

# II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

## 1. Základy termodynamiky III



# Obsah

---

- Cyklický děj.
- Tepelné stroje.
- Základní formulace 2. zákona TD.
- Carnotův cyklus.
- Ottův cyklus. Stirlingův motor.
- Účinnost TD strojů. Účinnost vratného a nevratného CC.
- Termodynamická teplotní stupnice.
- Clausiova rovnost a nerovnost.
- Zavedení entropie.
- Změny entropie při cyklickém ději.
- Obecná formulace 2. zákona TD.
- Boltzmannův vztah pro entropii.
- Princip maxima entropie.

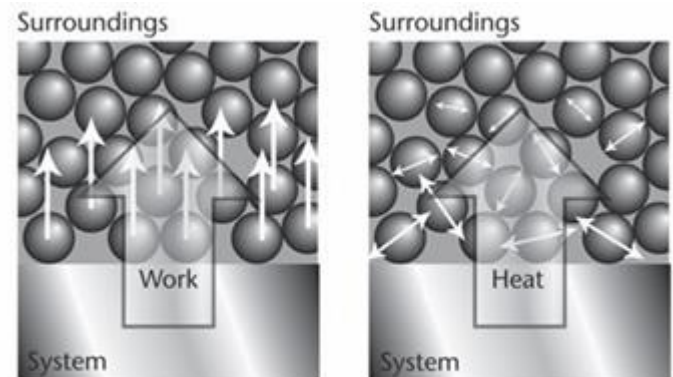
# Asymetrie mezi prací a teplem

## práce

- zvětšení energie potenciální, kinetické, elektrické, magnetické, chemické,...
- energii možno „uskladnit“ a znovu přeměnit v práci
- souvisí s jednotným pohybem částic

## teplo

- zvýšení teploty
- tuto energii nelze znovu **úplně** přeměnit v práci
- souvisí s neuspořádaným pohybem částic

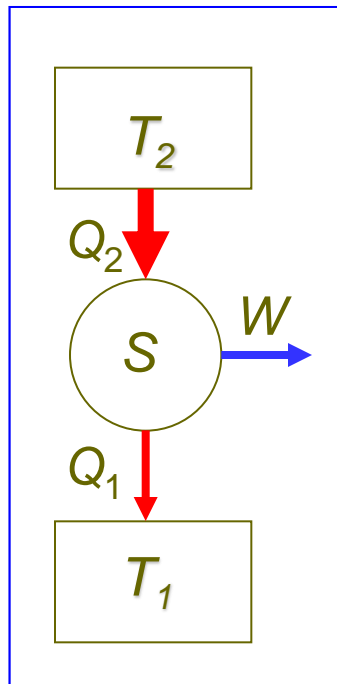


asymetrií mezi prací a teplem se zabývá 2.ZTD

# Cyklické stroje

Proč cyklické/kruhové děje?

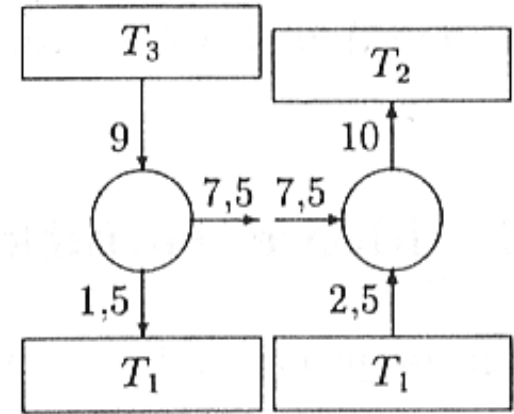
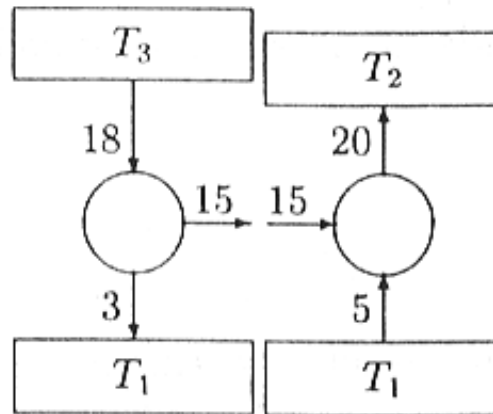
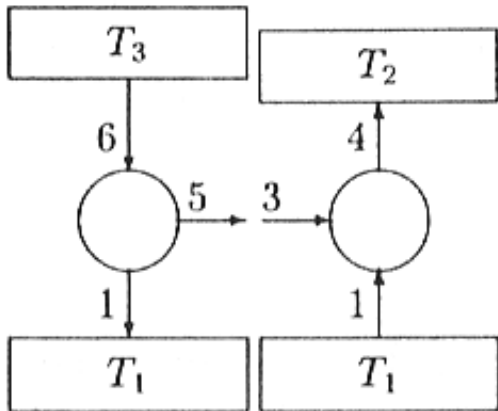
- běžná je produkce práce spojená se změnou stavu stroje
- perpetuum mobile (1. druhu) se musí po vyprodukování práce vrátit do původního stavu, aby bylo zřejmé, že se cyklus může opakovat



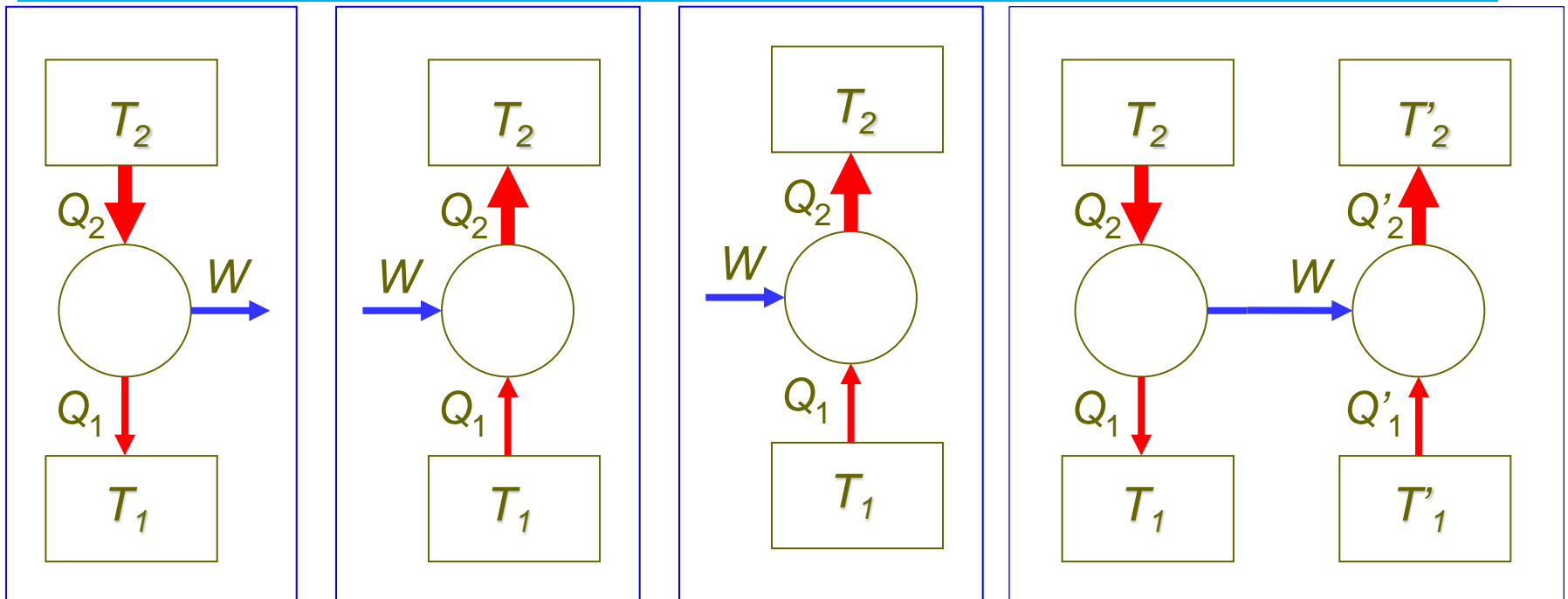
- 1. ZTD: při cyklickém ději je dodané teplo  $Q$  rovno vykonané práci  $W$ , protože vnitřní energie  $U$  je stavová veličina
$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta W; \quad \oint dU = 0; \quad \oint \delta Q = \oint \delta W$$
- běžná symbolika cyklického stroje:
  - teplejší lázeň o teplotě  $T_2$
  - chladnější lázeň o teplotě  $T_1$
  - stroj  $S$  přijme během cyklu teplo  $Q_2$  od teplejší lázně, předá teplo  $Q_1$  chladnější lázni a vykoná práci  $W$
  - šipky udávají směr toku energie  $Q_2 = Q_1 + W$
  - vratný stroj: existuje stroj obrácený, kde šipky mají opačný smysl

