

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

Zápis tečné roviny (diferenciální forma):

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

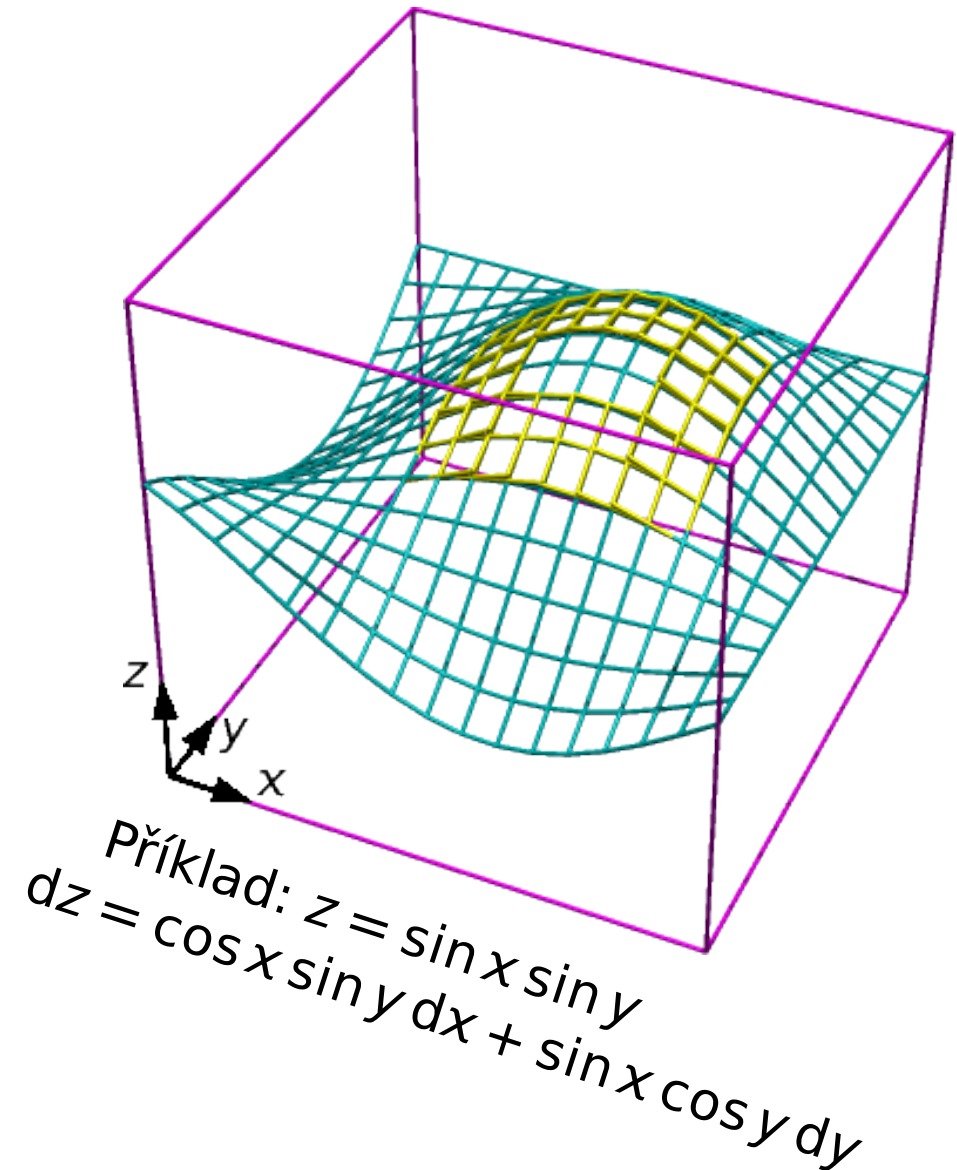
neboli

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

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

jinými matematickými slovy:

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



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

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:

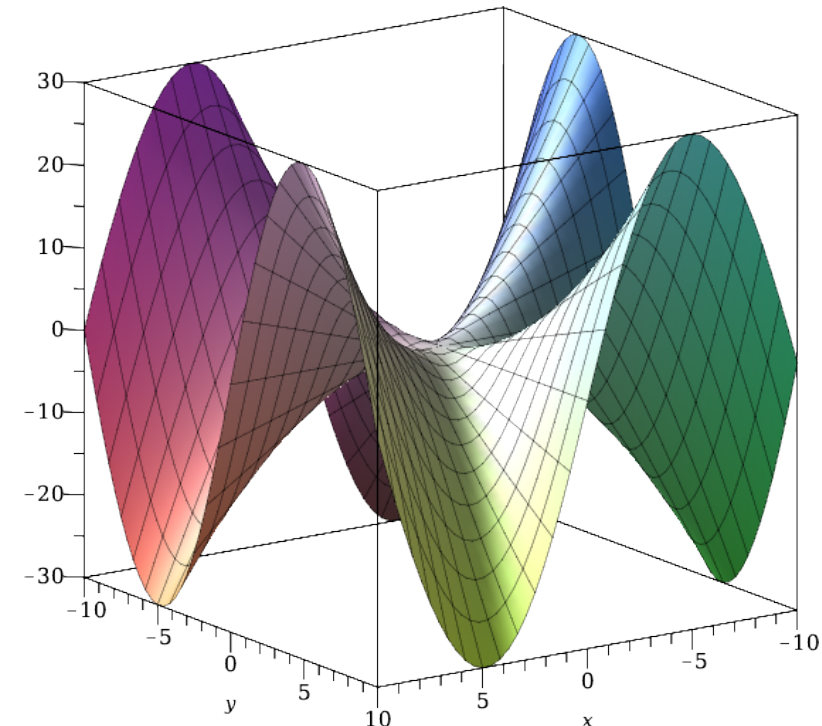
$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

