TERMIKA IV + V

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

Druhý princip termodynamický

$\mathcal{Q}$: Lze veškeré teplo dodané soustavě přeměnit v práci?

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

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

Pozn: Několik užitečných pojmů:

$\otimes$ *Adiabatické křivky:* Uvažujme kvazi–statický adiabatický proces

$\Rightarrow$ $\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0$. Užijeme–li fakt, že $U = U(p, V)$

$$\Rightarrow \left(p + \frac{\partial U}{\partial V}\right)\mathrm{d}V + \frac{\partial U}{\partial p}\,\mathrm{d}p = 0$$

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 ϑ_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 ϑ_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

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

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

podél izoterm. A podobně

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

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

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

$$W \;=\; \oint_C p\,\mathrm{d}V \;=\; Q_1 \;+\; Q_2$$

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

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

Např: pro ideální plyn je výměna tepla při izotermách ($U = konst.$)

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

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

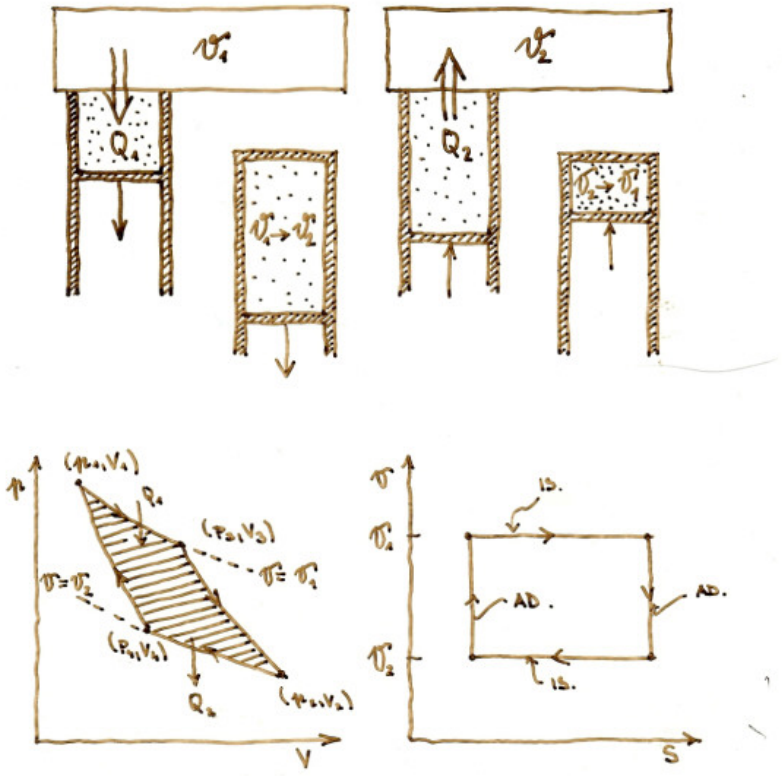
Důkaz: Pro stavy 3,2 a 4,1 které leží na adiabátách platí

$$p_3 V_3^\kappa \;=\; p_2 V_2^\kappa \quad \text{a} \quad p_4 V_4^\kappa \;=\; p_1 V_1^\kappa$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{nR\Theta_1}{V_3} V_3^\kappa \;=\; \frac{nR\Theta_2}{V_2} V_2^\kappa \quad \text{a} \quad \frac{nR\Theta_2}{V_4} V_4^\kappa \;=\; \frac{nR\Theta_1}{V_1} V_1^\kappa$$

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

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 ϑ_1 a ϑ_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. Thomson (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 trvalý přenos tepla z chladnějšího na teplejší těleso.

Pozn I: Předchozí formulace nevylučují možnost vykonávat kladnou práci pouze ze získaného tepla po *omezenenou dobu*. Jako příklad může sloužit izotermické expanze IP.

