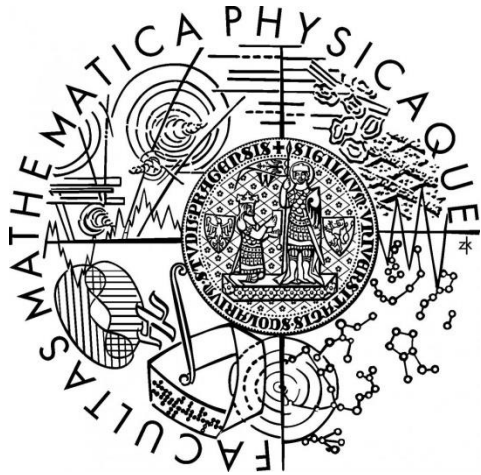


II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

1. Základy termodynamiky III



Obsah

- Cyklický děj. Tepelné stroje.
- Základní formulace 2. zákona TD.
- Carnotův cyklus.
- Účinnost TD strojů.
- Termodynamická teplotní stupnice.
- Clausiova rovnost a nerovnost.
- Zavedení entropie.
- Obecná formulace 2. zákona TD.
- Boltzmannův vztah pro entropii.
- 3. zákon TD.
- Princip maxima entropie.
- TD potenciály (vnitřní energie, entalpie, volná energie a Gibbsova energie) a jejich názorný význam při některých dějích.

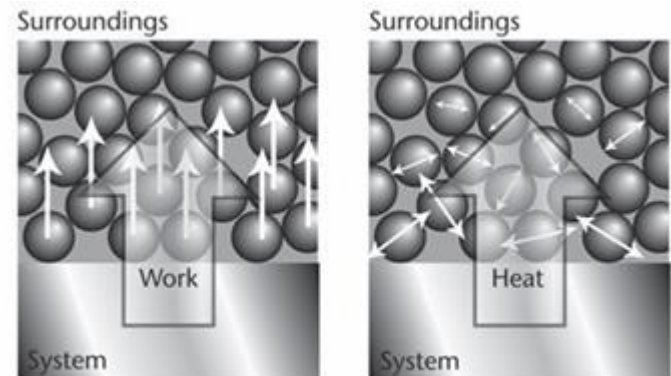
Asymetrie mezi prací a teplem

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

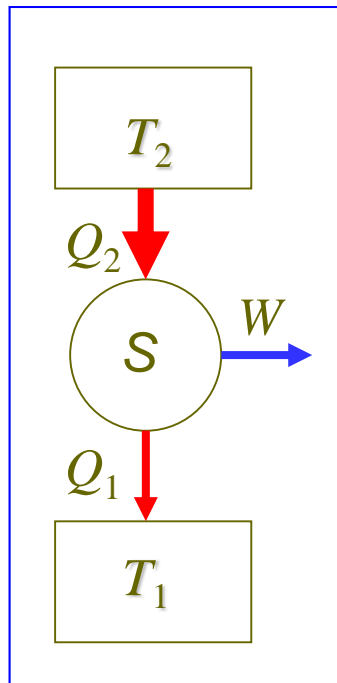


asymetrií mezi prací a teplem se zabývá 2.ZTD

Cyklické stroje

Proč cyklické/kruhové děje?

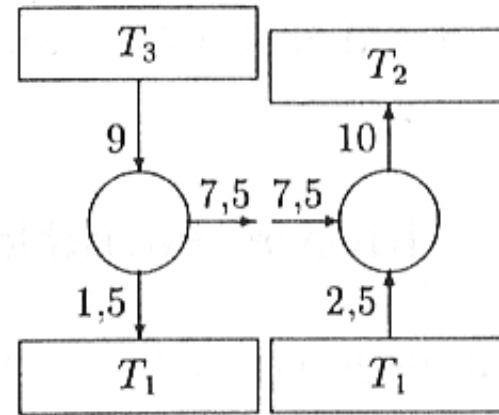
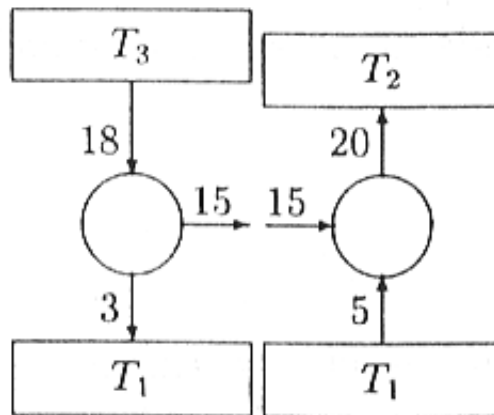
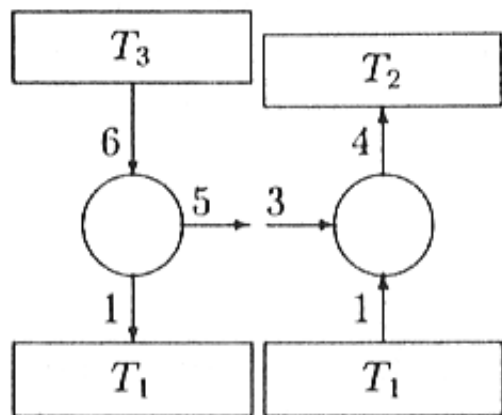
- běžná je produkce práce spojená se změnou stavu stroje
- perpetuum mobile (1. druhu) se musí po vyprodukování práce vrátit do původního stavu, aby bylo zřejmé, že se cyklus může opakovat



