## Funkce dvou proměnných I



$$z = z(x,y) \quad \text{nebo} \quad f(x,y,z) = 0 \quad \text{nebo} \quad x = x(y,z) \ \ldots$$

Zápis tečné roviny (diferenciální forma):

$$z(x+\mathrm{d}x, y+\mathrm{d}y) = z(x,y) + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

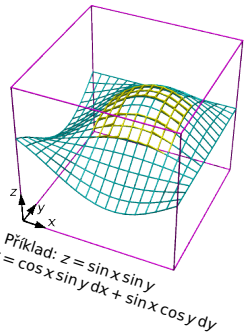
neboli

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

$$\Delta z = z_2 - z_1 = z(x_2,y_2) - z(x_1,y_1) = \int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} \mathrm{d}z \text{ (nezávisí na cestě)} \Rightarrow \oint \mathrm{d}z = 0$$

jinými matematickými slovy:

$$\vec{\nabla} z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) = \text{ gradient potenciálu } z$$




Příklad: $z = \sin x \sin y$
$\mathrm{d}z = \cos x \sin y \, \mathrm{d}x + \sin x \cos y \, \mathrm{d}y$

## Funkce dvou proměnných II



$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

Pro „normální“ funkce* platí (Schwarz, Clairaut, Young):

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

nepodstatná poznámka: Jarník to definuje opačně: $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

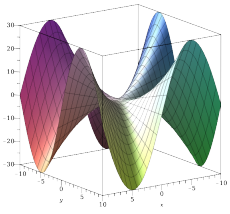
**Opačný postup:**

$$\mathrm{d}z = M(x,y)\,\mathrm{d}x + N(x,y)\,\mathrm{d}y$$

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$z(x,y)$ existuje (tj. $\mathrm{d}z$ je úplným diferenciálem) právě když

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$



*musí mít spojité druhé derivace, protipříklad: $z = xy(x^2-y^2)/(x^2+y^2)$ ↗

## Funkce dvou proměnných III



Pokud

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

pak píšeme

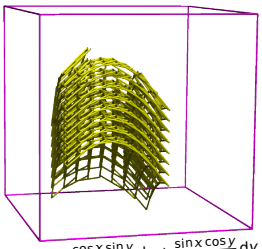
$$đz = M(x,y)\,\mathrm{d}x + N(x,y)\,\mathrm{d}y$$

a

$$\int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} đz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint đz \neq 0$$



Příklad: $đz = \frac{\cos x \sin y}{y}\,\mathrm{d}x + \frac{\sin x \cos y}{y}\,\mathrm{d}y$

$$\int_{x_1}^{x_2} M(x,y_1)\,\mathrm{d}x + \int_{y_1}^{y_2} N(x_2,y)\,\mathrm{d}y \neq \int_{y_1}^{y_2} M(x_1,y)\,\mathrm{d}y + \int_{x_1}^{x_2} N(x,y_2)\,\mathrm{d}x$$

## Funkce dvou proměnných IV



Jestliže

V termodynamice $x$ = empirická teplota
$y = V$ nebo $p$

$$\oint đz(x,y) \neq 0$$

pak (za určitých podmínek) existuje funkce (tzv. **integrační faktor**) $\beta(x,y)$ taková, že

$$\oint \beta(x,y)\,đz(x,y) = 0$$

**Příklad.** Pro ideální plyn složíme izotermický děj:

$$đQ = -đW = \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V \ [T]$$

a izochorické ohřívání

$$đQ = C_V \mathrm{d}T \ [V]$$

celkem

$$đQ = C_V \mathrm{d}T + \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

To není úplný diferenciál:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_V$$

Ale po znásobení $\beta = 1/T$:

$$\beta đQ = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nRT}{V}\frac{1}{T}\mathrm{d}V$$

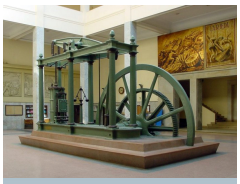
což je úplný diferenciál:

