

# JAK NA THERMODYNAMIKU

SEPSAL: Iosephus Kučeravý

OBSAH: Petr Chvosta, Pavel Solař, Julie Štastná

ILUSTRACE: Iosephus Kučeravý

## Obsah

UŽITEČNÉ VZORCE . . . . .	1
CO BUDE V PÍSEMCE? . . . . .	3
1) U, F, H, G - FORMULACE . . . . .	4
2) PRÁCE S THERMODYNAMICKÝMI POTENCIÁLY . . . . .	7
3) THERMODYNAMICKÝ CYKLUS . . . . .	10
4) THERMODYNAMICKÁ SLOVNÍ ÚLOHA . . . . .	20
ÚLOHY ZE CVIČENÍ . . . . .	25

# UŽITEČNÉ VZORCE

---

## Stavové veličiny

$S$	...	entropie
$V$	...	objem
$T$	...	teplota
$p$	...	tlak

## Thermodynamické potenciály

$U$	...	vnitřní energie
$F$	...	volná energie
$G$	...	Gibbsův potenciál
$H$	...	entalpie
$\mu$	...	chemický potenciál

## Termodynamický experiment

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C$$

$A$  = odezva,  
veličina jejíž změnu zkoumáme  
 $B$  = sonda,  
veličina jejíž změnu nastavujeme  
 $C$  = parametr,  
veličina již držíme konstantní

---

## Další důležité veličiny a konstanty

$N$	...	počet částic (často konstantní)
$N_A$	...	Avogadrova konstanta
$k_B$	...	Boltzmanova konstanta
$R$	...	molární plynová konst. ( $N_A \cdot k_B$ )
$c$	...	konstanta tepelné kapacity
$\kappa$	...	Poissonova konstanta $\left(\frac{c_p}{c_v}\right)$

## Mistrovská funkce a její formulace

$U(S, V)$	...	$U$ -formulace, přirozené proměnné $S, V$
$F(T, V)$	...	$F$ -formulace, přirozené proměnné $T, V$
$G(T, p)$	...	$G$ -formulace, přirozené proměnné $T, p$
$H(S, p)$	...	$H$ -formulace, přirozené proměnné $S, p$

---

## Ideální plyn

### Definice ideálního plynu:

- Ideální plyn je dokonale stlačitelný a postrádá vnitřní tření
- Rozměry částic ideálního plynu jsou zanedbatelné oproti vzdálenostem mezi nimi
- Všechny srážky částic v ideálním plynu jsou dokonale pružné
- Ideální plyn je dokonale tekutý

### Thermická rovnice (ideální plyn)

$$p(T, V, N) = \frac{Nk_B T}{V}$$

$pV = Nk_B T \dots$  (reformulace)

### Kalorická rovnice (ideální plyn)

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

---

## Van der Waalsův „reálný“ plyn

### Thermická rovnice (V.d.Waalsův plyn)

$$p(T, V, N) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

### Kalorická rovnice (V.d.Waalsův plyn)

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V}$$

kde  $a \dots$  mezimolekulové síly,  $b \dots$  limit stlačitelnosti plynu

## Vztahy thermodynamických potenciálů

### a) vnitřní energie $U(S, V, N)$

- základní formulace
- diferenciál

$$dU = T dS - p dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

- 1. derivace (mezikrok)

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

- Ze záměnnosti 2. parciální derivací

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

- $\Rightarrow$  Maxwellův vztah  $\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}$

### b) volná energie $F(T, V, N)$

- nahrazeno  $S \rightarrow T$
- vztah s vnitřní energií  $F = U - TS$
- diferenciál

$$dF = \underbrace{dU}_{T dS - p dV} - S dT - T dS$$

$$dF = -S dT - p dV$$

- 1. derivace (mezikrok)

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

- Ze záměnnosti 2. parciální derivací

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

- $\Rightarrow$  Maxwellův vztah  $\boxed{-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$

### c) entalpie $H(S, p, N)$

- nahrazeno  $V \rightarrow p$
- vztah s vnitřní energií  $H = U + Vp$
- diferenciál

$$dH = \underbrace{dU}_{T dS - p dV} + p dV + V dp$$

$$dH = T dS + V dp$$

- 1. derivace (mezikrok)

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

- Ze záměnnosti 2. parciální derivací

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$$

- $\Rightarrow$  Maxwellův vztah  $\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p}$

### d) Gibbsův potenciál $G(T, p, N)$

- nahrazeno  $S \rightarrow T; V \rightarrow p$
- vztah s vnitřní energií  $G = U - ST + Vp$
- diferenciál

$$dG = \underbrace{dU}_{T dS - p dV} - S dT - T dS + p dV + V dp$$

$$dG = -S dT + V dp$$

- 1. derivace (mezikrok)

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

- Ze záměnnosti 2. parciální derivací

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

- $\Rightarrow$  Maxwellův vztah  $\boxed{-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$

## Maxwellovy vztahy (shrnuty)...

### Bonus: Špinavý trik

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ F(T, V, N) &\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ H(S, p, N) &\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ G(T, p, N) &\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

## Thermodynamické zákony

0. **thermodynamický zákon** (zákon thermodynamické teploty)  
(Jsou-li dvě a více těles v thermodynamické rovnováze s dalším tělesem, jsou všechna tato tělesa v rovnováze.)
1. **thermodynamický zákon** (zákon zachování energie)

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

- **přírůstek vnitřní energie mezi body A a B:**

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_\gamma + W_\gamma \quad \dots \quad \text{kde } Q \text{ i } W \text{ počítáme přes křivku } \gamma$$

Poznámka: Teplota  $Q$  ani práce  $W$  nemají totalní diferenciál, proto pro jejich diferenciály využíváme symbolu  $\delta$ .

2. **thermodynamický zákon** (zákon neklesání entropie)

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS = T dS$$
$$\delta W = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = -p dV$$

3. **thermodynamický zákon** (zákon absolutní nuly)

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

## Tepelné kapacity

$$c = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad \dots \quad \text{definice tepelné kapacity}$$

$$c_p = \frac{5}{2} N k_B \quad \dots \quad \text{kapacita pro konstantní tlak } p \text{ (ideální plyn)}$$

$$c_V = \frac{3}{2} N k_B \quad \dots \quad \text{kapacita pro konstantní objem } V \text{ (ideální plyn)}$$

Diferenciál tepla podél děje

$$\delta Q = T dS = c dT$$

## Tepelný cyklus

Účinnost tepelného stroje

$$\eta = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$$

## CO BUDE V PÍSEMCE?

- 1) U, F, H, G - formulace
- 2) Práce s thermodynamickými potenciály
  - vzájemné převody a odvozené veličiny
- 3) Thermodynamický cyklus
- 4) Thermodynamická slovní úloha

# 1) U, F, H, G - FORMULACE

## Obecný Postup:

0. V jaké formulaci máme pracovat a jaké jsou její přirozené proměnné? (např.  $U(S, V, N)$ )
1. Převědeme si nepřirozené proměnné do „jazyku“ dané formulace. (např.  $T$  a  $p \rightarrow$  do  $U$ -formulace)
2. Vyjádříme si totální diferenciál pro takto nalezené výrazy. (např.  $dT$  a  $dp$ )
3. Dosadíme za nepřirozené proměnné a jejich diferenciály do **LS** původní rovnice
4. Dosadíme za nepřirozené proměnné a jejich diferenciály do **PS** původní rovnice
5. Porovnáme LS s PS a pokud upravenou rovnicí dokážeme pokrátit do tvaru  $1 = 1$ , jedná se o **identitu**

### Příklad

**Zadání:** V  $U$ -formulaci dokažte identitu:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_S \left(\frac{dT}{dS}\right)_V + \left[\left(\frac{dp}{dS}\right)_V\right]^2 = \frac{T}{c_V} \left(\frac{dp}{dV}\right)_T, \quad \text{kde } c_V \stackrel{\text{def.}}{=} T \left(\frac{dS}{dT}\right)_V$$

✓ **Řešení:**

**$U$ -formulace:**  $U$  jako funkce svých přirozených proměnných  $U(S, V)$

**$U$ -formulace:** Všechny výrazy vyjádříme jako funkci  $\Phi(U, S, V, U_S, U_V, U_{SS}, U_{SV}, U_{VV}, \dots)$

$$dU = T dS - p dV$$

... tot. diferenciál mistrovské funkce v  $U$ -formulaci

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

... rozpis tot. diferenciálu do složek (parciálních derivací)

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

... porovnání rovnic a přepis proměnných do  $U$ -tvaru

$$dT = dU_S = U_{SS} dS + U_{SV} dV$$

$$dp = -dU_V = -U_{VS} dS - U_{VV} dV$$

... tot. diferenciály v  $U$ -tvaru rozkladem do složek

Nyní dosadíme:

$$\begin{aligned} \text{LS: } \left(\frac{dp}{dV}\right)_S \left(\frac{dT}{dS}\right)_V + \left[\left(\frac{dp}{dS}\right)_V\right]^2 &= \left(\frac{-dU_V}{dV}\right)_S \left(\frac{dU_S}{dS}\right)_V + \left[\left(\frac{-dU_V}{dS}\right)_V\right]^2 = \\ &= \left(\frac{-U_{VS} dS - U_{VV} dV}{dV}\right)_S \left(\frac{U_{SS} dS + U_{SV} dV}{dS}\right)_V + \left[\left(\frac{-U_{VS} dS - U_{VV} dV}{dS}\right)_V\right]^2 \\ \left| \begin{array}{l} S \text{ konst.} \Leftrightarrow dS = 0 \\ V \text{ konst.} \Leftrightarrow dV = 0 \end{array} \right. &\Rightarrow \left(\frac{0 - U_{VV} dV}{dV}\right) \left(\frac{U_{SS} dS + 0}{dS}\right) + \left[\left(\frac{-U_{VS} dS - 0}{dS}\right)\right]^2 = (U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS} \end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dV}\right)_S \left(\frac{dT}{dS}\right)_V + \left[\left(\frac{dp}{dS}\right)_V\right]^2 = (U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS} \quad (1. \text{ MEZIVÝSLEDEK})}$$

### Důležitý trik

Je-li **konstantní veličina nepřirozenou proměnnou** (v dané formulaci), pak nemůžeme ji dosadit do rovnice přímo, ale místo toho využijeme triku (zde pro  $T = \text{konst.}$ ):

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0 = U_{SV} dV + U_{SS} dS \Rightarrow \boxed{dS = -\frac{U_{SV} dV}{U_{SS}}} \quad a \quad \boxed{dV = -\frac{U_{SS} dS}{U_{SV}}}$$

Poznámka: V rámci triku se vyplatí vyjádřit si oba dva diferenciály přirozených proměnných (zde  $dS$  i  $dV$ ) a do rovnice pak dosadit ten diferenciál, který nám co nejvíce usnadní práci.