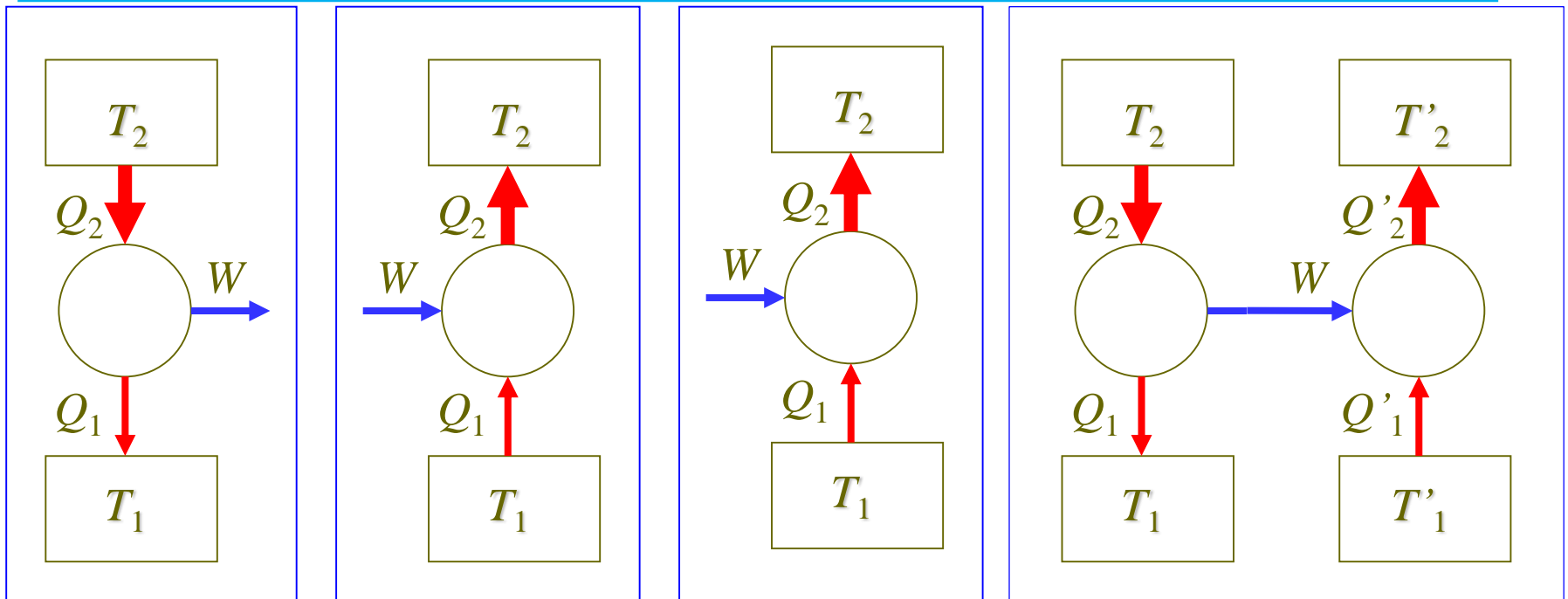
- 1. ZTD: při cyklickém ději je dodané teplo Q rovno vykonané práci W , protože vnitřní energie U je stavová veličina
$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta W; \quad \oint dU = 0; \quad \oint \delta Q = \oint \delta W$$
- běžná symbolika cyklického stroje:
 - teplejší lázeň o teplotě T_2
 - chladnější 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



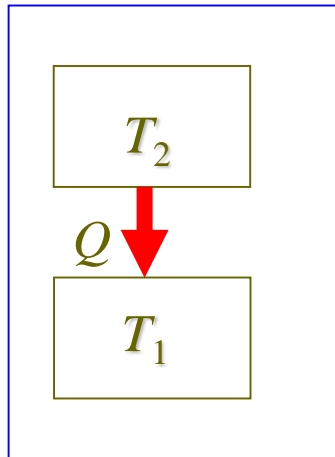
tepelný stroj – parní stroj, spalovací motor, plynová turbína apod.

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

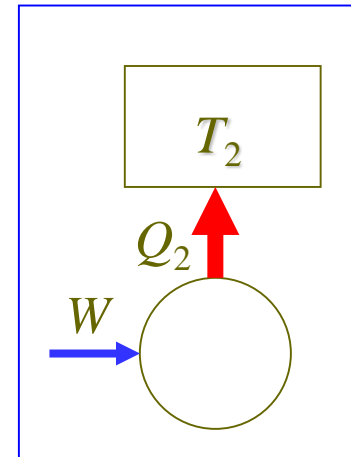
tepelná pumpa – dodáním práce W přenesse teplo z chladného okolí T_1 do vytápěného prostoru T_2

tepelný měnič – propojení tepelného stroje s chladničkou, např. plynová chladnička, kde T_2 představuje ohřev plynovým hořákem, T'_1 výparník v chladeném 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



