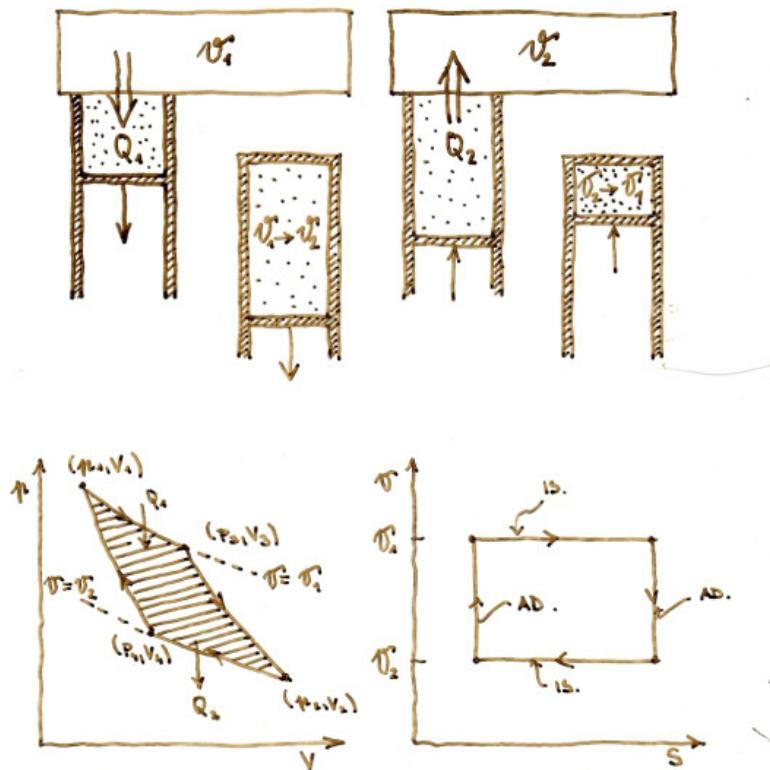
!!! Všimněte si, že pro IP platí  $V_3/V_1 = V_2/V_4$

*Důkaz:* Pro stavy 3,2 a 4,1 které leží na adiabátách platí

$$\begin{aligned} p_3 V_3^\kappa &= p_2 V_2^\kappa \quad \text{a} \quad p_4 V_4^\kappa = p_1 V_1^\kappa \\ \Rightarrow \quad \frac{nR\Theta_1}{V_3} V_3^\kappa &= \frac{nR\Theta_2}{V_2} V_2^\kappa \quad \text{a} \quad \frac{nR\Theta_2}{V_4} V_4^\kappa = \frac{nR\Theta_1}{V_1} V_1^\kappa \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\kappa-1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \quad \text{a} \quad \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{\kappa-1} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \Rightarrow \frac{V_3}{V_1} = \frac{V_2}{V_4}$$

a tedy  $\eta = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - \Theta_2/\Theta_1$



**Pozn I:** důležitá implikace:  
 $Q_1/\Theta_1 + Q_2/\Theta_2 = 0$

**Pozn II:** Uvidíme, že účinnost obecného Carnotova cyklu závisí jen na teplotách  $\vartheta_1$  a  $\vartheta_2$  a né na specifické realizaci systému (např. různé provozní médium, atd.)

$\Rightarrow$  umožňuje definovat absolutní teplotní stupnici.

## Druhý princip termodynamický (2.P.T.) – formulace:

(W. Thompson (Lord Kelvin), 1851) Neexistuje kruhový (cyklický) děj při němž by soustava jen odebírala teplo jednomu tělesu (tepelné lázni – např. moři, zemi, vesmíru) a bezezbytku jej přeměnila v práci.

(R. Clausius, 1850) Neexistuje žádný cyklický proces jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z chladnějšího na teplejší těleso.

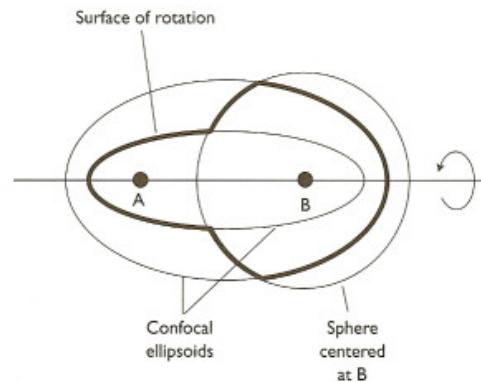
**Pozn:** Obě formulace jsou ekvivalentní:

**Důkaz:** Využijeme výrokové relace:  $(A \Leftrightarrow B) \Leftrightarrow (\bar{A} \Rightarrow \bar{B}) \wedge (\bar{B} \Rightarrow \bar{A})$

**DÚ:**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{I. Když K neplatí} \Rightarrow C \text{ neplatí:} \\ \text{II. Když C neplatí} \Rightarrow K \text{ neplatí:} \end{array} \right.$

**Pozn:** Existují další ekvivalentní formulace 2.P.T, např.:

(W.F. Ostwald, 1892) Neexistuje perpetuum mobile (2. druhu), t.j., stroj který by pracoval ve shodě se z.z.e. a trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze následkem ochlazování jednoho tělesa.