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

$z(x, y)$ 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 spojitě druhé derivace, protipříklad: $z = xy(x^2 - y^2)/(x^2 + y^2)$ ↗



Pokud

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

pak píšeme

$$\textcolor{red}{d}z = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

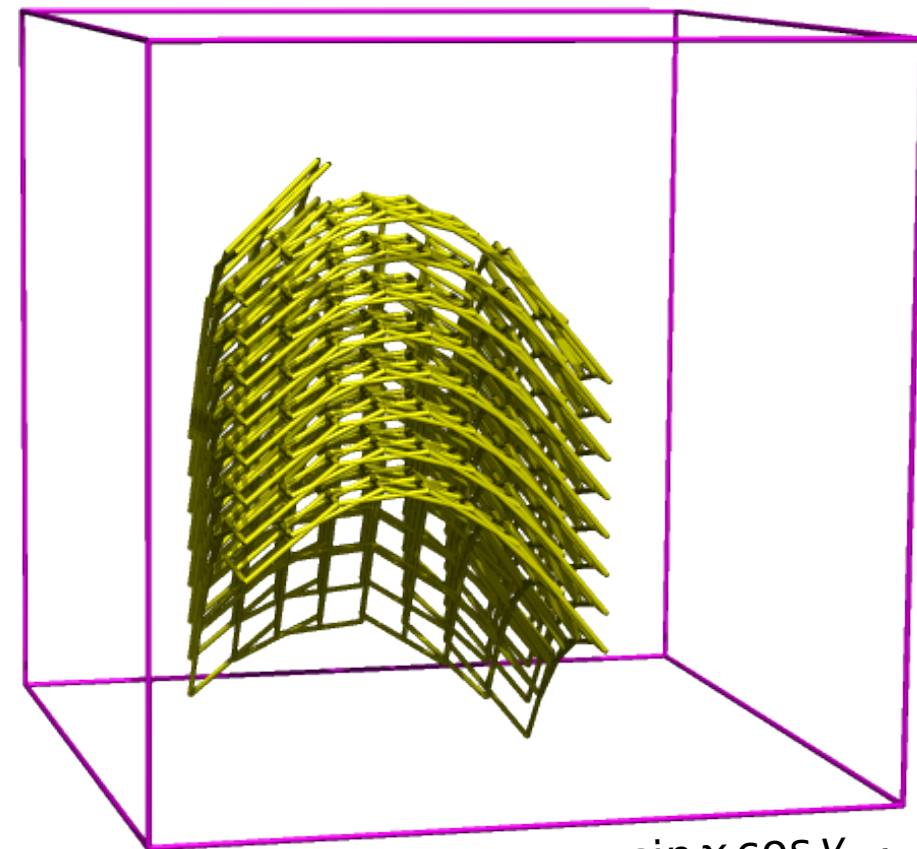
a

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint dz \neq 0$$

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



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

Jestliže

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

$$\oint dz(x, y) \neq 0$$

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

$$\oint \beta(x, y) dz(x, y) = 0$$

Příklad. Pro ideální plyn složíme izotermický děj:

$$dQ = -dW = \frac{nRT}{V} dV [T]$$

a izochorické ohřívání

$$dQ = C_V dT [V]$$

celkem

$$dQ = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

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 $\beta = 1/T$:

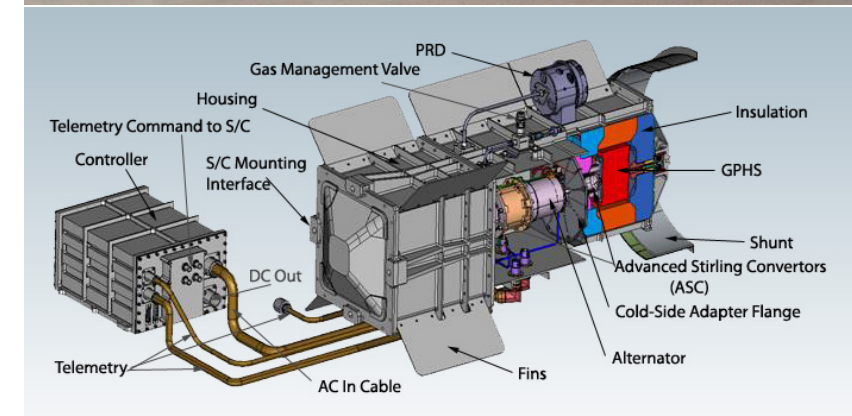
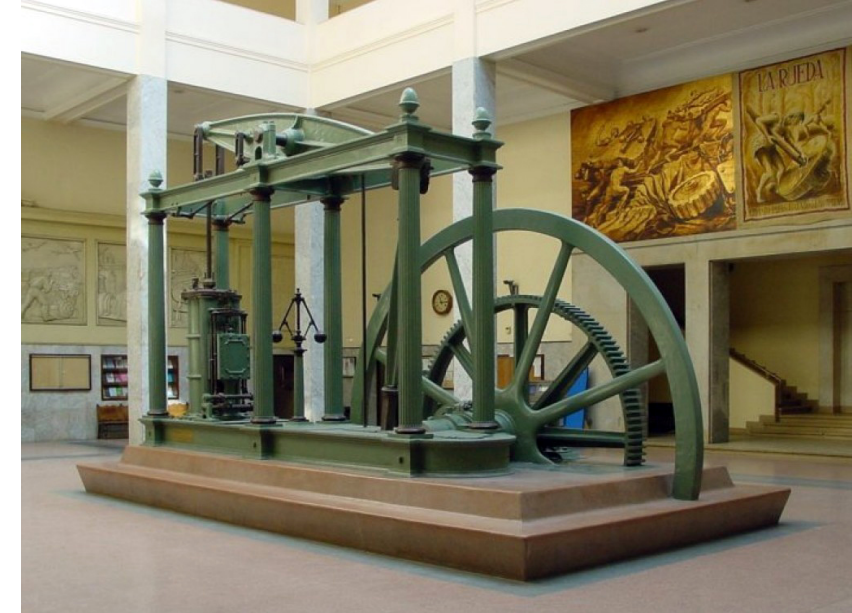
$$\beta dQ = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nRT}{V} \frac{1}{T} dV$$