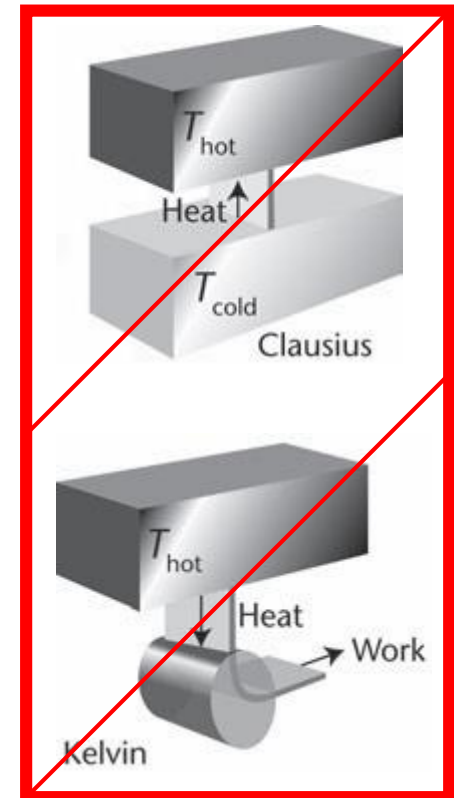
- přeměna práce v teplo (ohřívání lázně prací)
- běžný proces v mechanických strojích nebo elektrických zařízeních
- nemá smysl označovat ohříváný objekt jako chladnější nebo teplejší

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

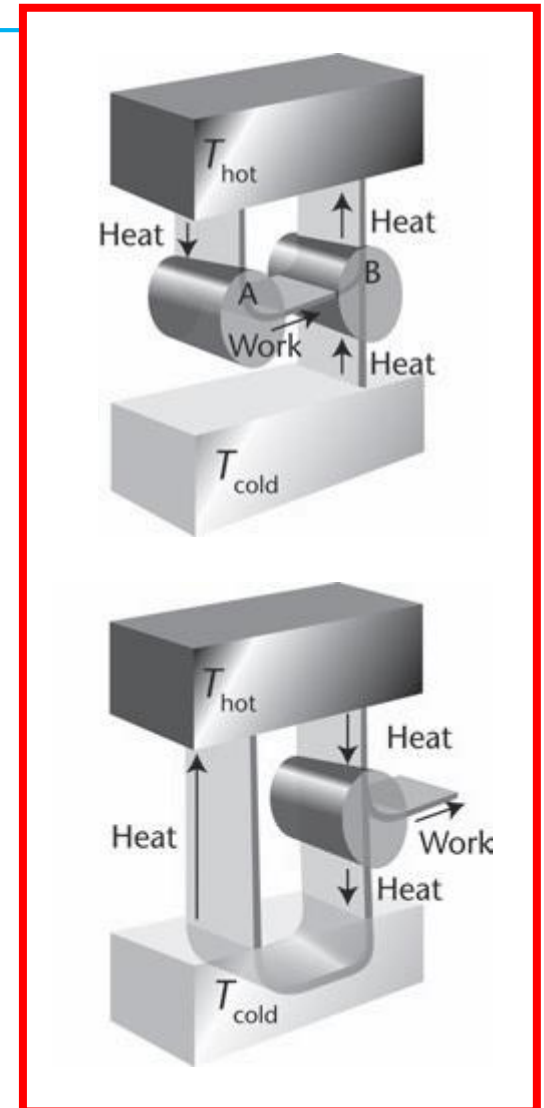
Další ekvivalentní formulace 2. ZTD:

- 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.

Formulace 2. TD zákona

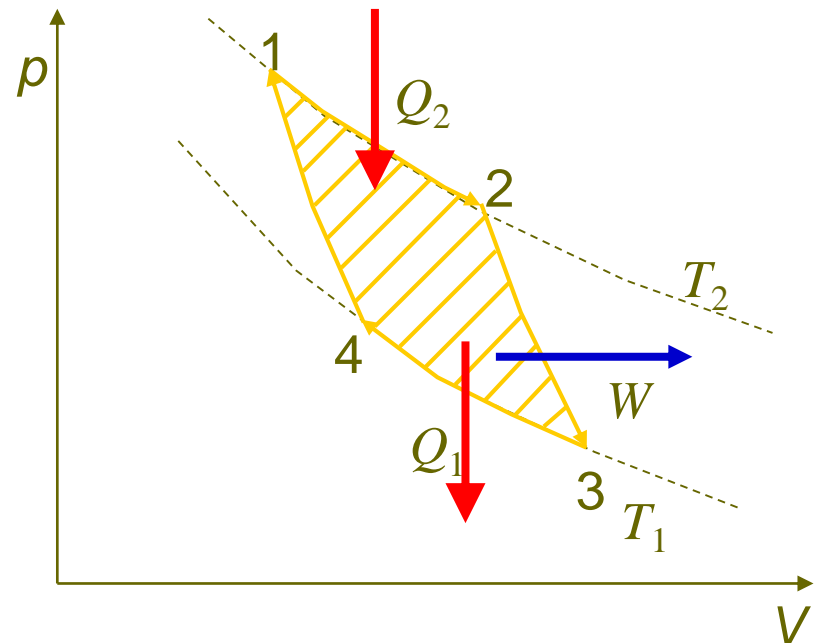
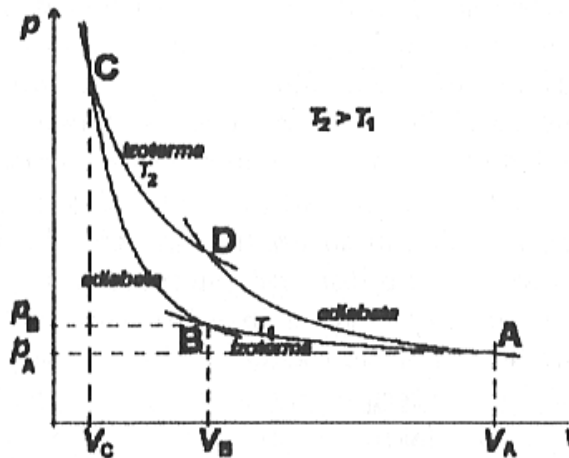
důkazy ekvivalence základních formulací:

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



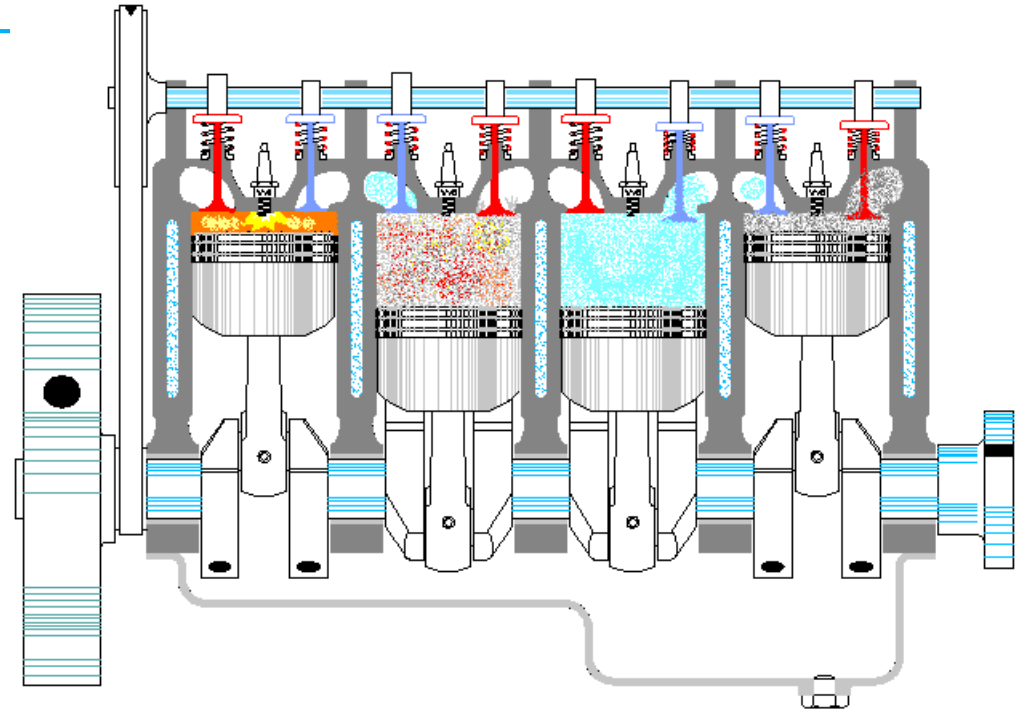
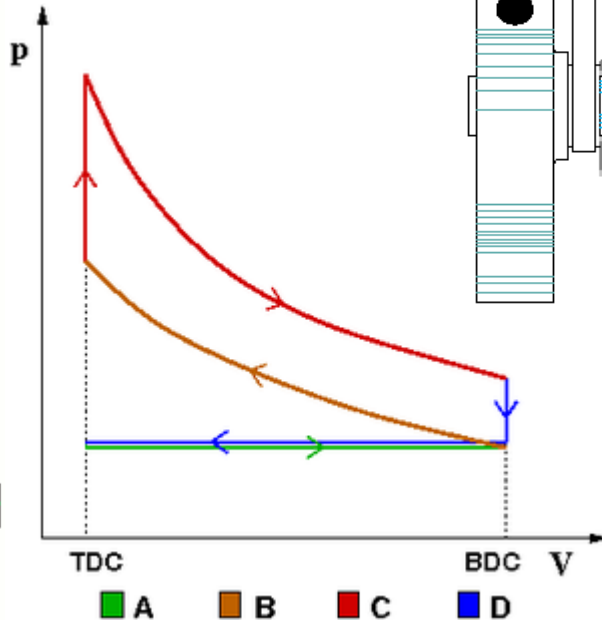
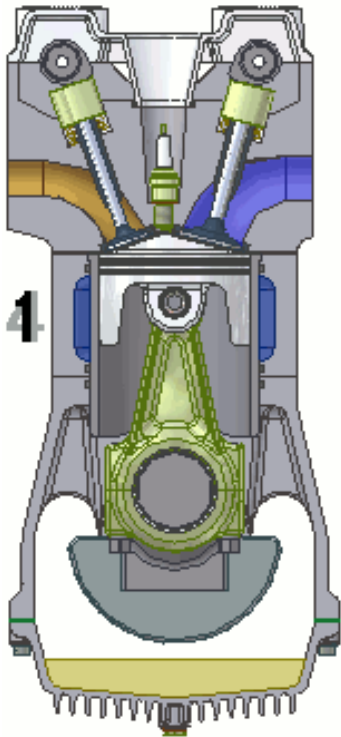
Carnotův cyklus

- 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)

