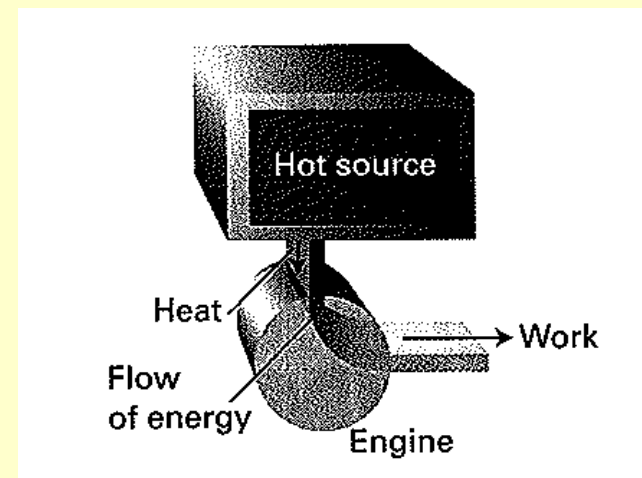
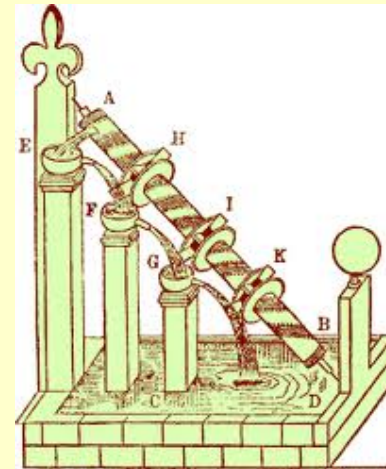
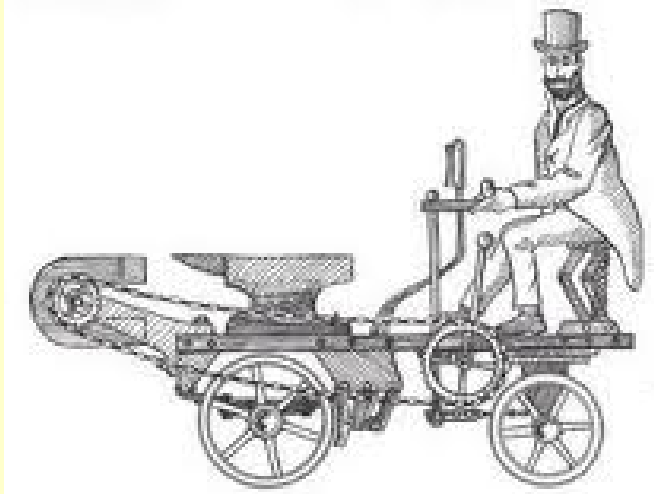
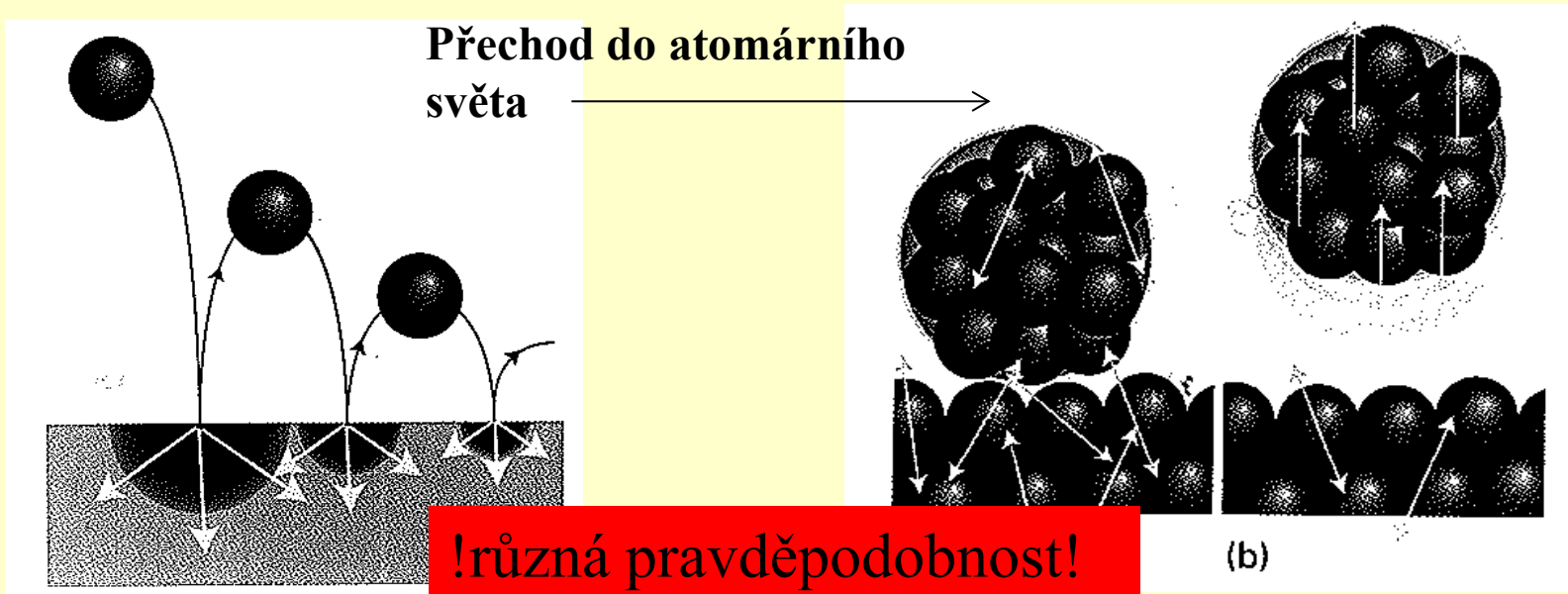


