

# Funkce dvou proměnných I

1. listopadu 2010

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

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

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

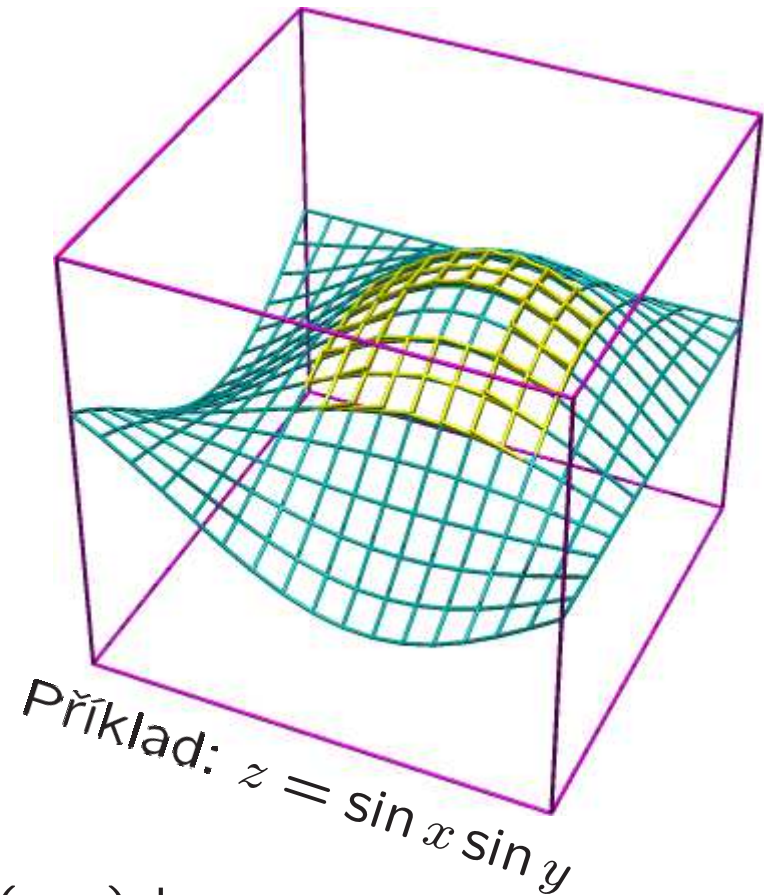
$$\oint dz = 0$$

**Opačný postup:**

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

$z(x, y)$  existuje (tj.  $dz$  je úplným diferenciálem) právě když

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



## Funkce dvou proměnných II

Pokud

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

pak píšeme

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

a

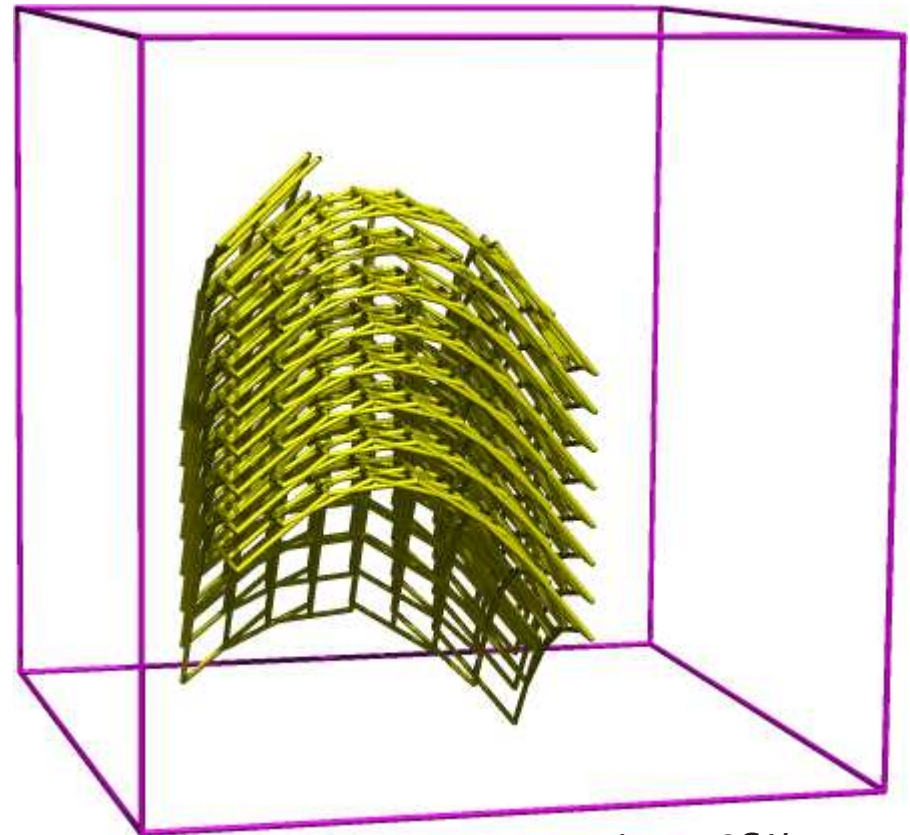
$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint dz \neq 0$$