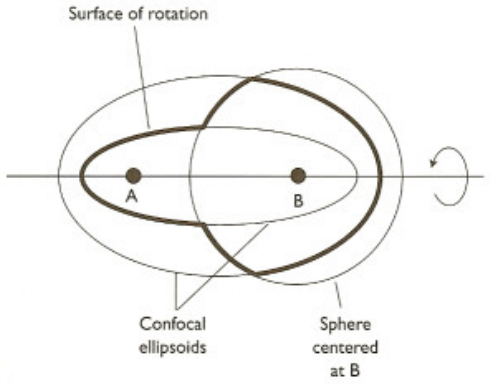
Pozn II: Obě formulace jsou ekvivalentní:

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

DÚ:
$$\begin{cases} \textbf{I.}\ \text{Když K neplatí} \Rightarrow \text{C neplatí:} \\ \textbf{II.}\ \text{Když C neplatí} \Rightarrow \text{K neplatí:} \end{cases}$$

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 ochlazováni 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)

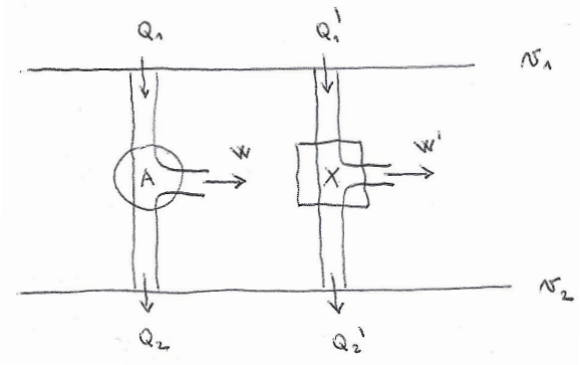
DÚ: Dokažte, že uvedené definice jsou ekvivalentní.

Carnotův teorém I

$\mathcal{Q}$: Existují účinnější tepelné stroje než je Carnotův cyklus/stroj?

$\mathcal{A}$: 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 ϑ_1 a ϑ_2 $(\vartheta_1 > \vartheta_2)$



$$\text{1.P.T.} \Rightarrow \quad W = Q_2 + Q_1$$
$$\wedge \quad W' = Q_2' + Q_1'$$

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:

$$\begin{aligned} W_{total} &= N'W' + NW \\ (Q_2)_{total} &= N'Q_2' + NQ_2 = 0 \\ (Q_1)_{total} &= N'Q_1' + NQ_1 \end{aligned}$$

($Q_2' < 0, Q_2 > 0, Q_1' > 0, Q_1 < 0$) 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

$$N'|Q_1'| - N|Q_1| \leq 0 \Rightarrow |Q_2||Q_1'| - |Q_2'||Q_1| \leq 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq \frac{|Q_2'|}{|Q_1'|}$$

$$\Rightarrow \quad \left(1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}\right) \geq \left(1 - \frac{|Q_2'|}{|Q_1'|}\right)$$

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)

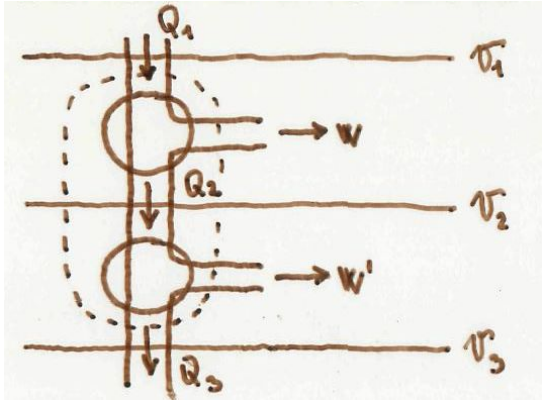
$$\Rightarrow \; |Q_2|/|Q_1| = f(\vartheta_1, \vartheta_2) \text{ kde } f \text{ je univerzální funkce } \vartheta_1 \text{ a } \vartheta_2$$

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

Důkaz: Uvažujme dva Carnotovy stroje.