což je úplný diferenciál:

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

- 1. stol. – Heronova bání „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



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.

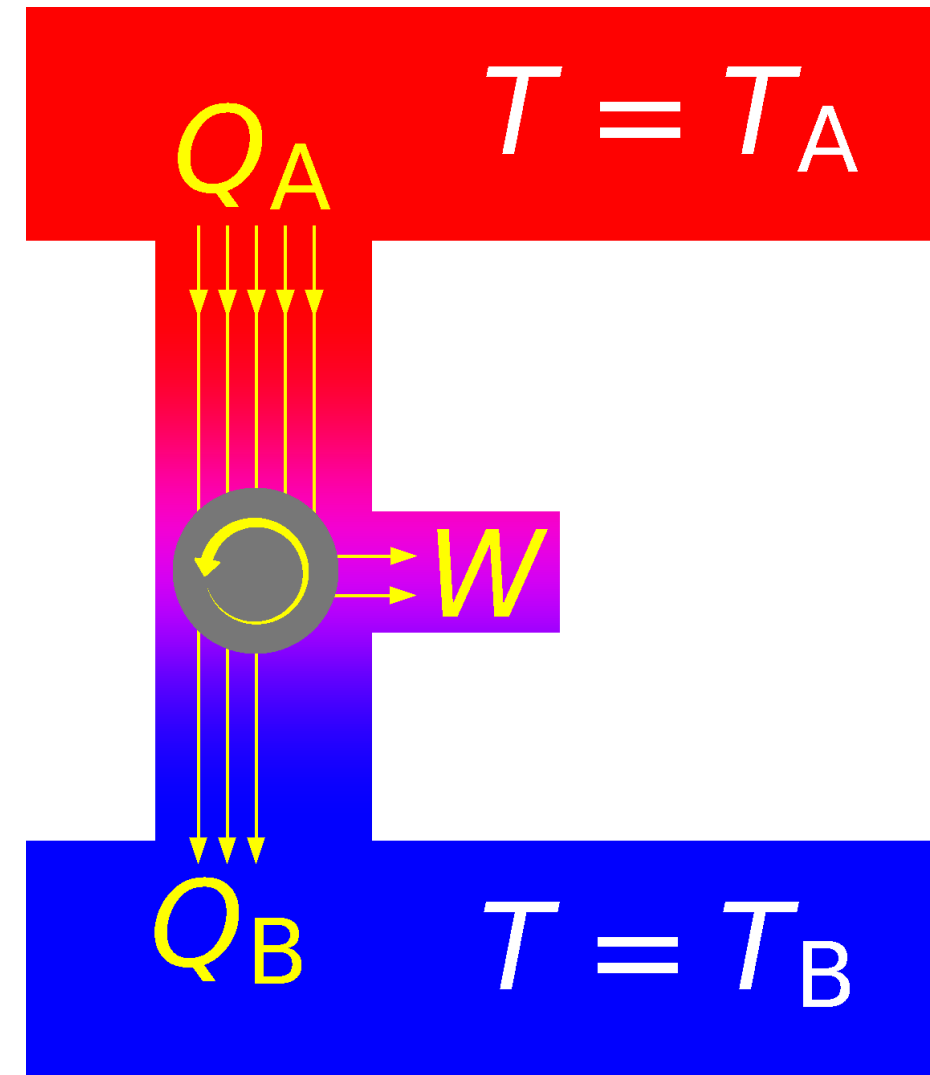
1. zákon: $\Delta U = W + Q_A + Q_B = 0$

