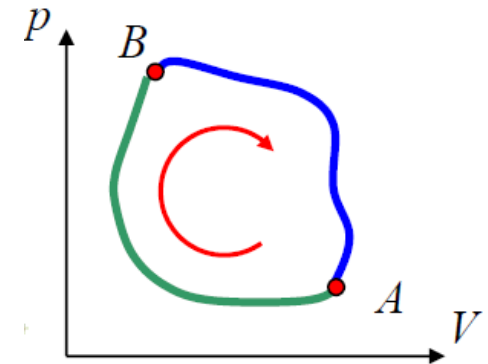
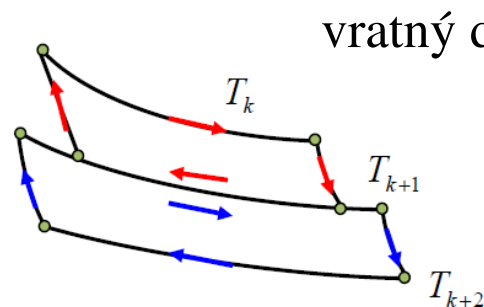
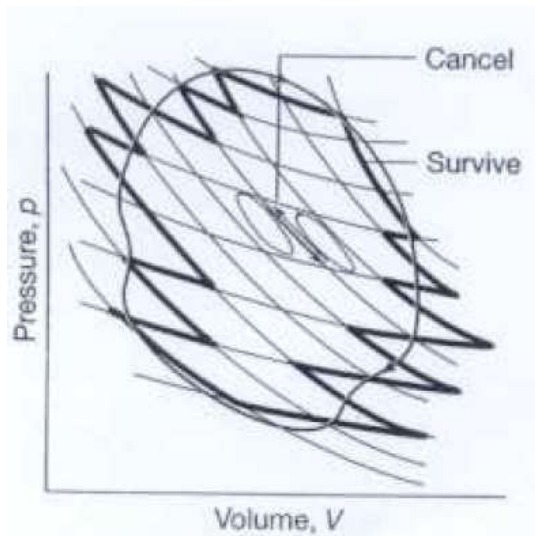


## 2. TD zákon, Entropie

### Matematická formulace 2.TDZ

Obecný vratný cyklický děj:



$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \sum_k \frac{Q_k}{T_k} = 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0, \text{ kde } \frac{Q_{rev}}{T} \dots \text{"redukované teplo"}$$

**Entropie  $S$**  - TD definice:  
(stavová funkce)

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

$$\oint dS = 0$$

tot.diferenciál

Změna entropie:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$Q_{rev}$  ... teplo vyměněné  
při vratném ději

# Entropie

Vlastnosti:

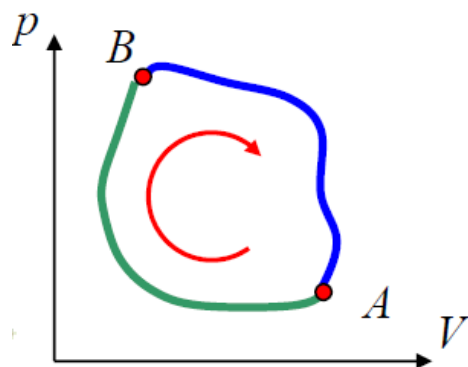
- **stavová funkce**
- definovány pouze **změny entropie** mezi 2 stavy
- pro entropii, na rozdíl od energie, neplatí zákon zachování
- vratný adiabatický děj,  $dQ_{\text{rev}} = 0$ ,  $\rightarrow dS = 0$ , tj.  $S = \text{konst}$

# Entropie

⊕ pro nevratné děje platí (podle Carnotovy věty):

**nevratný děj**

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} < -\frac{Q_2}{T_2} \longrightarrow \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} < 0 \longrightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$



pozn.  $\delta Q \equiv dQ$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B(\text{vrat.})}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T} - \underbrace{\int_{A(\text{vrat.})}^B \frac{\delta Q}{T}}_{S_B - S_A} < 0$$

$$S_B - S_A > \int_{A(\text{nevrat.})}^B \frac{\delta Q}{T}$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \longleftrightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Entropie izolovaného systému roste při nevratných dějích a zůstává stálá při dějích vratných.