První operuje mezi teplotami ϑ_1 a ϑ_2 a absorbuje teplo Q_1 během první izotermy a vydá teplo Q_2 během druhé izotermy.

Druhý operuje mezi teplotami ϑ_2 a ϑ_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 Φ je tedy univerzální funkce empirické teploty ϑ. *Absolutní teplota* Θ může potom být identifikována (ve shodě s výsledkem pro IP) jako

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

α je škálová konstanta.

$\Rightarrow$ Účinnost Carnotova stroje pro libovolný systém operující mezi absolutními teplotami Θ_1 a Θ_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:

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

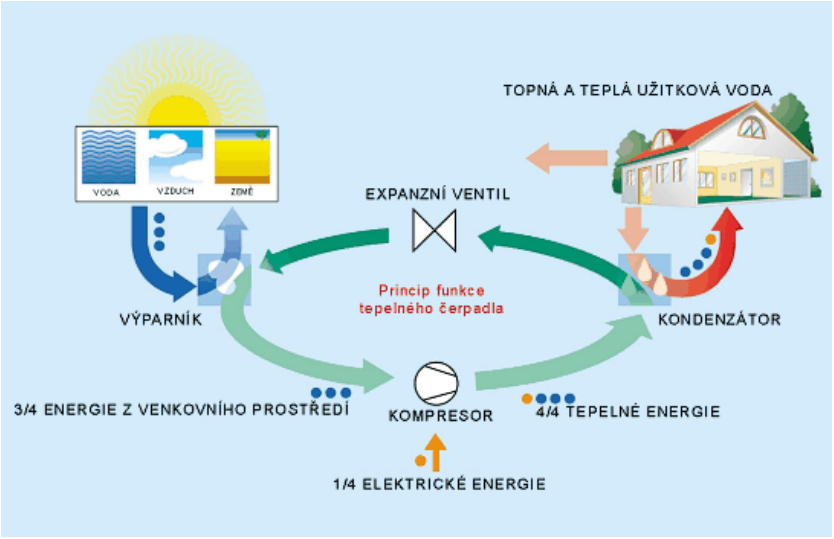
Z předchozího plyne, že ke zvýšení účinnosti musíme zvýšit teplotu ohřívače či snížit teplotu chladiče. Navíc, protože $\Theta_1 > \Theta_2 \Rightarrow$

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

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

$\mathcal{Q}$: Napadá Vás nějaké využití předchozího faktu?

Užitečná nápověda: tepelná pumpa/tepelné čerpadlo (diskutujte).



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

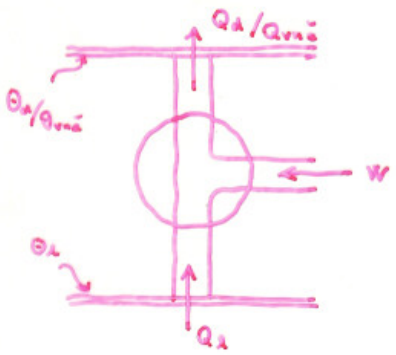
⊗ *vypařování* – odebíraním tepla z vody, vzduchu nebo ze země skrze první výměník sa chladivo odpařuje, čímž sa dostává do plynného stavu.

⊗ *komprese* – 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 sníží tlak a chladivo putuje zpět k prvnímu výměníku. Ve výměníku sa znova ohřeje a cyklus se tím uzavírá.