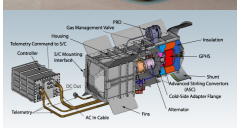
$$\left(\frac{\partial C_V \frac{1}{T}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}\frac{1}{T}}{\partial T}\right)_V = 0$$

## Tepelné stroje a entropie: historie



- 1. stol. – Heronova báň „míč boha větrů Aióla“ ↓
- ??–17. stol. – parní „hračky“
- 1712 – Thomas Newcomen – pumpování vody z dolů →→
- 1769 – James Watt – dvojčinný parní stroj, vnější kondenzátor
- 1816 – Robert Stirling
  Stirlingův motor ($^{238}$Pu, He) pro kosmický výzkum (2028?) ↘
- 1824 – Nicolas Léonard Sadi Carnot* – Carnotův cyklus
- 1850+ – Rudolf Clausius – entropie a vztah k teplu
- 1867 – James Clerk Maxwell – Maxwellův démon
- 1906–12 – Walther Nernst – třetí zákon termodyn.
- 1948 – Claude Shannon – informační entropie
- 1961 – Rolf Landauer – Landauerův princip





* jeho synovec Marie François Sadi Carnot by prezidentem Třetí Francouzské republiky, zavražděn anarchistou 1894

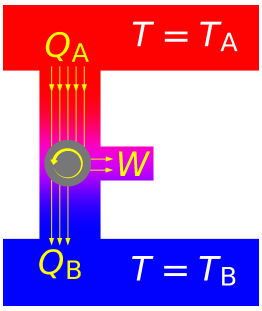


## Tepelný stroj



**Jde snadno:** přeměna práce v teplo
**Problém:** přeměna tepla v práci

Tepelný stroj je cyklicky pracující uzavřené[a] zařízení, které odebírá teplo z (teplejšího) zásobníku, část převede na práci a zbytek tepla vrátí do (chladnějšího) zásobníku.




1. zákon: $\Delta U = W + Q_A + Q_B = 0$

Znaménka: $Q_A > 0$, $Q_B < 0$, $W < 0$

**Účinnost**

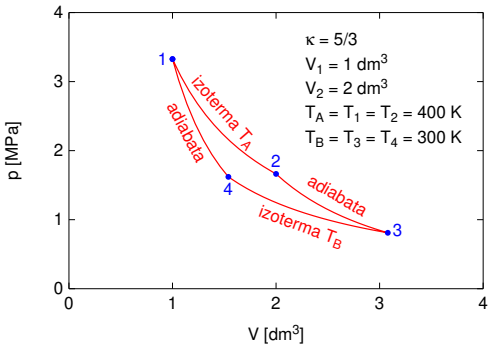
$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = \frac{-W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A}$$

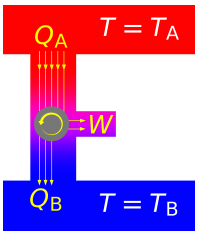
[a] uzavřený systém vyměňující s okolím teplo a práci, ale ne hmotu

## Carnotův tepelný stroj



**Vratně** pracující stroj naplněný ideálním plynem, $C_V$ = const




$$\Rightarrow \quad \eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}, \quad \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

## Carnotův tepelný stroj – odvození



| děj | typ | $W$ | $Q$ |
|---|---|---|---|
| $1 \to 2$ | $[T_A]$ | $-nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ | $Q_A = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ |
| $2 \to 3$ | [ad.] | $nC_{Vm}(T_3 - T_2)$ | 0 |
| $3 \to 4$ | $[T_B]$ | $-nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$ | $Q_B = nRT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$ |
| $4 \to 1$ | [ad.] | $nC_{Vm}(T_1 - T_4)$ | 0 |

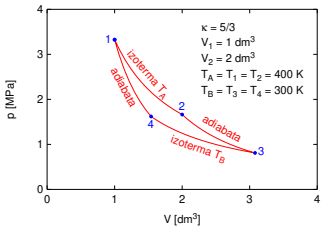
* vyruší se, neboť $T_1 = T_2 = T_A$, $T_3 = T_4 = T_B$