α : expanzní a kompresní válec; mezi – regenerátor

β : společný válec a displacer („přeháněč“)

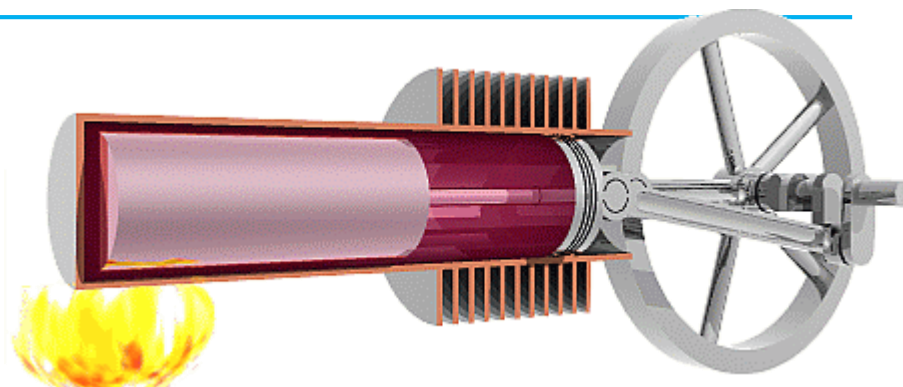
výhody:

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

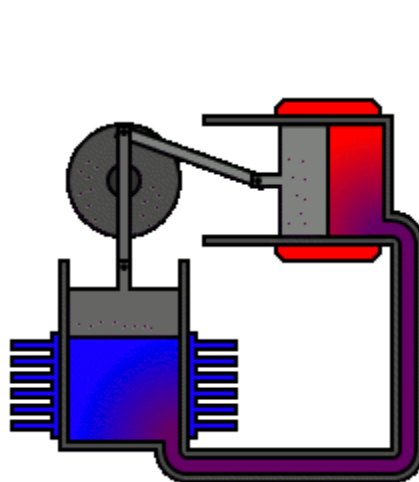
nevýhody:

- 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

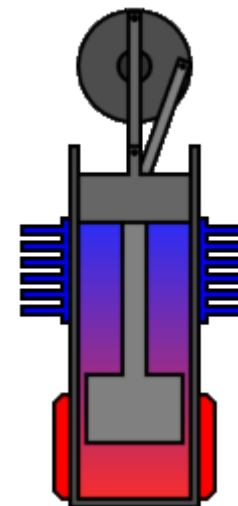
zajímavé využití: švédská armádní ponorka



By Van helsing (Own work) [GFDL (www.gnu.org/copyleft/fdl.html), 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



α



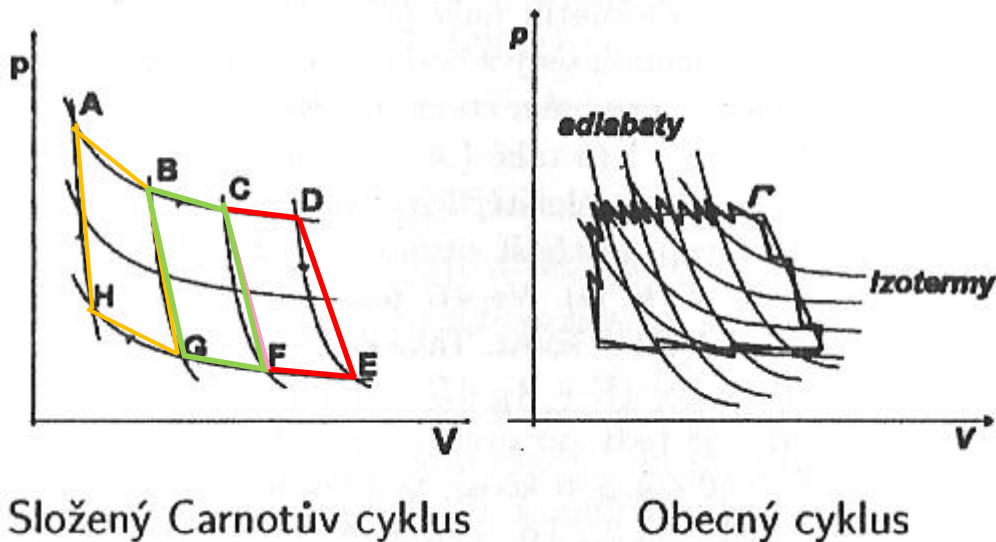
β

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), 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)



- 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 není nikdy větší než účinnost vratného stroje pracujícího s lázněmi týchž teplot:

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

Termodynamická teplotní stupnice, absolutní teplota

- zvolme libovolnou empirickou teplotní stupnici τ
- ukážeme dále, že existuje funkce $T(\tau)$ dovolující vyjádřit účinnost Carnotova stroje pracujícího mezi lázněmi o teplotách τ_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 τ_3 , τ_2 a τ_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 τ_3 a τ_1
- platí následující vztahy: **důsledek sladění**