(C. Caratheodory, 1909) V každém libovolném okolí libovolně daného počátečního stavu termicky homogenní soustavy existují stavy které jsou nedosažitelné adiabaticky. ( $\Rightarrow$  adiabáty se nemohou protínat)

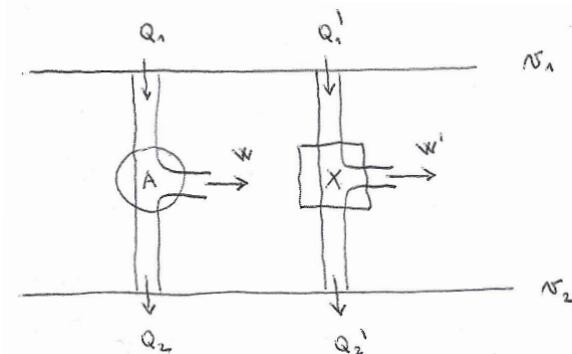
**DÚ:** Dokažte, že uvedené definice jsou ekvivalentní.

## Carnotův teorém I

*Q:* Existují účinnější tepelné stroje než je Carnotův cyklus/stroj?

*A:* Žádný stroj který operuje mezi dvěma danými teplotami není účinnější (efektivnější) než Carnotův cyklus/stroj.

**Důkaz:** Uvažujme Carnotův stroj  $A$  a libovolný stroj  $X$  operující mezi dvěma tepelnými lázněmi  $\vartheta_1$  a  $\vartheta_2$  ( $\vartheta_1 > \vartheta_2$ )



$$\begin{aligned} \text{1.P.T.} \Rightarrow \quad W &= Q_2 + Q_1 \\ \wedge \quad W' &= Q'_2 + Q'_1 \end{aligned}$$

Předpokládejme dále, že

$$\left| \frac{Q_2}{Q'_2} \right| = \frac{N'}{N}$$

$N$  a  $N'$  jsou libovolná přirozená čísla. Operujme nyní  $A$  stroj  $N$  cyklů zpětně ( $W < 0$ ) a stroj  $X$   $N'$  cyklů dopředně ( $W' > 0$ ). Na konci této operace máme bilanci:

$$W_{total} = N'W' + NW$$

$$(Q_2)_{total} = N'Q'_2 + NQ_2 = 0$$

$$(Q_1)_{total} = N'Q'_1 + NQ_1$$

$(Q'_2 < 0, Q_2 > 0, Q'_1 > 0, Q_1 < 0)$  Na druhé straně můžeme také psát

$$W_{total} = (Q_2)_{total} + (Q_1)_{total} = (Q_1)_{total}$$

Celkový proces bude narušoval 2.P.T. (Kelvinovu verzi) pokud nebude platit, že  $W_{total} \leq 0 \Rightarrow (Q_1)_{total} \leq 0$

Jinými slovy musí platit

$$\begin{aligned} N' |Q'_1| - N |Q_1| &\leq 0 \Rightarrow |Q_2| |Q'_1| - |Q'_2| |Q_1| \leq 0 \\ \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} &\leq \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|} \\ \Rightarrow \left(1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right) &\geq \left(1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}\right) \end{aligned}$$

**Pozn:** Protože  $X$  může být i Carnotův stroj  $\Rightarrow$  všechny Carnotovy stroje které operují mezi dvěma danými teplotami mají stejnou účinnost.

**Důležitá implikace:** Carnotův systém je univerzální — jeho účinnost závisí jen na teplotách tepelných lázních a nikoli na specifické realizaci systému (tj., nezávisí na pracovním médiu)

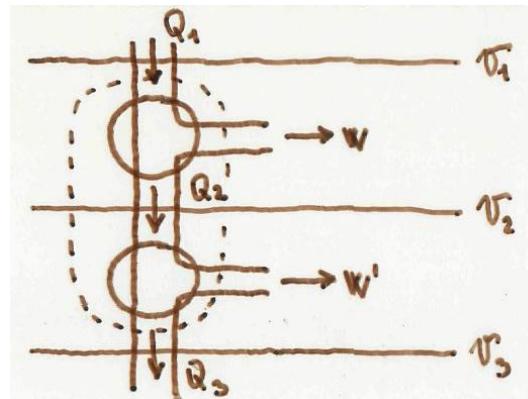
$$\Rightarrow |Q_2| / |Q_1| = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \text{ kde } f \text{ je univerzální funkce } \vartheta_1 \text{ a } \vartheta_2$$

Ukažme nyní, že  $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \Phi(\vartheta_1) / \Phi(\vartheta_2)$

**Důkaz:** Uvažujme dva Carnotovy stroje.

*První* operuje mezi teplotami  $\vartheta_1$  a  $\vartheta_2$  a absorbuje teplo  $Q_1$  během první izotermy a vydá teplo  $Q_2$  během druhé izotermy.