Z rovnic pro adiabatický **vratný děj:**

$$\begin{aligned} T_2 V_2^{\kappa-1} &= T_3 V_3^{\kappa-1} \\ T_4 V_4^{\kappa-1} &= T_1 V_1^{\kappa-1} \\ T_2 V_2^{\kappa-1} T_4 V_4^{\kappa-1} &= T_3 V_3^{\kappa-1} T_1 V_1^{\kappa-1} \\ V_2/V_1 &= V_3/V_4 \end{aligned}$$

zkrátí se, neboť $T_1 = T_2 = T_A$, $T_3 = T_4 = T_B$

$$\Rightarrow \quad \eta = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A}, \quad \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$




**nevratný děj:** (předpoklad: $Q_A$ je stejné)

- $|W|$ se zmenší
- $|Q_B|$ se zvětší ($Q_B$ bude zápornější)

$$\eta = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A} < \frac{T_A - T_B}{T_A}, \quad \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} < 0$$

## Druhý zákon termodynamiky



**Carnotův teorém**
Všechny tepelné stroje pracující vratně mezi stejnými tepelnými zásobníky mají stejnou účinnost bez ohledu na pracovní náplň.
⇒ můžeme použít výsledek z Carnotova cyklu

**Thomsonův princip**
Je nemožné sestrojit takový cyklicky pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci (perpetuum mobile 2. druhu).

**Clausiův princip**
Je nemožné sestrojit cyklicky pracující stroj, který by pouze převáděl teplo z chladnějšího tělesa na teplejší.

**Caratheodory**
V blízkosti jakéhokoliv stavu existují stavy nedosažitelné adiabaticky (tj. musím přenést teplo, abych se do nich dostal).

**Příklad.** Jaká je maximální teoretická (z hlediska termodynamiky) účinnost solárního článku pracujícího při teplotě 300 K? Teplota povrchu Slunce (tj. slunečního záření) je 6000 K.

$\eta = (6000 - 300)/6000 \leq 95\,\%$

## Tepelné čerpadlo



Tepelné čerpadlo (klimatizace v režimu topení) je opačně zapojený tepelný stroj. Odebírám teplo $Q_B > 0$ z chladnějšího zásobníku, přidám práci $W > 0$, využiju teplo $Q_A$ (ohřívám teplejší zásobník, $Q_A < 0$ vzhledem k tepelnému stroji).

**Příklad.** Venku je −20 °C, v místnosti chcete mít 21 °C. Topíte přímotopem a zaplatíte za topení 100 Kč/den. Kolik byste zaplatili, kdybyste měli vratně pracující tepelné čerpadlo?

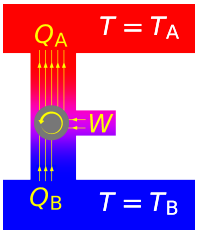
Znám teoretickou účinnost:

$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} = \frac{21 - (-20)}{273.15 + 21} = 14\,\% = \frac{W}{|Q_A|}$$

Přímotop spálí: $|Q_A| = W$

Čerpadlo potřebuje: $W = |Q_A|\eta$

Zaplatím 14 Kč/den




V praxi je spotřeba 2 krát až 3 krát větší než ideální, podle kvality a parametrů chladnějšího zásobníku (nejlepší je voda, pak zemina, nejhorší vzduch)

## Lednička



Lednička (mraznička, klimatizace v režimu chlazení) je opačně zapojený tepelný stroj. Zajímá mě teplo odebrané studenějšímu zásobníku, $Q_B > 0$ (vzhledem ke stroji).

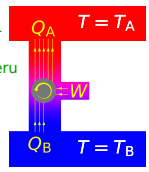
**Příklad.** Máte mrazák s vratně pracujícím agregátem. V mrazáku je teplota −18 °C. Je-li v místnosti 21 °C, zaplatíte za provoz 5 Kč/den. Kolik zaplatíte v letních vedrech, je-li okolní teplota 30 °C?