# Entropie

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

definice změny entropie

Př. 1: Změna entropie při vratné izotermické expanzi ideálního plynu z objemu  $V_1$  na objem  $V_2$  při teplotě  $T$ .

$$\Delta S_{sys} = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = - \int_1^2 \frac{dW}{T} = \int_1^2 \frac{p_{ex} dV}{T} = \int_1^2 \frac{nRT dV}{TV} = nR \int_1^2 \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tedy při expanzi entropie systému roste, neboť  $V_2 > V_1$ ,  
a naopak při kompresi klesá....

$$\Delta S_{ok} = - \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \text{tedy } \Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} = 0$$

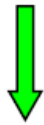
**Zapamatujeme si: vždy je třeba vyšetřovat celkovou entropii systému + okolí !!**

# Entropie

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T}(dU - dW)$$

**entropie ideálního plynu**

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} \quad p = \frac{nRT}{V}$$



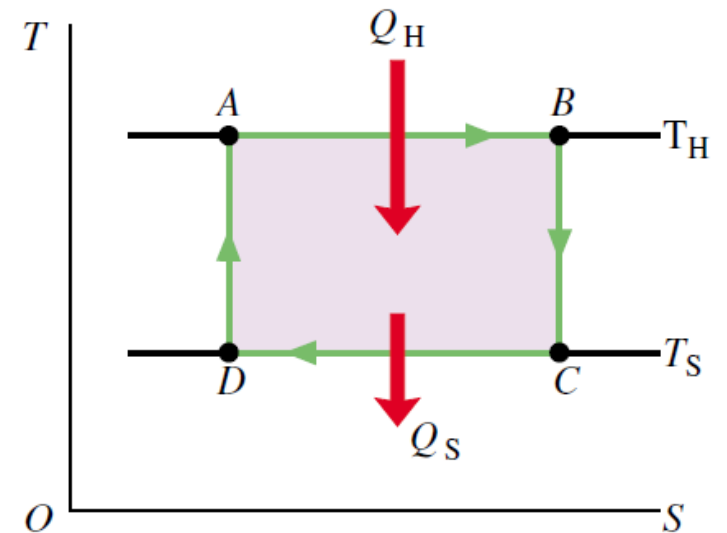
$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S = f(V, T)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Analogicky pro  $S = f(p, T)$ :  $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$

$$dQ = TdS \rightarrow Q = \int TdS$$



Carnotův cyklus v T-S diagramu

(id., rev.)

Entropie je **aditivní funkcí** – celková změna entropie je dána součtem změn jednotlivých částí (procesů)

<= entropie je stavová fce

# Entropie

Entropie  $S$  je **stavová fce**  $\Rightarrow S$  systému nezávisí na cestě, ani na tom, zda-li po uzavřené cestě probíhá děj vratný nebo nikoli !!

(což plyne jen z experimentů; pro vratné děje a vratný Carnotův cyklus jsme matem. dokázali, viz min.strany)

$\Rightarrow$  Jak vypočítat  $\Delta S$  soustavy nevratného děje?!

Změnu entropie  $\Delta S_n$  soustavy během nevratného děje mezi dvěma rovnovážnými stavy určíme takto: Uvažujeme mezi těmito stavy libovolný vratný děj a změnu entropie  $\Delta S_v$  vypočítáme pro něj z rov. (21.1). Pak platí  $\Delta S_n = \Delta S_v$ .

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Kde je tedy rozdíl mezi  $S$  vratného a nevratného cyklu?

**v entropii okolí !**

(systém není izolovaný)

# Entropie

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

Př. 2 (veledůležitý): Změna entropie při volné (izotermické) expanzi ideálního plynu, probíhající mezi stejnými počátečními a koncovými stavy ( $V_1, V_2, T$ ) jako v př. 1, str.58

Ř: nevratný děj, nekoná se práce,  $dW = 0$ , bez výměny tepla s okolím,  $dQ = 0$ , systém je tedy izolovaný.