# Skládání cyklických strojů

- konkrétní stroje se liší teplotami pracovních lázní a velikostmi  $Q_1$ ,  $Q_2$  a  $W$
- důležité jsou vzájemné poměry  $Q_1$ ,  $Q_2$  a  $W$ :
  - při skládání se užijí různé násobky strojů
  - nakonec lze výsledek případně „vykrátit“
- příklad ukazuje spojení strojů dvou typů
  - 3 stroje prvního typu
  - 5 strojů druhého typu
  - „krácením“ se výsledek nijak nemění



# Typy tepelných strojů



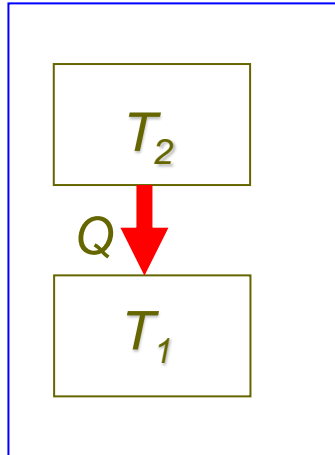
tepelný stroj – parní stroj, spalovací motor, plynová turbína apod.

chladnička – dodáním práce  $W$  přenesse teplo z chladěného prostoru  $T_1$  do okolní chladničky  $T_2$

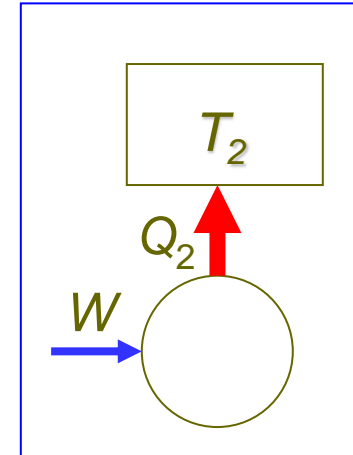
tepelná pumpa – dodáním práce  $W$  přenesse teplo z chladného okolí  $T_1$  do vytápěného prostoru  $T_2$

tepelný měnič – propojení tepelného stroje s chladničkou, např. plynová chladnička, kde  $T_2$  představuje ohřev plynovým hořákem,  $T_1$  výparník v chladěném prostoru,  $T_1$  a  $T_2$  chladiče na teplotě okolí.

# Nevratné tepelné stroje



- vedení tepla z teplejšího na chladnější těleso přes diatermickou stěnu
- nevyžaduje dodání práce



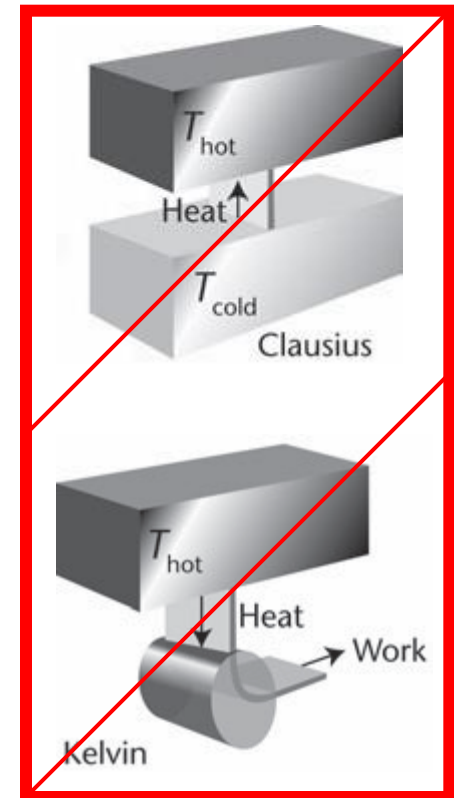
- přeměna práce v teplo (ohřívání lázně prací)
- běžný proces v mechanických strojích nebo elektrických zařízeních
- nemá smysl označovat ohříváný objekt jako chladnější nebo teplejší

# Formulace 2. TD zákona

- Sadi Carnot: Práci může stroj konat, pokud teplo (fluidum) přes něj přechází z teplejšího na studenější těleso.
- Clausius (1850) a Thomson (Kelvin 1851) – alternativní formulace:

- Clausius: Nelze (cyklickým procesem) přenášet teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, aniž se dodá práce (která se změní na teplo).
- Thomson: Nelze (cyklickým procesem) odnímat jednomu tělesu teplo a měnit je v kladnou práci, aniž přitom přejde nějaké teplo z tělesa teplejšího na chladnější.

- Thomson poukázal na důležitost chladného rezervoáru, i když ho většina tepelných strojů té doby neobsahovala jako konstrukční součást.





# Formulace 2. TD zákona

---

Z 2. ZTD lze z nich odvodit řadu kvantitativních závěrů, i když formulace mají

- formu zákazu
- pouze kvalitativní ráz

důležitý je požadavek na cykličnost – jednorázově přeměnit teplo v práci není problém

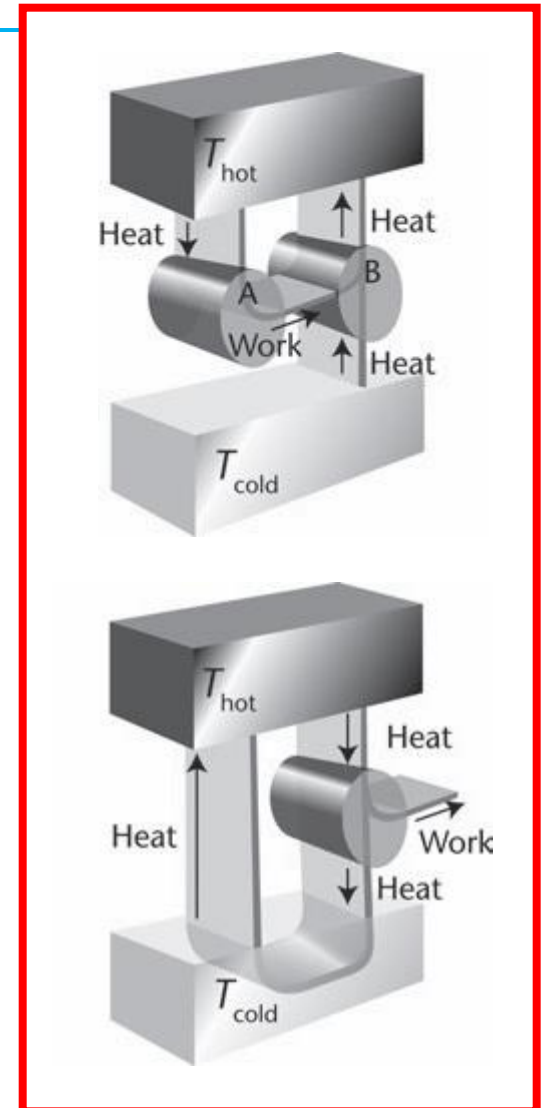
Další ekvivalentní formulace 2. ZTD:

- Ostwald:
  - zavedl perpetuum mobile 2. druhu, které mění teplo (jediné lázně) v práci (v souladu s 1.ZTD)
  - pak formuloval 2. ZTD: Nelze sestrojít PM2
- Planck (1930): Je nemožné sestrojít periodicky pracující stroj, který by trvale vykonával kladnou mechanickou práci pouze ochlazením jednoho tělesa, aniž přitom dochází k jiným změnám v okolních tělesech.
- Carathéodory (1909): V každém okolí stavu teplotně homogenního systému existují stavy, k nimž se není možno libovolně přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů. ( $\Rightarrow$  Existují adiabaticky nedosažitelné stavy.)