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

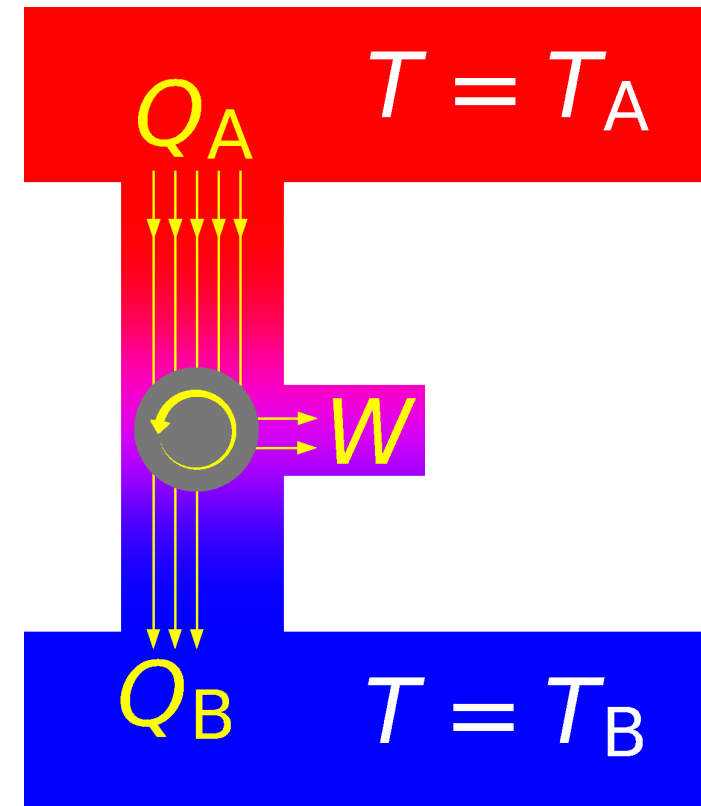
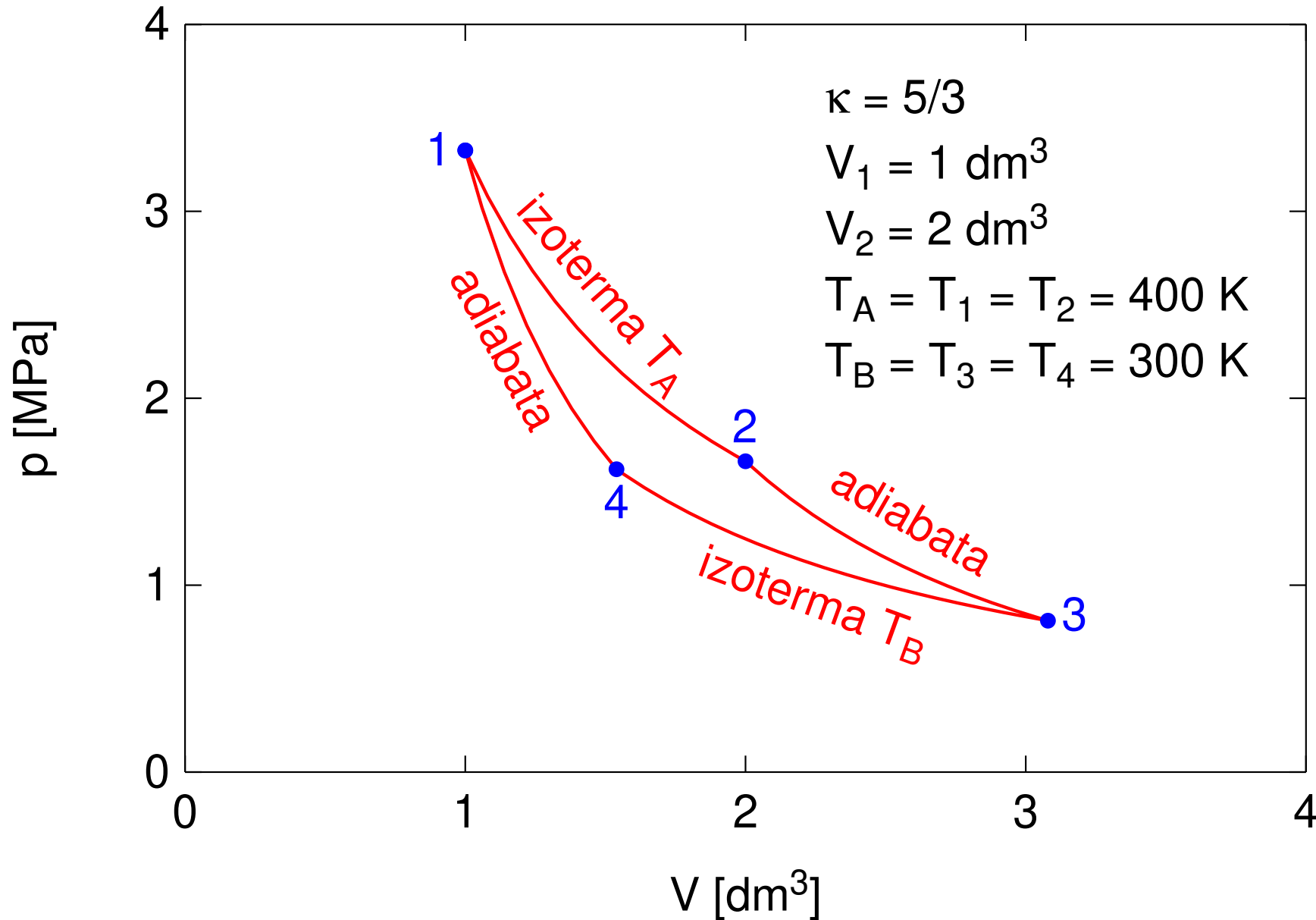
Účinnost