Dosadíme tedy jen za jeden a to za ten, který vyžaduje menší počet dosazení.

**Pro tip:** Pokud v rovnici máme koeficienty, jako např. měrné tepelné kapacity  $c$ , kompresibility  $\kappa$  či různé jiné koeficienty, vyplatí se je nejprve převést zvlášť do dané formulace, než začneme dosazovat do rovnice.

$$c_V = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_V = U_S \left( \frac{dS}{U_{SS} dS + U_{SV} dV} \right)_V = U_S \left( \frac{\cancel{dS}}{U_{SS} \cancel{dS} + 0} \right) \Rightarrow c_V = \frac{U_S}{U_{SS}}$$

Nyní dosadíme:

$$\begin{aligned} \text{PS: } \frac{T}{c_V} \left( \frac{dp}{dV} \right)_T &= \frac{U_S}{U_{SS}} \left( \frac{-U_{VS} dS - U_{VV} dV}{dV} \right)_T = \frac{\cancel{U_S} U_{SS}}{\cancel{U_S}} \left( \frac{-U_{VS} dS - U_{VV} dV}{dV} \right)_T \\ &= U_{SS} \left( \frac{-U_{VS} dS - U_{VV} dV}{dV} \right)_T \Rightarrow \left| \text{trik: } dS = -\frac{U_{SV} dV}{U_{SS}} \right| \Rightarrow \\ &= U_{SS} \left( \frac{-U_{VS} \left( -\frac{U_{SV} dV}{U_{SS}} \right) - U_{VV} dV}{\cancel{dV}} \right) = U_{SS} \left( \frac{U_{VS} U_{SV} - U_{VV} U_{SS}}{U_{SS}} \right) = U_{VS} U_{SV} - U_{VV} U_{SS} \end{aligned}$$

Jelikož existuje totální diferenciál, tak jsou druhé parciální derivace záměnné a tedy  $U_{VS} = U_{SV}$

$$\boxed{\frac{T}{c_V} \left( \frac{dp}{dV} \right)_T = (U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS} \quad (2. \text{ MEZIVÝSLEDEK})}$$

Porovnáme LS a PS

$$(U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS} = \left( \frac{dp}{dV} \right)_S \left( \frac{dT}{dS} \right)_V + \left[ \left( \frac{dp}{dS} \right)_V \right]^2 = \frac{T}{c_V} \left( \frac{dp}{dV} \right)_T = (U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS}$$

$$\boxed{(U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS} = (U_{VS})^2 - U_{VV} U_{SS}}$$

$$1 = 1 \quad \blacksquare$$

**Závěr:** Podařilo se nám zadanou rovnici pokrátit v  $U$ -formulaci do identického tvaru  $1 = 1$ .

**Jedná se tedy o thermodynamickou identitu!**

### Příklad

**Zadání:** V  $H$ -formulaci dokažte identitu:  $\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + p = T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V$

✓ Řešení:

**H-formulace:**  $H$  jako funkce svých přirozených proměnných  $H(S, p)$

**H-formulace:** Všechny výrazy vyjádříme jako funkci  $\Phi(H, S, p, H_S, H_p, H_{SS}, H_{Sp}, H_{pp}, \dots)$

$$H = U + pV \quad \dots \text{vztah } H\text{-formulace s } U\text{-formulací}$$

$$dH = dU + dpV = T dS - p dV + p dV + V dp \quad \dots \text{tot. diferenciál mistrovské funkce v } H\text{-formulaci}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad \dots \text{rozpis tot. diferenciálu do složek (parc. derivací)}$$

$$\boxed{T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = H_S}, \quad \boxed{V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = H_p}$$

... porovnání rovnic a přepis proměnných do  $H$ -tvaru

$$\left. \begin{array}{l} \boxed{dT = dH_S = H_{SS} dS + H_{Sp} dp} \\ \boxed{dV = dH_p = H_{pS} dS + H_{pp} dp} \end{array} \right\}$$

... tot. diferenciály v  $H$ -tvaru rozkladem do složek

Ještě potřebujeme vypočítat, čemu se rovná  $dU$  v  $H$ -formulaci

$$dU = T dS - p dV = H_S dS - p \{dV\} \quad \dots \text{kde do závorek } \{\dots\} \text{ dáváme to, co musíme ještě nahradit}$$

Nyní dosadíme:

$$\text{LS: } \left(\frac{dU}{dV}\right)_T + p = \left(\frac{H_S dS - p \{dV\}}{\{dV\}}\right)_T + p = \left(\frac{H_S dS - p \{dV\} + p \{dV\}}{\{dV\}}\right)_T = \left(\frac{H_S dS}{H_{pS} dS + H_{pp} dp}\right)_T$$

$$\text{Pro } T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0 = H_{SS} dS + H_{Sp} dp \Rightarrow dp = -\frac{H_{SS} dS}{H_{Sp}}$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + p = \left(\frac{H_S dS - p \{dV\}}{\{dV\}}\right)_T + p = \frac{H_S dS}{H_{pS} dS + H_{pp} \left(-\frac{H_{SS} dS}{H_{Sp}}\right)} = \boxed{\frac{H_S H_{Sp}}{H_{Sp}^2 - H_{SS} H_{pp}}}$$

$$\text{PS: } T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V = H_S \left(\frac{dp}{H_{SS} dS + H_{Sp} dp}\right)_V$$

$$\text{Pro } V = \text{konst.} \Rightarrow dV = 0 = H_{pS} dS + H_{pp} dp \Rightarrow dS = -\frac{H_{pp} dp}{H_{pS}}$$

$$T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V = H_S \frac{dp}{H_{SS} \left(-\frac{H_{pp} dp}{H_{pS}}\right) + H_{Sp} dp} = H_S \frac{1}{-\frac{H_{SS} H_{pp}}{H_{pS}} + \frac{(H_{Sp})^2}{H_{pS}}} = \boxed{\frac{H_S H_{Sp}}{H_{Sp}^2 - H_{SS} H_{pp}}}$$

Porovnáme LS a PS

$$\boxed{\frac{H_S H_{Sp}}{H_{Sp}^2 - H_{SS} H_{pp}} = \frac{H_S H_{Sp}}{H_{Sp}^2 - H_{SS} H_{pp}} \quad \blacksquare}$$

## 2) PRÁCE S THERMODYNAMICKÝMI POTENCIÁLY

**Příklad** Thermická a kalorická rovnice z  $G(T, p)$

**Zadání:** Mějme 1 mol systému, jehož Gibbsova volná energie má tvar:

$$G(T, p) = aT(1 - \ln(T)) + RT \ln(p) - TS_0 \quad \text{kde } R, a, S_0 \dots \text{ konstanty}$$

**Úkol:** Nalezněte funkce:  $p(T, V)$ ;  $U(T, V)$ ;  $U(S, V)$

✓ **Řešení:**

Nejprve si vyjádříme Gibbsovu volnou energii vyjádřenou pomocí  $U$ :  $G(T, p) \leftarrow U(S, V)$

**Pro tip:** Zapamatujeme si, že při změně přirozených veličin se vždy změní i znaménko (což vychází z podoby tzv. Legendreovy transformace).

A pokud si pamatujeme diferenciál pro  $U(S, V)$ :  $dU = T dS - p dV$ .

Pak vidíme, že přechod mezi  $G$  a  $U$  jest dán vztahem:  $G(T, p) = U(S, V) - TS + pV$ .

**Diferenciál  $G$ :**

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = \underbrace{T dS - p dV}_{dU} - T dS - S dT + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

**$G$ -formulace:**

$$dG = -S dT + V dp \quad \dots \text{ tot. diferenciál mistrovské funkce v } G\text{-formulaci}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad \dots \text{ rozpis tot. diferenciálu do složek (parciálních derivací)}$$

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}, \quad \boxed{V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T} \quad \dots \text{ porovnání rovnic a přepis do } G\text{-tvaru}$$

- $p(T, V)$ :

Potřebujeme si vyjádřit, čemu se rovná  $V(T, p)$  (nepřirozená veličina, kterou neznáme)

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial [aT(1 - \ln(T)) + RT \ln(p) - TS_0]}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial [RT \ln(p)]}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p}$$

$$V(T, p) = \frac{RT}{p} \Rightarrow \boxed{p(T, V) = \frac{RT}{V}}$$



- $U(T, V)$  :

Využijeme toho, že již známe podobu  $V(T, p)$ , tedy  $U(T, V) = U(T, V(T, p))$

Dále využijeme znalosti přechodu mezi  $G$  a  $U$  a to  $U(S, V) \leftarrow G(T, p)$

$$\begin{aligned} G(T, p) = U(S, V) - TS + pV &\Rightarrow U(S, V) = G(T, p) + TS - pV \\ &\Rightarrow U(T, V(T, p)) = G(T, p) + TS(T, p) - pV(T, p) \end{aligned}$$

Neznáme tedy pouze  $S(T, p)$ , tu ale získáme z jejího  $G$ -tvaru

$$\begin{aligned} S(T, p) &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial [aT(1 - \ln(T)) + RT \ln(p) - TS_0]}{\partial T} \right)_p \\ &= - \left( \frac{\partial aT}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial aT \ln(T)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial RT \ln(p)}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial TS_0}{\partial T} \right)_p = -a + a \ln(T) + \frac{aT}{T} - R \ln(p) + S_0 \end{aligned}$$

$$\boxed{S(T, p) = a \ln(T) - R \ln(p) + S_0}$$

Nyní dosadíme do vztahu pro  $U(T, V(T, p))$

$$U(T, V(T, p)) = G(T, p) + TS(T, p) - pV(T, p)$$

$$U(T, V(T, p)) = aT(1 - \ln(T)) + RT \ln(p) - TS_0 + T(a \ln(T) - R \ln(p) + S_0) - p \left( \frac{RT}{p} \right)$$

$$U(T, V(T, p)) = aT - \cancel{aT \ln(T)} + \cancel{RT \ln(p)} - \cancel{TS_0} + \cancel{aT \ln(T)} - \cancel{RT \ln(p)} + \cancel{TS_0} - RT$$

$$\boxed{U(T, V) = aT - RT = T(a - R)}$$

- $U(S, V)$  :

Potřebujeme si vyjádřit  $T$  jako funkci  $S$  a  $V$ , tedy mít  $U(T, V) \rightarrow U(T(S, V), V)$