# Formulace 2. TD zákona

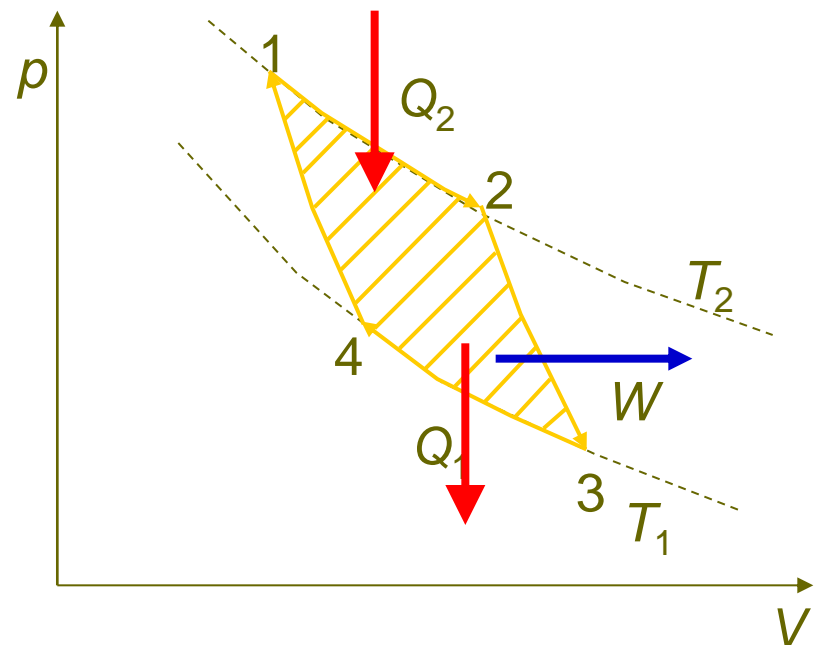
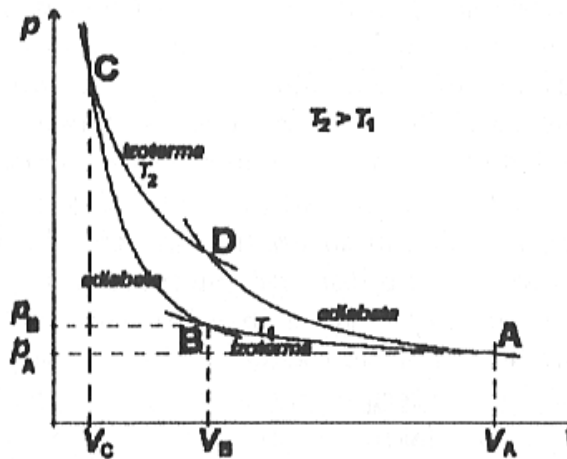
důkazy ekvivalence základních formulací:

- stroj zakázaný Thomsonem + chladnička  $\Rightarrow$  stroj zakázaný Clausiem
- stroj zakázaný Clausiem + tepelný stroj  $\Rightarrow$  stroj zakázaný Thomsonem



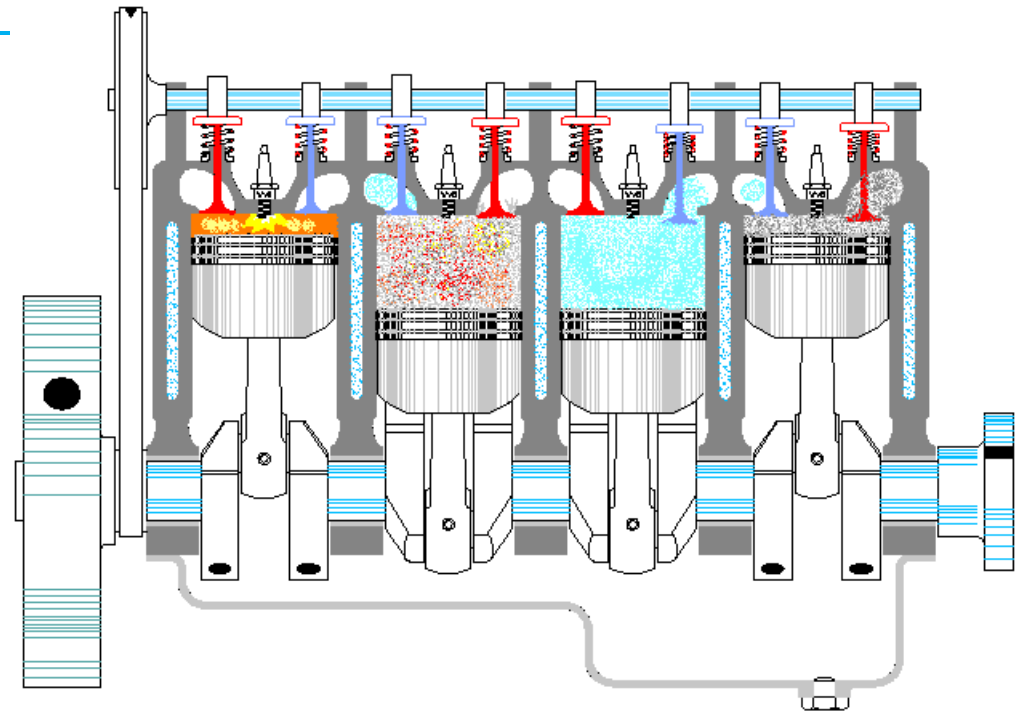
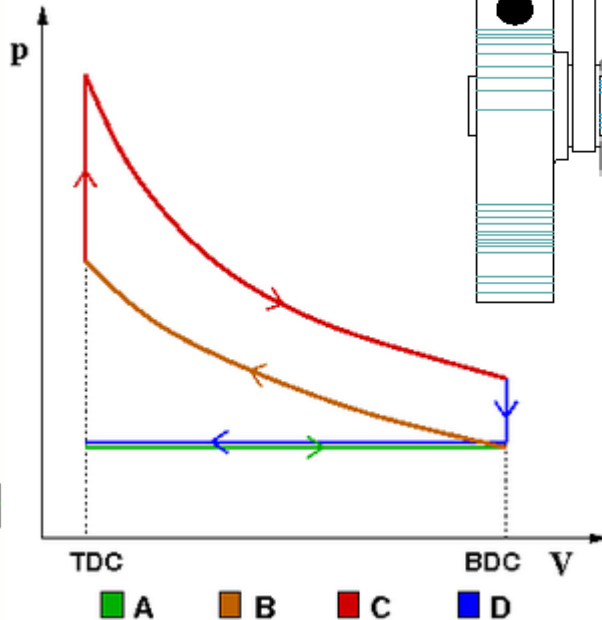
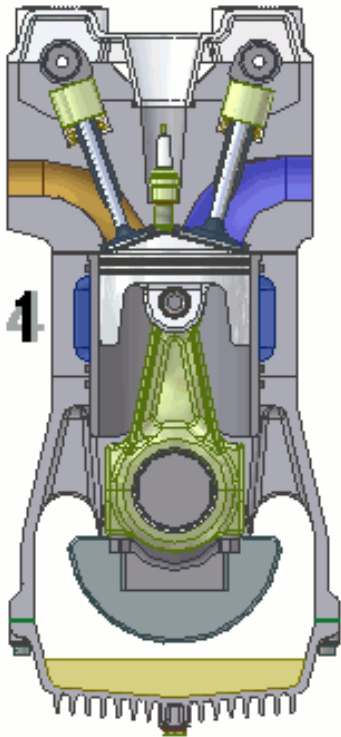
# Carnotův cyklus