*Druhý* operuje mezi teplotami  $\vartheta_2$  a  $\vartheta_3$  a absorbuje teplo  $Q_2$  během první izotermy a vydá teplo  $Q_3$  během druhé izotermy.



$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \quad \wedge \quad \frac{|Q_3|}{|Q_2|} = f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Pro kombinovaný cyklus platí

$$\frac{|Q_3|}{|Q_1|} = f(\vartheta_1, \vartheta_3) \Rightarrow f(\vartheta_1, \vartheta_3) = f(\vartheta_1, \vartheta_2)f(\vartheta_2, \vartheta_3)$$

Řešení této funkcionální rovnice je  $f(\vartheta_1, \vartheta_2) = \Phi(\vartheta_2)/\Phi(\vartheta_1)$   
(Cantorova 2. funkcionální rovnice)

**DÚ:** Dokažte.

Funkce  $\Phi$  je tedy univerzální funkce empirické teploty  $\vartheta$ . *Absolutní teplota*  $\Theta$  může potom být identifikována (ve shodě s výsledkem pro IP) jako

$$\Theta = \alpha \Phi(\vartheta)$$

$\alpha$  je škálová konstanta.

⇒ Účinnost Carnotova stroje pro libovolný systém operující mezi absolutními teplotami  $\Theta_1$  a  $\Theta_2$  je dána vztahem

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

**Pozn:** Srovnej s výsledkem pro IP.

$\mathcal{Q}$  : Čím se zvětší účinnost Carnotova cyklu víc, ohřátím ohřívacího termostatu či ochlazením chladiče?

$\mathcal{A}$  : Ochlazením chladiče.

**Důkaz:** Z definice účinnosti vyplývají následující vztahy:

$$\eta = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} \Rightarrow \frac{d\eta}{d\Theta_1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1^2} \wedge \frac{d\eta}{d\Theta_2} = -\frac{\Theta_1}{\Theta_1^2}$$

Z předchozího plyne, že ke zvýšení účinnosti musíme zvýšit teplotu ohřívače či snížit teplotu chladiče. Navíc, protože  $\Theta_1 > \Theta_2 \Rightarrow$

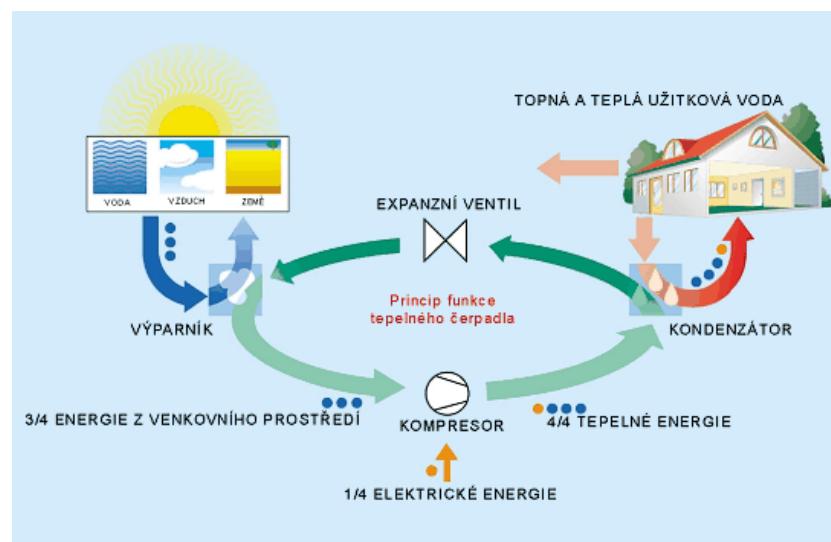
$$\left| \frac{d\eta}{d\Theta_1} \right| < \left| \frac{d\eta}{d\Theta_2} \right|$$

Tedy účinnost se zvýší více ochlazením chladiče než ohřátím ohřívače pokud předpokládáme, že teplotní změny jsou v obou případech stejné, tj.  $|\Delta\Theta_1| = |\Delta\Theta_2|$ .

Q : Napadá Vás nějaké využití předchozího faktu?

