

# ENTROPIE

## CLAUSIOVA NEROVNOST

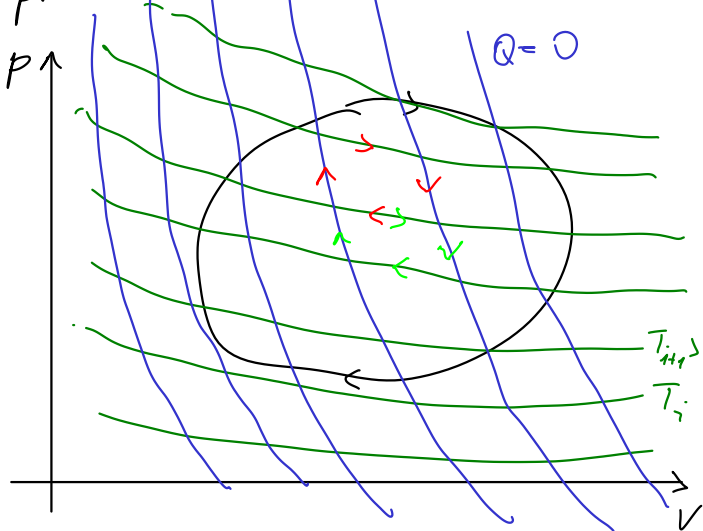
- účinnost nevertického stroje pracujícího mezi 2 lázněmi:  $T_H, T_C$ :

$$\eta = 1 - \frac{Q_C'}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow \frac{Q_C'}{T_C} \geq \frac{Q_H}{T_H}$$

$$\Rightarrow /Q_C = -Q_C' < 0/ \Rightarrow \boxed{0 \geq \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C}} \quad (1)$$

- $T_i$  je zde (konstantní) teplota lázně, nikoliv pracovní látky cyklu - nevertický cyklus typicky nepracuje v rovn. s lázněmi

- zobecnění na obecný cyklus vyměňující teplo s okolím proměnné teploty:



- izotermy a adiabaty tvoří souřadnicovou síť (každým bodem prochází právě jedna)

$\Rightarrow$  lze aproximovat Carnotovým cyklem (úseky probíhané opačnými směry se odětkou)

- pro každý "malý" cyklus platí základní Clausiova nerovnost

$$\Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow /zjemňují/ \Rightarrow$$

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

Clausiova (CN) nerovnost

- $T$  je stále (spojitě se měnící) teplota okolí, se kterou pracovní látka vyměňuje teplo

- $T_C$  ... teplota systému - je obecně jiná, spec. endoreverzibilní stroje

• spec:  $dQ > 0 \Rightarrow$  teplo teče do systému  $(\Leftrightarrow) T_S < T$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T_S} \geq \frac{dQ}{T}$$

$dQ < 0 \Rightarrow$  teplo teče ze systému  $T_S > T$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T_S} \leq \frac{dQ}{T}$$

$\Rightarrow$  veličina  $\frac{dQ}{T}$  je v abs. hodnotě vždy větší v „přijímajícím“ systému

## Vratné cykly

- v odvození základní nerovnosti (1) dostáváme rovnost  
 $\Rightarrow$  pro obecný vratný cyklus platí

$$\oint_{\text{cyk}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (CN)_{\text{rev}}$$

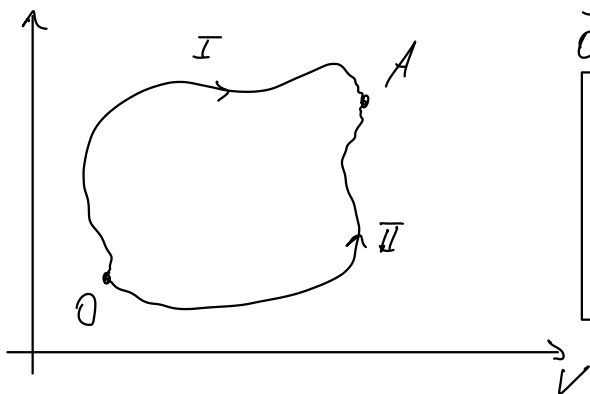
Pozn: • aby byl cyklus vratný, musí být  $T_S = T$   
 $\Rightarrow$  teplo v  $(CN)_{\text{rev}}$  je teplo systému = teplo okolí

• omezíme-li se na vratné procesy, potom

$\int_{A(\text{rev})}^B \frac{dQ}{T}$  nezávisí na trajektorii ve stav. prostoru  
 $\Rightarrow$  definiuje stavovou veličinu

## ENTROPIE

A) vratné procesy



$$\int_{0(I)}^A \frac{dQ}{T} - \int_{0(II)}^A \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \int_{0(I)}^A \frac{dQ}{T} = \int_{0(II)}^A \frac{dQ}{T}$$

$$\Rightarrow S(A) \equiv \int_{0(\text{rev})}^A \frac{dQ}{T} \Rightarrow S = S(p, V)$$

• obecněji

$$S = S(x_1, \dots, x_k)$$

• definuje (až na aditivní konstantu) novou stav. veličinu

Pozn: • tato aditivní konstanta může být fyzikálně významná pro procesy zahrnující látkovou výměnu při nulové teplotě  
 $\Rightarrow$  motivace pro 3. TDZ (chování entropie pro  $T \rightarrow 0$ )

(viz (uscombe str. 129)

• my se ovšem zatím stále omezuje na uzavřené systémy!