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

^auzavřený systém vyměňující s okolím teplo a práci, ale ne hmotu



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



$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}$$

$\Rightarrow$

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

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

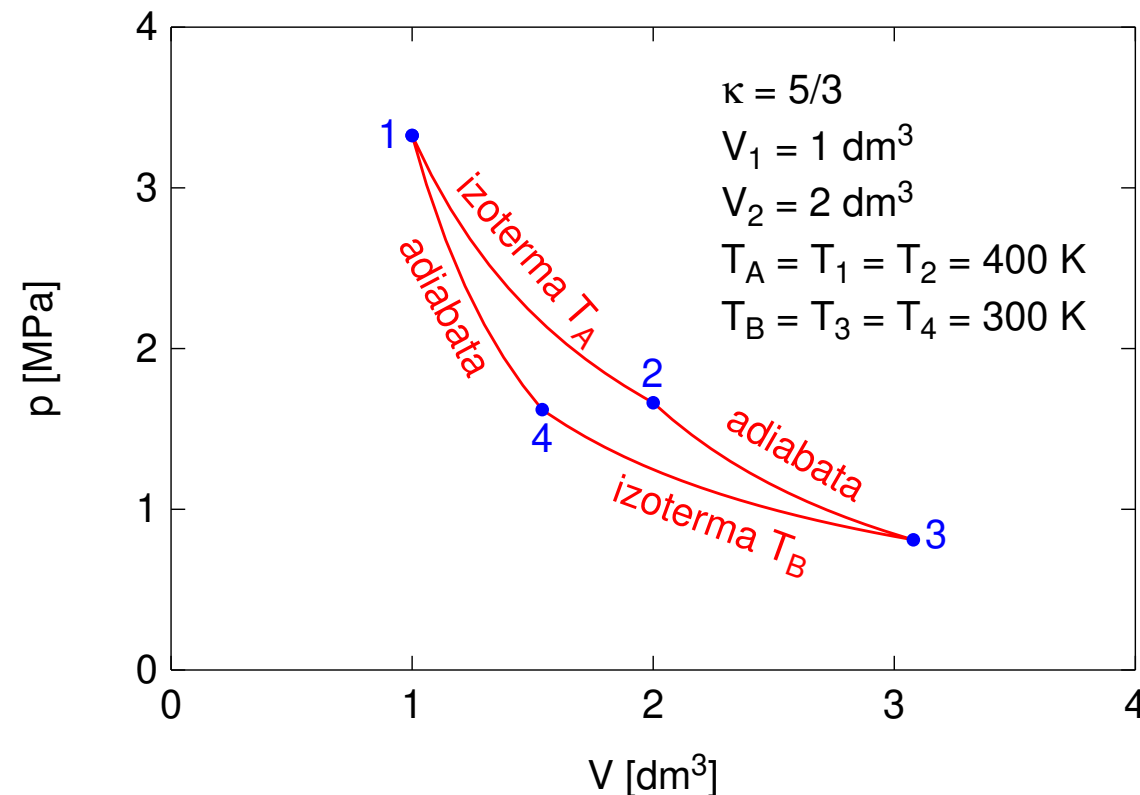
* vyruší se, neboť $T_1 = T_2 = T_A$, $T_3 = T_4 = T_B$

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

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



nevratný děj: (předpoklad: Q_A je stejné)

● $|W|$ se zmenší

● $|Q_B|$ se zvětší (Q_B bude zápornější)

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

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 sestavit takový cyklický pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci (perpetuum mobile 2. druhu).

Clausiusův princip

Je nemožné sestavit cyklický 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).

Rekordy. Lodní diesel Wärtsilä 31SG ($> 50\%$), plynová turbína Mitsubishi, The Joetsu Thermal Power Station Unit No. 1 of Tohoku Electric Power Co., Inc. (63.62%)

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 .

$$\eta_{\text{max}} = 1 - (300/6000)$$

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:

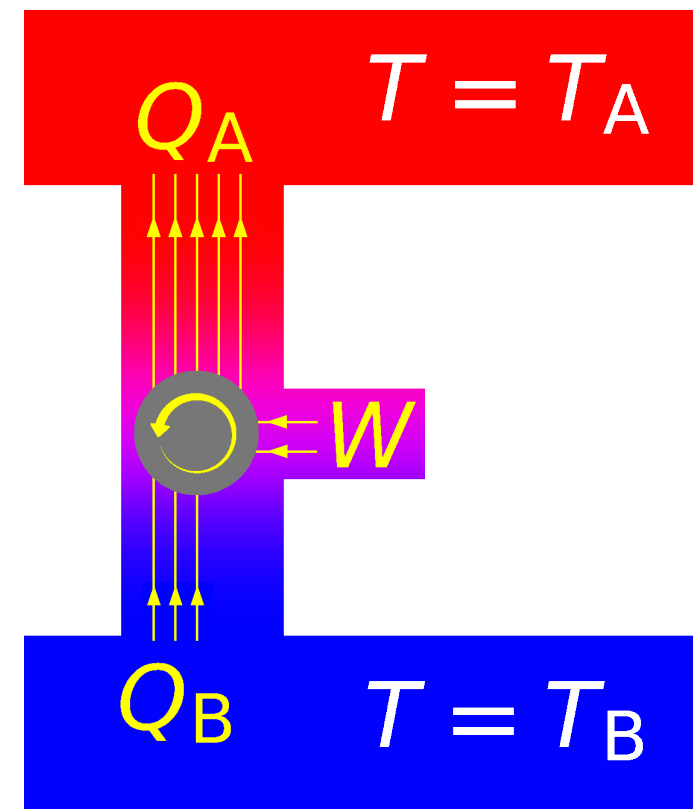
$$\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A} = \frac{21 - (-20)}{273.15 + 21} = 14\% = \frac{W}{|Q_A|}$$

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

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

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

Příklad. Máte výrobník ledu (teplota 0°C) s vratně pracujícím agregátem. Kolik energie (práce) je minimálně potřeba k výrobě 1 kg ledu z vody 25°C teplé, je-li okolní teplota 25°C ? Kolik zaplatím, stojí-li elektrická energie 10 Kč/kWh?