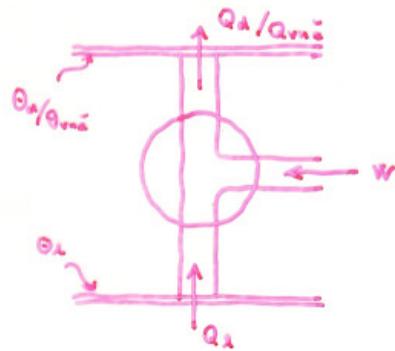
*Užitečná nápoověda: tepelná pumpa/tepelné čerpadlo (diskutujte).*

T.č. odebírá teplo z jednoho prostředí a odevzdává jej jinému. Pravidelně se v něm opakují 4 cykly:



- ⊗ vypařování – odebíraním tepla z vody, vzduchu nebo ze země skrize první výměník sa chladivo odpaňuje, čímž sa dostáva do plynného stavu.
- ⊗ kompresie – kompresor stlačí ohřáté chladivo, čímž vzroste jeho teplota.
- ⊗ kondenzace – ohřáté chladivo odevzdá teplo vyhřívacímu médiu prostřednictvím druhého výměníku. Tím sa chladivo ochladí a zkondenzuje zpět na kapalinu.
- ⊗ expanze – přechodem přes expanzní ventil se zníží tlak a chladivo putuje zpět k prvnímu výměníku. Ve výměníku sa znova ohřeje a cyklus se uzavírá.

**Pozn I:** Účinnost tepelné pumpy se často definuje jiným způsobem. Totiž



$$\eta_{tc} = \frac{\text{tepo dodané do domu}}{\text{vynaložená práce}} = \frac{Q_d}{W}$$

Specielně pro Carnotovo t.c. dostáváme

$$\eta_{tc;Carnot} = \frac{Q_d}{Q_d + Q_i} = \frac{\Theta_d}{\Theta_d - \Theta_i} > 1$$

**Pozn II:** Další tepelný stroj který běží v opačném smyslu vzhledem ke C.c. je *lednička*.

Do ledničky se dodává práce (mechanická či elektrická) která způsobuje tok tepla z chladnějšího do teplejšího rezervoáru.



$$\eta_l = \frac{\text{tepo odvedené z obsahu ledničky}}{\text{dodaná práce}} = \frac{Q_i}{W}$$

specielně pro Carnotovu ledničku dostáváme

$$\eta_{l;Carnot} = \frac{\Theta_i}{\Theta_{vně} - \Theta_i}$$

Účinnost může být větší než 100%

## Obecný kruhový děj

Carnotův teorém II (také znám jako Clausiusova rovnost):

Pro každý uzavřený reverzibilní děj  $C_R$

$$\oint_{C_R} \frac{\delta Q}{\Theta} = 0$$

**Pozn:** Teorém implikuje, že

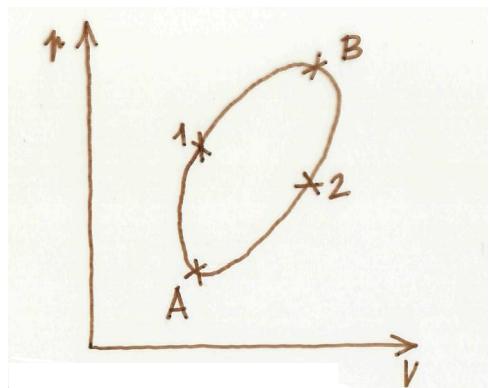
$$\left( \frac{\delta Q}{\Theta} \right)_{rev} \equiv dS$$

je exaktní (totální, úplný) diferenciál funkce  $S = S(V, \Theta)$  stavu systému – entropie ( $\eta\nu\tau\varrho\sigma\pi\eta$  - přeměna, transformace)

Fakt, že  $dS$  je totální diferenciál plyne z toho, že při vratném procesu je hodnota integrálu přes  $dS$  nezávislá na integrační cestě.

⇐ Vratný kruhový děj se dá rozdělit na dvě fáze  $1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 1$

Z Carnotovy (Clausiusovy) rovnice  $\Rightarrow$



$$\oint \frac{\delta Q}{\Theta} = \int_{1(A)}^2 \left( \frac{\delta Q}{\Theta} \right)_{rev} + \int_{2(B)}^1 \left( \frac{\delta Q}{\Theta} \right)_{rev} = 0$$

