Funkce dvou proměnných I

$z = z(x, y)$ nebo $f(x, y, z) = 0$ nebo $x = x(y, z)$ . . .

Zápis tečné roviny (diferenciální forma):

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

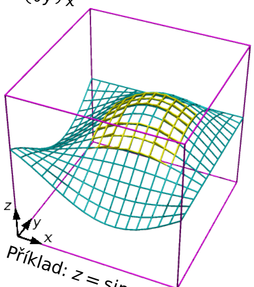
neboli

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\begin{aligned}\Delta z &= z_2 - z_1 = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \\ &= \int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} dz \text{ (nezávisí na cestě)} \Rightarrow \oint dz = 0\end{aligned}$$

jinými matematickými slovy:

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



Příklad: $z = \sin x \sin y$

Funkce dvou proměnných II

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Pro „normální“ funkce* platí (Schwartzova věta):

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

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

Opačný postup:

$$dz = M(x, y)\, dx + N(x, y)\, dy$$

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

$z(x, y)$ existuje (tj. dz 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

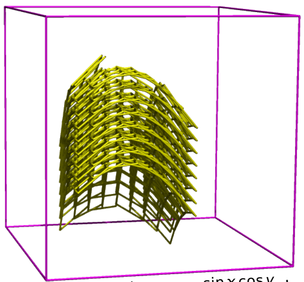
$$đz = M(x, y)\, dx + N(x, y)\, dy$$

a

$$\int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} đz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint đz \neq 0$$



Příklad: $đz = \frac{\cos x \sin y}{y} dx + \frac{\sin x \cos y}{y} dy$

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

Funkce dvou proměnných IV

Jestliže

$$\oint đz(x, y) \neq 0$$

pak (za určitých podmínek) existuje funkce **integrační faktor** $t(x, y)$ takový, že

$$\oint t(x, y) đz(x, y) = 0$$

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

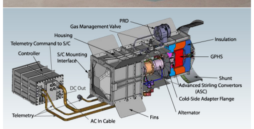
Příklad. Vratný izotermický děj pro ideální plyn, $Q \neq Q(T, V)$, $t = 1/T$:

$$đQ = -đW = 0\, dT + \frac{nRT}{V} dV \qquad t đQ = 0\, dT + \frac{nRT}{V}\frac{1}{T} dV$$

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

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 – plánovaný pro kosmický výzkum ^{238}Pu, He
- 1824 - Nicolas Léonard Sadi Carnot – Carnotův cyklus
- 1850+ – Rudolf Clausius – entropie a vztah k teplu
- 1867 – James Clerk Maxwell – Maxwellův démon
- 1948 – Claude Shannon – informační entropie
- 1961 – Rolf Landauer – Landauerův princip



Tepelný stroj

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

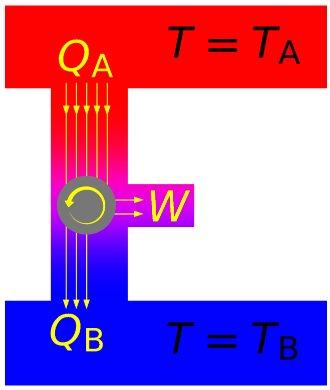
Tepelný stroj je cyklicky pracující zařízení, které odebírá teplo z (teplejšího) zásobníku, část převede na práci a zbytek tepla vrátí do (chladnějšího) zásobníku.

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

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

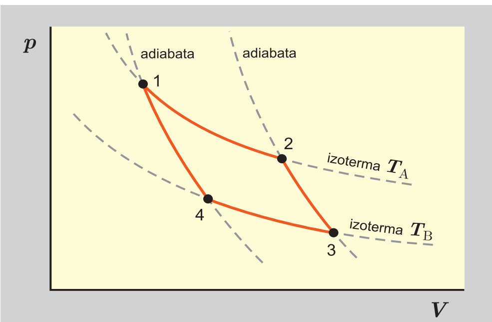
Účinnost

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



Carnotův tepelný stroj

Vratně pracující stroj naplněný ideálním plynem, $C_V = \text{const}$

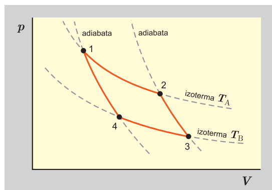


$$\Rightarrow \quad \eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}, \qquad \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0$$