Specifická entalpie tání ledu $\Delta_{\text{tání}} H_{\text{sp}}^\ominus = 334 \text{ J g}^{-1}$, specifická tepelná kapacita vody = $4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Potřebné teplo za teploty $T_B = 0^\circ\text{C}$: $Q_B = (334 \text{ J g}^{-1} + 25 \text{ K} \cdot 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}) \cdot 1 \text{ kg} = 439 \text{ kJ}$

Potřebná práce ideálně: $W = \frac{T_A - T_B}{T_B} \cdot Q_B = \frac{298.15 - 273.15}{273.15} \cdot 418000 \text{ J} = 40.2 \text{ kJ}$

Zaplatím = $40.2 \text{ kJ} \cdot 10 \text{ Kč/kWh} = \frac{40.2 \text{ kJ} \cdot 10 \text{ Kč}}{3600 \text{ kJ}} = \underline{0.112 \text{ Kč}}$

Poměr $Q_B/W = 10.9$ je nerealistický, skutečná cena bude několikrát vyšší.

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

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

za definovaných podmínek

SEER = průměr z EER za „typickou sezónu“

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

za definovaných podmínek

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			
Chladicí 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 energy efficiency ratio	-	3,04	2,95
SEER: Sezónní chladicí 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 coefficient of performance	-	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 (Š x V x H)	mm	790x255x200	790x255x200
Hmotnost	Kg	7,5	7,5
Průtok vzduchu (Max)	m³/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 (Š x V x H)	mm	660x483x240	660x483x240
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)

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

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

$\Rightarrow 1/T$ je integrační faktor a platí:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (\text{vratný děj}), \quad \frac{\delta Q}{T} < dS \quad (\text{nevratný děj})$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{vratný děj}), \quad dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{nevratný děj})$$

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

Nerovnost možná „vypadá opačně“. Uvažujme následující nevratný děj: vykonání práce ($\delta W > 0$), která se třením změní na teplo, které odebereme ($\delta Q < 0$). Změna vnitřní energie je $dU = \delta W + \delta Q = 0$, jsme tedy ve stejném stavu a $dS = 0$. Ale $\delta Q/T < 0$, jak se sluší pro nevratný cyklický děj.

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

Ještě druhý zákon

Uvažujme **vratné** adiabatické děje ($\delta Q = 0$)

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

Nadplochy se neprotínají (protínání $\Rightarrow$ perpetuum mobile 2. druhu)

Přidání tepla vede ke změně nadplochy $\uparrow$, ubrání $\downarrow$

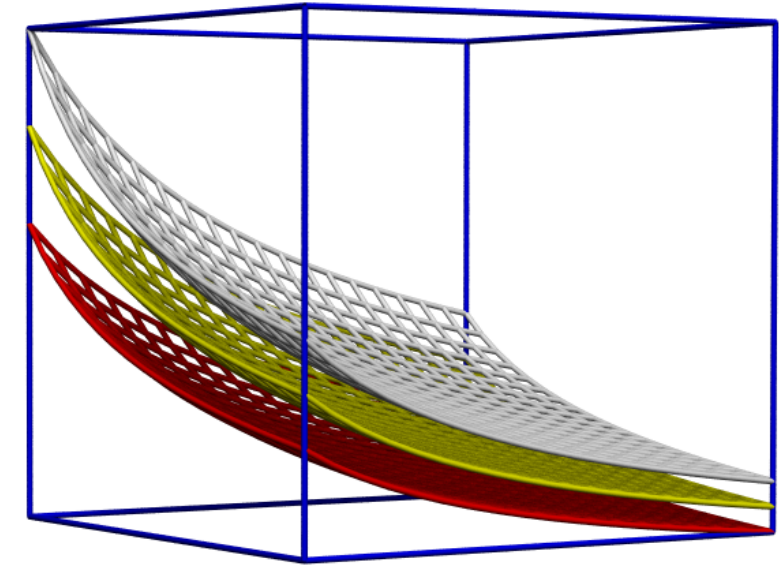
Disipace energie (**nevratný** proces práce $\rightarrow$ teplo) vede ke změně nadplochy $\uparrow$, nikdy $\downarrow$

Plochy jsou plochami konstantní entropie

Entropie vzrůstá $\uparrow$ 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 $\beta \delta Q$ je úplný diferenciál; pak $T = 1/\beta$ a $dS = \beta \delta Q$ jsou až na multiplikativní konstantu stejné.