Využijeme toho, že známe  $S(T, p)$  odkud si vyjádříme  $T(S, p(T, V))$ , abychom měli funkce proměnných pouze  $T(S, V)$

$$S = a \ln(T) - R \ln(p) + S_0 \Rightarrow a \ln(T) = S + R \ln(p) - S_0 \Rightarrow a \ln(T) = S + R \ln \left( \frac{RT}{V} \right) - S_0$$

$$\Rightarrow a \ln(T) = S + R(\ln(RT) - \ln(V)) - S_0 = S + R \ln(RT) - R \ln(V) - S_0$$

$$\Rightarrow a \ln(T) - R \ln(RT) = S - R \ln(V) - S_0 \Rightarrow a \ln(T) - (R \ln(R) + R \ln(T)) = S - R \ln(V) - S_0$$

$$\Rightarrow a \ln(T) - R \ln(T) = R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0 \Rightarrow (a - R) \ln(T) = R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0$$

$$\Rightarrow \ln(T) = \frac{R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0}{a - R} \Rightarrow \boxed{T(S, V) = \exp \left( \frac{R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0}{a - R} \right)}$$

$$U(T(S, V), V) = \underbrace{\exp \left( \frac{R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0}{a - R} \right)}_{T(S, V)} (a - R)$$

$$\boxed{U(S, V) = \exp \left( \frac{R \ln(R) + S - R \ln(V) - S_0}{a - R} \right) (a - R)}$$

**Příklad** Převod entropie na entalpii**Zadání:** Mějme systém, jehož entropie má tvar

$$S(U, V, N) = Nk_B \ln \left( \frac{UV}{AN^2} \right) \quad \text{kde } A, k_B > 0 \dots \text{konstanty}$$

**Úkol:** Nalezněte funkce:  $p(T, V, N)$ ;  $H(S, p, N)$ ✓ **Řešení:**

- $p(T, V, N)$ : Nejprve začneme s rozepsáním totálního diferenciálu  $dU$  do složek:

$$\left. \begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{cases}$$

- \* Nyní  $S(U, V, N)$  invertujeme na  $U(S, V, N)$

$$S(U, V, N) = Nk_B \ln \left( \frac{UV}{AN^2} \right) \Rightarrow U(S, V, N) = \frac{AN^2}{V} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right)$$

- \* Vyjádříme si  $p(S, V, N)$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial \left[ \frac{AN^2}{V} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \right]}{\partial V} \right)_S = -AN^2 \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \left( \frac{1}{V} \right)' \Rightarrow p = \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \frac{AN^2}{V^2}$$

- \* Nyní si vyjádříme  $S$  jako funkci proměnných  $S(T, V, N)$ , kde vyjdeme z inverse vztahu pro  $T$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial \left[ \frac{AN^2}{V} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \right]}{\partial S} \right)_V = \frac{AN^2}{V} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \frac{1}{Nk_B} = \frac{AN}{Vk_B} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right)$$

$$\exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) = T \frac{Vk_B}{AN} \Rightarrow S = \ln \left( T \frac{Vk_B}{AN} \right) Nk_B$$

- \* Nyní dosadíme do  $p$  jako  $p(S(T, V, N), V, N)$ , kde uzávorkováváme nahrazovanou proměnnou  $\{\dots\}$

$$p = \exp \left( \frac{\{S\}}{Nk_B} \right) \frac{AN^2}{V^2} = \exp \left( \frac{\ln \left( T \frac{Vk_B}{AN} \right) Nk_B}{Nk_B} \right) \frac{AN^2}{V^2} = T \frac{Vk_B}{AN} \frac{AN^2}{V^2} \Rightarrow p = \frac{Nk_B T}{V}$$

Dostali jsme tedy termickou stavovou rovnici.

- $H(S, p, N)$ : Nyní chceme vypočítat  $H$  jako funkci  $H(S, p, N)$ , vyjdeme ze vztahu mezi  $H$  a  $U$

$$H = U + pV \Rightarrow H(S, p, N) = U(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N)$$

- \* Potřebujeme tedy najít  $V(S, p, N)$ , což dostaneme invertováním tlaku  $p(S, V, N)$ , který už známe (výše):

$$p = \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) \frac{AN^2}{V^2} \Rightarrow \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) = \frac{pV^2}{AN^2} \Rightarrow V = \exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right) \frac{\sqrt{AN}}{\sqrt{p}}$$

- \* Dosadíme do předpisu pro  $H$ :

$$H = U(S, \{V\}, N) + p\{V\} = \frac{AN^2}{\{V\}} \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right) + p\{V\} = \frac{AN^2 \exp \left( \frac{S}{Nk_B} \right)}{\exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right) \frac{\sqrt{AN}}{\sqrt{p}}} + p \exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right) \frac{\sqrt{AN}}{\sqrt{p}}$$

$$H = \sqrt{pA} N \exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right) + \sqrt{pA} N \exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right) \Rightarrow H = 2\sqrt{pA} N \exp \left( \frac{S}{2Nk_B} \right)$$

### 3) THERMODYNAMICKÝ CYKLUS

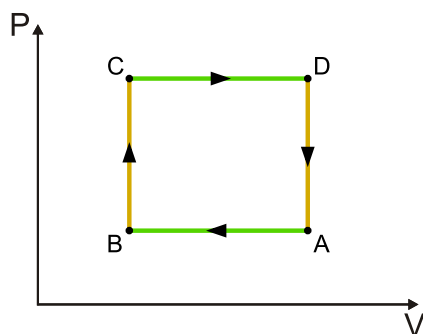
Tabulka thermodynamických cyklů

Cyklus	Stlačení A → B	Zahřívání B → C	Expand C → D	Ochlazení D → A
👑 Ideální cyklus 👑	isobaricky	isochoricky	isobaricky	isochoricky
👑 Carnotův 👑	isothermicky	adiabaticky	isothermicky	adiabaticky
Bell-Colemanův	adiabaticky	isobaricky	adiabaticky	isobaricky
Ottův	adiabaticky	isochoricky	adiabaticky	isochoricky
Ericssonův	isothermicky	isobaricky	isothermicky	isobaricky
Stirlingův	isothermicky	isochoricky	isothermicky	isochoricky
Dieselův	adiabaticky	isobaricky	adiabaticky	isochoricky
Humphreyho	adiabaticky	isochoricky	adiabaticky	isobaricky
Lenoirův		isochoricky	adiabaticky	isobaricky

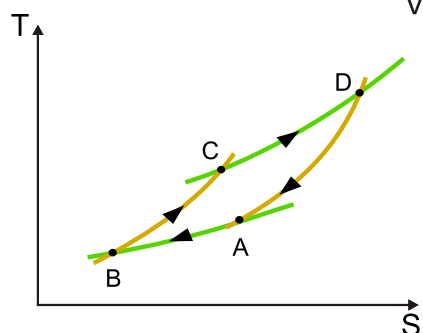
#### 2 základní cykly (nejjednodušší)

👑 Ideální cyklus 👑

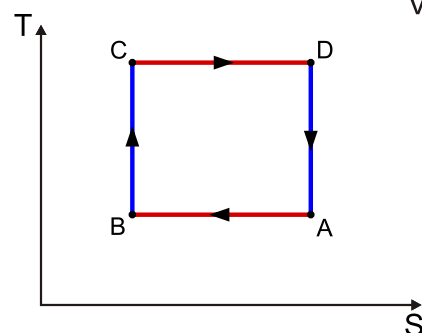
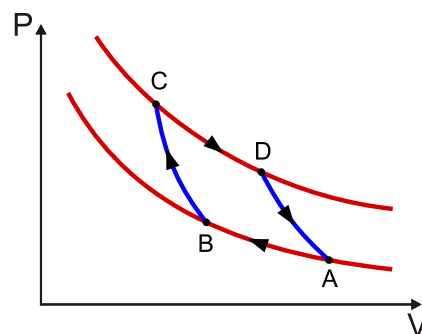
P-V diagram:



T-S diagram:

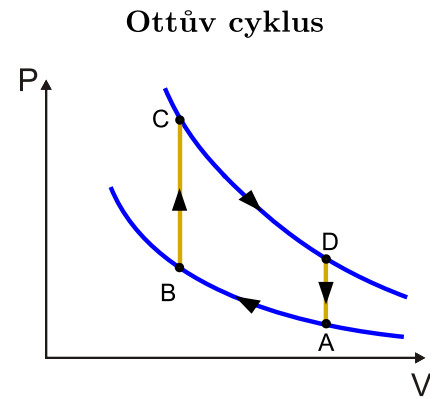
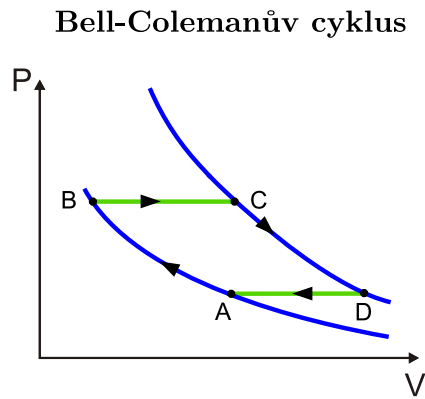


👑 Carnotův cyklus 👑

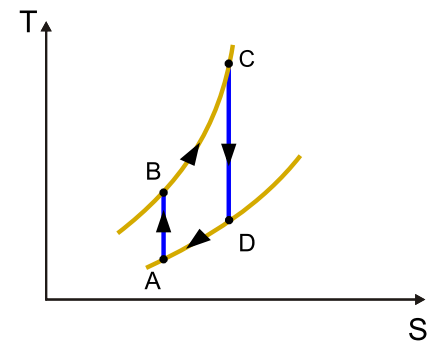
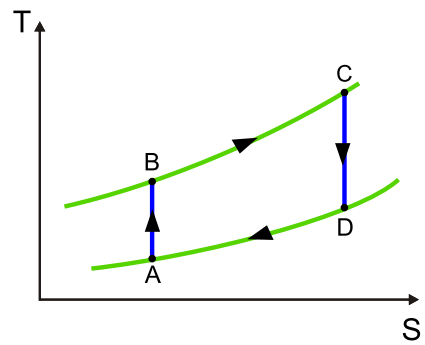


# 4 jednoduché cykly v P-V a T-S diagramech

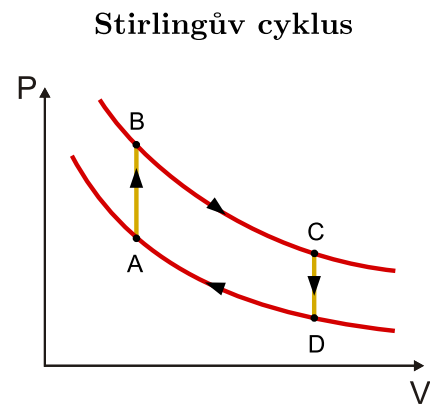
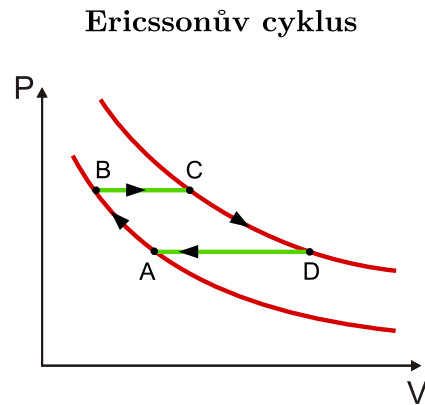
P-V diagram:



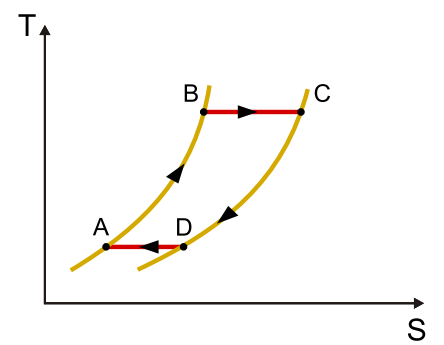
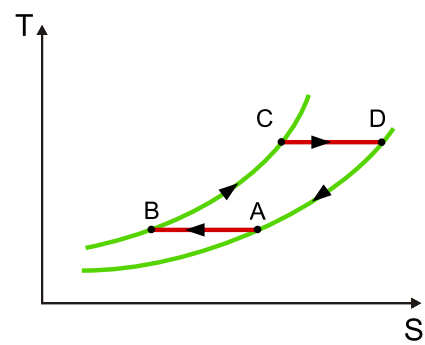
T-S diagram:



P-V diagram:

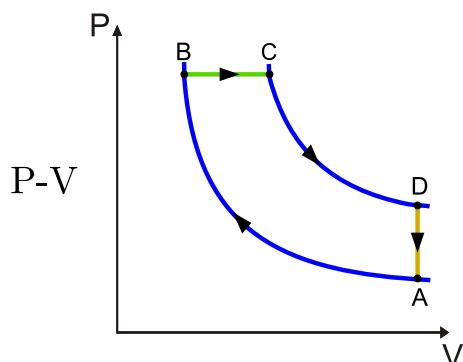


T-S diagram:

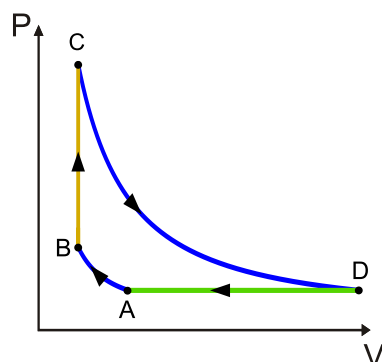


### 3 složitější cykly v P-V a T-S diagramech

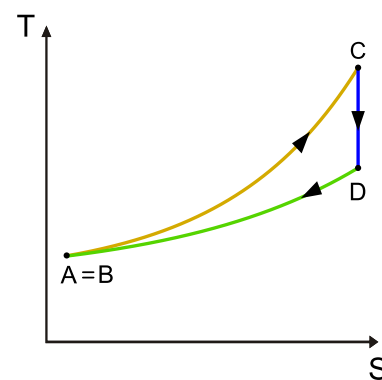
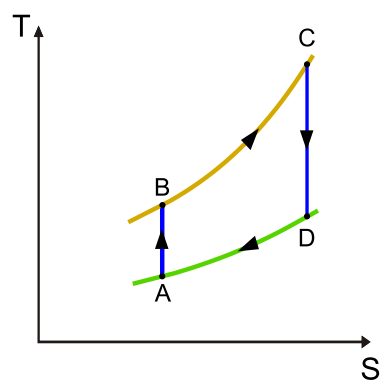
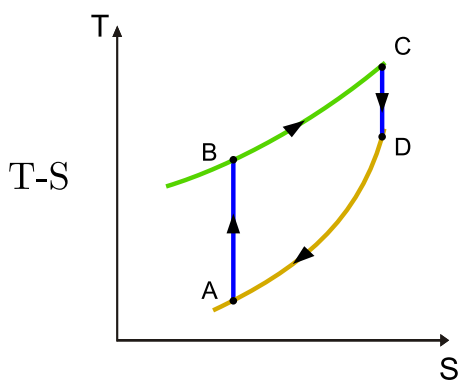
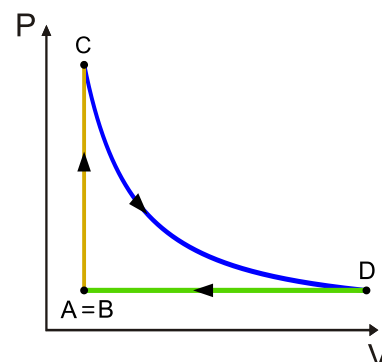
Dieselův cyklus



Humphreyho cyklus



Lenoirův cyklus



**Pro tip:** Pokud si nejsme jisti vertikální posicí procesu v T-S diagramu, máme na paměti, že při *ohřívání* se teplo do stroje dodává a naopak při *ochlazování* stroj teplo odevzdává.

- Při procesu *ohřívání* dostáváme křivku, která přispívá k teplu  $Q_{in}$  - měla by být výše v T-S
- Při procesu *ochlazování* dostáváme křivku, která přispívá k teplu  $Q_{out}$  - měla by být níže v T-S

**Příklad: Ottův cyklus**

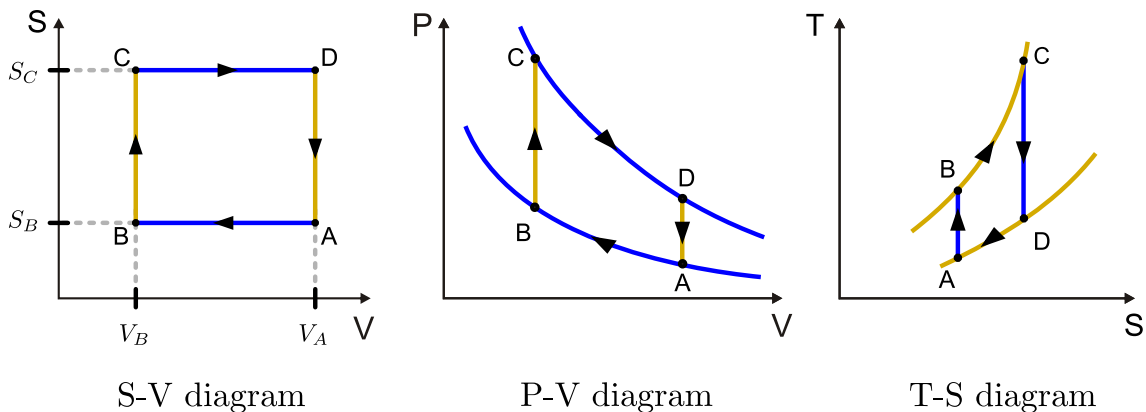
**Zadání:** Uvažujme rovnovážný Ottův cyklus s ideálním plynem:  $V_A > V_B$  a  $S_C > S_B$   
 Známe objemy  $V_A, V_B$  a jedná se o 1-atomární ideální plyn, tedy platí:

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \text{ kde } \kappa = 3/5$$

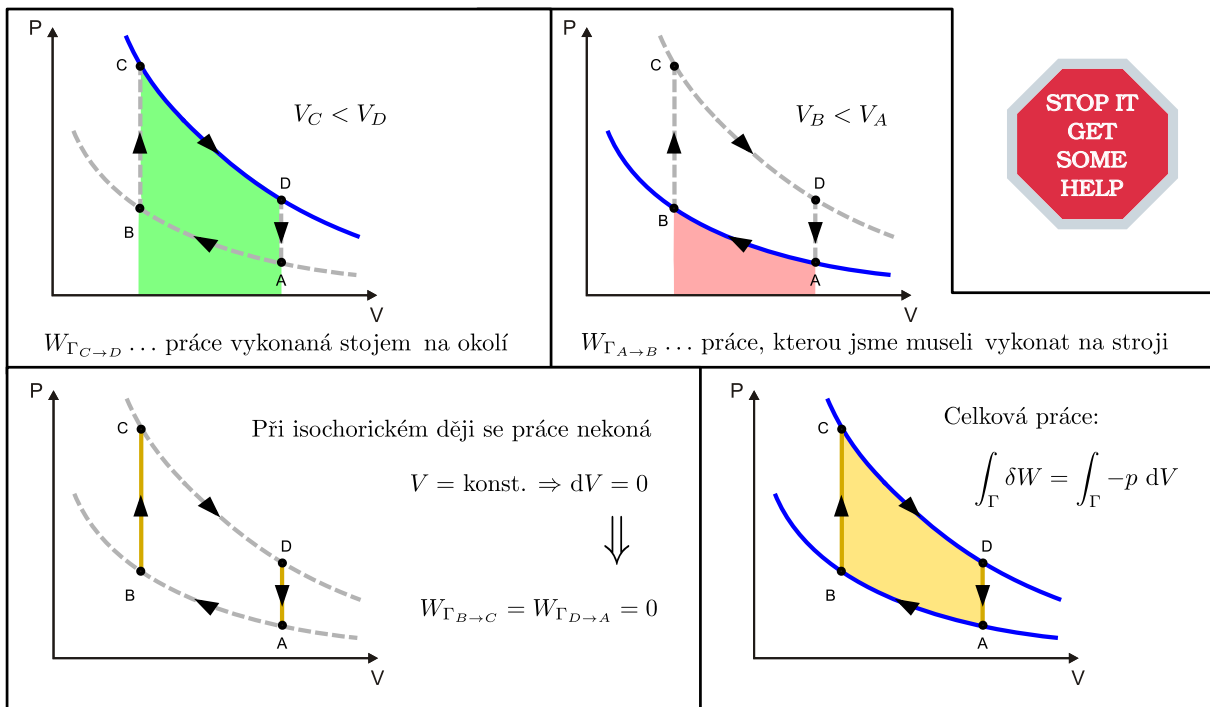
- Úkoly:**
- a) Vykreslete cyklus v P-V a T-S diagramu. [1b]
  - b) Vypočítejte účinnost cyklu  $\eta$  [1b]
  - c) Vyjádřete účinnost cyklu  $\eta$  ve známých veličinách (tedy zde v objemech  $V_A$  a  $V_B$ ) [1b]

**Řešení:**

a) Příklad je zadaný tak, že se nám vyplatí nejprve si nakreslit S-V diagram, který nám pomůže zorientovat se.