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



$$\eta_{\text{tč}} = \frac{\text{teplo dodané do domu}}{\text{vynaložená práce}} = \frac{|Q_{\text{d}}|}{|W|}$$

Specielně pro Carnotovo t.č. dostáváme

$$\eta_{\text{tč;Carnot}} = \frac{|Q_{\text{d}}|}{|Q_{\text{d}} + Q_{\text{l}}|} = \frac{\Theta_{\text{d}}}{\Theta_{\text{d}} - \Theta_{\text{l}}} > 1$$

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

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

$$\eta_{\text{l}} = \frac{\text{teplo odvedené z obsahu ledničky}}{\text{dodaná práce}} = \frac{Q_{\text{l}}}{|W|}$$

specielně pro Carnotovu ledničku dostáváme

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

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

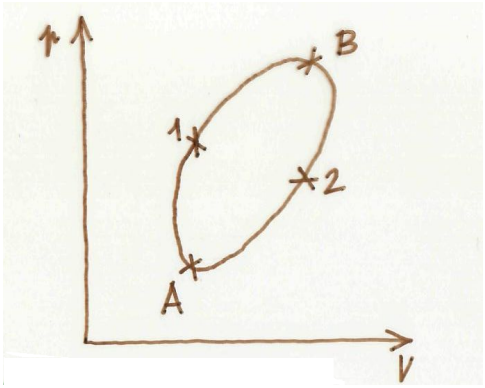
$$\left(\frac{\delta Q}{\Theta}\right)_{rev} \equiv \mathrm{d}S$$

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

Fakt, že $\mathrm{d}S$ je totální diferenciál plyne z toho, že při vratném procesu je hodnota integrálu přes $\mathrm{d}S$ nezávislá na integrační cestě.

$\Leftarrow$ Vratný kruhový děj se dá rozdělit na dvě fáze $1 \to 2, \;\; 2 \to 1$

Z Carnotovy (Clausiusovy) rovnice $\Rightarrow$



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

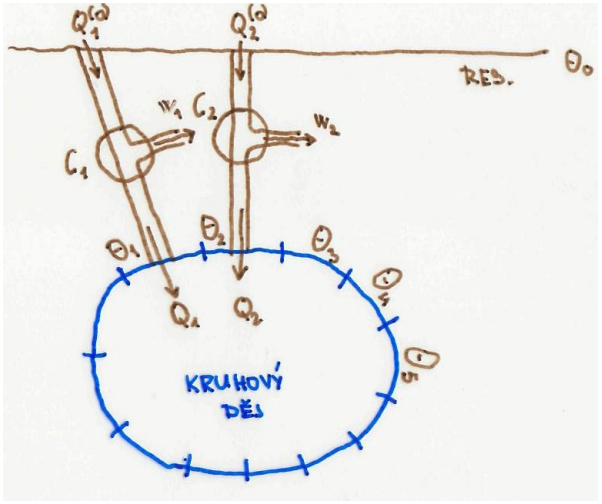
$$\Rightarrow \quad \int_{1(A)}^{2} \left(\frac{\delta Q}{\Theta}\right)_{rev} = \int_{1(B)}^{2} \left(\frac{\delta Q}{\Theta}\right)_{rev}$$

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

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

$\otimes$ *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 $i = 1, \ldots, K$.

⊗ i–tý segment je v kontaktu s rezervoárem o teplotě Θ_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 beze zbytku 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 Θ_0 a předá teplo $Q_i^{C_i}$ do rezervoáru s teplotou Θ_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 Θ_i a všemi pomocnými Carnotovými stroji C_i lze považovat za jediný cyklicky pracující stroj $\{C + C_1 + C_2 + \cdots\}$. V jednom cyklu potom platí

⊗ Rezervoár Θ_i nezaznamená žadný tepelný přírůstek protože teplo Q_i které získá dodá do systému C tj., $Q_i^C = -Q_i^{C_i}$

⊗ Teplo získané z rezervoáru Θ_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

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

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) $\Rightarrow$

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

V limitě $K \to \infty$

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

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 $\oint_{C\uparrow} = -\oint_{C\downarrow}$

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

Pozn:

⊕ S je zavedena jen pro vratné procesy.

⊕ Je definován jen přírůstek $\mathrm{d}S$ nikoli vlastní funkce S.

