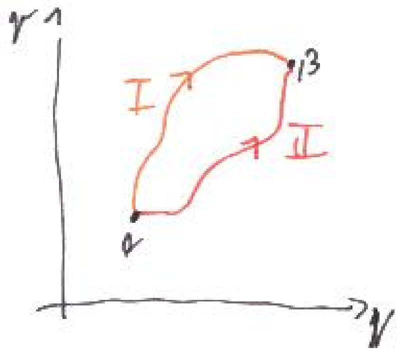
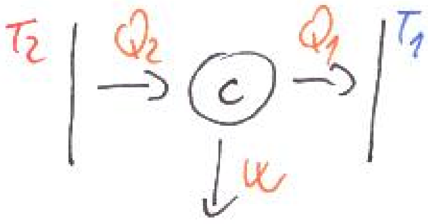
24.11.2020



$\int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T}$ ⇒ existuje nová stavová veličina

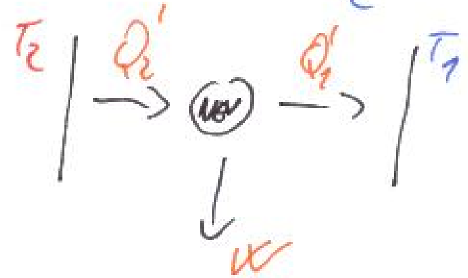
$\Delta S_{AB} = \int_{A \to B} \frac{\delta Q}{T}$ entropia alebo $dS = \frac{\delta Q}{T}$ pre vratné zmeny

• čo pre nevratné deje? pre nevratné tepelné stroje $\eta' < \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$



$W = Q_2 - Q_1$

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



$\eta' = 1 - \frac{Q_1'}{Q_2'} < \eta$

ak rovnaké W musí platiť $Q_2' - Q_1' = Q_2 - Q_1$

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

• počítame $\oint \frac{\delta Q}{T}$ pre nevratný stroj

$\oint_{VRATNÝ} \frac{\delta Q}{T} = 0$

$$\oint_{NEVRATNÝ} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2'}{T_2} - \frac{Q_1'}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_2 - Q_1}{T_1} - \frac{Q_2'}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_2}{T_2} = \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}\right) + Q_2'\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + Q_2\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

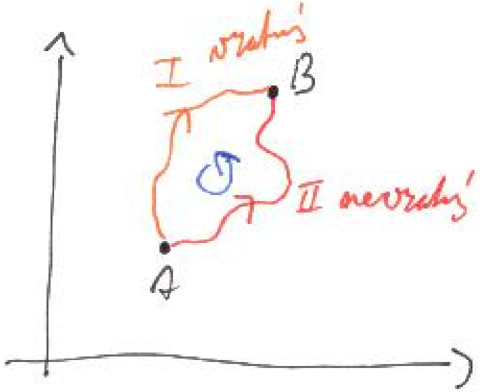
doplníme, aby som vedel porovnať ? $\oint_{VRATNÝ} \frac{\delta Q}{T}$

$$\oint_{NEV} \frac{\delta Q}{T} = (Q_2' - Q_2)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$$

> 0 lebo $Q' < Q$ $\quad$ < 0 lebo $T_2 > T_1$

pre nevratný dej $\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} < 0}$

(to je dôsledok 2. T. Z.)

• 

• $\Delta S_{AB} = \int_I \frac{\delta Q}{T}$

• $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

$-I + II$

$\quad\|$

$-\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T}$

$\Rightarrow \int_{II} \frac{\delta Q}{T} < \int_I \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{AB} = S_B - S_A$ platí aj na opravdivú entropiu v mikrokanonickom rozdelení $S = k \log \Omega$

nech dej II je adiabatický $\rightarrow \delta Q = 0$

dostaneme, že $S_B - S_A > 0 \Rightarrow \boxed{S_B > S_A}$

• iný pohľad na nevratné deje: pre deje vypočítame entropiu všetkých systémov, ktoré sú v ich súčasnosti (nezabudnem na rezervoár)

↳ ak $\Delta S = 0 \Rightarrow$ vratný dej

↳ ak $\Delta S > 0 \Rightarrow$ nevratný dej

↳ ak $\Delta S < 0 \Rightarrow$ niečo som musel zabudnúť (Maxwellov démon)

• výpočet v kanonickom rozdelení

$$d\langle E\rangle = d\Big(\sum_i E_i p_i\Big) = \sum_i dE_i \cdot p_i + \sum_i E_i \cdot dp_i$$

