

SHRNUTÍ - DRUHÝ TD. ZÁKON, ABSOLUTNÍ TEPLOTA

(Clausius) Pokud teplo samovolně přechází ze sjet. X do sjetému B , potom není možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z B do A .



(Kelvin) Není možné realizovat proces, jehož jediným výsledkem by bylo získání tepla z lázně a jeho transformace na práci.

Důsledky:

1, Carnotův teorém: Všechny stroje je ze všech strojů pracujících mezi stejnými teplotami ten nejúčinnější.

1b) Všechny stroje pracující mezi stejnými lázněmi mají stejnou účinnost $\zeta_R = \zeta_R(\vartheta_H, \vartheta_C)$

2, Carnotův cyklus - realizace ideálního vratného stroje

3, lze zavést absolutní TD teplotu T : $\zeta_R = 1 - \frac{T_C}{T_H}$

\Rightarrow (Kelvinova stupnice) $T = 273,16 (1 - \zeta_R(\vartheta \sim T, \vartheta_0 \sim 273,16)) \text{ K}$

$\Rightarrow T \geq 0$

$\Rightarrow \exists$ jednoznačně def. absolutní nula - teplota lázně, ze které již není možné odebrat žádné teplo

4, Clausiova nerovnost

• obecný cyklus mezi T_H a $T_C \Rightarrow \zeta \equiv 1 + \frac{Q_C}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}$

$$\Rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0$$

• obecný cyklus se spojitým průběhem teploty okolí T' :

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0$$

$\rightarrow \leq 0$ značí, že $\frac{dQ}{T'}$ je v abs. hodnotě větší, pokud teplo odtáhá do okolí než když přivádí do sjetému

• vratný cyklus

$$\oint_{(vrat)} \frac{dQ}{T} = 0$$

• pozorování: $\delta Q > 0 \Rightarrow$ teplo teče do systému $(\Leftrightarrow) T_S < T$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{T_S} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

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

$$\Rightarrow \frac{|\delta Q|}{T_S} \leq \frac{|\delta Q|}{T}$$

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

\rightarrow Clausiova nerovnost je odrazem tohoto přirozeného toku tepla

ENTROPIE

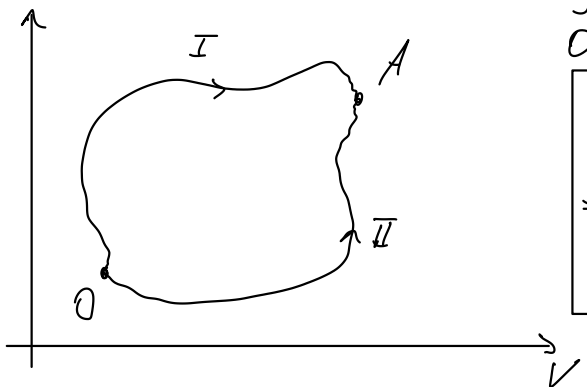
• omezíme-li se na vratné procesy, potom

$\int_{A(\text{ref})}^B \frac{\delta Q}{T}$ nezávisí na trajektorii ve stav. prostoru

\Rightarrow definuje stavovou veličinu

$$S = S(\xi_1, \dots, \xi_n) :$$

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



$$\Rightarrow S(A) \equiv \int_{O(\text{ref})}^A \frac{\delta Q}{T}$$

• S def. až na aditivní konstantu $S(0) \dots$ entropie ref. stavu (stejně jako pro U)

Pozn: • tato aditivní konstanta může být fyzikálně významná pro procesy zahrnující látkovou výměnu při $T \rightarrow 0$

\Rightarrow motivace pro 3.TDZ (chování entropie pro $T > 0$)

(viz Cascombe str. 129)

• my se ovšem zatím stále omezujeme na uzavřené systémy!

- celá konstrukce od začátku stojí na možnosti systém adiabaticky izolovat

- Clausiova nerovnost nezahrnuje výměnu částic, pouze tepla; s tokem částic je nevyhnutelně spojen také přenos energie, který nelze spojit s $\delta Q \dots$

• $dS = \frac{\delta Q}{T}$ je úplný diferenciál & $T > 0$

⇒ můžeme přeformulovat 1. TDZ

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

→ stavový prostor je definovaný "deformačními" extenzivními proměnnými $\{X_i\}_{i=1}^N$, spojenými s konáním práce v koexistenčních procesech, a jednou, "deformační" / tepelnou;

→ deformační souřadnice se mění při přenosu tepla nebo některých způsobech konání práce v nekvasistat. procesech (např. míchání)

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

⇒ entropie je bezrozměrná veličina

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

A system is to be taken from a particular initial state to a given final state while exchanging heat and work with reversible heat and work sources. To describe a particular process it is not sufficient merely to describe the path of the system in its thermodynamic configuration space. The critical features of the process concern the manner in which the extracted heat and work are conveyed to the reversible heat and work sources. For that purpose auxiliary systems may be employed. The auxiliary systems are the "tool" or "devices" used to accomplish the task at hand, or, in a common terminology, they constitute the physical engines by which the process is effected.

