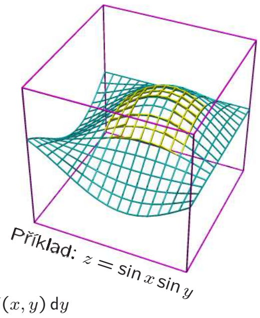
Funkce dvou proměnných I

$z = z(x,y)$

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

$$\begin{aligned}\Delta z &= z_2 - z_1 = z(x_2,y_2) - z(x_1,y_1)\\ &= \int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} \mathrm{d}z \quad \text{(nezávisí na cestě)}\end{aligned}$$

$$\oint \mathrm{d}z = 0$$



Opačný postup:

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

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

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

Funkce dvou proměnných II

Pokud

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

pak píšeme

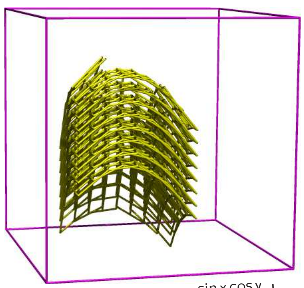
$$đz = \mathrm{M}(x,y)\,\mathrm{d}x + \mathrm{N}(x,y)\,\mathrm{d}y$$

a

$$\int_{(x_1,y_1)}^{(x_2,y_2)} đz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint đz \neq 0$$



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

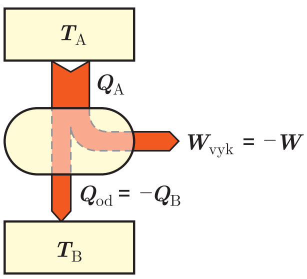
neboli

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

Tepelné stroje

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.



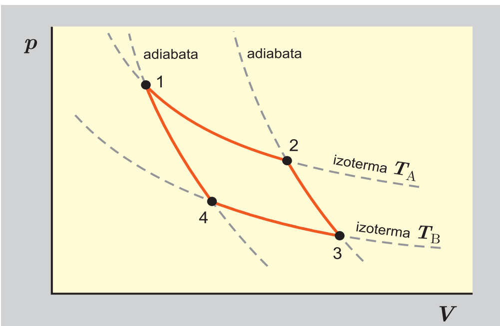
1. věta: $\Delta U = W + Q_A + Q_B = 0$

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, $C_V = \mathrm{const}$



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

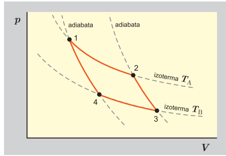
Carnotův tepelný stroj – odvození

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

Z Poissonových rovnic:

$$\begin{aligned}T_2V_2^{\kappa-1} &= T_3V_3^{\kappa-1}\\ T_4V_4^{\kappa-1} &= T_1V_1^{\kappa-1}\\ T_2V_2^{\kappa-1}T_4V_4^{\kappa-1} &= T_3V_3^{\kappa-1}T_1V_1^{\kappa-1}\\ V_2/V_1 &= V_3/V_4\end{aligned}$$



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

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

Druhá věta termodynamická

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.

% 56

2. věta termodynamická – matematická formulace

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

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

⇒ ∃ potenciál (funkce stavu) S (entropie), že:

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

Statistická interpretace:

Entropie je mírou neuspořádanosti (počtu možností, jak realizovat stav)

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

Nevratné děje v izolovaném systému: $\mathrm{d}S > 0$ – definuje směr toku času, protože mikroskopické přírodní zákony jsou invariantní vzhledem inverzi času (přesněji vč. záměny částice/antičástice a zrcadlení, CPT teorém)

Klasická cesta k entropii

0. věta ↓ id. plyn: $pV = nRT$ → $pV^\kappa = \mathrm{konst}$ ← id. plyn: $U = U(T)$ (1. věta ↓ $pV^\kappa = \mathrm{konst}$)

↓

Carnotův cyklus → $\oint \frac{đQ}{T} = 0$ ← 2. věta

↓

$\exists S,\ \mathrm{d}S = \frac{đQ}{T}$

Spojená formulace I. a II. věty

$$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

$\downarrow$ vratně

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

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

Helmholtzova a Gibbsova energie

Vnitřní energie $\qquad\qquad$ ↓Gibbsova rovnice↓

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

Entalpie

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

Helmholtzova energie (Helmholtzova funkce, volná energie)

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

pozn: často se značí A

Gibbsova energie (Gibbsova funkce, volná entalpie)

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

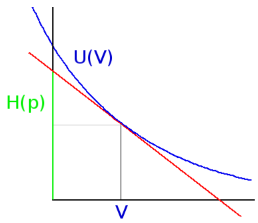
Nebo také: $G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) V$

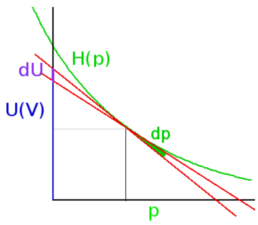
přirozené proměnné jsou červeně

Opačná transformace

$$U(S,V) = H - pV = H - p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) \quad \text{t.j. opět} \quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

Legedreova transformace light





Gibbsovy rovnice II

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

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

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

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

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

Maxwellovy vztahy

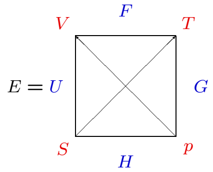
$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Mnemotechnická pomůcka