neboli

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



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

# Tepelné stroje

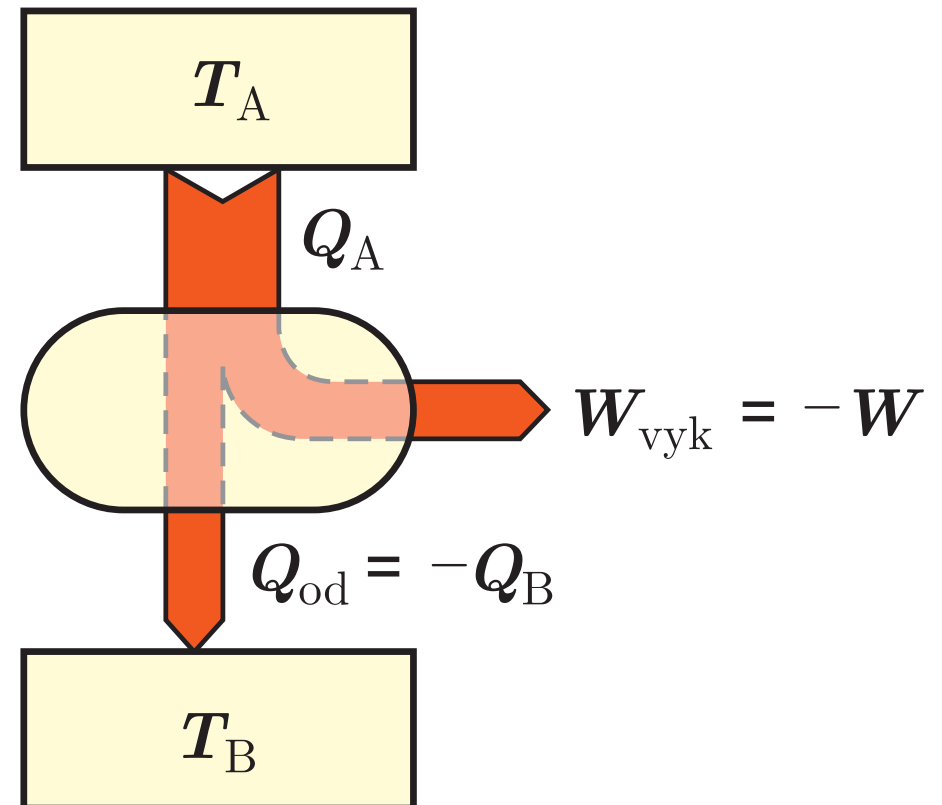
**Problém:** přeměna tepla v práci

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

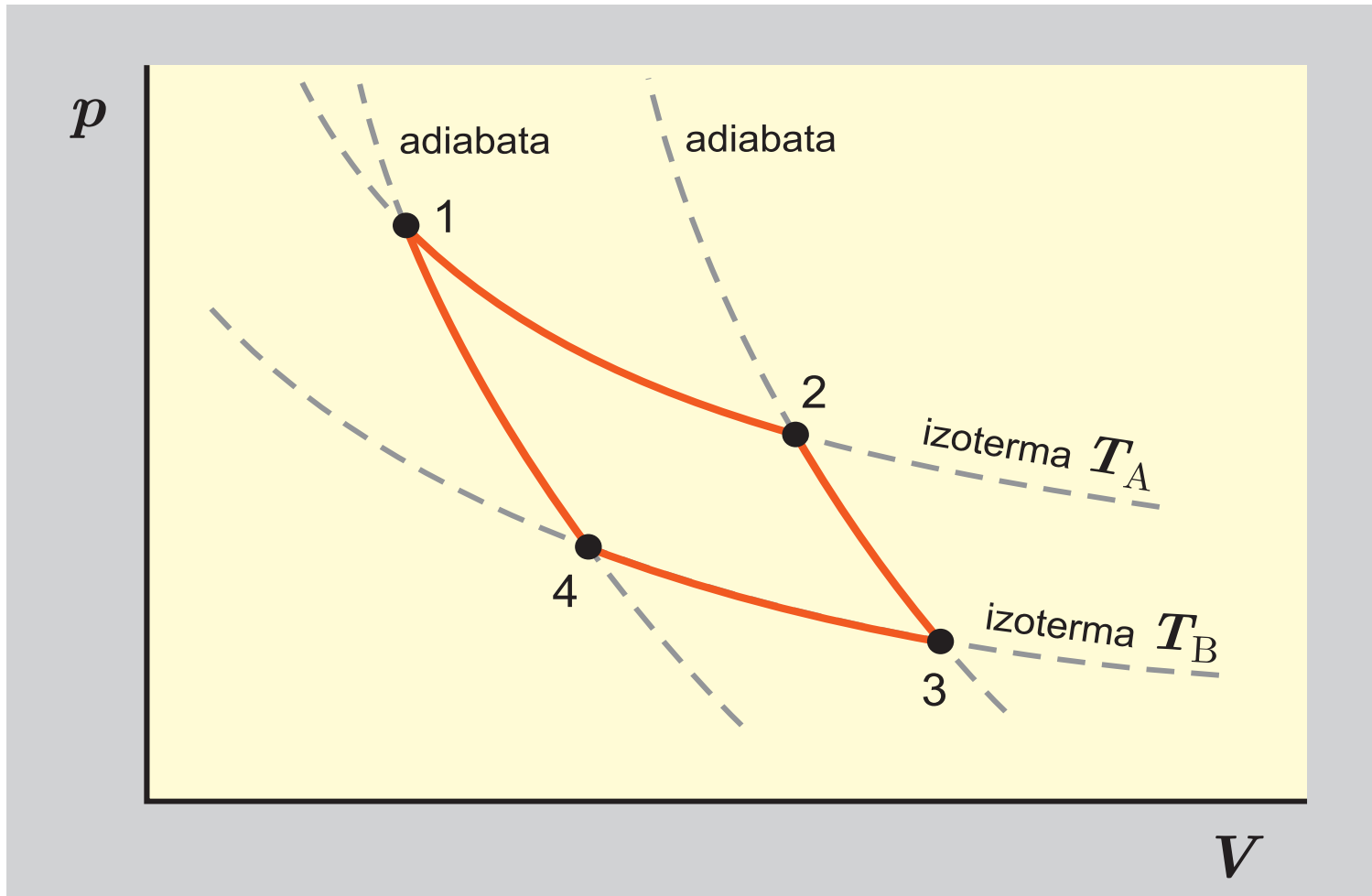
$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = \frac{-W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A}$$



# Carnotův tepelný stroj

s.4  
B04