$\Delta S_{sys} = 0$  a podobně  $\Delta S_{ok} = 0$ , tj.  $\Delta S_{tot} = 0$  **NE**

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{ok} = 0 \quad \Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{celk.entropie vzrostla}$$

Čím se liší volná expanze od vratné izotermické expanze: **v entropii okolí!**

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{ok} = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S_{tot} = 0 \quad \text{celk.entropie se nezměnila}$$

A po vratné cestě, např.izotermickou kompresí, se v obou případech vrátím do pův.stavu

Ot.: určete, jak se změní  $S_{sys}$ ,  $S_{ok}$ ,  $S_{tot}$  po návratu do poč.stavu v obou dějích výše

"Paradox" rozpínání do vakua: kam se podělo teplo  $Q$  ?  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q}{T}$

# Entropie $\leftrightarrow$ 2.TD zákon

## 2. TD zákon:

Entropie izolovaného systému nikdy neklesá - roste při ději nevratném ději (samovolných změnách) a zůstává stálá při ději vratném.

$$\Delta S \geq 0 \quad (\text{druhý termodynamický zákon, pro izolovaný systém}),$$

obecně:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ok} \geq 0$$

- Důsledek: entropie systému, nebo jeho části, může klesnout. Musí však být kompenzována nárůstem entropie v jiné části, nebo nárůstem entropie okolí  $\Rightarrow$
- **Vždy je třeba vyšetřovat entropii nejen systému, ale i okolí !**

Princip růstu entropie:  $\Delta S \geq 0$

Entropie izolovaného systému zůstává konstantní, pokud v něm probíhají jen vratné změny a roste, pokud v něm probíhají nevratné děje.

Rovnovážný stav = stav maximální entropie

Entropie je mírou nevratnosti fyzikálních procesů



# Entropie

Př. 3: **Přenos tepla** - při styku 2 těles o různých teplotách  $T_1 > T_2$

$$\text{Ř.: } dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = |dQ| \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad dQ_2 = -dQ_1 > 0 \quad (\text{kde } Q_1 < 0, Q_2 > 0)$$

Tedy entropie roste, pokud  $Q$  přechází z teplejšího na chladnější těleso  
pozn. děj nevratný – předpokládáme, že teploty se vyrovnávají v každém elementárním přenosu  $dQ$

Př. 4: **Cyklický Carnotův stroj** vratný:  $\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$  tj.  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$  ( $Q_1 > 0, Q_2 < 0$ )

nevratný:  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$  tj.  $\frac{Q_1}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}$

- je nutný chladič?
- jaké minimální teplo je nutno do chladiče odevzdat?

Př. 5: Entropie při **fázových změnách** (vratné děje, probíhají v rovnováze)

Skupenské (latentní) teplo tuhnutí / tání, výparné / kondenzační:

$$Q = mL = nL_m$$

$$Q = nL_m = \Delta H \quad \text{pro } p = \text{konst}$$

$$\Delta S = \Delta H / T_{\text{faz}} \quad \dots > 0 \quad \text{endotermní procesy (var, tání)}$$

$$< 0 \quad \text{exotermní procesy (kondenzace, tuhnutí)}$$

# Základní rovnice TD

Spojením obou TD zákonů:

$$\left. \begin{aligned} dU &= dQ + dW \\ dQ_{rev} &= TdS \\ dW &= -p_{ex}dV \end{aligned} \right\} \boxed{dU = TdS - p_{ex}dV} \quad (\text{rev})$$

$$U = f(S, V) \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (\text{TD definice } T, p)$$

$$\begin{aligned} \text{Nevratný děj: } dU &= TdS - pdV, & \text{avšak } TdS > dQ, \quad dW > -pdV \neq -p_{ex}dV \\ dU &< TdS + dW \end{aligned}$$