- samotná izoterma nebo adiabata cyklicky:  $Q=0$ ,  $W=0$
- $A - T$  cyklicky:  $Q=0$ ,  $W=0$
- $A_1 - T - A_2$  není možný, protože různé adiabaty se neprotínají
- $T_1 - A - T_2$  není možný, protože izotermy se nemohou pro různé teploty protínat
- nejjednodušší cyklus (T & A) schopný měnit teplo na práci je  $T_1 - A - T_2 - A$ :
  - 1-2, 3-4 – izotermy (koná se/dodává práce v kontaktu s teplotním rezervoárem  $T_1$  resp.  $T_2$ )
  - 2-3, 4-1 – adiabaty (koná se/dodává práce při zcela izolovaném pístu)



- existují i jiné cykly (ne CC)
  - např. adiabaty & izochory (Ottův c.)

# Ottův cyklus – 4-dobý spalovací motor



- A – sání
- B – komprese
- C – expanze
- D - výfuk

# Stirlingův motor

- izotermická expanze (příjem tepla zdroje)
- izochorické chlazení (přepouštění)
- izotermická komprese (teplo do chladiče)
- izochorický ohřev (přepouštění)

$\alpha$ : expanzní a kompresní válec; mezi – regenerátor

$\beta$ : společný válec a displacer („přeháněč“)

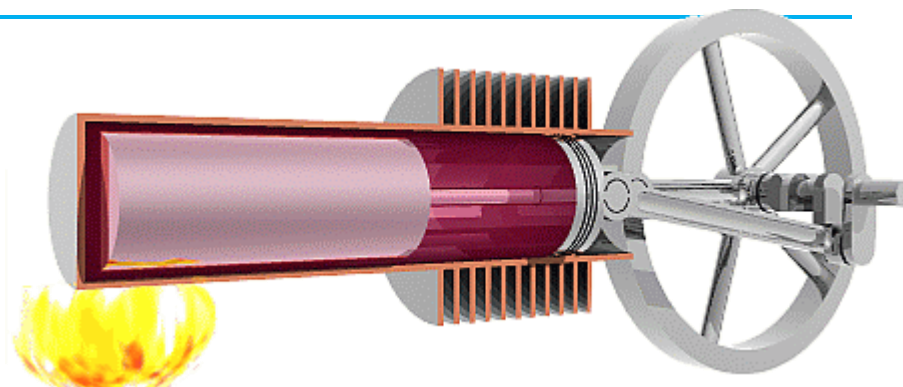
výhody:

- libovolný zdroj tepla
- jednoduchost, spolehlivost
- účinnost až 40%, vysoká životnost
- žádné ventily, tichý chod

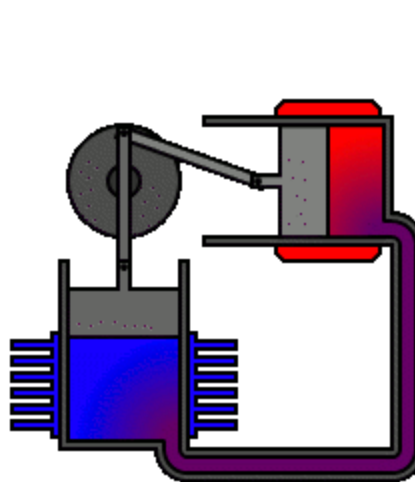
nevýhody:

- vysoké pracovní teploty a tlaky (nutné pro zvýšení účinnosti)
- nutné těsnění pístu pro zachování natlakování
- malý výkon na jednotku hmotnosti
- obtížná regulace výkonu, vysoká cena

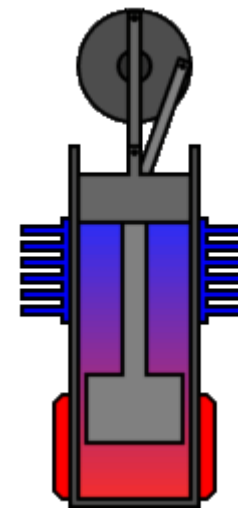
zajímavé využití: švédská armádní ponorka



By Van helsing (Own work) [GFDL ([www.gnu.org/copyleft/fdl.html](http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html)), CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or CC-BY-2.5 (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>)], via Wikimedia Commons



$\alpha$



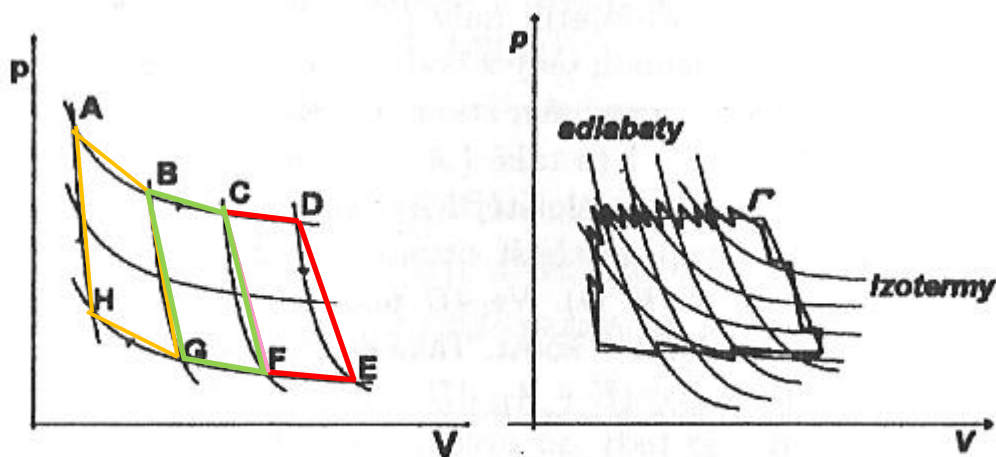
$\beta$

Zephyris at the English language Wikipedia [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>) or CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>)], via Wikimedia Commons

YK Times at en.wikipedia [GFDL ([www.gnu.org/copyleft/fdl.html](http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html)), CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or CC-BY-2.5 (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/>)], from Wikimedia Commons

# Složený Carnotův cyklus

- složení elementárních CC typu  $T_1 - A - T_2 - A$
- například cyklus A-D-E-H-A je složen z cyklů A-B-G-H-A, B-C-F-G-B a C-D-E-F-C, kde dráhy B-G a C-F jsou probíhány vždy tam a zpět
- vykonaná práce je součtem dílčích prací (ploch)



Složený Carnotův cyklus

Obecný cyklus

- tento princip lze použít s požadovanou přesností na libovolný obecný uzavřený cyklus
- určující je velikost ohraničené plochy (vykonaná práce), nikoliv délka hranice!
- obrysová křivka je pak nahrazena „ozubenou“ lomenou čarou (která nemůže být kratší)

# Účinnost TD strojů

- účinnost = užitečná energie/celková dodaná energie
- v případě [parního/tepelného stroje](#) jde o poměr vykonané práce a dodaného tepla z teplejší lázně

$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$

- na základě 1. ZTD dostaneme  $\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$

- očekáváme účinnost  $\eta \leq 1$

- pro [chladičku](#) je užitečné odčerpané teplo, dodaná je práce  $\beta = \frac{Q_1}{W}$

- chladicí faktor může být větší i menší než jedna

- u [tepelné pumpy](#) je užitečné teplo přenesené do vytápěného prostoru, dodaná je práce

- topný faktor je nutně větší než jedna

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$$

# Účinnost vratného Carnotova stroje

Věta: Libovolné dva vratné stroje vyměňující teplo mezi lázněmi týchž (empirických) teplot  $T_1$  a  $T_2$  (a ničím jiným), mají stejnou účinnost  $\eta(T_1, T_2)$ .