Znám $\eta = (T_A - T_B)/T_A = W/(-Q_A)$, potřebuji poměr $W/Q_B$:

$$Q_A + Q_B + W = 0, \quad Q_A = -\frac{W}{\eta} \;\Rightarrow\; \frac{-W}{\eta} + Q_B + W = 0 \;\Rightarrow\; \frac{W}{Q_B} = \frac{1}{1/\eta - 1} = 1/\left(\frac{T_A}{T_A - T_B} - 1\right) = \frac{T_A - T_B}{T_B}$$

Za předpokladu stejného chladícího výkonu $Q_B$ potřebuji příkon zvětšit v poměru

$$\frac{W^{\text{léto}}}{Q_B} : \frac{W^{\text{zima}}}{Q_B} = \frac{T_A^{\text{léto}} - T_B}{T_B} : \frac{T_A^{\text{zima}} - T_B}{T_B} = \frac{T_A^{\text{léto}} - T_B}{T_A^{\text{zima}} - T_B} = \frac{30-(-18)}{21-(-18)} = 1.231$$




**Ale** tepelné ztráty jsou úměrné rozdílu teplot, tj. v létě vzrostou v témže poměru

$$\frac{T_A^{\text{léto}} - T_B}{T_A^{\text{zima}} - T_B} = 1.231$$

Celkem zaplatím 5 Kč/den × $1.231^2$ = 7.6 Kč/den

## Klimatizace a tepelné čerpadlo



Příklad běžných split jednotek za 20–25 tis. Kč (2021)

$$\text{EER} = \frac{\text{chladící výkon}}{\text{el. příkon}} = \frac{Q_B}{W}$$

za definovaných podmínek

energy efficiency ratio

SEER = průměr z EER za „typickou sezónu“

$$\text{COP} = \frac{\text{topný výkon}}{\text{el. příkon}} = \frac{|Q_A|}{W}$$

za definovaných podmínek

coefficient of performance

SCOP = průměr z COP za „typickou sezónu“

Pozn.: v USA se EER udává v jednotkách BTU/Wh = 0.293, pro vnější teplotu 95 °F, vnitřní teplotu 80 °F a vnitřní vlhkost 50 %.

V Evropě v jednotkách kW/kW = 1, přesné podmínky se mi nepodařilo najít.

| Model | | | |
|---|---|---|---|
| Vnitřní jednotka | | CA25YR01G | CA35YR01G |
| Venkovní jednotka | | CA25YR01W | CA35YR01W |
| Chlazení | | | |
| Chladící výkon (Min–Max) (1) | kW | 2,6 (1,0–3,0) | 3,5 (1,0–4,0) |
| Elektrický příkon (Min–Max) (1) | kW | 0,85 (0,19–1,50) | 1,15 (0,19–1,60) |
| EER | - | 3,04 | 2,95 |
| SEER: Sezónní chladící faktor | - | 6,1 | 6,1 |
| Energetická třída | - | A++ | A++ |
| Návrhový výkon (Pdesignc) (2) | kW | 2,6 | 3,4 |
| Orientační roční spotřeba energie (3) (QCE) | kWh/a | 149 | 195 |
| Vytápění (Průměrná sezóna) | | | |
| Vytápěcí výkon (Min–Max) (1) | kW | 2,7 (1,0–3,0) | 3,8(1,0–4,2) |
| Elektrický příkon (Min–Max) (1) | kW | 0,70(0,19–1,50) | 1,07 (0,19–1,60) |
| COP | - | 3,86 | 3,55 |
| SCOP: Sezónní vytápěcí faktor | - | 4,0 | 4,0 |
| Energetická třída | - | A+ | A+ |
| Návrhový výkon (Pdesignc) (2) | kW | 2,0 | 2,7 |
| Orientační roční spotřeba energie (3) (QCE) | kWh/a | 700 | 945 |
| Vnitřní jednotka | | | |
| Rozměry (S x V x H) | mm | 790×255×200 | 790×255×200 |
| Hmotnost | Kg | 7,5 | 7,5 |
| Průtok vzduchu (Max) | $m^3$/min | 9,2 | 9,7 |
| Výkon odvlhčování | l/hr | 0,9 | 1,2 |
| Akustický výkon (Max) | dB(A) | 56 | 56 |
| Hladina akustického tlaku (Min-Max) | dB(A) | 19-38 | 19-39 |
| Venkovní jednotka | | | |
| Rozměry (S x V x H) | mm | 660×483×240 | 660×483×240 |
| Hmotnost | Kg | 22 | 24 |
| Akustický výkon (Max) | dB(A) | 62 | 62 |
| Hladina akustického tlaku (Min-Max) | dB(A) | 47-54 | 47-54 |
| Elektrické připojení | V, Hz, Ø | 220-240V~,50Hz,1P | 220-240V~,50Hz,1P |
| Pracovní rozsah venkovních teplot (Chlazení) | °C | -15° ~43° | -15° ~43° |
| Pracovní rozsah venkovních teplot (Vytápění) | °C | -15° ~24° | -15° ~24° |
| Kompresor | - | LG | GMCC |
| Instalace | | | |
| Průměr potrubí Kapalina/Plyn | mm(palec) | 6,35 (1/4) / 9,52 (3/8) | 6,35 (1/4) / 9,52 (3/8) |