$$Q_{3A} = Q_{3C}; Q'_{2A} = Q_{2B}; Q'_{1B} = Q'_{1C}$$

$$W'_{31C} = W'_{32A} + W'_{21B}$$

ověř se
dosazením
účinností
dílkých strojů

- stroje **vratné**

⇒ jiné informace nepodstatné ⇒ lze vynechat indexy A, B, C

- stroje „sladěné“

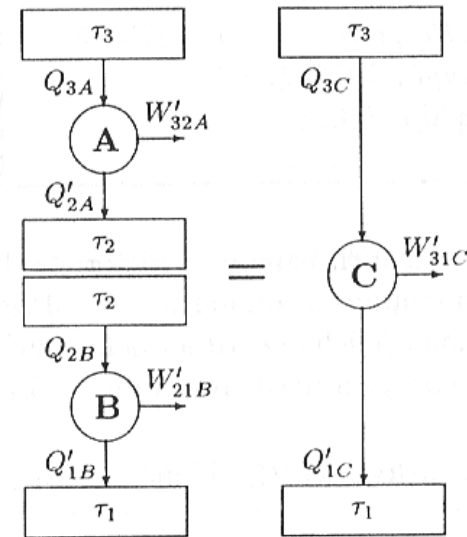
⇒ netřeba rozlišovat mezi Q'_{2A} a Q_{2B} ⇒ stačí Q_2

- ze způsobu zavedení tepelných strojů je zřejmé $Q_3 > Q_2 > Q_1$,
neboli teplo Q_k roste s empirickou teplotou τ_k

- pro účinnost stroje mezi teplotami τ_i a τ_k ($\tau_i > \tau_k$) platí $\eta_{ik} = 1 - \frac{Q_k}{Q_i}$

- zavedeme-li $T(\tau_k) \equiv aQ_k$, bude splněn požadavek (*), tj. $\eta_{ik} = 1 - \frac{T(\tau_k)}{T(\tau_i)}$

- je zřejmé, že také $T(\tau_k)$ roste s teplotou τ_k ⇒ $T(\tau_k)$ má vlastnosti empirické teploty (**)



Termodynamická teplotní stupnice

- stupnice T je určena až na multiplikační faktor (velikost jednotky)
- definice termodynamické teploty je volena tak, aby jeden kelvin 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_2 (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 podíl Q_1/Q_2 a jeho pomocí 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 (infinitezimální elementární cykly) dostaneme Clausiovu rovnost platnou pro vratné cyklické děje
- rovnici lze považovat za matematické vyjádření 2. ZTD

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

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

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

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

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

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

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

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

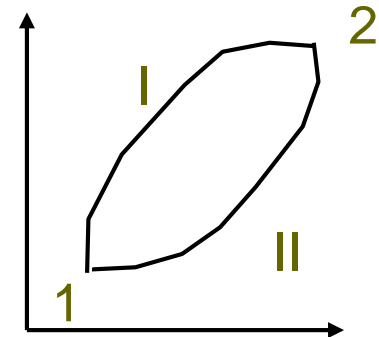
$$\frac{Q_{1\text{irev}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{irev}}}{T_2} < 0$$

$$\sum_k \frac{Q_{k\text{irev}}}{T_k} < 0$$

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

Zavedení entropie

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



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

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

tento děj obrátíme

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

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

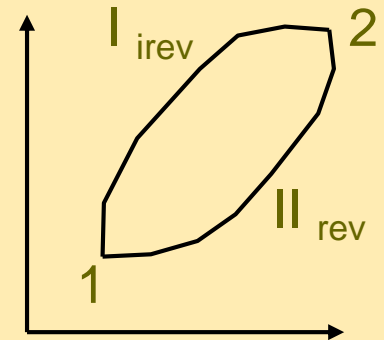
Entropie při nevratném ději

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

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

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

jen tento děj můžeme obrátit!



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

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

- 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

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

- v případě nevratného adiabatického děje vždy entropie roste

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

- 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

Entropie cyklického děje

vratný Carnotův cyklus:

- Clausiova rovnost

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

- výměna tepla probíhá jen při izotermických dějích

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

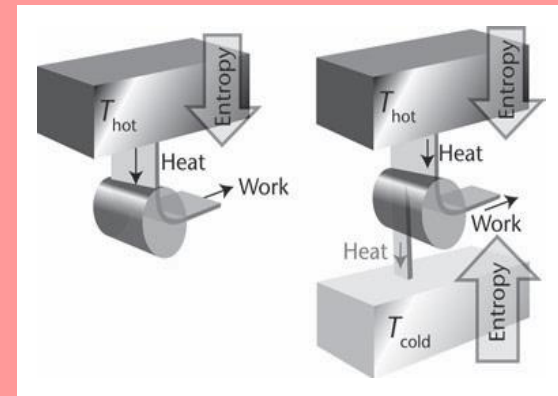
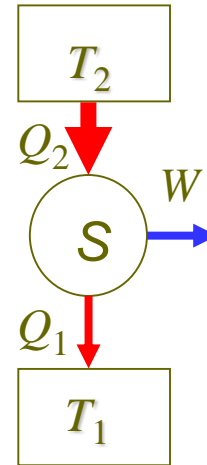
- entropie okolí

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

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

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

- 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

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

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 (ta může být tedy vypočtena až na aditivní konstantu; viz 3. ZTD)
- 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