- proto nezáleží na konstrukci, médiu a dalších parametrech
- rozumí se, že jde o Carnotovy stroje – podle předpokladu je kontakt s lázněmi izotermický a přechod mezi lázněmi probíhá bez přenosu tepla
- Důkaz: Předpokládejme, že stroj  $\mathbf{S}_A$  má vyšší účinnost než  $\mathbf{S}_B$ :

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{2A}} > \eta_B = \frac{W_B}{Q_{2B}}$$

- Propojme (s případným „násobením“) stroj  $\mathbf{S}_A$  s obráceným  $\mathbf{S}_B$  (tepelná pumpa)

$$W_A = W_B = W; \quad Q_{2A} = \frac{W}{\eta_A} < Q_{2B} = \frac{W}{\eta_B}; \quad Q_{1A} = Q_{2A} - W; \quad Q_{1B} = Q_{2B} - W$$

- Vzniklý stroj přenáší z chladnější do teplejší lázně teplo  $Q_{2B} - Q_{2A} = Q_{1B} - Q_{1A}$
- [spor s 2. ZTD](#)



# Účinnost nevratného stroje

---

Předchozí důkaz byl založen na obrácení chodu stroje s menší účinností.

Proto nemůže mít vratný stroj menší účinnost než stroj nevratný.

Opačná nerovnost není s ničím ve sporu.

Věta: Účinnost libovolného nevratného stroje je menší než účinnost vratného stroje pracujícího s lázněmi týchž teplot:

$$\eta_{\text{nevratný}} < \eta_{\text{vratný}}$$

# Termodynamická teplotní stupnice, absolutní teplota

---

- zvolme libovolnou empirickou teplotní stupnici  $\tau$
- ukážeme dále, že existuje funkce  $T(\tau)$  dovolující vyjádřit účinnost Carnotova stroje pracujícího mezi lázněmi o teplotách  $\tau_1$  a  $\tau_2 > \tau_1$  takto:

$$\eta_{21} \equiv \eta(\tau_2, \tau_1) = 1 - \frac{T_1}{T_2}; \quad T_k \equiv T(\tau_k) \quad (*)$$

- a ukážeme, že funkce  $T$  má rovněž vlastnosti empirické teploty (\*\*)
- navíc její definice není závislá na volbě teploměrné látky ani na konkrétní konstrukci tepelného stroje
- požadujeme pouze, aby stroj byl vratný
- novou teplotu nazveme (absolutní) termodynamickou teplotou

# Termodynamická teplotní stupnice

- zapojme dva vratné stroje **A** a **B** mezi lázně  $\tau_3, \tau_2$  a  $\tau_2, \tau_1$  ( $\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$ )
- sladíme je tak, aby  $Q'_{2A}$  se rovnalo  $Q_{2B}$
- pak lze oba stroje nahradit jediným strojem **C** mezi lázněmi  $\tau_3, \tau_1$
- platí následující vztahy:

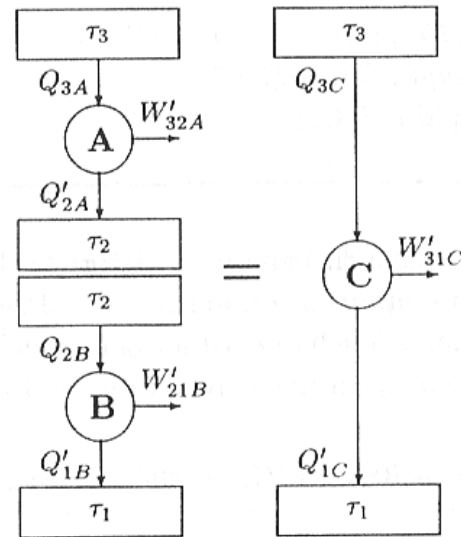
$$Q_{3A} = Q_{3C}; Q'_{2A} = Q_{2B}; Q'_{1B} = Q'_{1C}; W'_{31C} = W'_{32A} + W'_{21B}$$

$$\eta_{ik} = 1 - \frac{Q'_k}{Q_i}; 1 - \eta_{ik} = \frac{Q'_k}{Q_i}; (1 - \eta_{31C}) = (1 - \eta_{32A})(1 - \eta_{21B})$$

- stroje jsou **vratné**, ostatní informace (o typu stroje) nepodstatné:

$$(1 - \eta_{31}) = (1 - \eta_{32})(1 - \eta_{21}) \quad (\text{zákonitost svazuje účinnosti propojených strojů})$$

- dosazením (\*) dostaneme  $\eta_{ik} = 1 - \frac{T_k}{T_i} \rightarrow 1 - \eta_{ik} = \frac{T_k}{T_i}$  a tedy  $\frac{T_1}{T_3} = \frac{T_2}{T_3} \frac{T_1}{T_2}$ , což platí
- (\*) znamená, že nová **teplota  $T$  bude úměrná vyměněnému teple  $Q$**
- $\Rightarrow$  pokud teplo  $Q_i$  roste s empirickou teplotou  $\tau_i$ , pak také  $T_i$  roste s teplotou  $\tau_i \Rightarrow (**)$
- pak pro pevně zvolenou teplotu  $T_3$  vyjdou  $T_1$  a  $T_2$  jednoznačně:  $T_k = T_3(1 - \eta_{3k})$   
(účinnost  $\eta_{3k}$  se určí z podílu přenesených tepel – nepraktické ale možné)



# Termodynamická teplotní stupnice

- stupnice  $T$  je určena až na multiplikační faktor (velikost jednotky)
- definice termodynamické teploty je volena tak, aby stupeň Kelvina odpovídal stupni Celsia
- podobně existuje Rankinova stupnice, jejíž stupeň odpovídá stupni Fahrenheita
- vztažným bodem může být teplota trojného bodu vody (273,16 K)
- postup měření (princiálně realizovatelný):
  - mám teplotu  $T_3$  (trojný bod vody), přiřadím jí hodnotu 273,16 K
  - teplotu  $T_1$  chci změřit – mezi lázně vložím vratný stroj a na základě mechanických měření (ekvivalence tepla a práce) určím jeho účinnost  $\eta_{3k}$  a z ní vypočtu jednoznačně  $T_1$

výhoda termodynamické definice teploty oproti plynové teplotě:

- nezávisí na empirických vlastnostech látek (odchyly chování reálných plynů za nízkých teplot)
- není založena na vlastnostech neexistujícího ideálního plynu
- i když měření pomocí tepelného stroje může být obtížné, problém můžeme pokládat za technický nikoli principiální

# Clausiova rovnost

- účinnost vratného Carnotova stroje lze zapsat pomocí velikostí předaných tepel i pomocí teplot lázní ( $T_1 < T_2$ )
- konvence:  $Q > 0$  ... teplo přijaté strojem  
 $Q < 0$  ... teplo strojem odevzdané
- podíl tepla  $Q$  a teploty  $T$  bývá také označován jako redukované teplo
- součet redukováných tepel ve vratném Carnotově cyklu je roven nule
- libovolný vratný cyklus je možné aproximovat elementárními vratnými CC, jejichž lázně pokryjí celý interval teplot „velkého“ cyklu
- sečtením tepel vyměněných se všemi lázněmi
- zjemněním dělení (infinitesimální elementární cykly) dostaneme Clausiovu rovnost platnou pro vratné cyklické děje
- rovnici lze považovat za matematické vyjádření 2. ZTD