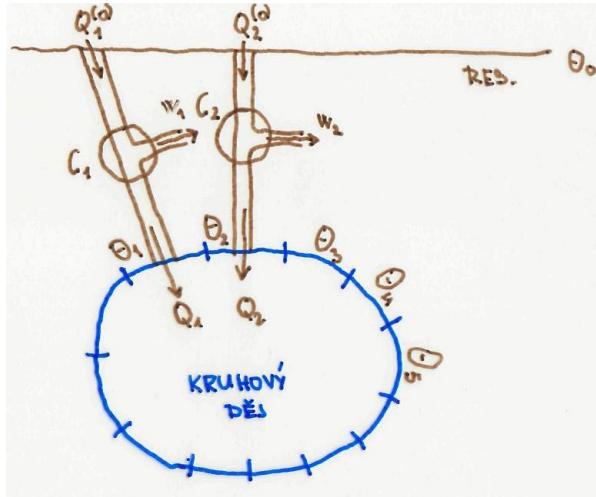
$$\Rightarrow \int_{1(A)}^2 \left( \frac{\delta Q}{\Theta} \right)_{rev} = \int_{1(B)}^2 \left( \frac{\delta Q}{\Theta} \right)_{rev}$$

Při vratném procesu např.  $1 \rightarrow 2$  je hodnota integrálu po libovolné integrační cestě vždy stejná a závisí jen na počátečním a koncovém stavu  
 $\Rightarrow dS$  je úplný diferenciál  $\Rightarrow S$  je nová stavová funkce

*Carnotův II. teorém* plyne z analýzy obecného kruhového děje.

- ⊗ Obecný kruhový děj: takový cyklický děj jehož dílčí děje mohou být nevratné (např. díky disipativním procesům).

## Důkaz II. Carnotova teorému:



- ⊗ Rozdělme kruhový děj  $C$  na  $K$  segmentů  $i = 1, \dots, K$ .
- ⊗  $i$ -tý segment je v kontaktu s rezervoárem o teplotě  $\Theta_i$  z něhož odebírá teplo  $Q_i^C$
- ⊗ Celkově vykonaná práce je z 1.P.T

$$W_C = \sum_{i=1}^K Q_i^C$$

(!!! né všechny  $Q_i^C$  mohou být pozitivní protože jinak celé získané teplo by bylo bezezbytku přeměněno v práci.)

- ⊗ Zaved'me referenční rezervoár s teplotou  $\Theta_0 > \Theta_i (\forall i)$  a s Carnotovými stroji  $C_i$

V jednom cyklu operace tedy Carnotův stroj  $C_i$  absorbuje  $Q_i^{(0)}$  tepla z rezervoáru o teplotě  $\Theta_0$  a předá teplo  $Q_i^{C_i}$  do rezervoáru s teplotou  $\Theta_i$

Z definice absolutní teploty víme, že

$$\frac{Q_i^{(0)}}{Q_i^{C_i}} = -\frac{\Theta_0}{\Theta_i}$$

!!! Soustavu  $C$  spolu se všemi lázněmi  $\Theta_i$  a všemi pomocnými Carnotovými stroji  $C_i$  lze považovat za jediný cyklicky pracující stroj  $\{C + C_1 + C_2 + \dots\}$ . V jednom cyklu potom platí

- ⊗ Rezervoár  $\Theta_i$  nezaznamená žadný tepelný přírůstek protože teplo  $Q_i^C$  které získá dodá do systému  $C$  tj.,  $Q_i^C = -Q_i^{C_i}$
- ⊗ Teplo získané z rezervoáru  $\Theta_0$  je

$$Q_{total} = \sum_{i=1}^K Q_i^{(0)} = -\Theta_0 \sum_{i=1}^k \frac{Q_i^{C_i}}{\Theta_i} = \Theta_0 \sum_{i=1}^k \frac{Q_i^C}{\Theta_i}$$

- ⊗ Celková práce vykonaná během jednoho cyklu je

$$W_{total} = W_C + \sum_{i=1}^K W_i = W_C + \sum_{i=1}^K (Q_i^{(0)} + Q_i^{C_i}) = \sum_{i=1}^K Q_i^{(0)} = Q_{total}$$

Pokud se nemá narušit 2.P.T., teplo  $Q_{total}$  se nemůže celé přeměnit na mechanickou práci, t.j.,  $Q_{total} \leq 0$  (né všechna  $Q_i^{(0)}$  mohou být pozitivní)  $\Rightarrow$

$$\sum_{i=1}^K \frac{Q_i^C}{\Theta_i} \leq 0$$

$\vee$  limitě  $K \rightarrow \infty$

$$\sum_{i=1}^K \frac{Q_i^C}{\Theta_i} \rightarrow \oint_{C\downarrow} \frac{\delta Q}{\Theta} \leq 0 \quad (\text{tkzv. Clasiusova nerovnost})$$