Elementární formulace 3. ZTD

- 0. ZTD – empirická teplota
- 1. ZTD – teplo
- 2. ZTD – entropie, absolutní teplota
- na počátku 20. století
 - výzkum chování látek za extrémně nízkých teplot
 - supravodivost a supratekutost – zajímavé a užitečné
 - shrnutí chování blízko nulové absolutní teploty obsahuje 3.ZTD

elementární formulace 3.ZTD

- pokusy ukazují, že dosažení teplot blízko absolutní nuly je obtížné
- účinnost chlazení (z 2.ZTD)
$$\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{1}{\frac{Q_2 - Q_1}{Q_1}} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}$$
- klesá k nule pro $T_1 \rightarrow 0$

absolutní nuly nelze dosáhnout konečným počtem cyklů

- důležité slovo „cyklický“ – nezahrnuje jednorázové zchlazení, kdy se přístroj nevrátí do výchozího stavu
- hledáme ještě formulaci 3.ZTD, z níž bude více zřejmá jeho důležitost i důsledky

Entropie v okolí nulové absolutní teploty

- Clausiův vztah $dS=dQ/T$ umožňuje integrací určit změnu entropie (ta může být tedy vypočtena až na aditivní konstantu)
- naším cílem bude stanovit tuto aditivní konstantu
- budeme sledovat, jak se chová entropie systému v okolí absolutní nuly
- takové systémy se často chladí pomocí tzv. adiabatické demagnetizace

- uvažujme systém, na který se působí magnetickým polem
- element práce $\delta W = -H dM$, kde H je intenzita magnetického pole a M je magnetizace
- lze odvodit obdobný systém rovnic jako pro ideální plyn
- v základních vztazích vyjdeme ze substituce: $p \rightarrow -H$
 $V \rightarrow M$

- spin elektronu vytváří magnetický moment – elektron se chová jako magnet
- uvažujme systém elektronových spinů, na který působíme magnetickým polem
- bez pole jsou spiny rozloženy náhodně (orientace nemá vliv na energii)
- v magnetickém poli mají větší energii spiny antiparalelní – v rovnováze jich bude méně

Spiny v magnetickém poli

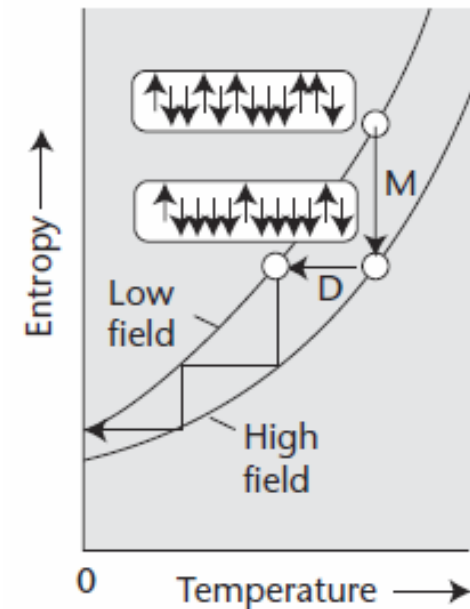
- bez magnetického pole jsou spiny rozloženy náhodně

1. izotermická magnetizace (zvýšení mg. pole) – rezervoár teploty

- orientace spinů v mg. poli – paralelní a antiparalelní se směrem mg. pole
- pokud by se zachoval stav „fifty-fifty“, energie spinového systému by se nezměnila
- tento stav by podle Boltzmannova rozdělení odpovídal nekonečné teplotě
- podle Boltzmannova rozdělení bude na vyšší hladině (antiparalelní) méně spinů
- proto se část energie spinového systému přesune do rezervoáru ve formě tepla
- při zachování teploty se snížila entropie – zvýšila se určitost nalezení spinu vybrané orientace

2. adiabatická demagnetizace (zrušení mg. pole)

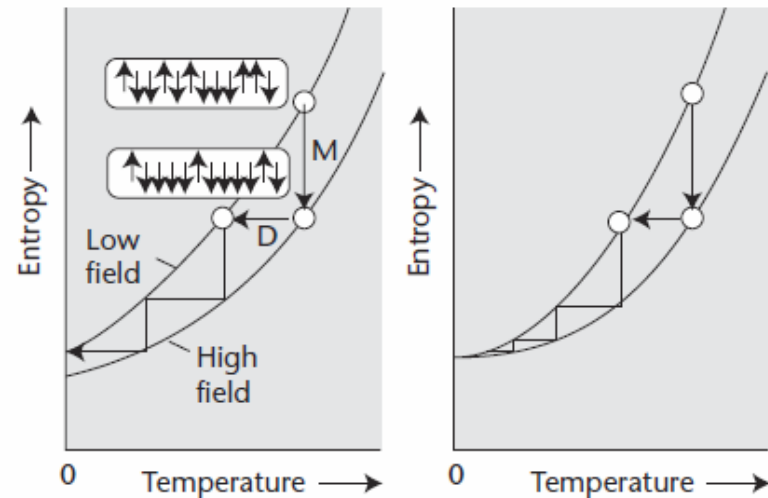
- spiny se opět zorientují náhodně
 - spinový subsystém opět nabere energii, jenže tentokrát nemůže z rezervoáru, takže musí odebrat energii molekulám, které obsahují příslušné elektrony – to odpovídá snížení teploty
 - entropie se přitom zachovává (předp. vratný děj)
 - adiabatická demagnetizace vzorek ochladí
- proces se může opakovat – cyklicky lze snižovat teplotu



Entropie v okolí nulové absolutní teploty

ALE POZOR:

- pokud by klesala entropie pro vypnuté a zapnuté pole jako na levém obrázku, dospěli bychom k absolutní nule konečným počtem kroků
- proto **musí entropie klesat pro $T=0$ na stejnou hodnotu**



existují i jiné chladicí procesy:

- izotermická komprese a adiabatická expanze plynu (opět pro $T=0$ zaniká rozdíl mezi izotermou a adiabatou)
- nabízí se také možnost využít chemické reakce mezi různými látkami (zde se navíc zjistí, že **pro $T=0$ konverguje entropie různých látek ke stejné hodnotě**)

3. zákon TD

Fenomenologická formulace 3.ZTD:

Entropie každé čisté dokonale krystalické látky dosahuje při absolutní nule stejné hodnoty.