Stejné T a S dostanou i medúzy neznající ideální plyn.



$$\delta Q = T dS \quad (\text{vratně})$$

$$\delta W = -p dV \quad (\text{vratně, jen objemová práce})$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

↓ vratně, jen objemová práce

$$dU = T dS - p dV$$

= **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: $S \rightarrow T, V \rightarrow p$

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

Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

$$dU = TdS - p dV$$

Entalpie

$$H(S, p) = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

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

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

často se značí A

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

$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

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

(Gibbsovy) (fundamentální) rovnice

koná se jen objemová práce

přirozené proměnné jsou červeně

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

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

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

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

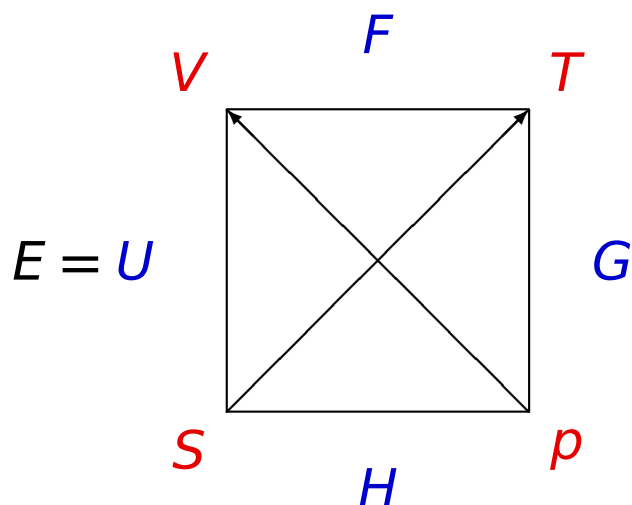
$$\begin{array}{l} \text{např.} \\ \Rightarrow \end{array} \quad G(T, p_2) = G(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(T, p) dp$$

$$\left. \begin{aligned} dU = TdS - p dV &\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ dH = TdS + Vdp &\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \end{aligned} \right\} \text{ málo užitečné}$$

důkaz ↓

$$\left. \begin{aligned} dF = -SdT - p dV &\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ dG = -SdT + Vdp &\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right\} \text{ užitečné k výpočtu } S$$

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



Proměnné: Velký Trapas

Funkce: podle abecedy EFGH (Energie $\rightarrow$ 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. $H = p \xrightarrow{(+)} V + U \Rightarrow H = pV + U$

Gibbsovy fundamentální rovnice: k d(přirozená proměnná) patří proměnná po šipce (+) či proti (-): $S \rightarrow T$, $p \rightarrow V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$

Maxwellovy vztahy: protilehlé strany, znaménka podle šipek

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

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

● $dU = TdS - p dV \Rightarrow dU = TdS = dQ = C_V dT \quad [V]$

● Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

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

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

$\Rightarrow$

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

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

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

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

● $dH = TdS + Vdp \Rightarrow dH = TdS = dQ = C_p dT \quad [p]$

● Maxwell: $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

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

$\Rightarrow$

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

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

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

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

- 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**

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

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= -nR \ln \frac{nRT/V_2}{nRT/V_1} = -nR \ln \frac{V_1}{V_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

$$V_m = \frac{RT}{p} + B$$

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p} - \frac{dB}{dT}$$

$$\Delta S_m = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T dp = -R \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{dB}{dT}(p_2 - p_1)$$

Izochorický děj

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m}}{T} dT, \quad \text{za konstantní } C_{V,m} : \Delta S_m = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Izobarický děj

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad \text{za konstantní } C_{p,m} : \Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Fázový přechod za $[T, p]$:

$$\Delta_{\text{tr}} S_m = \frac{Q_{\text{tr},m}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tr}} H_m}{T}$$

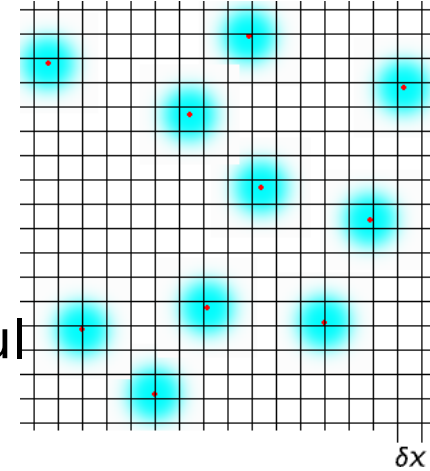
Příklad. Změna entropie (led 250 K) $\rightarrow$ (voda 350 K):

$$\Delta S_m = \int_{250\text{K}}^{273.15\text{K}} \frac{C_{p,m}^{(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}} H_m}{273.15\text{K}} + \int_{273.15\text{K}}^{350\text{K}} \frac{C_{p,m}^{(l)}}{T} dT$$

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 jednu molekulu
- 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)