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



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

# Carnotův tepelný stroj – odvození

s.5  
B04

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

\* vyruší se

Z Poissonových rovnic:

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_3 V_3^{\kappa-1}$$

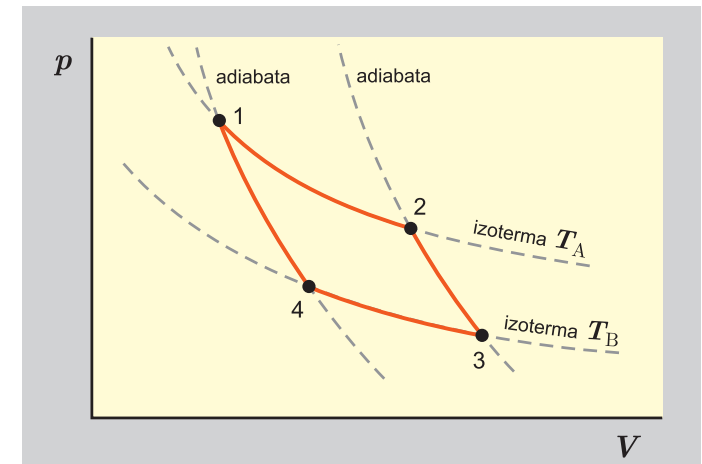
$$T_4 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$$

$$T_2 V_2^{\kappa-1} T_4 V_4^{\kappa-1} = T_3 V_3^{\kappa-1} T_1 V_1^{\kappa-1}$$