## 2. Věta termodynamická



# Přirozená disipace (rozptylování) energie

Usměrněný pohyb – neusměrněný pohyb (složek soustavy)



**Spontánní měny izolované soustavy:** celková energie se zachovává (1.z TD:  $\Delta U = \text{konst}$ ) ale je to spojeno s rozptýlením energie (do neuspořádaných termálních pohybů). Pozor na mikroměřítko! Brownův pohyb

**Samovolný děj:** probíhá bez vynaložení práce. Energie se při něm zachovává, ale dochází k její degradaci, či k jejímu rozptýlení (při samovolných dějích dochází ke zvyšování chaosu, neuspořádanosti).

# Entropie

**Ireverzibilní děje:** expanze do vacua, tepelný kontakt těles,....

**Reverzibilní děje:** isothermní a adiabatická expanze/kompresa,

...

Termodynamická definice:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{příklad}$$
$$\Delta S = \frac{\Delta H_{f1 \rightarrow f2}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{e.v.}}{T}$$

Pro výpočet  $\Delta S$  nutno najít vratnou cestu.  $1/T$  je tzv normalizační faktor (konverze do exaktního dif)

Samovolné děje:  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

Rovnovážné děje:  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

Statistická definice:

$$S = k \ln W$$

k..Bolzmanova konstanta

W...počet mikrostavů

# Vybrané vztahy

## 3. Entropie

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

závislost na T:

$$dS = \frac{n C_p^m}{T} dT$$

vlastnosti:  $\oint ds = 0$

-kritérium samovolnosti procesů  $dS \geq 0$  ← uzavřít děj  
← uzavřít

-je možné vypočítat absolutní hodnotu

S z 3. věty termodyn.

$$S(T \rightarrow 0) = 0$$

$$S(T) = n \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

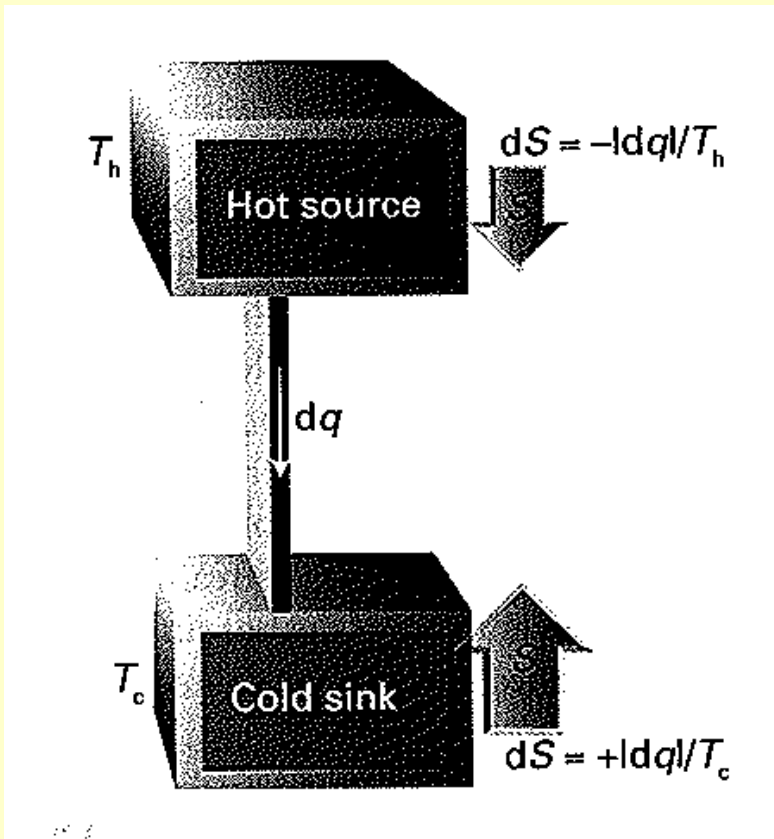
-fázový přechod:

$$\Delta S = \frac{\Delta H^{f_1 \rightarrow f_2}}{T}$$

# Změny entropie izolované soustavy

## Přenos tepla (nevratné)

Realizace: teplý a studený předmět v termosce spojený drátem



Protože:

$$T_{Hot} > T_{Cold}$$

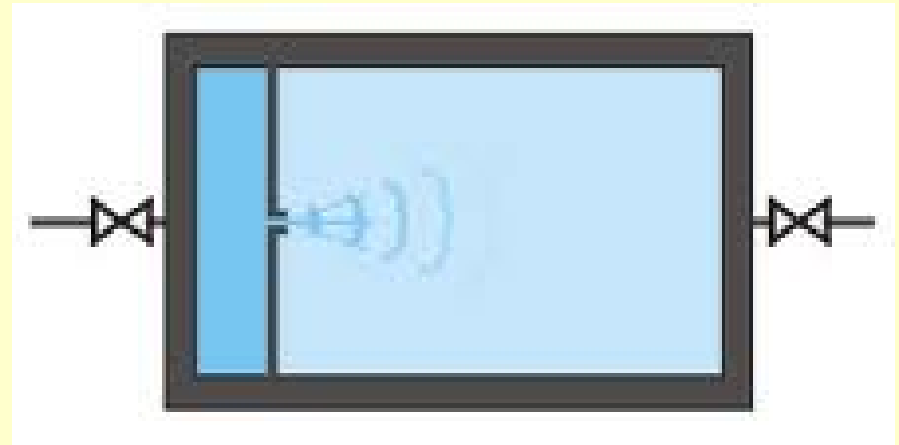
$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C > 0$$

Přestože se přenáší stejné množství tepla  $dq$  totální entropie roste.

# Adiabatická expanze plynu do vacua (nevratné)

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{-pdV}{T} = \frac{CvdT}{T}$$

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV$$



$$\Delta S_{\text{tot}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_a \text{ d. i. } \geq 0$$

Další termodynamika viz: <http://slideplayer.cz/slide/3035172/>

# Fázová transformace (vratné)

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

$$\Delta S_{t \rightarrow o} = \Delta S_{t \rightarrow r} + \Delta S_{s \rightarrow u} = 0$$

Troutnovo pravidlo (výjimky: H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>):

**Table 3.2\*** The standard entropies of vaporization of liquids

	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}} S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Benzene	30.8	80.1	87.2
Carbon tetrachloride	30	76.7	85.8
Cyclohexane	30.1	80.7	85.1
Hydrogen sulfide	18.7	-60.4	87.9
Methane	8.18	-161.5	73.2
Water	40.7	100.0	109.1