↓ zmena energií v dôsledku zmeny objemu systému – makroskopická zmena

$$dE_i = \frac{\partial E_i}{\partial V}\, dV$$

$$= -\sum_i \Big(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\Big) dV \cdot p_i + \sum_i E_i \cdot dp_i = -\langle p\rangle \cdot dV + \sum_i E_i \cdot dp_i$$

zovšeobecnená sila $\left(-\frac{dU}{dx}\right)$

↓ zmena pravdepodobností v súbore – mikroskopická zmena

v termodynamike $\langle E\rangle \to E$, $\langle p\rangle \to p$ $\qquad dE = -p\cdot dV + \text{čosi}$ porovnám s 1. T. Z. $dE = \delta Q - p\cdot dV$

$$\boxed{\text{čosi} = \delta Q}$$

$d(\log x \cdot x) = \log x \cdot dx + x\,\frac{1}{x}\cdot dx$

• počítame ďalej

$$\sum_i E_i \cdot dp_i = \sum_i -kT \log e^{-\beta E_i} \cdot dp_i = \sum_i (-kT)\log(Z\cdot p_i)\, dp_i =$$

($E_i = -kT \log e^{-\frac{E_i}{kT}}$, $\quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$)

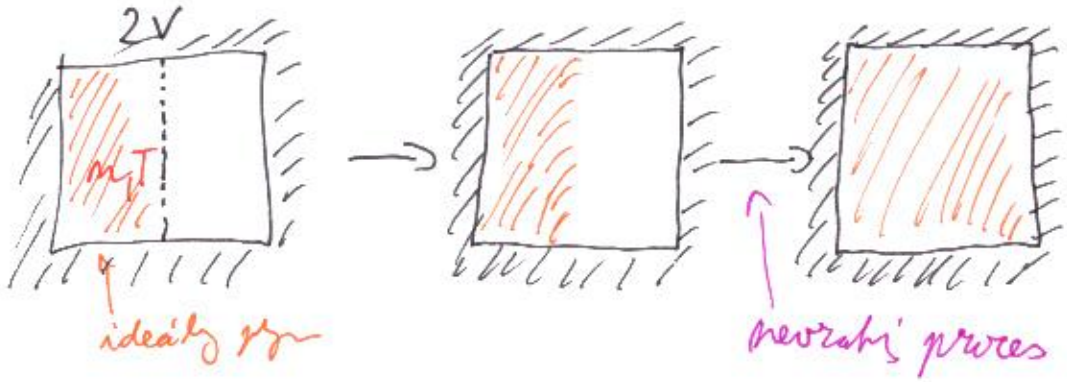
$$= -kT \log Z \underbrace{\sum_i dp_i}_{0} - kT \sum_i \log p_i \cdot dp_i = -kT\, d\Big(\sum_i \log p_i \cdot p_i\Big) =$$

$$= T\cdot dS \quad \text{lebo} \quad S = -k \sum_i \log p_i \cdot p_i$$

dve definície entropie sú konzistentné!

PRÍKLAD NEVRATNÉHO DEJA

↳ expanzia do vákua (uvoľnenie obmedzenia)



entropia ideálneho plynu $S(E,V)$

↓

pre ideálny plyn $E(T)$ pre ideálny plyn $S(T,V)$

z 1.T.Z $\quad dE = T\cdot dS - p\cdot dV \Rightarrow dS = \frac{3}{2}nR\frac{dT}{T} + \frac{p}{T}\cdot dV = \frac{3}{2}nR\frac{dT}{T} + \frac{nR}{V}dV$

$dE = \frac{3}{2}nR\,dT$

$$\Delta S_{A,B} = \frac{3}{2}nR\int_A^B \frac{dT}{T} + nR\int_A^B \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{3}{2}nR\log\frac{T_B}{T_A} + nR\log\frac{V_B}{V_A}$$

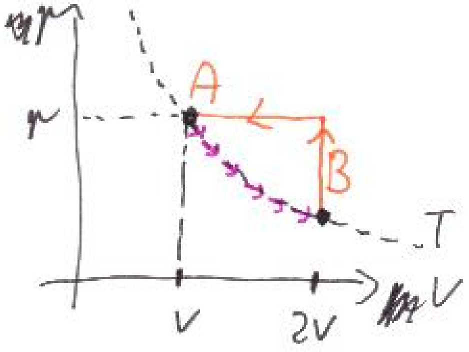
A: V_1, T_1, p → dané okrajovými podmienkami

B: $2V_1, T_B, p_B$

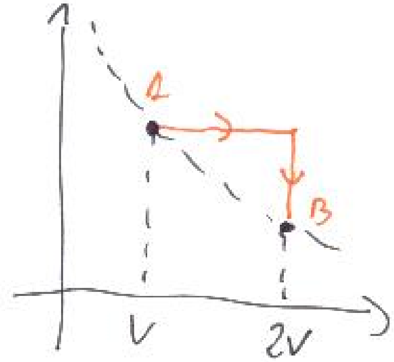
energia $E = \frac{3}{2}nRT$ sa nezmení! $\Rightarrow T_B = T$

$(V_1, T) \to (2V_1, T)$

$$\Delta S = nR\log\frac{2V}{V} = nR\log 2 > 0$$



ak spraviva vratný dej



celková zmena entropie musí byť nulová!

zmena entropie plynu je $nR \log 2$!

↳ muselo niečo pôsobiť na plyn čo mu bleskla entropiu aby celková $\Delta S = 0$

↳ izolovaná zmena z $A \to B$ je vratná!