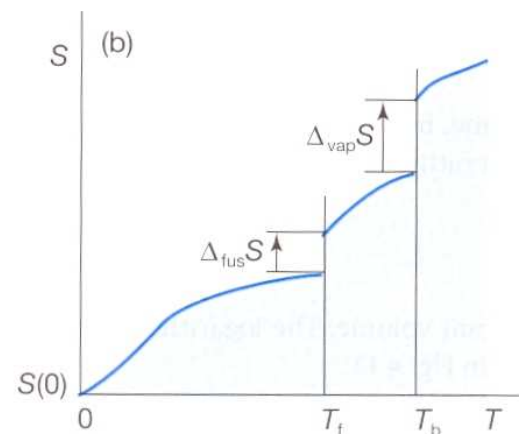
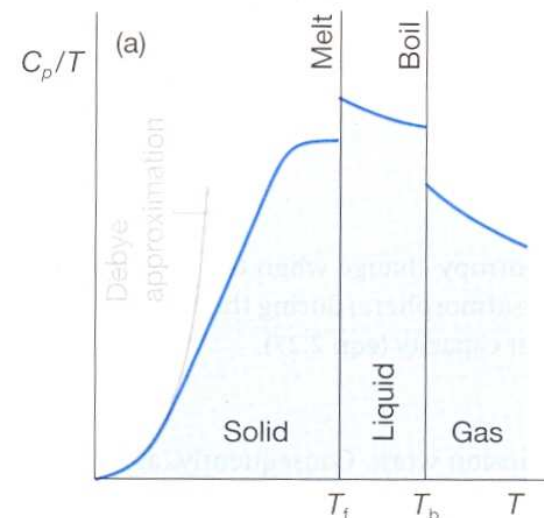
$$\text{Podobně pro entalpii: } H = U + pV \Rightarrow \boxed{dH = TdS + Vdp}$$

$$H = f(S, p) \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

# Měření entropie

→ měřením tepelných kapacit a skupenských tepel:

$$S_m(T) = S_m(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}(s,T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l,T)}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g,T)}{T} dT$$



**4.12** The calculation of an entropy from heat capacity data. (a) The variation of  $C_p/T$  with the temperature for a sample. (b) The entropy, which is equal to the area beneath the upper curve up to the corresponding temperature, plus the entropy of each phase transition

# Statistická TD

TD – nepodává žádné vysvětlení proč platí 2.TD zákon ( $\Leftarrow$  statistická fyzika)

Statistická interpretace entropie – souvislost mezi entropií a uspořádáním systému

## Rozlišitelné částice:

**Mikrostav** – mikroskopicky pozorovatelný stav plynu – tj. konkrétní způsob rozložení jednotlivých molekul v nádobě (molekuly jsou rozlišitelné)

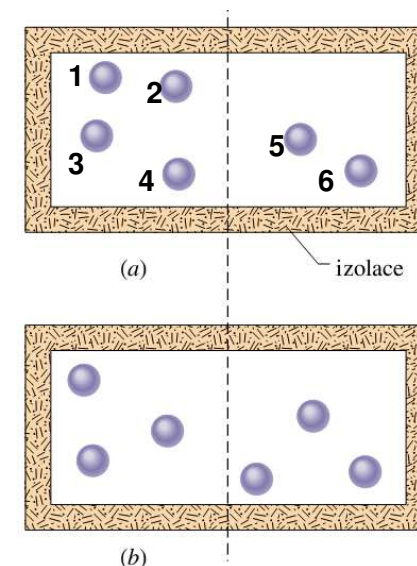
## Základní pravidlo statistické fyziky:

Každý mikrostav může nastat se stejnou pravděpodobností jako kterýkoliv jiný.