Poznámky a vysvětlivky:

- Entropie směsi je vyšší než součet entropií složek o tzv. směšovací entropii.
- Nutno vyločit amorfni látky, které jsou v metastabilním stavu, tj. nutně mají nenulovou entropii.
- Dále nezbytné omezení na nejstabilnější krystalickou modifikaci (v praxi ale probíhá přechod na stabilnější krystalickou modifikaci při nízkých teplotách velmi pomalu).
- Co je chemicky čistá látka? Prvky i jejich sloučeniny se vyskytují ve směsích různých izotopů.
- Předpokládá se, že látka má nedegenerovaný základní stav. Látky s degenerovaným základním stavem mohou vykazovat reziduální entropii.
- Experimentálně nelze nalézt konkrétní hodnotu – jen víme, že je stejná (při splnění předpokladů).
- Jako rozumné rozšíření se jeví přiřazení nulové hodnoty.

3.ZTD:

Entropie všech čistých dokonale krystalických látek je nula při $T=0$.

Důsledek:

- Bezrozporné propojení výpočtů entropie pomocí Clausiovy a Boltzmannovy formule.

Reziduální entropie

- Clausiova formule se nezabývá započtením entropie základního stavu (viz 3.ZTD)
- tu lze vypočítat jedině pomocí Boltzmannovy formule

- 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 naopak, 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
 - v takovém případě jde o systém s nenulovou reziduální entropií

- reziduální entropie nenulová i pro běžné sloučeniny

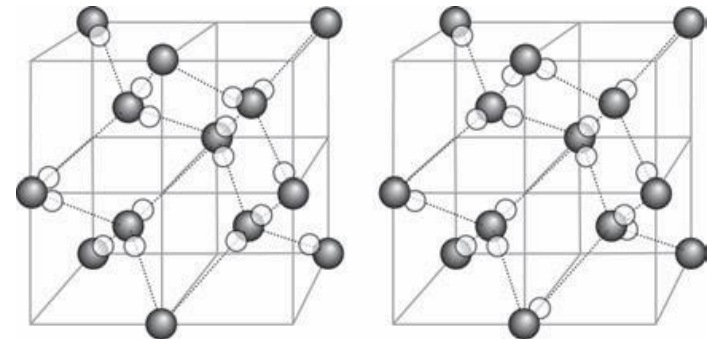
Reziduální entropie

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) ze čtyř nejbližších
- tato náhodnost opět degeneruje základní stav
- pro 1g ledu je reziduální entropie 0.19 J/K



Princip maxima entropie. TD potenciály

- přechod k rovnováze je nevratný děj (definice rovnovážného stavu: systém samovolně spěje k rovnováze a samovolně z ní nevyjde)
 - přechod systému k rovnováze – nárůst entropie
 - rovnováha – maximum entropie (*princip maximální entropie*)
- obecně je nutno znát entropii celého vesmíru, tj. zkoumaného systému i jeho okolí
- pro určité skupiny systémů lze hledání maxima totální entropie převést na hledání minima některého z TD potenciálů (změna entropie okolí je už započtena v příslušném potenciálu, takže ve výpočtech už okolí nefiguruje)
- adiabaticky izolovaný systém – vnitřní energie U
- systém v kontaktu s rezervoárem teploty – volná energie F
- systém v kontaktu s rezervoárem tlaku – entalpie H
- systém v kontaktu s rezervoárem teploty a rezervoárem tlaku – Gibbsův potenciál G

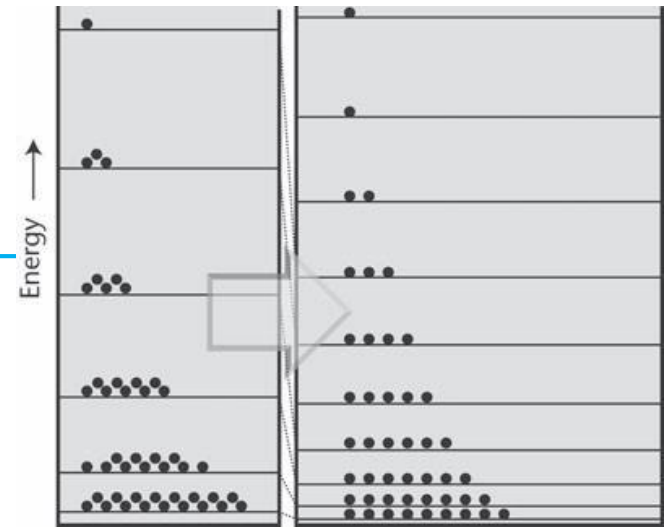
Statistický význam entropie

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