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.]	$nC_{V,m}(T_3 - T_2)$	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.]	$nC_{V,m}(T_1 - T_4)$	0

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



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, neb: $T_1 = T_2 = T_A$, $T_3 = T_4 = T_B$

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

nevratný děj:

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

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

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} < 0$$

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.

$(6000-300)/6000 = 95\ \%$

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 čerpadla:

$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} = 14\% = \frac{W}{|Q_A|}$$

Přímotop spálí: $|Q_A| = W$

Čerpadlo potřebuje: $W = |Q_A|\eta$

Zaplatím 14 Kč/den.

V praxi je účinnost 1/3 až 1/2 teoretické účinnosti podle kvality a parametrů chladnějšího zásobníku (vzduch < zemina < voda)

Lednička

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

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

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

$$Q_A + Q_B + W = 0,\quad Q_A = -W/\eta \quad\Rightarrow\quad -W/\eta + Q_B + W = 0 \quad\Rightarrow W = \frac{Q_B}{1/\eta - 1}$$

$$\eta_{\text{zima}} = \frac{21-(-18)}{273.15-18} = 0.15285 \quad \eta_{\text{léto}} = \frac{30-(-18)}{273.15-18} = 0.18813$$

Za předpokladu stejného chladícího výkonu potřebuji příkon zvětšit v poměru

$$\frac{1/(1/\eta_{\text{léto}}-1)}{1/(1/\eta_{\text{zima}}-1)} = 1.284$$

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

$$\frac{30-(-18)}{21-(-18)} = 1.231$$

Celkem zaplatím 5 Kč/den × 1.284 × 1.231 = 7.9 Kč/den

Druhý zákon termodynamiky – matematická formulace

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

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

⇒ $1/T$ je integrační faktor a platí:

$$\frac{đQ}{T} = dS \quad \text{(vratný děj)} \qquad \frac{đQ}{T} < dS \quad \text{(nevratný děj)}$$

$$dS = \frac{đQ}{T} \quad \text{(vratný děj)} \qquad dS > \frac{đQ}{T} \quad \text{(nevratný děj)}$$

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

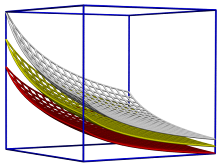
Adiabatický děj: $dS = 0$ (vratný), $dS > 0$ (nevratný)

Statistická interpretace entropie

- Entropie je mírou neuspořádanosti (počtu možností, jak realizovat stav)
- Nevratné děje v izolovaném systému: $dS > 0$ (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)

Ještě druhý zákon

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



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

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.

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 $dS = \beta đQ$ jsou až na multiplikativní konstantu stejné.


credit: Wikipedia

Spojení prvního a druhého zákona

$$\begin{aligned} đQ &= T dS && \text{(vratně)} \\ đW &= -p dV && \text{(vratně, jen objemová práce)} \end{aligned}$$

$$dU = đQ + đW$$

↓ vratně, jen objemová práce

$$\boxed{dU = T dS - p dV}$$

= Fundamentální rovnice (Gibbsova 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: $S \to T$, $V \to p$

Další termodynamické potenciály (funkce)

Vnitřní energie

$U(S, V)$ $\qquad dU = T dS - p dV$

Entalpie

$H(S, p) = U + pV \;= U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \;\Rightarrow\; dH = T dS + V dp$

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

$F(T, V) = U - TS \;= U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S \;\Rightarrow\; dF = -S dT - p dV$

často se značí A

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

$G(T, p) = H - TS \;= H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p S \;\Rightarrow\; dG = -S dT + V dp$