**Pro tip:** Často se počítá snáze rozdíl přijatého a odevzdaného tepla  $Q_{in} - Q_{out}$  než samotná práce  $W$



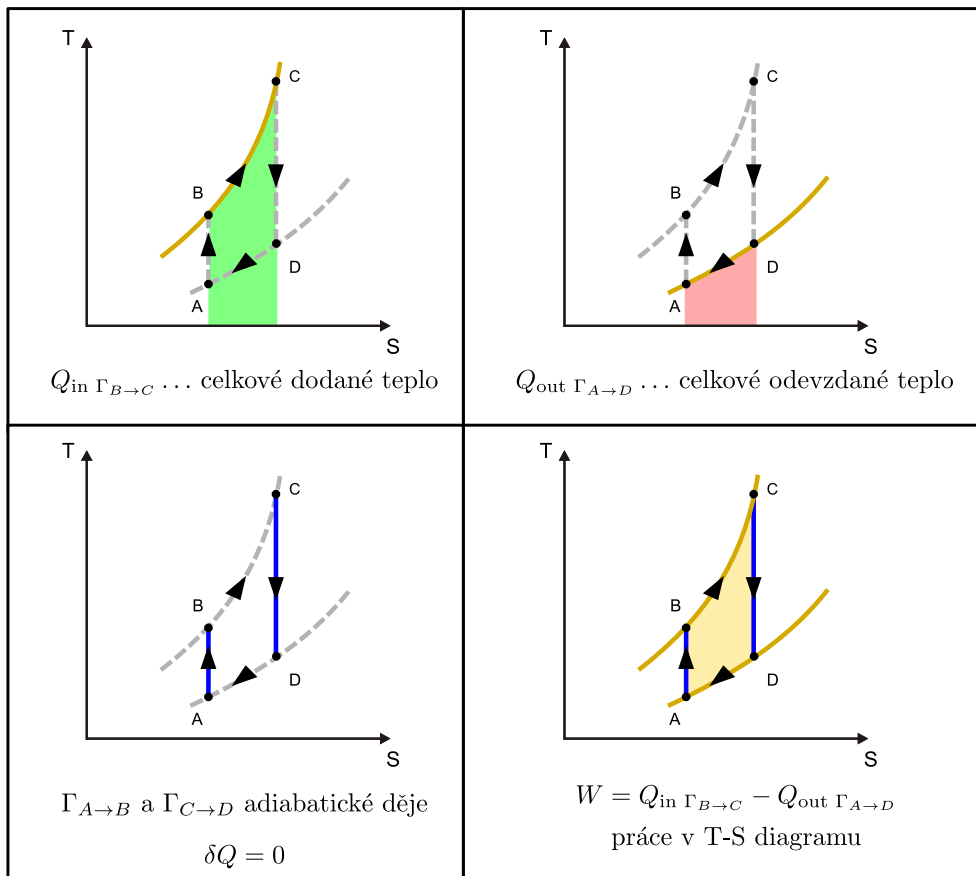
Pokud bychom chtěli počítat práci ze vzorečku:

$$\int_{\Gamma} \delta W = - \int_A^B p(V) \, dV - \int_B^C p(V) \, dV \overset{0}{=} - \int_C^D p(V) \, dV - \int_D^A p(V) \, dV \overset{0}{=} - \int_C^D p(V) \, dV + \int_B^A p(V) \, dV$$

b) Účinnost cyklu spočítáme z následujícího vzorečku:

$$\eta = \frac{W}{|Q_{in}|} = \frac{|Q_{in}| - |Q_{out}|}{|Q_{in}|} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{|Q_{in}|},$$

kde  $W$  ... práce vykonaná strojem na okolí, (daná vztahem tepel  $Q_{in} - Q_{out}$ )  
 $Q_{in}$  ... teplo dodané do stroje,  $Q_{out}$  ... teplo rozptýlené strojem do okolí



Dále z 2. věty thermodynamiky platí:  $\delta Q = T dS$

A pro isochorický děj pro 1-atomový ideální plyn máme z definice tepelné kapacity vztah:

$$\delta Q = c_{v,N} dT = \frac{3}{2} N k_B dT$$

$$\text{Tedy } |Q_{in}| = \int_{\Gamma_{B \rightarrow C}} \delta Q = \int_{T_B}^{T_C} \frac{3}{2} N k_B dT = \frac{3}{2} N k_B [T]_{T_B}^{T_C} = \frac{3}{2} N k_B (T_C - T_B)$$

$$|Q_{out}| = \int_{\Gamma_{A \rightarrow D}} \delta Q = \int_{T_A}^{T_D} \frac{3}{2} N k_B dT = \frac{3}{2} N k_B [T]_{T_A}^{T_D} = \frac{3}{2} N k_B (T_D - T_A)$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{|Q_{in}|} = 1 - \frac{\frac{3}{2} N k_B (T_D - T_A)}{\frac{3}{2} N k_B (T_C - T_B)} \rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}}$$

**Pro tip:** Vždy si zkontrolujeme, že nám účinnost vychází v rozmezí  $[0, 1)$ :

- Lomený výraz musí být kladný, pokud jej odčítáme od 1:  $T_D > T_A, T_C > T_B \Rightarrow \frac{\overset{>0}{T_D - T_A}}{\underset{>0}{T_C - T_B}} > 0 \checkmark$   
 Jinak bychom dostali účinnost vyšší než 1 (tedy > 100%)
- Čítenel musí být menší než jmenovatel:  $T_D - T_A < T_C - T_B \checkmark$

**Pro tip:** Vyplatí se počítat  $Q_{\text{in}}$  i  $Q_{\text{out}}$  jako:

$$\begin{aligned} Q_{\text{in}} &\rightarrow |Q_{\text{in}}| \\ Q_{\text{out}} &\rightarrow |Q_{\text{out}}| \end{aligned}$$

protože plochy pod grafem jsou vždy kladné a nemusíme tak řešit, ve kterém směru křivky vlastně integrujeme.

Stačí nám pak pouze integrovat od nižší hodnoty na ose  $x$  po vyšší hodnotu, tedy:

$$\int_a^b \quad \text{pro } a < b$$

c) Nyní vyjádříme výsledek pomocí známých veličin  $V_A$  a  $V_B$

Platí thermická rovnice pro ideální plyn:  $p = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow T = \frac{pV}{Nk_B}$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{\cancel{Nk_B} (p_D V_D - p_A V_A)}{\cancel{Nk_B} (p_C V_C - p_B V_B)} \quad \downarrow \left| \begin{array}{l} \text{isochorický děj} \\ V_D = V_A \\ V_C = V_B \end{array} \right| \downarrow$$

$$\eta = 1 - \frac{p_D V_A - p_A V_A}{p_C V_B - p_B V_B} = 1 - \frac{V_A}{V_B} \left( \frac{p_D - p_A}{p_C - p_B} \right)$$

Dále využijeme toho, že podél adiabatického děje platí:  $pV^\kappa = \text{konst.}$

Odsud máme:

$$\begin{aligned} p_A (V_A)^\kappa = p_B (V_B)^\kappa &\Rightarrow p_B = p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa \\ p_C (V_C)^\kappa = p_D (V_D)^\kappa &\Rightarrow p_C (V_B)^\kappa = p_D (V_A)^\kappa \Rightarrow p_D = p_C \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^\kappa \end{aligned}$$

$$\eta = 1 - \frac{V_A}{V_B} \left( \frac{p_D - p_A}{p_C - p_B} \right) = 1 - \frac{V_A}{V_B} \left( \frac{p_C \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^\kappa - p_A}{p_C - p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa} \right) = 1 - \frac{V_A}{V_B} \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^\kappa \left( \frac{p_C - p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa}{p_C - p_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^\kappa} \right)$$

$$\boxed{\eta = 1 - \left( \frac{V_B}{V_A} \right)^{\kappa-1}}$$

**Pro tip:** Opět zkontrolujeme, že nám účinnost vychází v rozmezí  $[0, 1)$ :

- $\kappa = \frac{5}{3}$  pro 1-atomový ideální plyn, tedy  $\kappa - 1 = \frac{2}{3} > 0$
- Tedy číselník musí být menší než jmenovatel:  $V_B < V_A$  (dokonce ze zadání) ✓



**Příklad: Stirlingův cyklus**

**Zadání:** Uvažujme rovnovážný Stirlingův cyklus s ideálním plynem:

- i) isothermická expanse  $V_0 \rightarrow V_1$  při  $T_H$
- ii) isochorické ochlazování  $T_H \rightarrow T_C$  při  $V_1$
- iii) isothermická komprese  $V_1 \rightarrow V_0$  při  $T_C$
- iv) isochorické ohřívání  $T_C \rightarrow T_H$  při  $V_0$

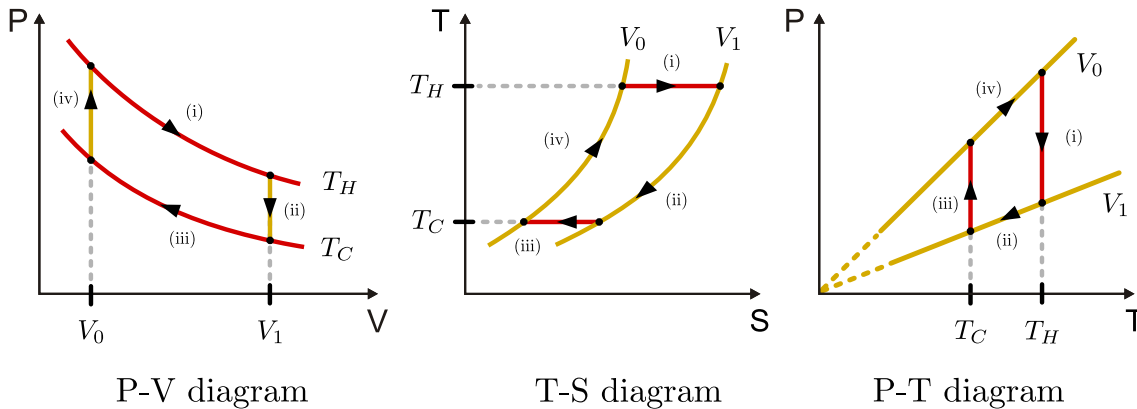
- Úkoly:**
- a) Vykreslete cyklus v P-V, T-S a P-T diagramu. [1b]
  - b) Vypočítejte účinnost cyklu  $\eta$ . Vyjádřete účinnost cyklu  $\eta$  ve známých veličinách (tedy zde v objemech  $V_1$  a  $V_0$  a teplotách reservoirů  $T_H$  a  $T_C$ ) [2b]