•  $S$  stavová veličina  $\Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$  je úplný diferenciál

$\Rightarrow$  můžeme přeformulovat 1. TDZ

$$dU = TdS + \sum_j y_j dx_j$$

Pozn:  $\frac{T_i}{T_j} = \frac{Q_i}{Q_j} \Rightarrow$  přirozený rozměr absolutní teploty je energie:  $[T] = [U]$

$\Rightarrow$  entropie je bezrozměrná veličina

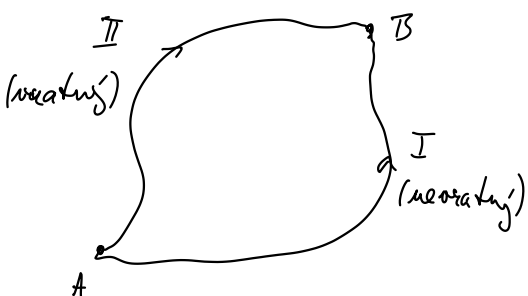
$\Leftrightarrow [k_B] = J K^{-1}$  je bezrozměrná konstanta

### Entropie a ne vratné procesy

•  $dS$  je úplný diferenciál  $\Rightarrow$  i pro ne vratný proces  $A \rightarrow B$  platí

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_{A(over)}^B \frac{\delta Q}{T}$$

kde integrál běží po libovolné vratné trajektorii spojující  $A$  a  $B$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} - \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_I \frac{\delta Q}{T} \quad (11)$$

• použili jsme (Cv)  $\Rightarrow T$  upraveno je teplota okolí!

- spec. nevratný proces I necht' je adiabatický

$$\rightarrow \Delta S \geq 0 \Leftrightarrow \text{entropie izolovaného systému nikdy neklesá} \quad \underline{\text{řípla času}}$$



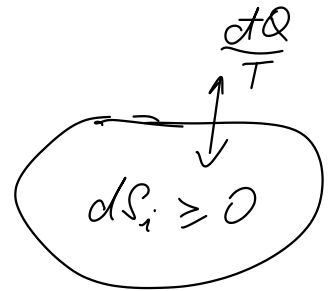
- pokud je adiabatický proces I navíc také vratný, potom  $\Delta S = 0 \Rightarrow$  stavy spojené vratným adiabatickým procesem mají stejnou entropii

- necht' A a B v (II) jsou infinitesimálně blízké stavy (kvazistat. proces)

$$\Rightarrow \boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \quad (\text{CN}) \text{ v dif. tvaru}$$

- $\frac{dQ}{T}$  je úbytek entropie okolí
- $dS$  je nárůst entropie systému

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{dQ}{T} + dS_i} \quad \& \quad dS_i \geq 0$$



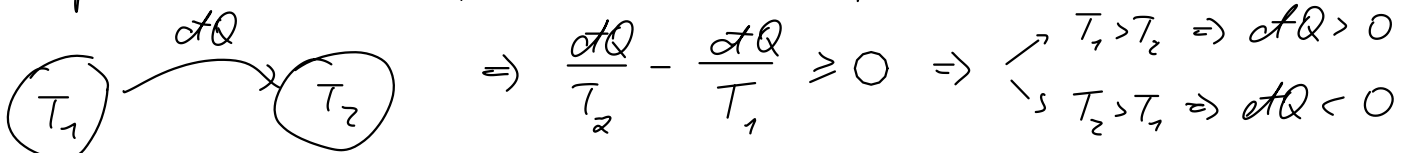
- zatímco první člen odpovídá "kotu entropie" z okolí,  $dS_i$  je přísůstek entropie v důsledku unitečních nevratných procesů v systému

- Př:
- adiabatické míchání  $\Rightarrow dS = dS_i$
  - adiabatická expanze do vákuua  $\Rightarrow$  - " -
  - tření (dissipace) - teplo je generováno mech. pohybelem (prací)  $\Rightarrow$  nárůst entropie není kompenzován pohybelem jiným
  - kvazistatický přenos tepla  $\Rightarrow dS = \frac{dQ}{T_s} = \frac{dQ}{T_{ext}} + dS_i$

$$(T_{ext} > T_s)$$

*koto je opravdová  $dS$  - za vratný proces definující entropii volíme rovnovážný přenos Q*

- Pozn: • teplo skutečně teče přirozeně z teplejšího tělesa na chladnější:



## Základní důsledky existence entropie

1. PODMÍNKA INTEGRABILITY ENTROPIE  $\Rightarrow$  vztah mezi termickou a kalorickou stavovou rovnicí

•  $dS$  je úplný diferenciál  $\Rightarrow$  smíšené druhé derivace

$S$  jsou zaměnitelné: 
$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \right) = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_i} \right) \quad (*)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{y_i}{T} dx_i \quad \Leftarrow \quad 182 \text{ TDZ: } dU = T dS + \sum y_i dx_i$$

$U = U(T, x_1, \dots, x_k) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{x_j\}} dT + \sum_i \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} dx_i$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{x_j\}} dT + \sum_i \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} - y_i \right] dx_i$$

$$(*) \Rightarrow \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial T} \right)_{x_{j \neq i}} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\{x_j\}} - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} - y_i \right]$$

$\nabla \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = 0 \dots$  nezávislé proměnné

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, x_{j \neq i}} = -T \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{\{x_j\}} + y_i$$

• spec. 1-komponentní plyn:  $U = U(T, V)$ ,  $y_V = -p$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

• id. plyn:  $p = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow U_{id} = U(T)$

$\rightarrow$  lze ukázat  $U_{id} = \frac{3}{2} N k_B T$  ( $\Leftarrow$  exp. nebo stat. fyzika)

(ovítkání stupně volnosti částic  $\Rightarrow$  faktor  $\frac{3}{2}$   
nahrazen jinou konstantou nebo je dokonce funkce  
teploty - např.  $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$  pro dvou-atom. id. plyn)