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

(Gibbsovy) (fundamentální) rovnice

přirozené proměnné jsou červeně

Důsledky fundamentálních rovnic

$$dU = TdS - p\,dV \quad\Rightarrow\quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,\ -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dH = TdS + Vdp \quad\Rightarrow\quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p,\quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$dF = -SdT - p\,dV \quad\Rightarrow\quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\ -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad\Rightarrow\quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

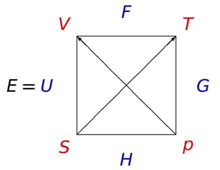
$$\overset{\text{např.}}{\Rightarrow}\quad G(T,p_2) = G(T,p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(T,p)\,dp$$

Maxwellovy vztahy

$$\left.\begin{array}{l} dU = TdS - p\,dV \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\[2ex] dH = TdS + Vdp \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \end{array}\right\}\ \text{málo užitečné}$$

$$\left.\begin{array}{l} dF = -SdT - p\,dV \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\[2ex] dG = -SdT + Vdp \quad\Rightarrow\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{array}\right\}\ \text{užitečné k výpočtu } S$$

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 (−): $S \to T$, $p \to V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$

Maxwellovy vztahy: protilehlé strany, znaménka podle šipek

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

Entropie jako funkce teploty a objemu

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

- $dU = TdS - p\,dV \quad\Rightarrow\quad dU = TdS = đQ = C_V dT \quad [V]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

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

$$\boxed{dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV}$$

$\Rightarrow$

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

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

Entropie sama o sobě není důležitá, ale je součástí Helmholtzovy volné energie

Entropie jako funkce teploty a tlaku

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

- $dH = TdS + Vdp \quad\Rightarrow\quad dH = TdS = đQ = C_p dT \quad [p]$
- Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

C_p a $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ jsou experimentálně dostupné

$$\boxed{dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp}$$

$\Rightarrow$

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

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

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

Výpočet změny entropie při změně objemu/tlaku

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

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

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

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

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

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp = -nR \ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= -nR \ln\frac{nRT/V_2}{nRT/V_1} = -nR \ln\frac{V_1}{V_2} = nR \ln\frac{V_2}{V_1}$$

Podvodné „odvození“ Boltzmannovy rovnice pro entropii

Jednoatomový ideální plyn:

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

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 = \Delta S &= nR \ln\frac{V_2}{V_1} \\ &= Nk_B \ln\frac{V_2/\delta V}{V_1/\delta V} = k_B \ln\frac{(V_2/\delta V)^N/N!}{(V_1/\delta V)^N/N!} = k_B \ln\frac{W_2}{W_1} = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 \end{aligned}$$

Boltzmannova rovnice pro entropii (W = počet stavů)

$$\boxed{S = k_B \ln W} + \text{const}$$

- const = 0 podle třetího zákona termodynamiky
- 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}.

Příklad výpočtu změny entropie při změně objemu

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

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

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

- 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 $[T, p]$:

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

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

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

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

$U(S,V) \to U(T,V)$ zcela formálně:

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

symbolika je matematicky špatně, $U(S,V)$ je matematicky jiná funkce než $U(T,V)$

$H(S,p) \to H(T,p)$ zcela formálně:

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

Ideální plyn:

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

... což jsme předpokládali při odvození Carnotova cyklu

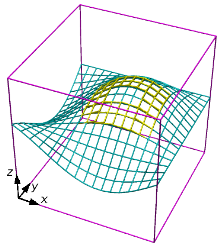
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\left(\frac{\partial(nRT/p)}{\partial T}\right)_p - p = V - T \times (nR/p) = V - V = 0$$

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

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

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. My ano, ale musíme mít přehled o veličinách, které jsou konstantní, a psát je za symbol parciální derivace.

Matematické osvěžení – záměna proměnné

Nyní $t(x,y) = x$, tj. funkci $z = z(x,y)$ chceme interpretovat jako $z = z(x,u)$, kde $y = y(x,u)$. Platí:

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

Příklad.

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

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

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

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:

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

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

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