# Isotermní expanze id. plynu v tepelném zásobníku (vratné)

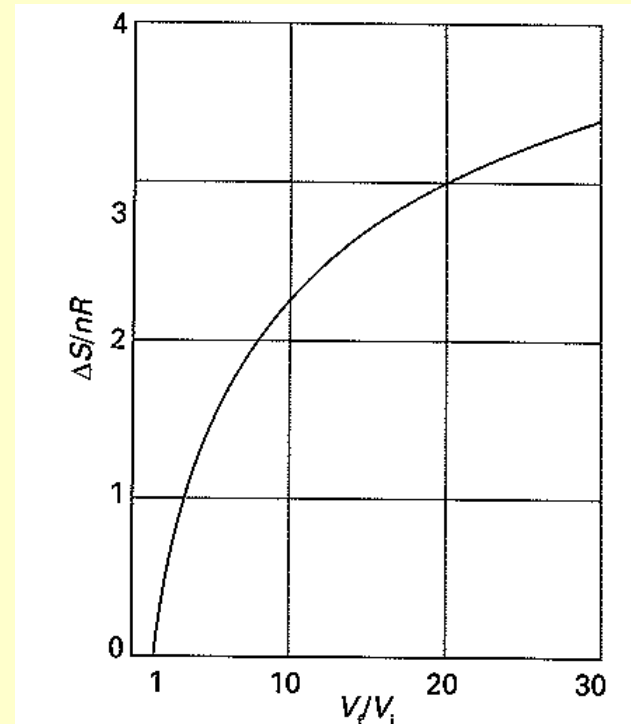
Plyn:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Okolí:

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T} = -\frac{q_{\text{rev}}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

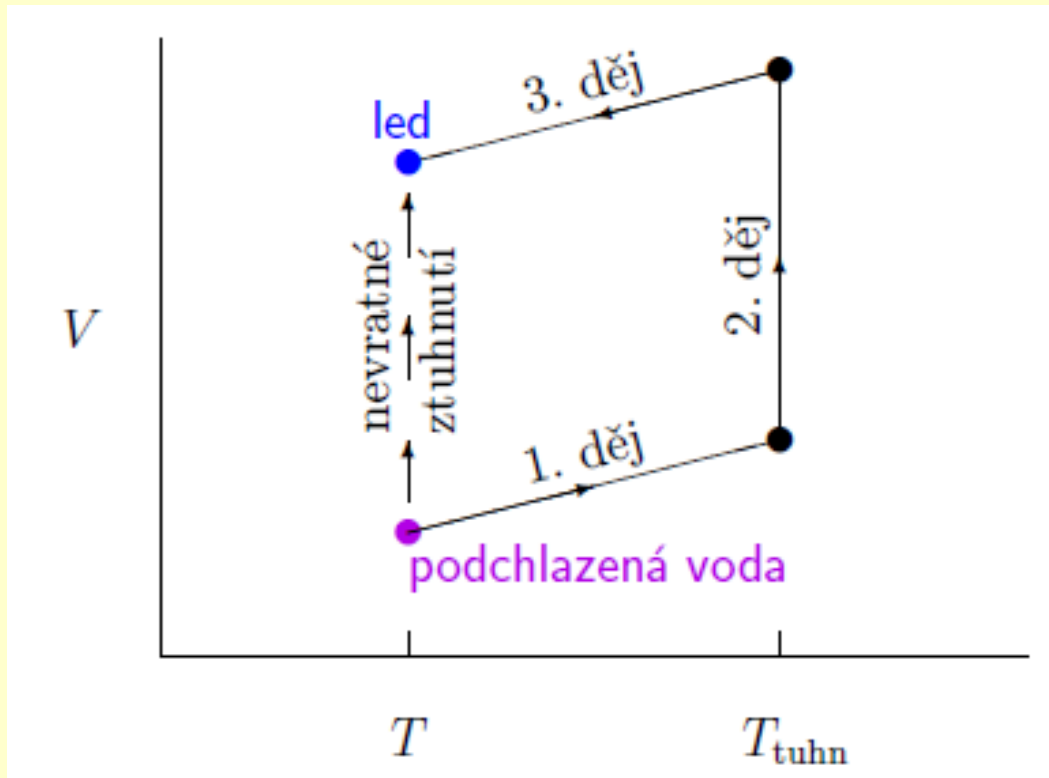
Celkem:  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$  (vratný děj)



$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0$$



# Tuhnutí přechlazené vody (nevratné)



$$\oint ds = 0$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} S = \int_T^{T_{\text{tuhn}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tuhn}} H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T \frac{C_p^{(s)}}{T} dT$$

# Výpočet nevratného tuhnutí

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}}S = \int_T^{T_{\text{tuhn}}} \frac{C_p^{(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tuhn}}H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T \frac{C_p^{(s)}}{T} dT$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}}H = \int_T^{T_{\text{tuhn}}} C_p^{(l)} dT + \Delta_{\text{tuhn}}H + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T C_p^{(s)} dT$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}}S = \frac{\Delta_{\text{tuhn}}H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p = C_p^{(s)} - C_p^{(l)}$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}}H = \Delta_{\text{tuhn}}H + \int_{T_{\text{tuhn}}}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}}G = \Delta_{\text{nevr.tuhn}}H - T \Delta_{\text{nevr.tuhn}}S$$

# Entropie při 0K

**Experiment:**  $C_p$ ,  $C_v$  pro teploty blízké 0K klesají k nule. Tedy  $dS$  jde k 0. Změny entropie fázových transformací a chemických reakcí klesají k nule také.