Callen str. 118

Entropie a nevratné procesy

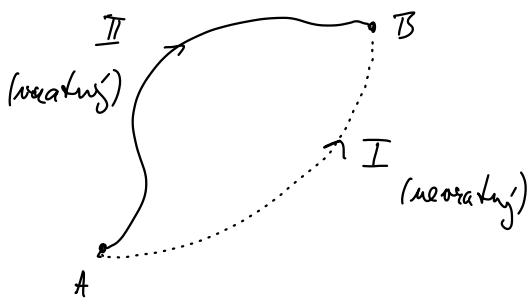
• dS je úplný diferenciál (⇒ i pro nevratný proces $A \rightarrow B$ platí

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

Je zřejmé, že samotná kvazistaticnost procesu nezajišťuje vratnost; důležitá je také "(ne)rovnovážnost interakce s okolím"; není-li systém v rovnováze s okolím, potom musí interakce probíhat skrze vratné motory/čerpadla, která zajistí vratnou výměnu energie mezi systémem, okolím a vratnými rezervuáři tepla a práce.

kde integrál běží po libovolné vratné křivce konící 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 (CIV) ⇒ T' upraveno je teplota okolí!

⇒ vidíme, že v nevratném procesu je změna entropie větší, než odpovídá jejímu prostému toku z okolí; entropie se tedy zachovává!

• spec. nevratný proces I necht je adiabatický

→ $\Delta S \geq 0 \Leftrightarrow$ entropie izolovaného systému nikdy neklesá řípka času



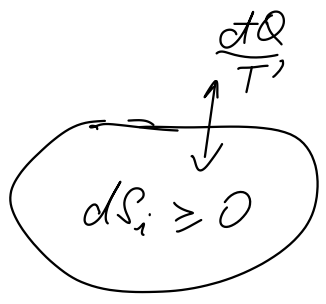
- pokud je adiabatický proces I navíc také vratný, potom $\Delta S = 0 \Rightarrow$ stavy spojené vratným adiabatickým procesem mají stejnou entropii

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

⇒ $dS \geq \frac{dQ}{T}$ (CN) v dif. tvaru

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

⇒ $dS = \frac{dQ}{T} + dS_i$ & $dS_i \geq 0$



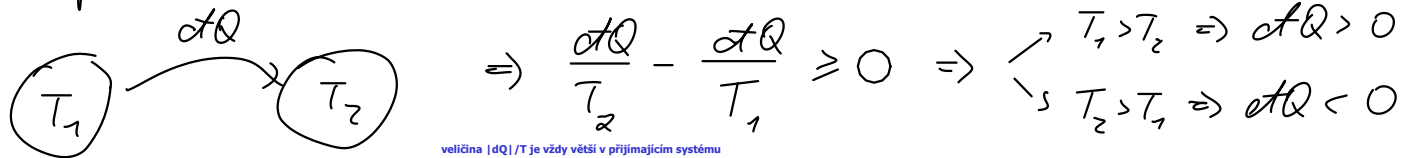
• zatímco první člen odpovídá, "kotu entropie" z okolí, dS_i je přísůstek entropie v důsledku vnitřních nevratných procesů v systému

(typicky nějaká forma "dissipace" - speciálně si to můžeme představit jako přeměnu uspořádané energie na chaotický mikroskopický pohyb, přispívá ale např. i konvekce tepla - vyrovnání teplot při přechodu do rovnováhy v rámci systému)

- Př:
- adiabatické míchání ⇒ $dS = dS_i$
 - adiabatic. expanze do vakua ⇒ " "
 - tření (dissipace) - teplo je generováno mech. pohybelem (prací) ⇒ nárůst entropie není kompenzován pohybelem jiným - zde vzniká vnitřní energie a tím i "přít" možnosti, jak energii rozdělit mezi částice
 - kvazistatický přenos tepla ⇒ $dS = \frac{dQ}{T_s} = \frac{dQ}{T_{ext}} + dS_i$ ($T_{ext} > T_s$)
koto je opravdová dS - za vratný proces definující entropii volíme rovnovážný přenos Q

v těchto procesech je nárůst entropie spojen se zánikem nehomogenit
↑
nárůst počtu kompat. mikrostavů ("konfigurací")

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 zaměněné:
$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_j \partial \xi_i} \right) \quad (*)$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{y_i}{T} dX_i \quad \Leftarrow \quad 1\&2 \text{ TDZ: } dU = T dS + \sum y_i dX_i \quad (+)$$

• $U = U(T, X_1, \dots, X_k) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X_j\}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} dX_i$

$z(+)$ je U přirozeně funkcí S & X_i , ale nic nám nebrání přejít k parametrizaci T & X_i - je to stejně jednoznačné určení stavu

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X_j\}} dT + \sum_i \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} - y_i \right] dX_i$$

\Leftarrow
následně je také $S = S(T, X_1, \dots)$

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

$\nabla \left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right) = 0 \dots$ 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: $U = U(T, V)$, $y_V = -p$

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

$U_{id} = U(T)$ jsme měli z kalorim. experimentů; nyní to dostáváme jako podmínku konzistence termodynamiky!

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

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

Stat. fyzika:

(rovnání stupně volnosti částic \Rightarrow faktor $\frac{3}{2}$)

$pV \ll NT$ platí pro id. plyn

nahrazen jinou konstantou nebo je dokonce funkcí

$\Rightarrow U \neq U(V)$ je důležitá

tepnota - např. $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ pro dvou-atom. id. plyn)

vyšší interakce mezi částicemi. (id. plyn \Leftrightarrow nezávislé na disperzní molci)