## Druhý zákon termodynamiky – matematická formulace



$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0 \quad \text{„}\Rightarrow\text{“} \quad \oint \frac{đQ}{T} = 0 \quad \text{(vratné cyklické děje)}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} < 0 \quad \text{„}\Rightarrow\text{“} \quad \oint \frac{đQ}{T} < 0 \quad \text{(nevratné cyklické děje)}$$

⇒ $1/T$ je integrační faktor a platí:

$$\frac{đQ}{T} = \mathrm{d}S \quad \text{(vratný děj)}, \qquad \frac{đQ}{T} < \mathrm{d}S \quad \text{(nevratný děj)}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \quad \text{(vratný děj)}, \qquad \mathrm{d}S > \frac{đQ}{T} \quad \text{(nevratný děj)}$$

kde $S$ je nový potenciál (termodynamická funkce) zvaná **entropie**

Nerovnost možná „vypadá opačně“. Uvažujme následující nevratný děj: vykonání práce ($đW > 0$), která se třením změní na teplo, které odebereme ($đQ < 0$). Změna vnitřní energie je $\mathrm{d}U = đW + đQ = 0$, jsme tedy ve stejném stavu a $\mathrm{d}S = 0$. Ale $đQ/T < 0$, jak se sluší pro nevratný cyklický děj.

**Adiabatický děj:** $\mathrm{d}S = 0$ (vratný), $\mathrm{d}S > 0$ (nevratný)

## Ještě druhý zákon

[pic/entropy.sh]



Uvažujme **vratné** adiabatické děje ($đQ = 0$)

Ve vhodných proměnných (třeba $T$, $V$, $p$) se systém pohybuje po (nad)ploše

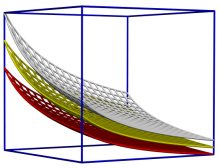
Nadplochy se neprotínají (protínání ⇒ perpetuum mobile 2. druhu)

Přidání tepla vede ke změně nadplochy ↑, ubrání ↓

Disipace energie (**nevratný** proces práce → teplo) vede ke změně nadplochy ↑, nikdy ↓

Plochy jsou plochami konstantní entropie

Entropie vzrůstá ↑ ve směru přidání tepla či disipace



Carathéodory: V každém okolí stavu systému existují stavy adiabaticky nedosažitelné.

Stejné $T$ a $S$ dostanou i medúzy neznající ideální plyn.

credit: Wikipedia

**Matematický důsledek.** Pro jakoukoliv empirickou teplotu $t$ a jakoukoliv látku popsanou termickou ($p = p(V, t)$) a kalorickou ($U = U(V, t)$) stavovou rovnicí existuje funkce $\beta(t)$ taková, že $\beta đQ$ je úplný diferenciál; pak $T = 1/\beta$ a $\mathrm{d}S = \beta đQ$ jsou až na multiplikativní konstantu stejné.