Pokud je cyklický děj reverzibilní, můžeme procesy nechat proběhnout v opačném pořadí

$$\oint_{C\uparrow} \frac{\delta Q}{\Theta} \leq 0$$

(znaménka  $Q_i^C$  jsou obrácená). Vyžijeme-li faktu, že  $\oint_{C\uparrow} = -\oint_{C\downarrow}$

$$\Rightarrow \oint_{C\uparrow} \frac{\delta Q}{\Theta} \leq 0 \Rightarrow \oint_{C\downarrow} \frac{\delta Q}{\Theta} \geq 0 \xrightarrow{\text{horní nerovnost}} \oint_{C_R} \frac{\delta Q}{\Theta} = 0$$

**Pozn:**

- ⊕  $S$  je zavedena jen pro vratné procesy.
- ⊕ Je definován jen přírůstek  $dS$  nikoli vlastní funkce  $S$ .
- ⊕ Množství tepla závisí na způsobu předávání tepla soustavě, t.j.,  $\int_{\Gamma} \delta Q$  závisí na  $\Gamma$ , ale  $\int_{\Gamma} \delta Q/\Theta$  nezávisí (při vratných dějích).
- ⊕ Pro každý cyklický vratný děj platí  $\int_{C_R} \delta Q/\Theta = 0$  ale obecně  $\int_{C_R} \delta Q \neq 0$ .
- ⊕ Při adiabatických procesech (vratných)

$$\int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{\Theta} = S(V_2, \Theta_2) - S(V_1, \Theta_1) = 0 \Rightarrow S(V_2, \Theta_2) = S(V_1, \Theta_1) = \text{konst.}$$

**Clausiusův teorém (nerovnost):** Pro každý uzavřený děj  $C$  platí

$$\oint_C \frac{\delta Q}{\Theta} \leq 0$$

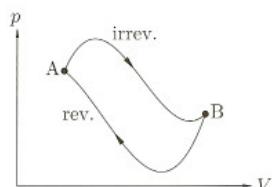
kde rovnost platí jenom pro reverzibilní uzavřený děj.

**Pozn:** Teorém implikuje, že

$$S(V_2, \Theta_2) - S(V_1, \Theta_1) \geq \int_{\Gamma} \frac{\delta Q}{\Theta}$$

který platí pro jakoukoli dráhu  $\Gamma$  vedoucí ze stavu  $(V_1, \Theta_1)$  do  $(V_2, \Theta_2)$   
 $\Rightarrow dS = \delta Q_{rev}/\Theta \geq \delta Q/\Theta$ . Rovnost platí jen pro reverzibilní dráhy !!

**Důkaz poznámky:** Předpokládejme, že z počatního stavu se do konečného můžeme dostat po dvou drahách: vratné a nevratné  $\Rightarrow$



$$\int_A^B \frac{\delta Q}{\Theta} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{\Theta} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{\Theta} \leq \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{\Theta} = S_2 - S_1$$

**Pozn:** Carnotův cyklus má maximální učinnost ve srovnání se všemi cykly, které pracují při stejných hraničních teplotách.

**Důkaz poznámky:** Necht'  $\Theta_{max}$  označuje maximální teplotu při níž daný cyklus získává teplo, a necht'  $\Theta_{min}$  reprezentuje teplotu při níž se teplo odevzdává.  $\Rightarrow$  Celkově získané teplo  $Q_1$  a celkově odevzdané teplo  $Q_2$  jsou dány vztahy

$$Q_1 = \int_{\Gamma_{pos}} \delta Q \quad \wedge \quad Q_2 = \int_{\Gamma_{neg}} \delta Q$$

( $\Gamma_{neg}$  je část cyklu při níž je  $\delta Q < 0$  a  $\Gamma_{pos}$  označuje část cyklu při níž je  $\delta Q > 0$ ). Využijeme-li faktu, že obecně platí (Clausiova) nerovnost

$$\oint \frac{\delta Q}{\Theta} = \int_{\Gamma_{pos}} \frac{\delta Q}{\Theta} + \int_{\Gamma_{neg}} \frac{\delta Q}{\Theta} \leq 0$$

$$\Rightarrow \int_{\Gamma_{pos}} \frac{|\delta Q|}{\Theta} \leq \int_{\Gamma_{neg}} \frac{|\delta Q|}{\Theta}$$

Použijem-li první větu o střední hodnotě (t.j., elementární integrální nerovnost) dostaneme

$$\frac{|Q_1|}{\Theta_{max}} \leq \int_{\Gamma_{pos}} \frac{|\delta Q|}{\Theta} \leq \int_{\Gamma_{neg}} \frac{|\delta Q|}{\Theta} \leq \frac{|Q_2|}{\Theta_{min}}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq 1 - \frac{\Theta_{min}}{\Theta_{max}} = \eta_{carnot}$$

**Pozn:** Uvažujme tepelně izolovaný systém, tj,  $\delta Q = 0$  pro každý proces.  $\Rightarrow dS \geq 0$

Takže entropie tepelně izolovaného systému se bud' nemění (pro reverzibilní procesy) a nebo se zvětšuje (pro ireverzibilní procesy). Jinými slovy:

Entropie adiabaticky izolovaného systému spěje ke svému maximu kterého dosáhne jen v rovnovážném stavu.