**Makrostav ( $\equiv$  konfigurace)** - tvořen mikrostavy

**Násobnost konfigurace ( $\equiv$  TD pravděpodobnost):**  $w$

$w$  = počet mikrostavů systému, kterými lze realizovat daný makrostav (konfiguraci)

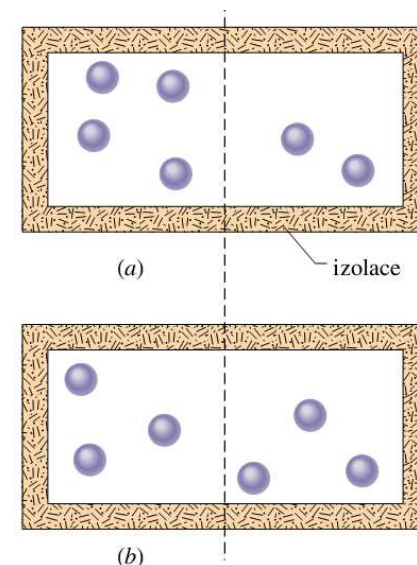


# Statistická TD

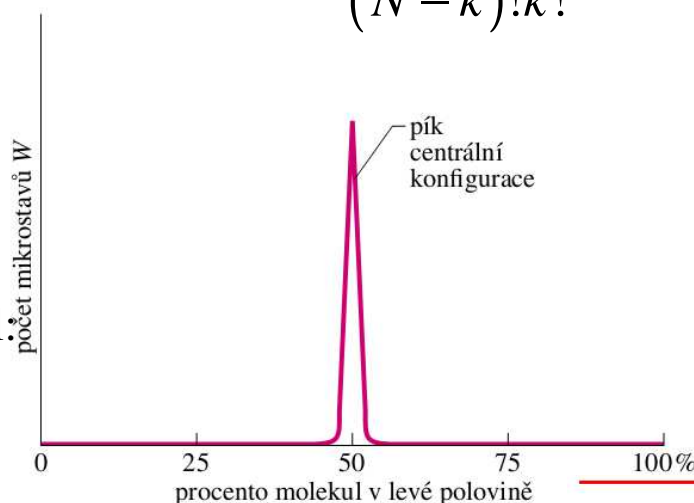
**Násobnost konfigurace ( $\equiv$  TD pravděpodobnost):**  $w$

**Pravděpodobnost:**  $p_i = \frac{\text{počet } \mu\text{stavů téže konfigurace}}{\text{počet všech možných } \mu\text{stavů}} = \frac{w_i}{W} \rightarrow 2^N$

**Rozlišitelné částice:**  $w = \frac{N!}{(N-k)!k!}$  (resp.  $w = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_k!}$ )



Pro 60 molekul:



$$w(0:60)=1$$

$$w(1:59)=60$$

$$w(5:55)=5,5 \cdot 10^6$$

$$w(20:40)=4,2 \cdot 10^{15}$$

$$w(30:30)=1,2 \cdot 10^{17}$$

KONFIGURACE		NÁSOBNOST $W$	$W$	$S$
OZNAČENÍ	$(n_L; n_P)$	(POČET MIKROSTAVŮ)	PODLE ROV. (21.18)	$\frac{S}{10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$
I	(6; 0)	1	$6!/(6!0!) = 1$	0
II	(5; 1)	6	$6!/(5!1!) = 6$	2,47
III	(4; 2)	15	$6!/(4!2!) = 15$	3,74
IV	(3; 3)	20	$6!/(3!3!) = 20$	4,13
V	(2; 4)	15	$6!/(2!4!) = 15$	3,74
VI	(1; 5)	6	$6!/(1!5!) = 6$	2,47
VII	(0; 6)	1	$6!/(0!6!) = 1$	0
Celkový počet mikrostavů:		64	$2^6 = 64$	

# Statistická TD

**Systém se bude nacházet nejčastěji v konfiguraci s maximální pravděpodobností (tj. je realizován největším počtem mikrostavů,  $w$ )**

**Nejpravděpodobnější stav pokládáme za rovnovážný stav**

Důsledky:

- pokud se S. nachází v nerovnovážném stavu, samovolným vývojem přejde do stavu TD rovnováhy
  - Připouští se fluktuace – avšak odchylka od rovnováhy  $<$  směrodatná odchylka
  - Podle TD: při nevratných dějích entropie systému roste až dosáhne maxima S
- $\Rightarrow$  Přejít do stavu TD rovnováhy – nevratný proces**

**Rovnováha se vyznačuje maximální entropií**

**Příčina nevratnosti: děje v přírodě probíhají směrem od méně pravděpodobného stavu do stavu s vyšší pravděpodobností**

Samovolné (nevratné) procesy: není třeba dodatečné energie, probíhají spontánně, jsou doprovázeny s **rozptylem (přerozdělením) energie** do méně uspořádaných stavů  $\rightarrow$  v přírodě se zvyšuje neuspořádanost systému, zvyšuje se entropie (viz 2.TDZ)

# Statistická TD

⇒ musí existovat souvislost mezi entropií (def. v TD) a pravděpodobností stavu systému:

- Entropie je aditivní fce (E. dvou nezávislých dějů je dána součtem entropií)
- pp. nezávislých jevů je součinem jejich pp.

$$S = f(w)$$

Tedy:

$$S = S_1 + S_2$$

celk.entropie

$$w = w_1 \cdot w_2$$

pravd.dvou nezávislých dějů

tomuto požadavku vyhovuje fce logaritmus:



$$f(w_1 \cdot w_2) = f(w_1) + f(w_2)$$

Boltzmann:  $S = a \ln w + b$

$a$  – univ. charakter pro všechny typy dějů ( $w$  rovněž nezávisí na typu děje)

$b$  – počáteční entropie

$w$  – násobnost konfigurace

# Entropie

Boltzmann:  $S = a \ln w + b$

Určení konstant – volná expanze  $V \rightarrow 2V$ :

TD:

$$S_2 - S_1 = nR \ln 2$$

Statistika:

$$w_1 = \frac{N!}{N!0!} = 1,$$

$$S_1 = a \ln w_1 + b = b$$

$$w_2 = \frac{N!}{N/2!N/2!},$$

$$S_2 = a \ln w_2 + b = a(\ln N! - 2 \ln (N/2)!) + b = aN \ln 2 + b$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = aN \ln 2$$

$$nR = aN$$

$$a \equiv k_B = \frac{R}{N_A}$$

**Boltzmanova konstanta:**  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

**Boltzmanův vzorec:**

$$S = k_B \ln w + S_0$$

Stirlingův vztah:  $\ln N! = \sum_1^N \ln k \approx \int_1^N \ln x dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N - 1 \approx N \ln N - N$



# Entropie

Max.možné uspořádání  $\leftrightarrow$  min.entropie

Clausius: celková entropie izolovaného systému může růst až do rovnovážného stavu

**Nevratnost – původ:**

**přechod od uspořádaného seskupení k neuspořádanému**

**tj. přechod od méně pravděpodobného uspořádání k pravděpodobnějšímu**

**Mírou neuspořádanosti systému je entropie**

Vratnost  $\times$  nevratnost  $\Rightarrow$  kterým směrem plyne čas: **entropie - šipka času**

Pozn. Nevratné procesy mohou být založeny na vratných událostech (na elementární úrovni, viz. mísení plynů)

### 3. TD zákon

**... aneb o nedosažitelnosti teploty absolutní nuly**

Experiment:

- čím nižší teplota, tím je chladicí proces méně účinný a tím více práce je třeba vykonat
- některé fyz.vlastnosti (materiálové parametry)  $\rightarrow 0$  při  $T \rightarrow 0$  (např. měrné teplo, el.odpor kovů, tepl.roztažnost...)