## Spojení prvního a druhého zákona



$$đQ = T\mathrm{d}S \quad \text{(vratně)}$$
$$đW = -p\mathrm{d}V \quad \text{(vratně, jen objemová práce)}$$

$$\mathrm{d}U = đQ + đW$$

↓ vratně, jen objemová práce

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

= **fundamentální rovnice**[†] pro vnitřní energii:

$S$ a $V$ jsou **přirozené proměnné**: $U = U(S, V)$

- Pokud se koná jen objemová práce, jsou pro úplný popis systému potřeba dvě nezávisle proměnné
- Vhodné je používat intenzivní proměnné: $S \to T$, $V \to p$

[†] též **Gibbsova fundamentální rovnice** nebo **Gibbsova rovnice**

## Další termodynamické potenciály (funkce)



**Vnitřní energie**

$$U(S, V) \qquad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

**Entalpie**

$$H(S, p) = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V V \;\Rightarrow\; \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

**Helmholtzova (volná) energie**, volná energie [fyz.]

$$F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_S S \;\Rightarrow\; \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

často se značí $A$

**Gibbsova (volná) energie**, volná energie [chem.], volná entalpie [fyz.]

$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_S S \;\Rightarrow\; \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

Nebo také: $G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_V V$

(Gibbsovy) (fundamentální) rovnice

koná se jen objemová práce

přirozené proměnné jsou červeně

## Důsledky fundamentálních rovnic



$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \;\Rightarrow\; T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \; -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \;\Rightarrow\; -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\overset{\text{např.}}{\Rightarrow} \quad G(T, p_2) = G(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(T, p)\,\mathrm{d}p$$

## Maxwellovy vztahy



$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

} málo užitečné

důkaz ↓

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

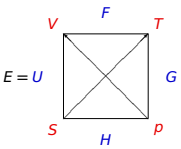
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

} užitečné k výpočtu $S$

$\mathrm{d}F$ je totální diferenciál ⇒ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

## Mnemotechnická pomůcka






Proměnné: Velký Trapas

Funkce: podle abecedy EFGH (Energie → $U$)

**Přirozené proměnné** jsou po straně: $S \;\; {}_H \;\; p \Rightarrow H = H(S, p)$

**Vztahy mezi funkcemi**:
obejdeme trojúhelník, začneme diagonálou (po šipce (+), proti (−))

např. $H = p \overset{(+)}{\to} V + U \Rightarrow H = pV + U$

**Gibbsovy fundamentální rovnice**: k d(přirozená proměnná) patří proměnná po šipce (+) či proti (−): $S \to T$, $p \to V \Rightarrow \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$

**Maxwellovy vztahy**: protilehlé strany, znaménka podle šipek

$$\text{např.} \quad \begin{matrix} V & T \\ | & | \\ S & p \end{matrix} \to \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \text{ nebo } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

## Entropie jako funkce teploty a objemu



$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S = đQ = C_V \mathrm{d}T \quad [V]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

$C_V$ a $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ jsou experimentálně dostupné (a musí být konečné)

⇒

$$S(T_2, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$$

$$S(T, V_2) = S(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

Entropie $S(T, V)$ sama o sobě není až tak důležitá, ale je součástí Helmholtzovy energie.

## Entropie jako funkce teploty a tlaku



$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

- $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \;\Rightarrow\; \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S = \text{đ}Q = C_p\mathrm{d}T \quad [p]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

$C_p$ a $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ jsou experimentálně dostupné (a musí být konečné: fázový přechod pojednáme později)

$\Rightarrow$

$$S(T_2,p) = S(T_1,p) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

$$S(T,p_2) = S(T,p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

Entropie sama o sobě není tak důležitá, ale je součástí Gibbsovy energie

## Výpočet změny entropie při změně objemu/tlaku



- Izotermické rozpínání ideálního plynu, známe počáteční a koncový **objem**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V}\mathrm{d}V = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

- Izotermické rozpínání ideálního plynu, známe počáteční a koncový **tlak**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial T}\right)_p = -\frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p}\mathrm{d}p = -nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$
$$= -nR\ln\frac{nRT/V_2}{nRT/V_1} = -nR\ln\frac{V_1}{V_2} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