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

# Clausiova nerovnost

- obdobně lze postupovat i pro nevratné cykly
- účinnost nevratného Carnotova stroje zapsaná pomocí velikostí nevratně předaných tepel musí být menší než účinnost zapsaná pomocí teplot lázní ( $T_1 < T_2$ ) – ta by platila pro vratný stroj
- konvence:  $Q > 0$  ... teplo přijaté strojem  
 $Q < 0$  ... teplo strojem odevzdané
- součet redukovaných tepel v nevratném Carnotově cyklu je záporný
- libovolný nevratný cyklus aproximujeme nevratnými elementárními CC, jejichž lázně pokryjí celý interval teplot „velkého“ cyklu
- sečtením tepel vyměněných se všemi lázněmi
- zjemněním dělení (infinitezimální elementární cykly) dostaneme **Clausiovu nerovnost** platnou **pro nevratné cyklické děje**
- teplota  $T$  zde označuje teplotu lázně, která v nevratném případě nemusí být v rovnováze s teplotou soustavy

$$\eta_{irev} = 1 - \frac{|Q_{1irev}|}{|Q_{2irev}|} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{|Q_{1irev}|}{T_1} > \frac{|Q_{2irev}|}{T_2}; \quad \frac{-Q_{1irev}}{T_1} > \frac{Q_{2irev}}{T_2}$$

$$\frac{Q_{1irev}}{T_1} + \frac{Q_{2irev}}{T_2} < 0$$

$$\sum_k \frac{Q_{kirev}}{T_k} < 0$$

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < 0$$

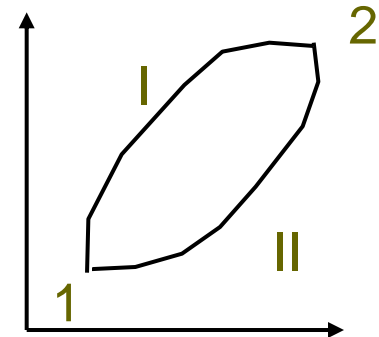
# Zavedení entropie

- body 1 a 2 propojeny dvěma různými vratnými ději
- zároveň uvažujme vratný cyklus 1→2→1
- Clausiova rovnost:

$$0 = \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{II(2)}^{II(1)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \int_{II(1)}^{II(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{II(1)}^{II(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

tento děj obrátíme



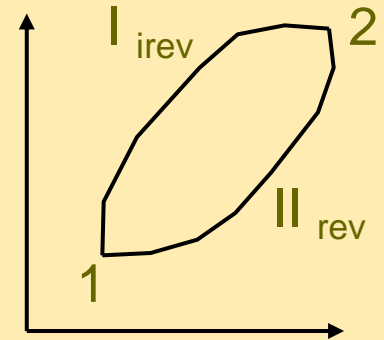
- pro vratné děje nezávisí integrál výrazu  $\delta Q/T$  na dráze – totální diferenciál
- $1/T$  je integrační faktor pro  $\delta Q$
- můžeme zavést novou **stavovou veličinu**  $S$ , budeme ji nazývat **entropií**

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

# Entropie při nevratném ději

- body 1 a 2 propojeny nevratným dějem I a vratným II
- zároveň uvažujme obecný nevratný cyklus 1→2→1
- Clausiova nerovnost:

$$0 > \oint_{\Gamma} \frac{\delta Q}{T} = \int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{irev}}{T} + \int_{II(2)}^{II(1)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{irev}}{T} - \int_{II(1)}^{II(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$



$$\int_{I(1)}^{I(2)} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < \int_{II(1)}^{II(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{II(1)}^{II(2)} dS = \Delta S$$

**jen tento děj můžeme obrátit!**

- vztah mezi (úplným) diferenciálem entropie  $dS$  a výrazem  $\delta Q_{irev}/T$

$$\frac{\delta Q_{irev}}{T} < dS$$

- v případě nevratného děje znamená  $T$  teplotu lázně, která v nevratném případě nemusí být v rovnováze s teplotou testovaného systému



# Entropie adiabatického systému

- z definice entropie plyne, že vratný adiabatický děj zachovává entropii

$$\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow 0 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{(1)}^{(2)} dS = \Delta S$$

- v případě nevratného adiabatického děje vždy entropie roste

$$\delta Q_{irev} = 0 \Rightarrow 0 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < \int_{(1)}^{(2)} dS = \Delta S$$

- pro libovolný adiabatický děj platí

$$\Delta S \geq 0$$

- připomeňme, že entropie okolí se nemění, protože neprobíhá výměna tepla mezi systémem a okolím
- takže celková entropie  $S_{total}$  (systém + okolí) tedy také nemůže klesnout
- ukážeme dále, že v okolí každého stavu systému existují takové stavy, do nichž se systém nemůže dostat adiabatickým dějem, tj. existují adiabaticky nedosažitelné stavy (viz Carathéodoryho formulace 2. ZTD)

# Adiabaticky nedosažitelné stavy

adiabatické expanze plynu – viz grafy  $p$ - $T$

- proces (1)-(2) reverzibilní (kvazistatický)

$$\Delta U_{rev} = -W_{rev}; \quad W_{rev} > 0$$

$$\Delta S = 0; \quad S_1 = S_2$$

- proces (1)-(3) ireverzibilní (děj nelze zakreslit)

- odevzdá méně práce než (1)-(2), proto je úbytek vnitřní energie menší a koncová teplota zůstane vyšší

$$\Delta U_{irev} = -W_{irev}; \quad W_{irev} > 0$$

$$W_{irev} < W_{rev}; \quad |W_{irev}| < |W_{rev}|$$

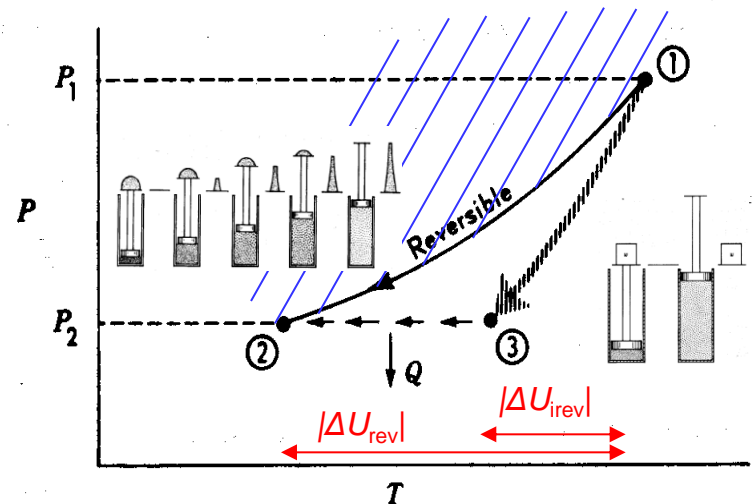
princip maximální práce

$$\Delta U_{irev} > \Delta U_{rev}; \quad |\Delta U_{irev}| < |\Delta U_{rev}|$$

$$T_3 > T_2$$

- proces (3)-(2) – reverzibilní izobarické ochlazení

$$\delta Q < 0 \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_3 = \int_{(3)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} < 0$$



- entropie stavů (1), (2) a (3)  
 $S_1 = S_2 < S_3$
- všechny stavy, jichž systém může adiabatickou expanzí dosáhnout, leží „napravo“ od reverzibilního děje
- šrafovaná oblast je adiabaticky nedosažitelná (expanzí)

# Adiabaticky nedosažitelné stavy

adiabatické komprese plynu – viz grafy  $p$ - $T$

- proces (1)-(2) reverzibilní (kvazistatický)

$$\Delta U_{rev} = -W_{rev}; \quad W_{rev} < 0$$

$$\Delta S = 0; \quad S_1 = S_2$$

- proces (1)-(3) ireverzibilní (děj nelze zakreslit)