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

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

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



## 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 cyklicky pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci (perpetuum mobile 2. druhu)

## Clausiův princip

Je nemožné sestavit 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.

## 2. věta termodynamická – matematická formulace

s.7  
B04

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

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

$\Rightarrow \exists$  potenciál (funkce stavu)  $S$  (entropie), že:

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

Statistická interpretace:

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

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

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

0. věta



id. plyn:  $pV = nRT$



1. věta



$pV^\kappa = \text{konst}$



id. plyn:  $U = U(T)$



Carnotův cyklus



$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$



2. věta



$\exists S, dS = \frac{\delta Q}{T}$



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

↓ vratně

$$dU = TdS - pdV$$

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

Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

↓Gibbsova rovnice↓

$$dU = TdS - p dV$$

Entalpie

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

**Helmholtzova energie** (Helmholtzova funkce, volná energie)

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

pozn: často se značí  $A$

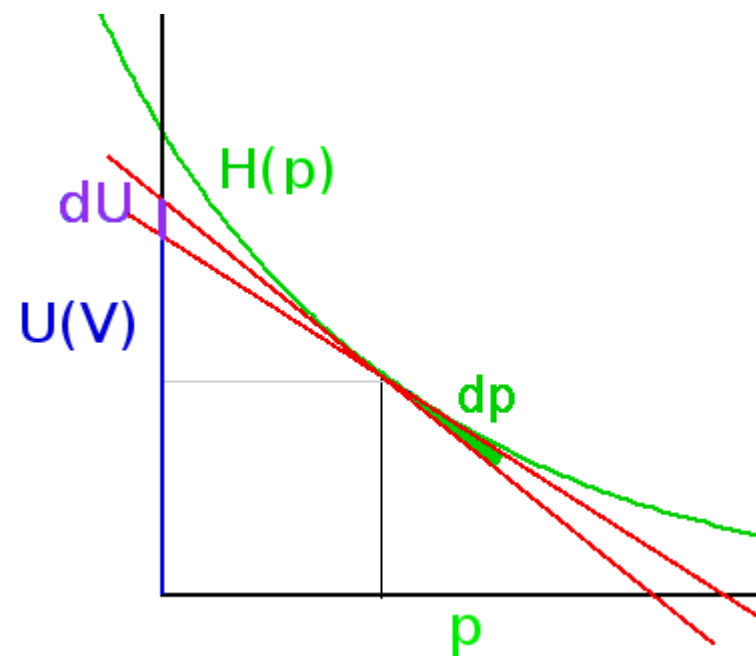
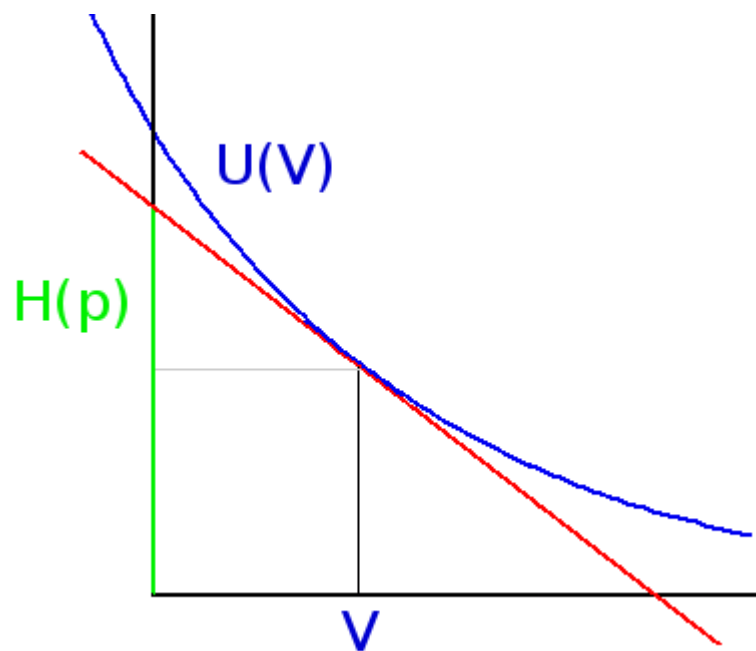
**Gibbsova energie** (Gibbsova funkce, volná entalpie)