## Příklad výpočtu změny entropie při změně objemu



- Izotermické rozpínání reálného plynu, známe počáteční a koncový **objem**, van der Waalsova rovnice

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_\mathrm{m} - b}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V_\mathrm{m} - b}\mathrm{d}V = R\Big[\ln(V_\mathrm{m} - b)\Big]_{V_1}^{V_2} = R\ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

- V případě zadaných tlaků je nutno spočítat objemy (kubická rovnice) a také ověřit, zda nenatrefíme na přechod kapalina–pára

## Příklad výpočtu změny entropie při změně tlaku



- Izotermické rozpínání reálného plynu, známe počáteční a koncový **tlak**, tlaková viriálová rovnice

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} + B$$

$$\left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p} - \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}$$

$$\Delta S_\mathrm{m} = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -R\ln\frac{p_2}{p_1} - \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}(p_2 - p_1)$$

## Výpočet entropie při změně teploty



**Izochorický děj**

$$\Delta S_\mathrm{m} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T, \quad \text{za konstantní } C_{V\mathrm{m}}: \; \Delta S_\mathrm{m} = C_{V\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

**Izobarický děj**

$$\Delta S_\mathrm{m} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T \quad \text{za konstantní } C_{p,\mathrm{m}}: \; \Delta S_\mathrm{m} = C_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

**Fázový přechod za** $[T,p]$:

$$\Delta_\mathrm{tr} S_\mathrm{m} = \frac{Q_{\mathrm{tr},\mathrm{m}}}{T} = \frac{\Delta_\mathrm{tr} H_\mathrm{m}}{T}$$

**Příklad.** Změna entropie (led 250 K) → (voda 350 K):

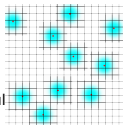
$$\Delta S_\mathrm{m} = \int_{250\,\mathrm{K}}^{273.15\,\mathrm{K}} \frac{C_{p,\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}}{T}\mathrm{d}T + \frac{\Delta_\mathrm{tání} H_\mathrm{m}}{273.15\,\mathrm{K}} + \int_{273.15\,\mathrm{K}}^{350\,\mathrm{K}} \frac{C_{p,\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}}{T}\mathrm{d}T$$

## Podvodné „odvození“ Boltzmannovy rovnice pro entropii

[jkv -Wn pic/BoltzmannTomb.jpg]



Jednoatomový ideální plyn:



- umíme měřit polohu molekuly s přesností $\delta x$, objem s přesností $\delta V = \delta x^3$
- v objemu $V_1$ je $V_1/\delta V$ možností, kam umístit jednu molekulu
- v objemu $V_1$ je $W_1 = (V_1/\delta V)^N/N!$ možností, kam umístit $N$ identických molekul

$$S_2 - S_1 = \Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$
$$= Nk_\mathrm{B}\ln\frac{V_2/\delta V}{V_1/\delta V} = k_\mathrm{B}\ln\frac{(V_2/\delta V)^N/N!}{(V_1/\delta V)^N/N!} = k_\mathrm{B}\ln\frac{W_2}{W_1} = k_\mathrm{B}\ln W_2 - k_\mathrm{B}\ln W_1$$

**Boltzmannova rovnice pro entropii** ($W$ = počet stavů)

$$S = k_\mathrm{B}\ln W + \text{const}$$

Boltzmannova konstanta
$k_\mathrm{B} = \frac{R}{N_\mathrm{A}} = 1.380649\times10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$

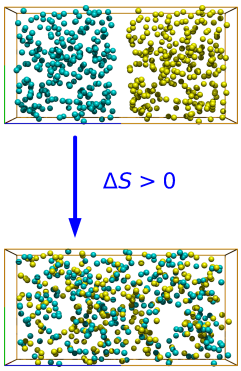
- const = 0 podle třetího zákona termodynamiky (viz příště)

## Interpretace entropie

[simul/mixg.sh]