✓ **Řešení:**

a) Při vykreslování P-T diagramu využijeme thermické stavové rovnice:

$$p = \frac{Nk_b T}{V} \rightarrow p \propto T \text{ pro isochoru} \Rightarrow V = \frac{Nk_b T}{p} \rightarrow V \propto \frac{T}{p} = \left(\frac{p}{T}\right)^{-1} = \text{konst.}$$

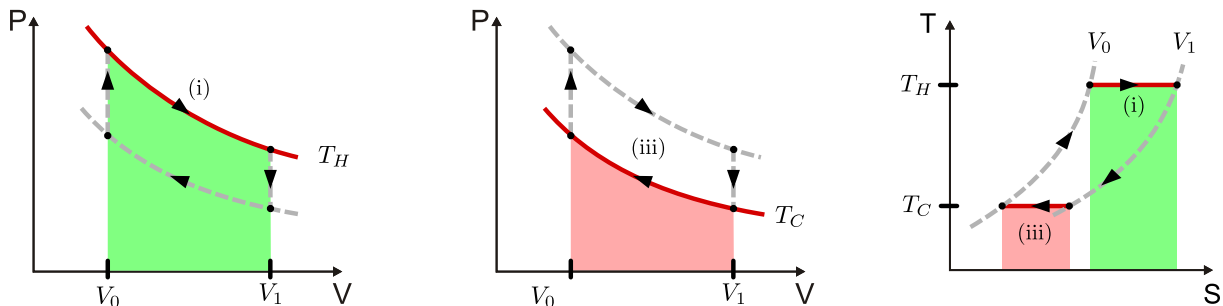
Isochory jsou v P-T diagramu přímky se směrnici  $\left(\frac{p}{T}\right)^{-1} \rightarrow$  „větší objemy odpovídají menšímu sklonu“



b) Z kalorické stavové rovnice pro ideální plyn plyne pro isothermu:

$$U = \frac{2}{3} Nk_b T \rightarrow U \propto T = \text{konst.} \Rightarrow dU = 0 \rightarrow \delta Q - \delta W = 0 \rightarrow \delta Q = \delta W$$

Teplu od isothermických dějů můžeme počítat v P-V diagramu skrze práci. Pak se s ním vrátíme do T-S.



$W_{\Gamma(i)}$  ... práce vykonaná stojem na okolí

$W_{\Gamma(i)} = Q_{in(i)}$  ... teplo dodané při ději (i)

$W_{\Gamma(iii)}$  ... práce vykonaná na stroji

$W_{\Gamma(iii)} = Q_{out(iii)}$  ... teplo odevzdané při (iii)

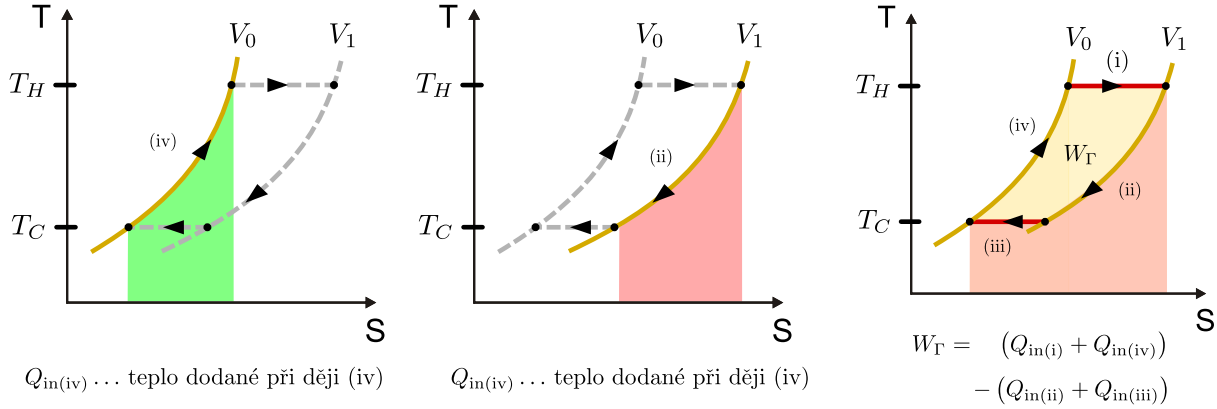
Tepla  $Q_{in(i)}$  a  $Q_{out(iii)}$

v T-S diagramu

Teplo od isochorických dějů počítáme jako obvykle v T-S diagramu.

Celková práce  $W$  přes celou křivku  $\Gamma$  je pak dána rozdílem tepel přijatých (děje (i) a (iv)) a odevzdaných (děje (ii) a (iii)).

$$W_{\Gamma} = |Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}| = (|Q_{\text{in(i)}}| + |Q_{\text{in(iv)}}|) - (|Q_{\text{out(ii)}}| + |Q_{\text{out(iii)}}|)$$



- Účinnost cyklu opět spočítáme z následujícího vzorečku:

$$\eta = \frac{W_{\Gamma}}{|Q_{\text{in}}|} = \frac{|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|} = 1 - \frac{(|Q_{\text{out(ii)}}| + |Q_{\text{out(iii)}}|)}{(|Q_{\text{in(i)}}| + |Q_{\text{in(iv)}}|)}$$

- Nejprve spočítáme tepla pro **isotermické děje** (i) a (iii):

$$|Q_{\text{in(i)}}| = W_{\Gamma(i)} = \int_{\Gamma(i)} \delta W = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV \rightarrow \left[ \begin{array}{l} \text{thermická} \\ \text{rovnice} \end{array} \right] \rightarrow Nk_B T_H \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T_H \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

$$|Q_{\text{out(iii)}}| = \int_{\Gamma(iii)} \delta W = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV \rightarrow \left[ \begin{array}{l} \text{thermická} \\ \text{rovnice} \end{array} \right] \rightarrow Nk_B T_C \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T_C \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

- Dále spočítáme tepla pro isochorické děje (iv) a (ii):

Pro **isochorický děj** pro *obecný* ideální plyn máme:  $\delta Q = c_V dT$

$$|Q_{\text{in(iv)}}| = \int_{\Gamma(iv)} \delta Q = \int_{T_C}^{T_H} c_V dT = c_V (T_H - T_C)$$

$$|Q_{\text{out(ii)}}| = \int_{\Gamma(ii)} \delta Q = \int_{T_C}^{T_H} c_V dT = c_V (T_H - T_C)$$

- Celkové přijaté a odevzdané **teplo**:

$$|Q_{\text{in}}| = |Q_{\text{in(i)}}| + |Q_{\text{in(iv)}}| = c_V (T_H - T_C) + Nk_B T_H \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

$$|Q_{\text{out}}| = |Q_{\text{out(iii)}}| + |Q_{\text{out(ii)}}| = c_V (T_H - T_C) + Nk_B T_C \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$$

- **Účinnost cyklu**:

$$\eta = 1 - \frac{(|Q_{\text{out(ii)}}| + |Q_{\text{out(iii)}}|)}{(|Q_{\text{in(i)}}| + |Q_{\text{in(iv)}}|)} = 1 - \frac{c_V (T_H - T_C) + Nk_B T_C \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)}{c_V (T_H - T_C) + Nk_B T_H \ln \left( \frac{V_1}{V_0} \right)}$$

**Kontrola:**  $T_H > T_C > 0$ ,  $V_1 > V_0 \Rightarrow$  všechny výrazy kladné, čítec menší než jmenovatel,  $\rightarrow \eta \in (0, 1)$

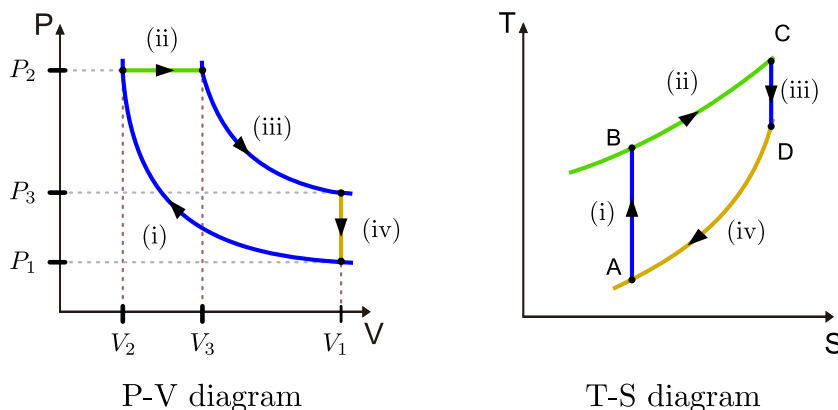
**Příklad: Dieselův cyklus****Zadání:** Uvažujme rovnovážný Dieselův cyklus s ideálním plynem:

- i) adiabatická komprese  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$
- ii) isobarické ohřívání  $(p_2, V_2) \rightarrow (p_2, V_3)$
- iii) adiabatická expanse  $(p_2, V_3) \rightarrow (p_3, V_1)$
- iv) isochorické ochlazení  $(p_3, V_1) \rightarrow (p_1, V_1)$

- Úkoly:**
- a) Vykreslete cyklus v P-V a T-S diagramu. [1b]
  - b) Vypočítejte účinnost cyklu  $\eta$ . [1b]
  - c) Vyjádřete účinnost cyklu  $\eta$  ve známých veličinách, známe-li objemy  $V_1, V_2$  a  $V_3$  [1b]

**Řešení:**

a) Nejprve si vykreslíme P-V a T-S diagramy.



Všimněme si, že křivka ohřívání (iv) je nad křivkou ochlazování (ii) v T-S diagramu, což je zpětná kontrola správnosti podoby T-S diagramu.

b) **Účinnost cyklu** spočítáme opět z následujícího vzorečku:

$$\eta = \frac{W}{|Q_{\text{in}}|} = \frac{|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|} = 1 - \frac{|Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|},$$

Při **adiabatických dějích** nedochází k výměně tepla, tedy příspěvky dostaneme pouze od větví (ii) a (iv).