## Aplikace na vesmír

Předpokládáme-li, že vesmír je *izolovaný* syst., potom **1.PT & 2.PT**  $\Rightarrow$ :

- (1)  $U_{\text{vesmír}} = \text{konst.}$
- (2)  $S_{\text{vesmír}}$  může jen vzrůstat





## TERMIKA V

- Gibbsův paradox a entropie IP;
- Entropie vody;
- Změna entropie při tání (tavení);
- Stanovení změny entropie pro homogenní chemické soustavy;

## Gibbsův paradox (Gibbsovo paradoxon) a entropie IP

Protože  $dS = \delta Q/\Theta \Rightarrow S = \int \delta Q/\Theta + S_0$

*Q:*  $S_0 = S(?)$  pro IP?

*A:*  $S_0(\text{IP})$  nezávisí na stavových proměnných\*, ale může záviset na hmotnosti soustavy.

**Důkaz:** Předpokládejme  $n$  molů IP v rovnovážném stavu

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} n C_V d\Theta + \frac{p}{\Theta} dV \quad (p = nR\Theta/V) \\ dS &= nC_V \frac{d\Theta}{\Theta} + nR \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow S &= n(C_V \ln \Theta + R \ln V) + S_0 \end{aligned}$$

\*Entropie nezávisí na historii, ale jen na momentálním stavu  $\Rightarrow$  konstanta nemůže záviset na stavových proměnných  $(p, V, \Theta)$ .

Předpokládejme, že  $S_0$  nezávisí na hmotnosti (počtu molů  $n$ )  $\Rightarrow$  lze zvolit  $S_0 = 0$

Mějme soustavu se dvěma monoatomárními IP které jsou vzájemně odděleny přepážkou. Předpokládejme, že plyny mají stejnou  $\Theta$  a  $p$  potom:  $V = V_1 + V_2$ ,  $n = n_1 + n_2$  ( $C_V = C_{V_1} = C_{V_2} = 3/2R$ )  $\Rightarrow$

$$S_1 = n_1 (C_{V_1} \ln \Theta + R \ln V_1)$$
$$S_2 = n_2 (C_{V_2} \ln \Theta + R \ln V_2)$$

Pro celou soustavu tedy platí

$$S_1 + S_2 = nC_V \ln \Theta + R \ln (V_1^{n_1} V_2^{n_2})$$

a současně

$$S = n(C_V \ln \Theta + R \ln V)$$

Rozdíl mezi předchozími výsledky se nazývá entropie směšování a je

$$\begin{aligned}\Delta S \equiv S - (S_1 + S_2) &= R \ln \frac{V^n}{V_1^{n_1} V_2^{n_2}} = R \ln \frac{\left(n \frac{R\Theta}{p}\right)^n}{\left(n_1 \frac{R\Theta}{p}\right)^{n_1} \left(n_2 \frac{R\Theta}{p}\right)^{n_2}} \\ &= R(n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2) \neq 0 \quad (> 0)\end{aligned}$$

Pro odlišné plyny je tento výsledek přirozený. Sloučením (difuzí) dvou plynů se zvýšila neuspořádanost systému a tudíž entropie vzrostla.

Pro identické plyny nedošlo k porušení rovnovážného stavu (tj., k žádné makroskopické změně systému) a tudíž by mělo platit  $\Delta S = 0 \Rightarrow \text{spor !!!}$

$\Rightarrow$  předpoklad, že  $S_0 = 0$  byl chybný  $\Rightarrow S_0 = S_0(n)$

Určeme  $S_0(n)$  tak aby nedocházelo k tomuto Gibbsovu paradoxu:

$$\Delta S = 0 = R(n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2) + S_0(n) - S_{01}(n_1) - S_{02}(n_2)$$

⇒ funkcionální rovnice

$$nR \ln n + S_0(n) = n_1 R \ln n_1 + S_{01}(n_1) + n_2 R \ln n_2 + S_{02}(n_2)$$

Vyhovuje řešení  $S_0 = -nR \ln n + nk$  kde  $k$  absolutní konstanta.

**Závěr:**  $S = n(C_V \ln \Theta + R \ln(V/n) + k)$

**Pozn:** Paradox je ve faktu, že pokud se  $S_0$  naivně považuje za absolutní konstantu, potom pouhé myšlenkové rozdělení soustavy na dva pod systémy vede k  $\Delta S \neq 0$ .