- vyžaduje více práce než (1)-(2), proto je úbytek vnitřní energie menší a koncová teplota zůstane vyšší

$$\Delta U_{irev} = -W_{irev}; \quad W_{irev} < 0$$

$$W_{irev} < W_{rev}; \quad |W_{irev}| > |W_{rev}|$$

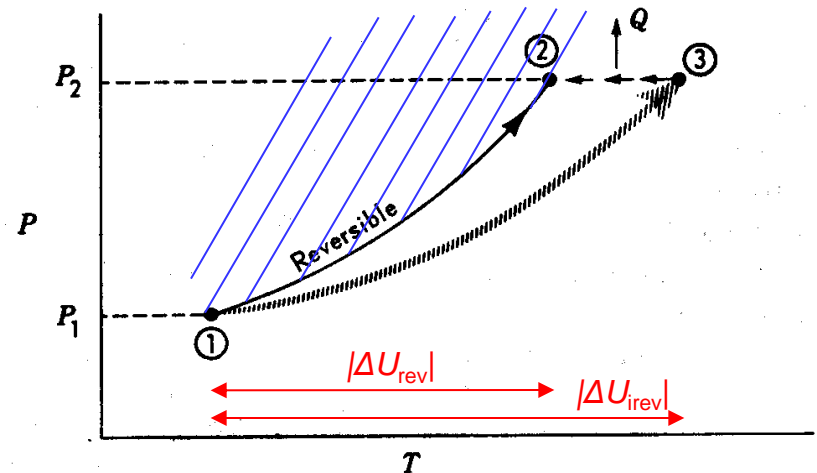
$$\Delta U_{irev} > \Delta U_{rev}; \quad |\Delta U_{irev}| > |\Delta U_{rev}|$$

$$T_3 > T_2$$

princip minimální práce

- proces (3)-(2) – reverzibilní izobarické ochlazení

$$\delta Q < 0 \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_3 = \int_{(3)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} < 0$$



- entropie stavů (1), (2) a (3)  
 $S_1 = S_2 < S_3$
- všechny stavy, jichž systém může adiabatickou kompresí dosáhnout, leží „napravo“ od reverzibilního děje
- šrafovaná oblast je adiabaticky nedosažitelná (oblasti shodné pro kompresi i expanzi)

# Entropie cyklického děje

## vratný Carnotův cyklus:

- Clausiova rovnost

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

- výměna tepla probíhá jen při izotermických dějích

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0; \quad Q_1 < 0; \quad Q_2 > 0$$

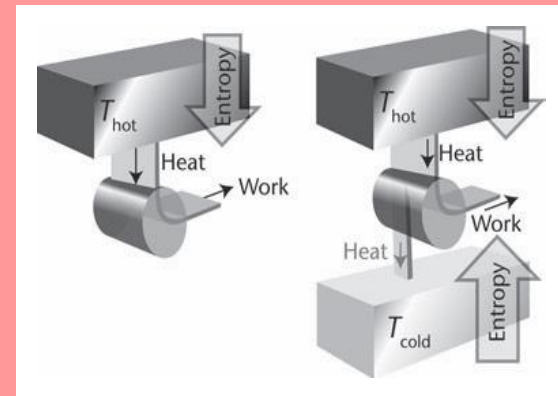
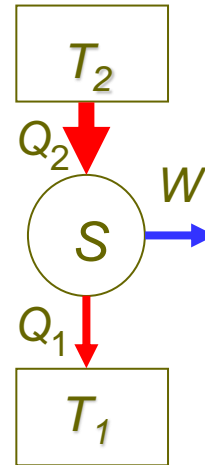
- entropie okolí

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \Delta S_1; \quad \frac{-Q_2}{T_2} = \Delta S_2;$$

$$\Delta S_1 > 0; \quad \Delta S_2 < 0$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

- přírůstek entropie teplejší lázně je  $\Delta S_2 < 0$  (klesne)
- přírůstek entropie chladnější lázně je  $\Delta S_1 = -\Delta S_2$  (vzroste), i když teplo předané chladnější lázni je menší (podle účinnosti)
- stroj na konci cyklu ve výchozím stavu (stejná entropie)
- celková entropie se zachovává



uvažujme cyklický stroj, zakázaný Thomsonovou formulací 2.ZTD, tzn. měnící všechno teplo v práci

⇒ během cyklu by snižoval entropii (jediné užité) lázně

$$\frac{-Q_2}{T_2} = \Delta S_2 < 0$$

2. ZTD zakazuje procesy, při nichž klesá celková entropie

# Entropie cyklického děje

## nevratný Carnotův cyklus:

- vyjdeme z Clausiovy nerovnosti

$$\oint_{\Gamma} \frac{\delta Q_{irev}}{T} < 0$$

- výměna tepla jen při izotermických dějích

$$\begin{aligned} Q_{1irev} < 0 & & \frac{Q_{1irev}}{T_1} + \frac{Q_{2irev}}{T_2} < 0 \\ Q_{2irev} > 0 & & \end{aligned}$$

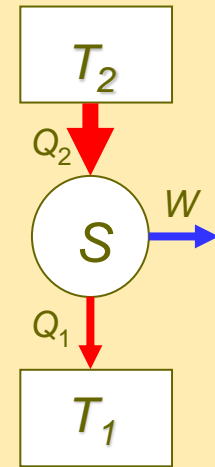
- změna entropie okolí pro oba nevratné izotermické děje

$$\frac{-Q_{1irev}}{T_1} < \Delta S_1; \quad \frac{-Q_{2irev}}{T_2} < \Delta S_2$$

- změna entropie za celý cyklus

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > -\frac{Q_{1irev}}{T_1} - \frac{Q_{2irev}}{T_2} > 0$$

- stroj po proběhnutí cyklu ve výchozím stavu (stejná entropie)
- celková entropie  $S_{total}$  se zvyšuje



# Obecná formulace 2. TD zákona

Clausius (1865):

Celková entropie vesmíru roste při každé spontánní změně:  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ .

- bilance tepla a práce musí vyhovovat 1.ZTD
- v případě každého přenosu tepla zároveň dochází k přenosu entropie
- z 2. ZTD plyne, že systém stejné množství entropie, jaké odebírá od okolí, na jiném místě zase do okolí vrací (vratné procesy)
- v případě nevratného procesu systém vrací do okolí dokonce více entropie než odebírá (produkce entropie uvnitř systému; okolí žádnou entropii neprodukuje)
- entropie určuje „kvalitu“ tepelné energie – roste s neuspořádaností
  - výměna (menšího) tepla s chladnou lázní – entropie větší v poměru k teplu – **analogie slabého kýchnutí v klidné knihovně** – malé teplo způsobí podstatný nárůst neuspořádanosti v relativně uspořádaném systému
  - výměna (většího) tepla s teplou lázní – entropie menší v poměru k teplu – **analogie silného kýchnutí na rušné ulici** – velké teplo způsobí stejný nárůst neuspořádanosti v systému, který je už i tak silně neuspořádan

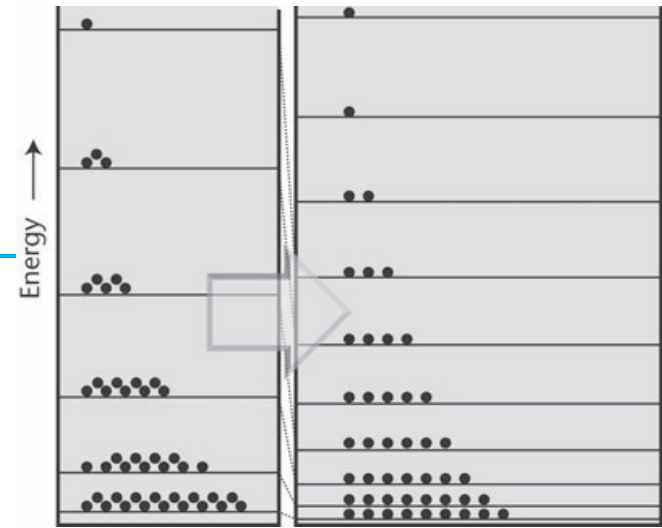
# Statistický význam entropie

entropie ~ míra neuspořádanosti, resp. neurčitosti

- **izotermické zvětšení objemu plynu** → rozložení molekul a jejich konstantní energie do většího objemu → **zmenší se uspořádanost** (roste neurčitost stanovení polohy a energie jednotlivých částic)