Pro *obecný* ideální plyn pro **isobarický děj** platí  $\delta Q = c_p dT$

Pro *obecný* ideální plyn pro **isochorický děj** platí  $\delta Q = c_V dT$

$$\left. \begin{aligned} \text{Tedy } |Q_{\text{in}}| &= \int_{\Gamma_{(ii)}} \delta Q = \int_{T_B}^{T_C} c_p dT = c_p [T]_{T_B}^{T_C} = c_p (T_C - T_B) \\ |Q_{\text{out}}| &= \int_{\Gamma_{(iv)}} \delta Q = \int_{T_A}^{T_D} c_V dT = c_V [T]_{T_A}^{T_D} = c_V (T_D - T_A) \end{aligned} \right\} \boxed{\eta = 1 - \frac{c_V (T_D - T_A)}{c_p (T_C - T_B)}}$$

**Kontrola:**  $T_D > T_A > 0$ ,  $T_C > T_B > 0$ ,  $c_p > c_V$ , zlomek kladný a čitatel menší než jmenovatel  $\rightarrow \eta \in (0, 1)$

c) Z P-V diagramu vidíme, že známé objemy mají vztah  $V_1 > V_3 > V_2$

Rozepíšeme si body  $A = (p_1, V_1)$ ,  $B = (p_2, V_2)$ ,  $C = (p_2, V_3)$ ,  $D = (p_3, V_1)$

Platí thermická rovnice pro ideální plyn:  $p = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow T = \frac{pV}{Nk_B}$

$$\begin{aligned} T_A &= \frac{p_1 V_1}{Nk_B}, & T_B &= \frac{p_2 V_2}{Nk_B}, & \text{a zároveň pro adiabaty:} & & p_1 V_1^\kappa &= p_2 V_2^\kappa = \text{konst.} \\ T_C &= \frac{p_2 V_3}{Nk_B}, & T_D &= \frac{p_3 V_1}{Nk_B}, & A \rightarrow B, \quad C \rightarrow D & & p_2 V_3^\kappa &= p_3 V_1^\kappa = \text{konst.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_1 (V_1)^\kappa &= p_2 (V_2)^\kappa \Rightarrow p_1 = p_2 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa \\ p_2 (V_3)^\kappa &= p_3 (V_1)^\kappa \Rightarrow p_3 = p_2 \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^\kappa \end{aligned} \quad \text{kde } \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{c_v (T_D - T_A)}{c_p (T_C - T_B)} = 1 - \frac{\cancel{Nk_B} c_v (p_3 V_1 - p_1 V_1)}{\cancel{Nk_B} c_p (p_2 V_3 - p_2 V_2)} = 1 - \frac{\cancel{p_2} c_v \left( \left( \frac{V_3}{V_1} \right)^\kappa V_1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa V_1 \right)}{\cancel{p_2} c_p (V_3 - V_2)} \\ \eta &= 1 - \frac{c_v V_1^{-\kappa+1} (V_3^\kappa - V_2^\kappa)}{c_p (V_3 - V_2)} = \frac{c_v V_1^{-\kappa+1} (V_3^\kappa - V_2^\kappa)}{c_p (V_3 - V_2)} \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{1}{\kappa} \frac{V_1 (V_3^\kappa - V_2^\kappa)}{V_1^\kappa (V_3 - V_2)}}$$

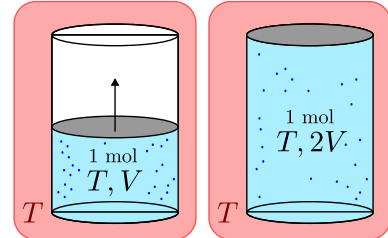
$$\mathbf{Kontrola:} \left. \begin{aligned} V_3 > V_2 > 0 &\Rightarrow (V_3^\kappa - V_2^\kappa) > 0 \\ V_3 > V_2 > 0 &\Rightarrow (V_3 - V_2) > 0 \\ \kappa > 1, \frac{1}{\kappa} < 1 & \quad V_1 > 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \eta \in (0, 1)$$

# 4) THERMODYNAMICKÁ SLOVNÍ ÚLOHA

**Příklad:** Van der Waalsův plyn

**Zadání:** Jeden mol Van der Waalsova plynu o teplotě  $T$  je uzavřen ve válci o objemu  $V$ . Plyn necháme isotermicky a reversibilně expandovat do objemu  $2V$ . Určete:

- Úkoly:**
- A) práci  $W$  vykonanou plynem na okolí,
  - B) změnu Helmholtzovy volné energie plynu  $\Delta F$ ,
  - C) změnu entropie plynu  $\Delta S$ ,
  - D) změnu entropie okolí a změnu entropie vesmíru (vesmír = plyn + okolí).



**Poznámka:** Pozor na znaménka!

✓ **Řešení:**

**Thermická rovnice (Van der Waalsův plyn)**

$$p(T, V, N) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

**Kalorická rovnice (Van der Waalsův plyn)**

$$U(T, V, N) = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}$$

- A) Nejprve si uvědomíme, že **práce**  $W$  konaná plynem na okolí je kladná (plyn konal práci, protože pohyboval zarážkou směrem nahoru a zvýšila se tak její potenciální energie). Její diferenciál  $\delta W$  je tedy záporný.

$$W = \int_{\Gamma} -\delta W = \int_{V_0}^{2V_0} p \, dV = \int_{V_0}^{2V_0} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V-b} dV - a \int_{V_0}^{2V_0} \frac{1}{V^2} dV$$

$$W = RT \left[ \ln(V-b) \right]_{V_0}^{2V_0} - a \left[ -\frac{1}{V} \right]_{V_0}^{2V_0} = RT \ln \left( \frac{2V_0-b}{V_0-b} \right) + \frac{a}{2V_0} - \frac{a}{V_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{W = RT \ln \left( \frac{2V_0-b}{V_0-b} \right) - \frac{a}{2V_0}}$$

- B) Změnu volné energie určíme skrze vztah s vnitřní energií pro isotermický děj ( $T = \text{konst.}$ )

$$F = U - TS, \quad T = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad dF = dU - d(TS) = \cancel{T ds} - p dV - \cancel{T ds} - \overset{0}{S dT} = -p dV$$

$$dF = -p dV = \delta W \quad \Rightarrow \quad \Delta F = \int_{\Gamma} \delta W = -W \quad \Rightarrow \quad -\Delta F = W$$

Úbytek volné energie  $-\Delta F$  je tak roven práci  $W$ , kterou plyn vykonal na okolí.

Tedy  $\boxed{\Delta F = -W}$

- C) Změnu entropie  $\Delta S$  spočítáme skrze **diferenciál vnitřní energie** a z kalorické a thermické rovnice.

$$dU = T dS - p dV \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} (dU - p dV)$$

Tot. diferenciál  $dU$  si rozložíme do složek parciálních derivací a aplikujeme **kalorickou** rovnici:

$$dU(T, V, N) = \left( \frac{\partial \left( \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V} \right)}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial \left( \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V} \right)}{\partial V} \right)_T dV = \frac{3}{2}R dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Nyní dosadíme do předpisu pro  $dS$  majíce na paměti, že pro isotermický děj  $dT = 0$

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left( \frac{3}{2} R dT + \frac{a}{V^2} dV - p dV \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{a}{V^2} + p \right) dV$$

Toho času dosadíme za  $p(T, V, N)$  z **thermické** stavové rovnice:

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{a}{V^2} + p \right) dV = \frac{1}{T} \left( \frac{a}{V^2} + \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \right) dV = \frac{R}{V-b} dV$$

$$\Delta S = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{R}{V-b} dV = R \left[ \ln(V-b) \right]_{V_0}^{2V_0} \Rightarrow \boxed{\Delta S = R \ln \left( \frac{2V_0 - b}{V_0 - b} \right)}$$

D) Změna entropie  $\Delta S_{\text{vesmír}} = 0$ , protože se jedná o reversibilní (rovnovážný proces).

Nyní můžeme ještě ověřit bod (b) alternativně:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S, \quad T = \text{konst.} \Rightarrow \Delta F = U_f - U_i - T \Delta S$$

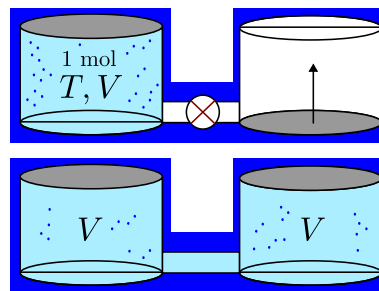
$$\Delta F = \left( \frac{3}{2} RT - \frac{a}{2V_0} \right) - \left( \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V_0} \right) - T \left( R \ln \left( \frac{2V_0 - b}{V_0 - b} \right) \right) = \frac{a}{V_0} - RT \ln \left( \frac{2V_0 - b}{V_0 - b} \right) = -W$$

### Příklad: Rovnovážná expanse ideálního plynu

**Zadání:** Mějme 2 adiabaticky izolované válce. Jeden mol ideálního plynu o teplotě  $T$  je uzavřen ve válci o objemu  $V$ . Plyn necháme rovnovážně expandovat do objemu  $2V$ . Určete:

- Úkoly:**
- A) práci  $W$  vykonanou plynem na okolí,
  - B) změnu teploty plynu oproti původnímu stavu,
  - C) změnu entropie plynu  $\Delta S$  oproti původnímu stavu.
  - D) Jak se výsledky změní pro  $p = \text{const.}$ ?

Poznámka: Pozor na znaménka!



### ✓ Řešení:

- A) Práce konaná plynem na okolí je kladná, protože plyn zvedl píst směrem nahoru v potenciálovém poli (a zvýšila se tak její potenciální energie). Její diferenciál  $\delta W$  je tedy záporný.

Nemůžeme ji však počítat rovnou z thermické rovnice, protože nevíme, co se stalo s teplotou plynu  $T$  během této expanse. Máme ale **rovnovážný adiabatický děj**, podél něhož platí:

$$pV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa \quad \text{kde } p_0, V_0 \dots \text{ známé veličiny při zadávání stavu}$$

$$\text{Tedy: } p = \frac{p_0 V_0^\kappa}{V^\kappa}$$

Dále platí:  $\delta W = -p dV$  A pro adiabaticky izolovaný systém:  $\delta Q = 0$

$$W = \int_{V_0}^{2V_0} -\delta W = \int_{V_0}^{2V_0} p dV = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p_0 V_0^\kappa}{V^\kappa} dV = p_0 V_0^\kappa \int_{V_0}^{2V_0} V^{-\kappa} dV = p_0 V_0^\kappa \left[ \frac{V^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right]_{V_0}^{2V_0}$$

$$W = \frac{p_0 V_0^\kappa}{1-\kappa} \left( (2V_0)^{1-\kappa} - V_0^{1-\kappa} \right) = \frac{p_0}{1-\kappa} V_0^\kappa (V_0^{1-\kappa} (2^{1-\kappa} - 1)) \Rightarrow \boxed{W = p_0 V_0 \frac{2^{1-\kappa} - 1}{1-\kappa}}$$

B) Změnu teploty plynu  $\Delta T$  vypočítáme nyní z termické rovnice:  $p = \frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow pV = Nk_B T$

- Zároveň díky adiabatčnosti a vztahu počátečního objemu  $V_0$  s koncovým objemem  $V_1 = 2V_0$

**Počáteční stav:**  $p_0 V_0 = Nk_B T_0$

**Koncový stav:**  $p_1 V_1 = p_1 2V_0 = Nk_B T_1$

adiabatčnost  $\begin{cases} p_1 V_1^\kappa = p_0 V_0^\kappa \\ p_1 (2V_0)^\kappa = p_0 V_0^\kappa \Rightarrow p_1 = 2^{-\kappa} p_0 \end{cases}$