**Plné rozřešení paradoxu je poskytnuto kvantovou mechanikou (nerozlišitelnost) a statistickou fyzikou (grand–kanonický soubor).**

Pro ideální monoatomární plyn ( $C_V = 3/2R$ ) má entropie explicitní tvar

$$S = nR \ln(\Theta^{3/2}V/n) + nk$$

Korektní tvar beroucí v úvahu stat. QM je dán Sackur–Tetrodeho rov.

$$\begin{aligned} S &= nR \ln(\Theta^{3/2}V/n) + nR \ln \left[ \left( \frac{k_B m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{k_B}{R} e^{5/2} \right] \\ &= nR \left[ \frac{5}{2} - \ln(N_V \lambda_{th}^3) \right] \end{aligned}$$

kde  $m$  je molekulová/atomová hmotnost  $N_V = N/V$  je hustota částic a  $\lambda_{th} = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mk_B\Theta}$  je tepelná vlnová délka

**Pozn:**

- ⊗ Všimněte si, že  $S(\lambda n, \lambda V) = \lambda S(n, V)$  tj., entropie je extenzivní veličina

- ⊗ Protože  $k$  závisí na  $m$ , mění se při mýchání dvou různých plynů entropie, tj.,  $\Delta S \neq 0$ .

(a)



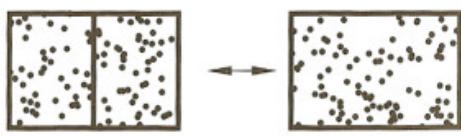
$$\begin{aligned}\Delta S &= S_{\text{kon.}} - S_{\text{poč.}} \\ &= nR \left[ \frac{5}{2} - \ln(\lambda_{\text{th}}^3 N_V) \right] - nR \left[ \frac{5}{2} - \ln(\lambda_{\text{th}}^3 N_V/2) \right] \\ &= nR \ln 2 = Nk_B \ln 2\end{aligned}$$

(b)



$$\Delta S = nR \ln 2 = Nk_B \ln 2$$

(c)



$$\Delta S = 0$$

- ⊗ Gibbsův paradox naznačuje, že kvalitativně nový přístup se musí aplikovat na systémy s nerozlišitelnými částicemi.

## Entropie vody

Experimentálně je potvrzeno, že měrná tepelná kapacita vody  $c$  je skoro konstantní v teplotním intervalu mezi  $0^\circ C - 100^\circ C$ . Změny nepřevyšují 1%.  $\Rightarrow$

Často postačuje uvažovat  $c$  jako konstantu s hodnotou  $c = 4,2 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

Pro entropii  $1g$  vody při teplotě  $\Theta$  ( $273,15 < \Theta < 373,15$ ) tedy platí

$$S(\Theta) - S(273,15) = \int_{273,15}^{\Theta} \frac{c d\Theta}{\Theta} = c \ln \frac{\Theta}{273,15}$$
$$\Rightarrow S(\Theta) = c \ln \Theta + \text{const.}$$

## Změna entropie při tání (tavení)

Pokud se nemění tlak, potom se tání (tavení) děje při  $\Theta_{\text{tání}} = \text{const.} \Rightarrow$   
Změna entropie při přechodu od pevné do kapalné fáze je

$$\Delta S = \int_{\text{pevná fáze}}^{\text{kapalná fáze}} \frac{\delta Q}{\Theta_{\text{tání}}} = \frac{Q_L}{\Theta_{\text{tání}}}$$

$Q_L$  označuje příslušné latentní teplo.

**Pozn:** Latentní teplo se musí do systému dodávat (tj.,  $Q_L > 0$ ) pokud se má systém roztažit (např. led roztát)  $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow$  entropie kapalné fáze je vyšší než tuhé fáze.

**Pevná fáze je uspořádanější (organizovanější) než kapalná fáze.**

## Stanovení změny entropie pro homogenní chemické soustavy:

Z I. a II.PT víme, že

$$dS = \frac{1}{\Theta}(dU + pdV)$$

Uvažujme homogenní chemický systém jehož stav je určen term. proměnnými  $\Theta$  a  $V$ . Protože  $U = U(\Theta, V)$  je stavová funkce, její úplný dif. je

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta dV \Rightarrow$$

$$dS = \frac{1}{\Theta} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta}\right)_V d\Theta + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\Theta + p \right] dV \right\}$$

Takto zapsaný úplný diferenciál  $dS$  z entropie  $S$  bude velmi užitečný.

**Pozn:**  $\delta Q$  není úplný dif.  $(\Theta, V)$ , ale  $dS$  již je.  $1/\Theta$  se nazývá integrační faktor.

**DÚ:** Určete analogické výrazy pro  $dS$  v proměnných  $(p, V)$  a  $(\theta, p)$ .