⊕ Množství tepla závisí na způsobu předávání tepla soustavě, t.j., $\int_\Gamma \delta Q$ závisí na Γ, 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)

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

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

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

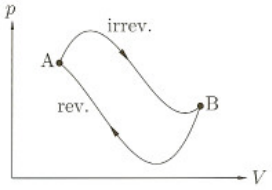
kde rovnost platí jenom pro reverzibilní uzavřený děj.

Pozn: Teorém implikuje, že

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

a to platí pro jakoukoli dráhu Γ vedoucí ze stavu (V_1, Θ_1) do (V_2, Θ_2)
$\Rightarrow$ $\mathrm{d}S = \delta Q_{\mathrm{rev}}/\Theta \geq \delta Q/\Theta$. *Rovnost platí jen pro reverzibilní dráhy* !!

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pozn: Uvažujme tepelně izolovaný systém, tj, $\delta Q = 0$ pro každý proces. $\Rightarrow$ $\mathrm{d}S \geq 0$

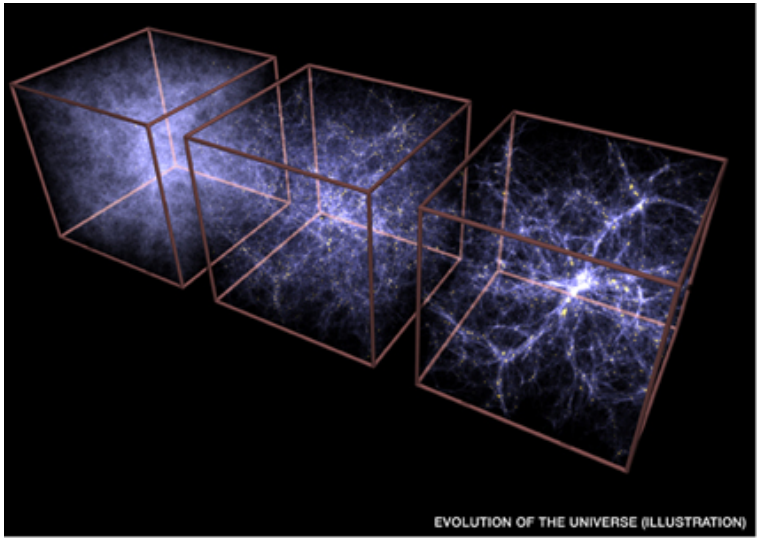
Takže entropie tepelně izolovaného systému se bud' nemění (pro reverzibilní procesy) a nebo se zvětšuje (pro ireverzibilní procesy). Jinými slovy:

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

Aplikace na vesmír

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

(1) $U_{\text{vesmir}} =$ konst.
(2) S_{vesmir} 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 $\mathrm{d}S = \delta Q/\Theta \Rightarrow S = \int \delta Q/\Theta + S_0$

$\mathcal{Q}$: $S_0 = S(?)$ pro IP?

$\mathcal{A}$: $S_0(\mathrm{IP})$ nezávisí na stavových proměnných*, ale musí záviset na hmotnosti (nebo látkovém množství) soustavy.

Důkaz: Předpokládejme n molů IP v rovnovážném stavu

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{\Theta} = \frac{1}{\Theta} n C_V \mathrm{d}\Theta + \frac{p}{\Theta}\mathrm{d}V \qquad (p = nR\Theta/V)$$

$$\mathrm{d}S = nC_V \frac{\mathrm{d}\Theta}{\Theta} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\Rightarrow \quad S = n\left(C_V \ln\Theta + R\ln V\right) + S_0$$

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

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 Θ a p potom: $V = V_1 + V_2, \quad n = n_1 + n_2 \quad (C_V = C_{V_1} = C_{V_2} = 3/2R) \Rightarrow$

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

Pro celou soustavu tedy platí

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

a současně

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

Rozdíl mezi předchozími výsledky se nazývá *entropie směšování* a je

$$\Delta S \equiv S - (S_1 + S_2) = R \ln \frac{V^n}{V_1^{n_1} V_2^{n_2}} = R \ln \frac{\left(n \frac{R\Theta}{p}\right)^n}{\left(n_1 \frac{R\Theta}{p}\right)^{n_1} \left(n_2 \frac{R\Theta}{p}\right)^{n_2}}$$

$$= R (n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2) \neq 0 \quad (> 0)$$