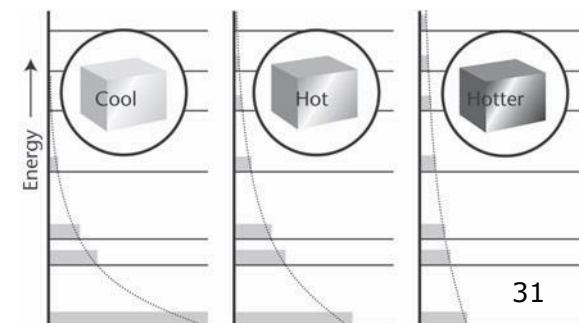
z pohledu kvantové mechaniky:

- molekula = částice v krabici
- přípustné energetické hladiny – vlnové délky stojatých vln mezi pevnými stěnami se převedou na energii
- při teplotě  $T$  hladiny energie zaplněny velkými počty částic, obsazení hladin určeno Boltzmannovým rozdělením
- podstatný výsledek QM: při vzdalování stěn hodnoty energií klesají a rozestupy hladin se zmenšují
- při zvětšování krabice (zahušťování hladin) se Boltzmannovo rozdělení rozprostírá přes více energetických hladin
- přitom se zvyšuje neurčitost stanovení, na které hladině se nachází naslepo vybraná částice
- tuto neurčitost označujeme jako neuspořádanost (disorder)



rozložení energetických hladin Boltzmannova rozdělení v různých velkých systémech

obdobně roste entropie při vzrůstu teploty – při vyšší teplotě má Boltzmannovo rozdělení delší „chvost“, což znamená rozložení energií do většího počtu hladin



# Boltzmannův vztah pro entropii

rozdělme systém  $S$  na části  $S_1$  a  $S_2$ :

- entropie aditivní
- entropie úměrná počtu možných realizací stavu (počtu mikrostavů)
- počty mikrostavů (nejdetailnější informace – polohy, energie) multiplikativní

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

- logaritmus převádí multiplikativní veličinu na aditivní:

$$S = k \ln \Omega$$

příklad:

- 1 kostka – 6 možných výsledků (mikrostavů)
- 2 kostky – 36 možných výsledků (mikrostavů)

11	12	13	14	15	16	22	23	24	25	26	33	34	35	36	44	45	46	55	56	66
21	31	41	51	61		32	42	52	62		43	53	63		54	64		65		

- 6 kombinací (makrostavů) – multiplicita 1  $\Rightarrow S = k \ln 1$
- 6 x 5 / 2 = 15 kombinací (makrostavů) s multiplicitou 2  $\Rightarrow S = k \ln 2$



# Boltzmannův vs. Clausiův vztah

---

- Clausiův vztah  $dS=dQ/T$  umožňuje integrací určit změnu entropie (až na aditivní konstantu)
- Boltzmannův vztah umožňuje vypočítat
  - absolutní velikost entropie, zejména v případech, kdy struktura dostatečně jednoduchá (plyn)
  - změny entropie doprovázející různé změny (expanze, ohřev)
- výpočty provedené oběma způsoby v souladu
  
- Clausiova formule neumí správně započítat entropii základního stavu (reziduální entropii):
- v elementárních výpočtech se předpokládá
  - základní stav (při  $T = 0$ ) je právě jeden  $\Rightarrow \Omega=1$  a  $\ln \Omega=0$
  - proto je entropie základního stavu nulová
- platí za předpokladu, že základní stav není degenerován
  
- předpokládejme, že existuje  $D$  stavů s nejnižší energií:
  - pak při  $T = 0$  není pravděpodobnost rovna 1 (jistota) nýbrž  $1/D$ , že se systém nachází v naslepo vybraném stavu
- reziduální entropie nenulová i pro běžné sloučeniny

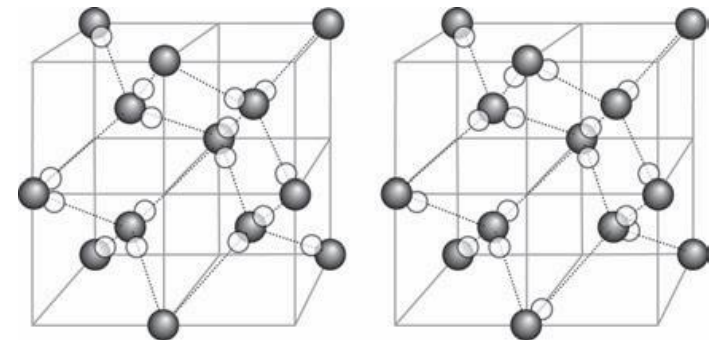
# Reziduální entropie

## 1. pevný oxid uhelnatý CO

- molekula má velmi malý dipólový moment (malá odchylka od středově symetrického rozložení elektrického náboje)
- v krystalu mohou být molekuly orientovány náhodně v jedné ze dvou orientací ... CO CO CO... nebo ...CO OC CO...
- protože každá molekula může být orientována dvěma způsoby, pro vzorek obsahující  $N$  molekul existuje  $D=2^N$  možných základních stavů
- 1 g CO obsahuje cca  $2 \cdot 10^{22}$  molekul  $\Rightarrow$  degenerace rozhodně není zanedbatelná
- reziduální entropie  $S_r = k \ln D$  je 0.21 J/K pro 1g

## 2. led

- molekula vody obsahuje 2 silné vazby O-H v úhlech cca 104 stupňů
- molekula je elektricky neutrální
- rozložení náboje není symetrické  $\Rightarrow$  vodíkové můstky mezi mírně kladně nabitými H a záporným O jiné molekuly – to jsou síly držící pohromadě krystal ledu
- v krystalové struktuře jsou molekuly vody rozmístěny pravidelně, vodíkové můstky (od dvou vodíků) ale spojují molekulu jen se dvěma náhodně vybranými sousedy ( $O_2$ )
- tato náhodnost opět degeneruje základní stav
- pro 1g ledu je reziduální entropie 0.19 J/K



# Princip maxima entropie

Přechod (adiabaticky) izolovaného systému k rovnováze

- 2. ZTD: adiabaticky dosažitelné jsou jen stavy se stejnou nebo vyšší entropií
- při vratných adiabatických dějích se entropie nemění
- přechod k rovnováze je nevratný děj (definice rovnovážného stavu: systém samovolně spěje k rovnováze a samovolně z ní nevyjde)
- zkoumejme různé stavy v okolí rovnováhy pomocí Clausiovy nerovnosti:

- přechod  $A \rightarrow B$  adiabaticky samovolně nevratně

- přechod  $B \rightarrow A$  vratně (i neadiabaticky)  
(vratný proces umožní porovnání entropie)

$\Rightarrow$  stav B má vyšší entropii než stav A

- takto sestavíme mapu entropie stavů okolo rovnováhy

- stav s nejvyšší entropií je nutně rovnovážný stav

- když do něj systém dospěje, samovolně z něj nevyjde

$$0 > \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{irev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\delta Q_{irev} = 0 \Rightarrow 0 > \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 + \int_B^A dS = S_A - S_B$$

$$S_B > S_A$$

Princip maximální entropie: Volné vnitřní parametry nabývají v rovnováze takových hodnot, že pro danou celkovou vnitřní energii je entropie maximální.