- Entropie je mírou neuspořádanosti (počtu možností, jak realizovat stav):
  - v polohách $\vec{r}_i$ částic (viz minulý slajd)
  - v rychlostech $\vec{v}_i$ částic (vyšší teplota ⇒ větší rychlosti ⇒ více stavů pro stejnou přesnost $\delta v$)[a]
- Nevratné děje v izolovaném systému: $\mathrm{d}S > 0$ (entropie roste), což **definuje směr toku času**, protože mikroskopické přírodní zákony jsou invariantní vzhledem inverzi času (přesněji vč. záměny částice/antičástice a zrcadlení, CPT teorém).
- $S$(krystal) < $S$(kapalina) < $S$(plyn)




[a] Přesněji: Minimální měřitelný element objemu fázového prostoru $(\vec{r},\vec{p})$, $\vec{p} = m\vec{v}$, jedné částice je roven $h^3$ ($h$ = Planckova konstanta). Pro $N$ částic v dostatečně vysokých kvantových stavech tak, aby tyto stavy byly rozlišitelné, je to $h^{3N}$.

## Transformace $S \to T$ v $U$ a $H$ jednoduše



$U(S,V) \to U(T,V)$:

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \quad\Rightarrow\quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

$H(S,p) \to H(T,p)$:

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \quad\Rightarrow\quad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p = C_p\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$$

**Ideální plyn:**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left(\frac{\partial (nRT/V)}{\partial T}\right)_V - p = T\cdot(nR/V) - p = p - p = 0$$

. . . což jsme předpokládali při odvození Carnotova cyklu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\left(\frac{\partial (nRT/p)}{\partial T}\right)_p = V - T\cdot(nR/p) = V - V = 0$$

Striktně matematicky nepřesné, protože používám stejný symbol $U$ či $H$ pro dvě různé funkce.

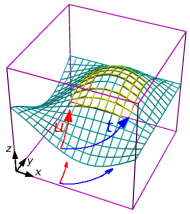
## Matematické osvěžení – záměna proměnných



Máme funkci dvou proměnných:

$$z = z(x,y)$$

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$




Nechť $x = x(t)$, $y = y(t)$. Pak

$$\frac{\mathrm{d}z(x(t),y(t))}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}$$

Nechť $x = x(t,u)$, $y = y(t,u)$. Pak $z$ můžeme interpretovat $z$ jako funkci $z = z(t,u)$ prostřednictvím $x, y$ a platí:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_u = \left(\frac{\partial z(x(t,u),y(t,u))}{\partial t}\right)_u = \left(\frac{\partial z(t,u)}{\partial t}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_u + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_u$$

Matematici nemají tento způsob zápisu rádi. Termodynamici ano, ale musíme mít přehled a psát důsledně konstantní veličiny za symbol parciální derivace.

## Matematické osvěžení – záměna proměnné



Ve stejném stylu:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z(x,y(x,u))}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

. . . tento trik budeme ještě potřebovat!

**Příklad.**

$$z(x,y) = x + y, \quad y = u/x$$
$$= x + u/x \equiv z(x,u)$$

V matematice:
$z^1(\alpha,\beta) = \alpha + \beta$
$z^2(\alpha,\beta) = \alpha + \alpha/\beta$
$z(x,y) \stackrel{?}{=} z(x,u/x)$

Přímo: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial (x + u/x)}{\partial x}\right)_u = 1 - \frac{u}{x^2}$

Vzorec: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial (x+y)}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial (x+y)}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial u/x}{\partial x}\right)_u = 1 + 1\cdot\left(-\frac{u}{x^2}\right)$

## Transformace $S \to T$ v $U$ a $H$ ještě jednou



- Chceme $U(S,V) \to U(T,V)$. Diferenciálně:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \quad \to \quad \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \text{ (definice)}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \text{ (Maxwell)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U(S(T,V),V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

- Chceme $H(S,p) \to H(T,p)$. Diferenciálně:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \quad \to \quad \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \text{ (definice)}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ (Maxwell)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H(S(T,p),p)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$