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

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

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

## Legendreova transformace



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

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

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

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

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

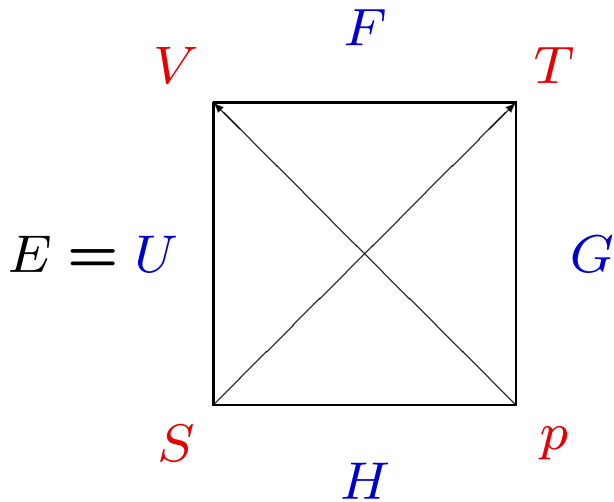
$$dU = TdS - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

# Mnemotechnická pomůcka



Proměnné: **V**elký **T**rapas

nebo **V**elmi **T**ěžko **P**amatovatelné **S**chéma

Funkce: podle abecedy **EFGH** (Energie  $\rightarrow U$ )

## Vztahy mezi funkcemi:

obejdeme trojúhelník, začneme diagonálou (po šipce (+), proti (-))

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

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

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

**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

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

●  $dU = TdS - pdV \Rightarrow dU = TdS = \delta Q = C_V dT$  [V]

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

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

$\Rightarrow$

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

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

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

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

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

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

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

$\Rightarrow$

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

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

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



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

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

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

$$dU = TdS + \delta W$$

$$dF = -SdT + \delta W \quad \Rightarrow \quad dF = \delta W \quad [T]$$

Změna Helmholtzovy energie za konst.  $T$  je rovna vratné práci

---

$$\delta W = -pdV + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$dG = \delta W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p]$$

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

---

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

- nízká teplota  $\Rightarrow$  entropie má malý vliv
- vysoká teplota  $\Rightarrow$  energie (entalpie) má malý vliv

$$\delta Q = T dS \text{ (vrat.)}$$

$$\delta W = p(-dV) \text{ (vrat.)}$$

$$\delta Q < T_{vn} dS \text{ (nevr.)}$$

$$\delta W = p_{vn}(-dV) \text{ (nevr.)}$$

příklad: ohřívání

příklad: komprese

$$„T_{uvnitř}“ < T \equiv T_{vn}$$

$$„p_{uvnitř}“ < p \equiv p_{vn}$$

$$\delta Q \approx T_{uvnitř} dS < T dS$$

$$\delta W \approx p_{uvnitř}(-dV) + \delta Q_{disip}$$

$$dU = \delta Q + \delta W < T dS - p dV \text{ (nevr.)}$$

$$dG < -S dT + V dp \text{ (nevr.)}$$

$$dU < 0 \quad ([S, V], \text{ nevr.})$$

→

$$dG < 0 \quad ([T, p], \text{ nevr.})$$



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

Např. (l)  $\rightarrow$  (g), [p, T]

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

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

## Třetí věta termodynamická

s.21  
B04

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

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

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

Důsledek: nedosažitelnost absolutní nuly

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

K čemu dobré:

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

nelze vyjádřit jen pomocí  $\Delta S$ !

Příklad – jeden fázový přechod.

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

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

$G = H - TS$

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

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

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

## Příklad – výpočet $G$

Vypočtete, 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  $29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , absolutní entropie při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

$-10134 \text{ J mol}^{-1}$