**Nernstův princip (1906):**

**Při lib. izotermickém ději při  $T = 0$  je změna entropie  $\Delta S = 0$ .**

Např:  $C_V, C_p \rightarrow 0$  při  $T = 0$  K

Důsledek:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_{pm} \frac{dT}{T} \rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{nC_{pm}}{T}$$
$$\Rightarrow \text{pokud } T \rightarrow 0 \text{ a rovněž } \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \text{pak musí } C_p \rightarrow 0$$

(experiment: při  $T \rightarrow 0$ , je pro krystaly  $C_p \sim T^3$ )

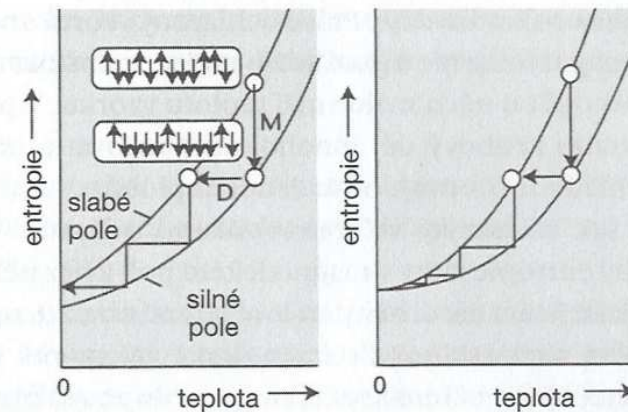
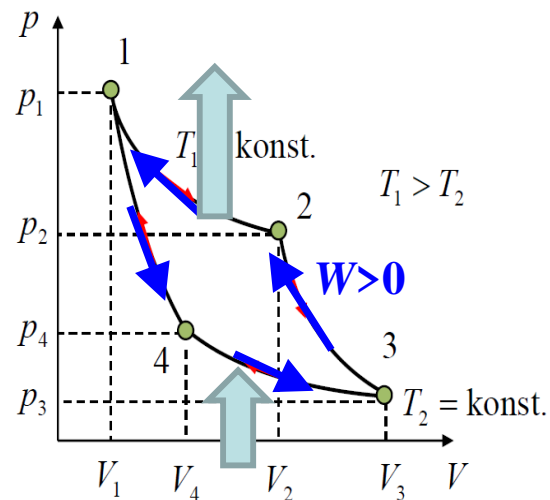
$\Rightarrow$  nejsou-li fyz. vlastnosti závislé na  $T$ , nelze vnějším působením snižovat jejich  $T$

# 3. TD zákon

Účinnost chlazení lib.tepelného stroje klesá s teplotou

**Účinnost chlazení:**

$$K = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



Obr. 20 Proces adiabatické demagnetizace používaný k dosažení nízkých teplot. Šipky znázorňují uspořádání elektronových spinů ve vzorku. Prvním krokem (M) je izotermální magnetizace, která zvyšuje uspořádanost (seřazení) spinů. Druhým krokem je adiabatická demagnetizace (D), která zachovává entropii, přičemž vede ke snížení teploty. Kdyby se křivky na obrázku při  $T = 0$  nesetkaly, bylo by možné snížit teplotu až na nulu (jak je ukázáno vlevo). Skutečnost, že konečný sled cyklů k nule dospět nemůže (jak je ukázáno vpravo), však znamená, že se obě křivky při  $T = 0$  setkávají.

### 3. TD zákon

Molekulární interpretace: při  $T \rightarrow 0$  zamrzá tepelný pohyb molekul  $\Rightarrow$  i nerovnovážné stavy mohou lib.dlouho existovat

$\Rightarrow$  Pravděpodobnosti stavů v blízkosti 0 K jsou stejné,  $p_i \approx p_{i0}$

$$\Rightarrow S - S_0 = k_B \ln \frac{p_i}{p_{i0}} = 0$$

$\Rightarrow$  Při  $T \rightarrow 0$  je maximální možné uspořádání

$\Rightarrow$  Entropie všech látek pro  $T \rightarrow 0$  je neproměnná a můžeme položit  $S_0 = 0$

$$S = k_B \ln w$$

#### 3. TD zákon:

**Při absolutní nule je i entropie dokonale uspořádaného systému nulová: je-li  $T = 0$  je též  $S = 0$ .**

Teploty absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem kroků.