Proměnné: Velký Trapas
nebo Velmi Těžko Pamatovatelné Schéma
Funkce: podle abecedy EFGH (Energie $\rightarrow U$)

Vztahy mezi funkcemi:
obejdeme trojúhelník, začneme diagonálou (po šipce (+), proti (−))
např. $H = p \overset{(+)}{\rightarrow} V + U \Rightarrow H = pV + U$

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

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

Maxwellovy vztahy: protilehlé strany, např. $\begin{matrix} V & T \\ | & | \\ S & p \end{matrix} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$

nebo $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$; znaménka podle šipek

Entropie jako funkce teploty a objemu

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

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

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

$\Rightarrow$

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

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

Příklad: Pro ideální plyn za $[T]$ platí $\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$
(větší objem = větší nejistota polohy molekuly)

Entropie jako funkce teploty a tlaku

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

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

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

$\Rightarrow$

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

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

Příklad: Pro ideální plyn za $[T]$ platí $\Delta S = -nR\ln\frac{p_2}{p_1}$ $(= nR\ln\frac{V_2}{V_1})$

Transformace $S \to T$ v U a H

s.17 B04

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

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

Snadno ověříme, že pro ideální plyn $[\cdots] = 0$

F, G a práce – vratné děje

s.18 B04

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + \text{đ}W$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \text{đ}W \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}F = \text{đ}W \quad [T]$$

Změna Helmholtzovy energie za konst. T je rovna vratné práci

$$\text{đ}W = -p\,\mathrm{d}V + \text{đ}W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \text{đ}W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$\mathrm{d}G = \text{đ}W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p]$$

Změna Gibbsovy energie za konst. T, p je rovna vratné práci jiné než objemové

Interpretace členů $F = U - TS$ ($G = H - TS$):

- nízká teplota ⇒ entropie má malý vliv
- vysoká teplota ⇒ energie (entalpie) má malý vliv

Nevratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

s.19 B04

$\text{đ}Q = T\mathrm{d}S$ (vrat.)	$\text{đ}W = p(-\mathrm{d}V)$ (vrat.)
$\text{đ}Q < T_{\text{vn}}\mathrm{d}S$ (nevr.)	$\text{đ}W = p_{\text{vn}}(-\mathrm{d}V)$ (nevr.)
příklad: ohřívání	příklad: komprese
„$T_{\text{uvnitř}}$“ $< T \equiv T_{\text{vn}}$	„$p_{\text{uvnitř}}$“ $< p \equiv p_{\text{vn}}$
$\text{đ}Q \approx T_{\text{uvnitř}}\mathrm{d}S < T\mathrm{d}S$	$\text{đ}W \approx p_{\text{uvnitř}}(-\mathrm{d}V) + \text{đ}Q_{\text{disip}}$

$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W < T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ (nevr.) → $\mathrm{d}G < -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$ (nevr.)

$\mathrm{d}U < 0$ $([S, V]$, nevr.) → $\mathrm{d}G < 0$ $([T, p]$, nevr.) ↙

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

Vratné fázové přechody

s.20 B04

Např. (l) → (g), $[p, T]$

$$\Delta_{\text{výp}}S = S^{(\text{g})} - S^{(\text{l})} \overset{\text{vrat.}}{=} \frac{Q_{\text{výp}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{výp}}H}{T}$$

$$\Delta_{\text{výp}}G = \Delta_{\text{výp}}H - \Delta_{\text{výp}}(TS) = \Delta_{\text{výp}}H - T\Delta_{\text{výp}}(S) = 0$$

Třetí věta termodynamická

s.21 B04

Nernst: $\lim_{T\to 0} \Delta S = 0$

Planck: $\lim_{T\to 0} S = 0$

Lewis+Randall: $\lim_{T\to 0} S = 0$ pro čisté látky ve stavu dokonalého krystalu

Důsledek: nedosažitelnost absolutní nuly

Důsledek: **absolutní entropie** – integrace od 0 K

K čemu dobré:

$$\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = \Delta H - \Delta(TS) = H(T_2) - H(T_1) - [T_2S(T_2) - T_1S(T_1)]$$

nelze vyjádřit jen pomocí ΔS!

Výpočet G

s.22 B04

Příklad – jeden fázový přechod.

$G = H - TS$

$$H(T_2, p) = H(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{\text{fp}}} C_p\mathrm{d}T + \Delta_{\text{fp}}H + \int_{T_{\text{fp}}}^{T_2} C_p\mathrm{d}T$$

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

$$\text{nízké } T: \quad S(T_1, p) = \int_0^{\approx 15\,\text{K}} \frac{\text{const}\, T^3}{T}\mathrm{d}T + \cdots$$

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

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

Příklad – výpočet G

[xcat ev/bakal04.ev " Delta G(H2)"] s.23 B04

Vypočtěte, jak se změní molární Gibbsova energie vodíku při přechodu ze stavu o teplotě 298 K a tlaku 100 kPa na stav o teplotě 400 K a tlaku 300 kPa.

Data: izobarická molární tepelná kapacita vodíku je 29 J K^{-1} mol^{-1}, absolutní entropie při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je 130.7 J K^{-1} mol^{-1}.

−10 134 J mol^{-1}