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

Boltzmannova konstanta

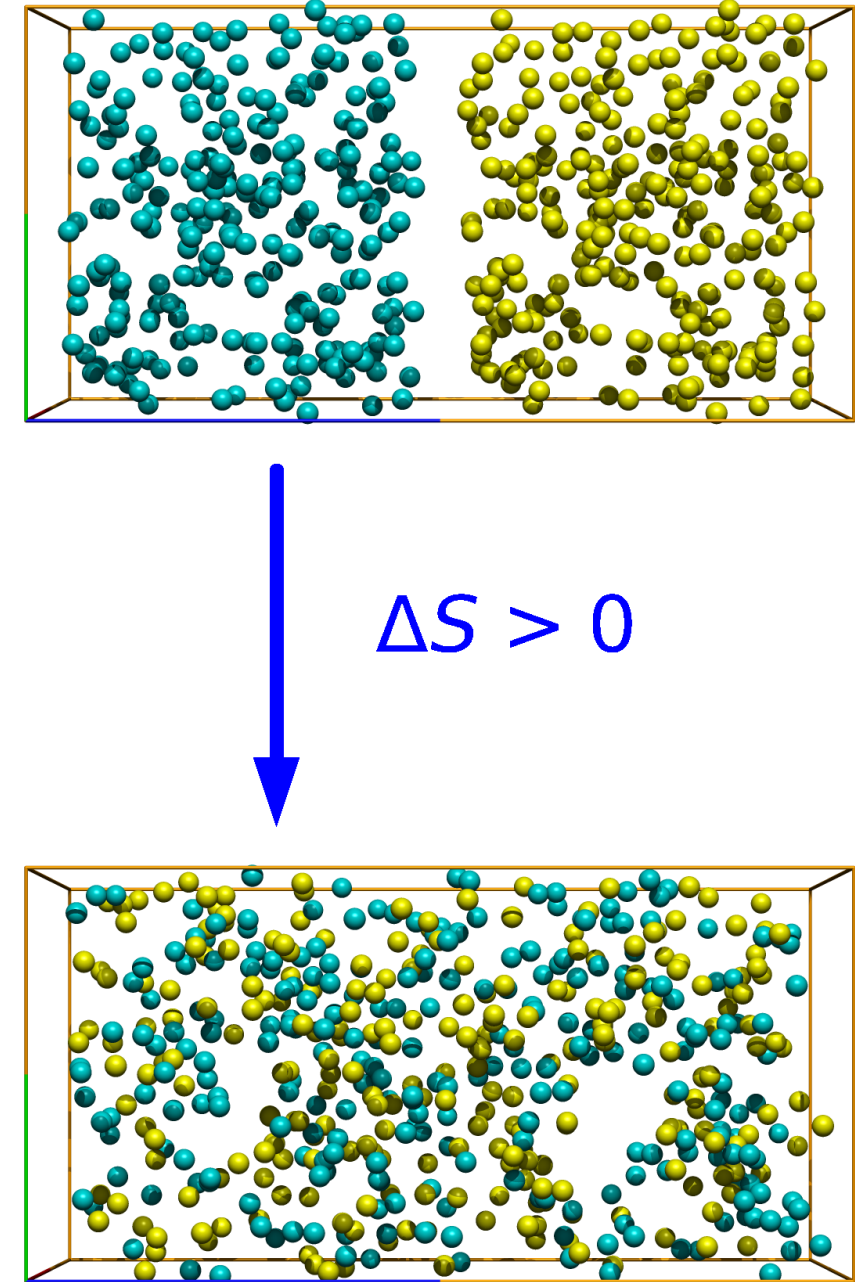
$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

- $\text{const} = 0$ podle třetího zákona termodynamiky (viz příště)

Interpretace entropie

- 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 $\Rightarrow$ větší rychlosti $\Rightarrow$ více stavů pro stejnou přesnost δv)^a
- 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).
- $S(\text{krystal}) < S(\text{kapalina}) < S(\text{plyn})$

^aPřesněji: 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} .



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

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \Rightarrow dU = T dS - p dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

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

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \Rightarrow dH = T dS + V dp = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

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.

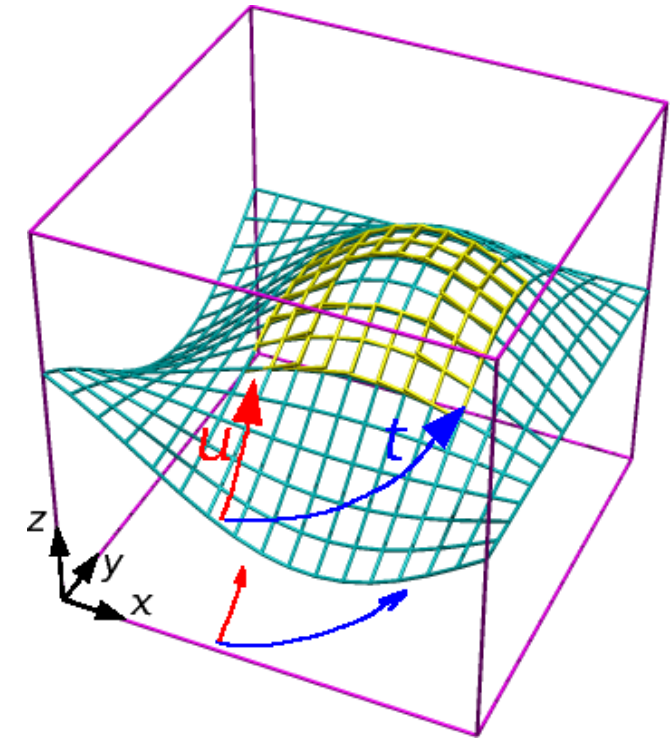
Máme funkci dvou proměnných:

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

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

Necht' $x = x(t)$, $y = y(t)$. Pak

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



Necht' $x = x(t, u)$, $y = y(t, u)$. 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.

Nechť $x = x(t, u) = t$: $z = z(x, y)$ chceme interpretovat jako $z = z(x, u)$, kde $y = y(x, u)$.

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

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_u = 1$$

... tento trik budeme ještě potřebovat!

Příklad.

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

$$z(x, u) = x + u/x$$

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

V matematice:

$$z^1(\alpha, \beta) = \alpha + \beta$$

$$z^2(\alpha, \beta) = \alpha + \alpha/\beta$$

● Chceme $U(S, V) \rightarrow U(T, V)$. Diferenciálně:

$$dU = T dS - p dV \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

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

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

● Chceme $H(S, p) \rightarrow H(T, p)$. Diferenciálně:

$$dH = T dS + V dp \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

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

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