**Statistická TD:** Při 0K ustává v ideálním krystalu tepelný pohyb. Existuje pouze jeden stav:  $W=1$  a tedy  $S=k \ln W=0$ .

## 3. Věta termodynamická

Entropie ideálního krystalu prvku  
za 0K je rovna nule.

$$S(0) = 0$$

Pozor.: směsi mají zbytkovou entropii míšení .

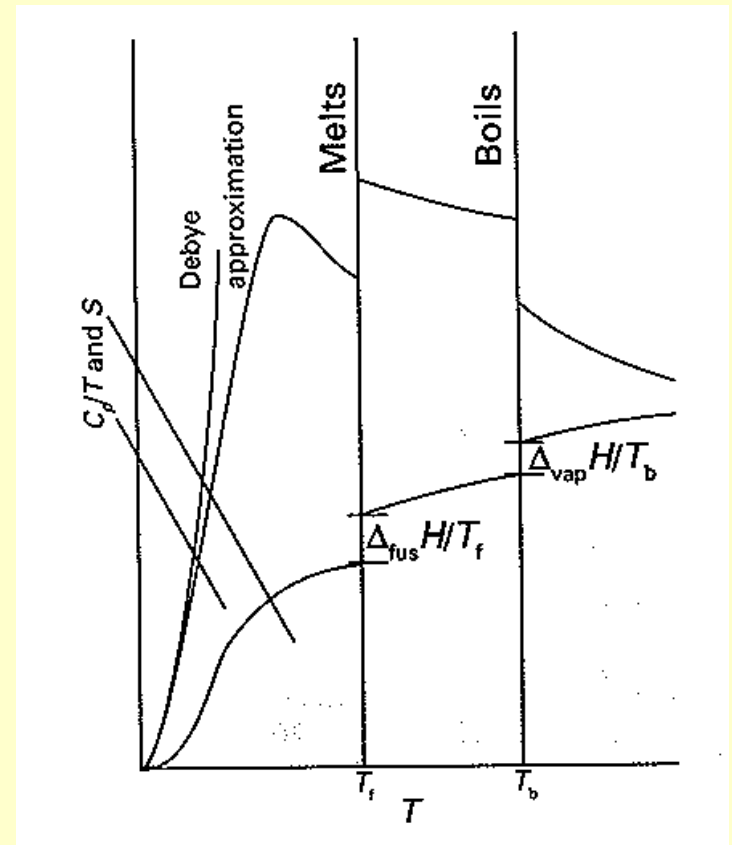
# Ohřev části izolované soustavy za kon. P (nebo V)

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

## Ohřev z 0K s fázovými transformacemi

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



Čemu je rovna entropie při 0K?

## Důsledky 3. VT

Absolutní hodnotu entropie prvku (asi N<sub>2</sub>) lze vypočítat:

	S <sub>m</sub> <sup>⊖</sup> /(J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Debye extrapolation	1.92
Integration, from 10 K to 35.61 K	25.25
Phase transition at 35.61 K	6.43
Integration, from 35.61 K to 63.14 K	23.38
Fusion at 63.14 K	11.42
Integration, from 63.14 K to 77.32 K	11.41
Vaporization at 77.32 K	72.13
Integration, from 77.32 K to 298.15 K	39.20
Correction for gas imperfection	0.92
Total	192.06

Absolutní hodnotu změny entropie při přeměně lze vypočítat také:

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu S_m^\ominus$$

$$\oint ds = 0$$

# Diskuze: rúst entropie

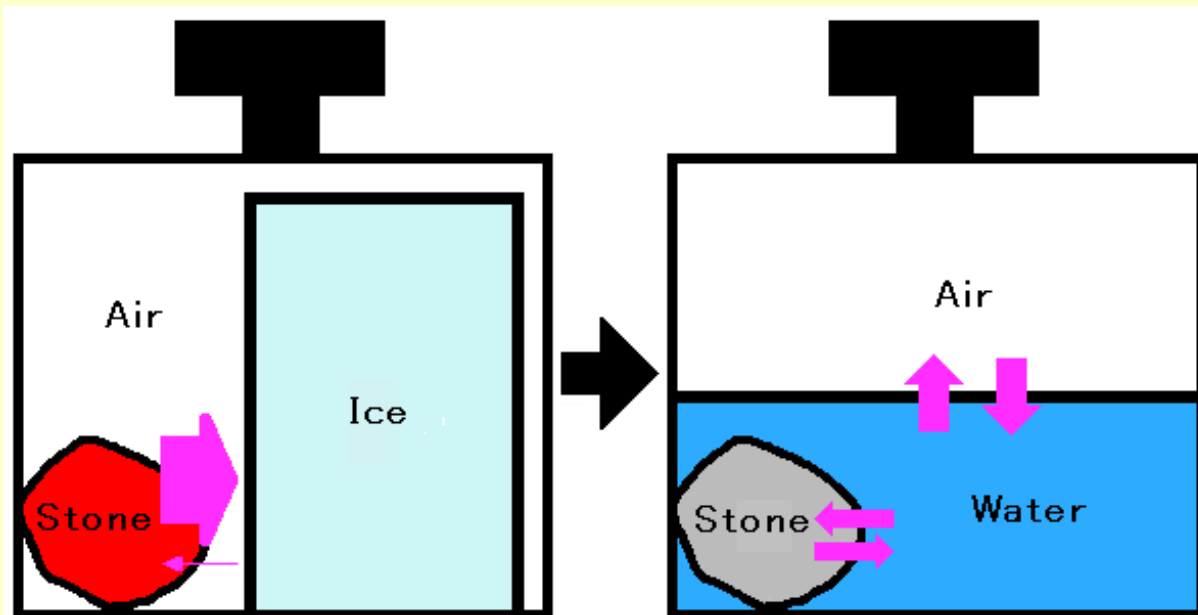
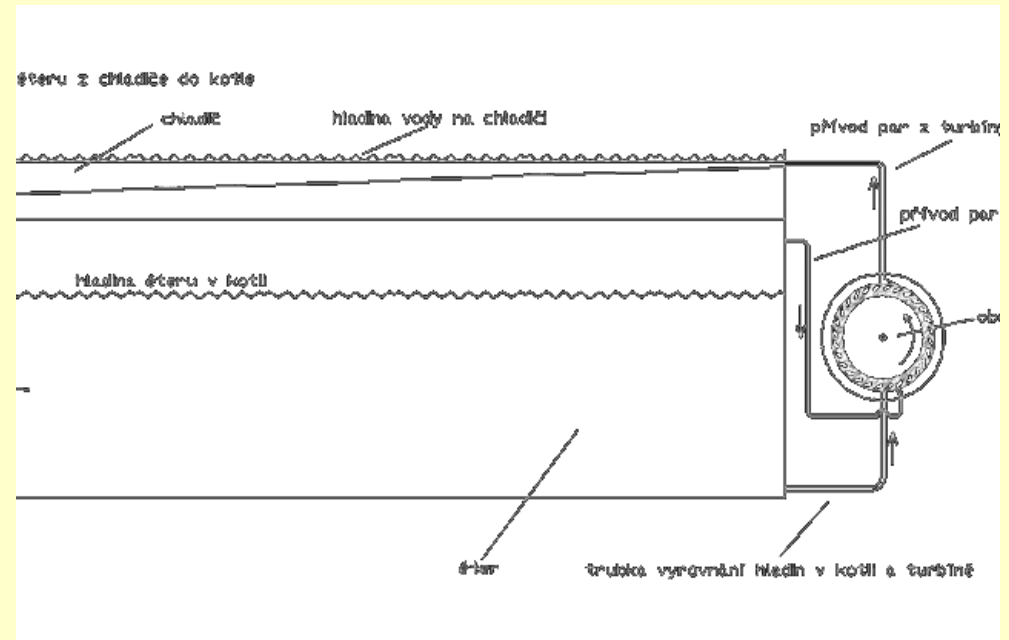


Figure 2

# Diskuze: Podezřelá perpeta



<https://www.youtube.com/watch?v=o9v9Dn4ildo>



<http://old.iupac.org/didac/Didac%20Eng/Didac01/Content/T12%20-%20T13%20-%20T14.htm>

<http://hawelson.blog.cz/1011/perpetis-stroj-vyuzivajici-tepelnou-energii-z-prostoru>

# Perpetuum