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 $\Delta S = 0 \Rightarrow$ **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*:

$$\Delta S = 0 = R(n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2) + S_0(n) - S_0(n_1) - S_0(n_2)$$

$\Rightarrow$ funkcionální rovnice

$$nR\ln n + S_0(n) \;=\; n_1 R\ln n_1 + S_0(n_1) + n_2 R\ln n_2 + S_0(n_2)$$

Vyhovuje řešení $S_0(n) = -nR\ln n + nk$ 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 podsystémy vede k $\Delta S \neq 0$.

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

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

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

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

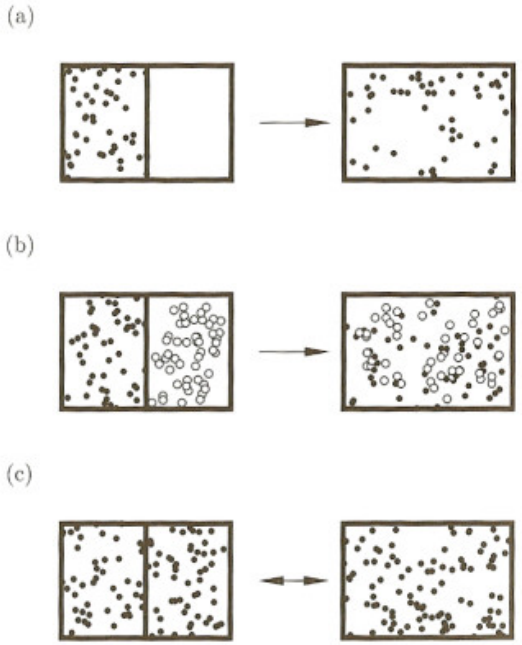
$$\begin{aligned} S &= nR\ln\left(\Theta^{3/2}V/n\right) + nR\ln\left[\left(\frac{k_B m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{k_B}{R}\,e^{5/2}\right] \\ &= nR\left[\frac{5}{2} - \ln\left(N_V\lambda_{\mathrm{th}}^3\right)\right] \end{aligned}$$

kde m je molekulová/atomová hmotnost, $N_V = N/V$ je hustota částic a $\lambda_{th} = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m k_B \Theta}$ 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., $\Delta S \neq 0$.



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

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

$$\Delta S = 0$$

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

Entropie vody

Experimentálně je potvrzeno, že měrná tepelná kapacita vody c je skoro konstantní v teplotním intervalu mezi $0°C - 100°C$. 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 Θ $(273,15 < \Theta < 373,15)$ tedy platí

$$S(\Theta) - S(273,15) = \int_{273,15}^{\Theta} \frac{c \, \mathrm{d}\Theta}{\Theta} = c \, \ln \frac{\Theta}{273,15}$$

$$\Rightarrow \quad S(\Theta) = c \, \ln \Theta + \text{const.}$$

Změna entropie při tání (tavení)

Pokud se nemění tlak, potom se tání (tavení) děje při $\Theta_{\text{tání}} = const. \Rightarrow$

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 roztavit (např. led roztát) $\Rightarrow$ $\Delta S > 0$ $\Rightarrow$ entropie kapalné fáze je vyšši 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

$$\mathrm{d}S \;=\; \frac{1}{\Theta}(\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V)$$

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

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

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

Takto zapsaný úplný diferenciál $\mathrm{d}S$ z entropie S bude velmi užitečný.

Pozn: δQ není úplný dif. (Θ, V), ale $\mathrm{d}S$ již je. $1/\Theta$ se nazývá *integrační faktor*.

DÚ: Určete analogické výrazy pro $\mathrm{d}S$ v proměnných (p, V) a (θ, p).