- Vyjádříme si koncový stav z termické rovnice pomocí veličin vystupujících v počátečním stavu

$$p_1 V_1 = 2^{-\kappa} p_0 2V_0 \Rightarrow p_1 V_1 = 2^{1-\kappa} p_0 V_0 \Rightarrow \cancel{Nk_B T_1} = 2^{1-\kappa} \cancel{Nk_B T_0} \Rightarrow \boxed{T_1 = 2^{1-\kappa} T_0}$$

C) Pokud máme adiabaticky izolovaný systém a probíhají v něm pouze **rovnovážné děje**, tak adiabatické děje jsou zároveň **isoentropickými ději** a platí, že  $\boxed{\Delta S = 0}$

D) Pro  $p = \text{konst.}$  a adiabatický děj dostáváme z  $pV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow V^\kappa = \text{konst.} \rightarrow V = \text{konst.}$

$$V = \text{konst.} \rightarrow dV = 0 \rightarrow \int p dV = 0 \rightarrow \boxed{W = 0}$$
 žádná práce se tedy nekoná

Pro adiabatické děje:  $\delta Q = 0$  a máme  $\delta W = 0 \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

Z kalorické rovnice ideálního plynu plyne:  $U = \frac{2}{3} Nk_B T \Rightarrow U = \text{konst.} \Rightarrow T = \text{konst.} \Rightarrow \boxed{\Delta T = 0}$

Stále máme rovnovážné děje a adiabaticky izolovaný systém  $\Rightarrow \boxed{\Delta S = 0}$

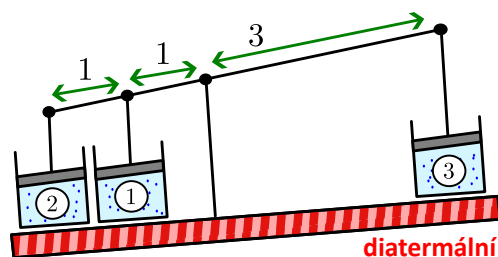
### Příklad: Podmínky rovnováhy

**Zadání:** Mějme 3 válce se stejným průměrem, spojené písty. Každý z válců obsahuje plynný systém (plyn).

Tyto plyny se obecně mohou lišit.

Písty jsou připojeny k pevné tyči, jako na obrázku. Vzdálenost od středu páky je v poměru 1:2:3. Válce leží na diatermální (tepelně vodivé) desce. Deska k experimentu přispívá jen tím, že vede teplo (zastává funkci reservoiru). Celý systém jest izolovaný a nepůsobí na něj žádné tlaky z okolí.

**Úkol:** Najděte poměr tlaků a teplot ve válcích (v rovnováze)



### ✓ Řešení:

#### Obecný Postup:

- 1) Nalézt *podmínky experimentu*
- 2) Nalézt *rovnováhu* (rovnovážný stav)

- 1) Určím *podmínky experimentu*

$$\text{Systém je uzavřený} \Rightarrow U_{\text{tot}} = \text{konst.} \Rightarrow \boxed{dU_{\text{tot}} = 0 \Rightarrow \underbrace{dU_1 + dU_2 + dU_3}_{U_{\text{tot}}} = 0}$$

→ Ze spojení pístů a pákového principu plyne:

$$\boxed{\begin{aligned} dV_2 &= 2 dV_1 \\ dV_3 &= -3 dV_1 \end{aligned}}$$

- 2) Hledám *rovnováhu*

- budeme maximalizovat entropii  $\Rightarrow dS = 0$
- $dS$  musí být rozderivováno podle všech proměnných, které se mohou měnit

$$dU = T dS - p dV$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{1}{T_3} dU_3 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 + \frac{p_3}{T_3} dV_3 = 0$$

Teď aplikujeme podmínky experimentu:  $dU_3 = -dU_1 - dU_2$

$$dV_2 = 2 dV_1$$

$$dV_3 = -3 dV_1$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{1}{T_3} (-dU_1 - dU_2) + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{p_2}{T_2} 2 dV_1 - \frac{p_3}{T_3} 3 dV_1$$

$$dS = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) + dU_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) + dV_1 \left( \frac{p_1}{T_1} + \frac{2p_2}{T_2} - \frac{3p_3}{T_3} \right) = 0$$



- proměnné  $U_1, U_2, V_1$  jsou nezávislé. Proto, aby byl celý výraz nula, musí být rovna nule každá ze závorek. Jedna za všechny a všechny za jednu!

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} = 0 &\Rightarrow T_1 = T_3 \\ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} = 0 &\Rightarrow T_2 = T_3 \end{aligned} \right\} \text{v rovnováze se } \mathbf{teploty} \text{ vyrovnají}$$

$$\boxed{T_1 = T_2 = T_3}$$

$$\frac{p_1}{T_1} + \frac{2p_2}{T_2} - \frac{3p_3}{T_3} = 0 \quad / \quad T_1 = T_2 = T_3$$

**Tlaky:**  $\boxed{p_1 + 2p_2 = 3p_3}$  → očekávatelný výsledek (z mechanického principu páky)

- budeme-li předpokládat, že máme ideální plyn, můžeme získat vztah pro **objemy**:

$$\frac{n_1 RT_1}{V_1} + \frac{2n_2 RT_2}{V_2} = \frac{3N_3 RT_3}{V_3}$$

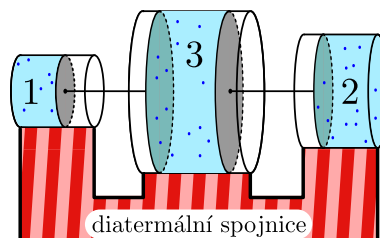
$$\boxed{\frac{n_1}{V_1} + \frac{2n_2}{V_2} = \frac{3N_3}{V_3}}$$

### Příklad: Podmínky rovnováhy 2

**Zadání:** Mějme 3 válce se 4 písty, které jsou propojeny diatermálně (teplo se mezi nimi může vyměňovat). Válce jsou vyplněny ideálním plynem.

**Úkol:** Známe průřezy pístů  $A_1 : A_2 : A_3 = 1 : 2 : 3$ .

Určete poměry tlaků  $p_1 : p_2 : p_3$  v rovnováze.



### ✓ Řešení:

Pomohou nám úvahy o sdílených silách mezi písty. Pro tlakové síly musí platit:  $F_i = p_i \cdot A_i$  Tlaková síla je definována jako tlak působící na jednotku objemu.

Dále musí platit pro sílu působící na píst, pokud je výslednice sil nulová (píst se v rovnováze nepohybuje)

$$F_1 - F_3 = 0 \Rightarrow F_1 = F_3 \quad F_2 - F_3 = 0 \Rightarrow F_2 = F_3$$

A odsud dostaneme kombinací  $F_1 = F_2 = F_3$

Dosadíme do zadaných sil vztah z definice tlakové síly a využijeme známých poměrů ploch pístu:

$$A_1 p_1 = A_2 p_2 = A_3 p_3 \Rightarrow A_1 p_1 = 2A_1 p_2 = 3A_1 p_3 \Rightarrow p_1 = 2p_2 = 3p_3$$

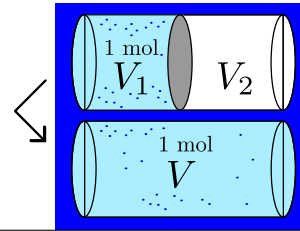
$$p_2 = \frac{1}{2} p_1, \quad p_3 = \frac{1}{3} p_1$$

$$\boxed{p_1 : p_2 : p_3 = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 6 : 3 : 2}$$

# ÚLOHY ZE CVIČENÍ

## Příklad: Expanse do vakua

**Zadání:** Mějme adiabalycky izolovaný válec, rozdělený přepážkou na 2 části:  $V_1$  a  $V_2$ . V levé části je 1 mol plynu, v pravé části vakuum. Přepážku odstraníme a necháme plyn expandovat do objemu  $V_2$ .



**Úkol:** Najděte poměr tlaků a teplot ve válcích (v rovnováze)

- A) Popište experiment parciální derivací a z termické stavové rovnice  $p(T, V)$  vypočtete změnu teploty plynu při expansi v případě, že plyn je:
- A1) ideální plyn
  - A2) van der Waalsův plyn
- B) Vypočtete změnu entropie  $\Delta S$  při expansi ideálního plynu.

### ✓ Řešení:

A) Hledám tvar parciální derivace, tzv. TD experiment

$$\left( \frac{\text{co mě zajímá}}{\text{co měním}} \right)_{\text{co je konst.}} \Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U}$$

Skokově měníme  $V$ , zajímá nás změna  $T$  a experiment provádíme při adiabatické izolaci ( $U = \text{konst.}$ )

→ Platí první věta termodynamiky:  $dU = \delta Q + \delta W$

$\delta Q = 0 \dots$  teplo se nepřenáší,  $\delta W = 0 \dots$  plyn expanduje bez konání mechanické práce na okolí

→ Dohromady:  $dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow U = \text{konst.}$

- $\partial V$  můžeme použít pouze pro „malé změny“  $V$ ,
- my ale měníme  $V$  skokově  $\Rightarrow \Delta T = \int \dots dV$ , kam dosadíme z termické stavové rovnice  $p(T, V)$

### Postup

i) Nalezneme Jouleův koeficient v nějaké rovnici

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{použijí „pravidlo -1“} \quad & \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_U = -1 \\ & \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U}_{\text{chci}} = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V \end{aligned}$$

ii) Vyjádříme si vše v proměnných a vztazích, které známe:

$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  chci kalorickou rovnicí  $U(V, T)$ , ale mám zadanou termickou rovnicí  $p(T, V)$

→ využijeme identity „90% termodynamiky“  $\boxed{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p}$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{c_V}, \text{ protože } \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left[ dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{=0} \right] = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

iii) Pomocí integrace vyjádřím  $\Delta T$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{c_V} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

**A1)** spočteme pro ideální plyn

$$p(T, V) = \frac{RT}{V}; \quad n = 1 \text{ (mol)} \quad \dots \text{thermická stavová rovnice}$$

$$\Delta T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{c_V} \left[ T \underbrace{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{=\frac{R}{V}} - p \right] dV = - \int \frac{1}{c_V} \underbrace{\left[ \frac{RT}{V} - \frac{RT}{V} \right]}_0 dV = 0$$

$\Delta T = 0 \Rightarrow$  Teplota ideálního plynu se při volné expansi nemění.  $\Rightarrow$  Plyn nelze expansí zchladit.

**A2)** spočteme pro van der Waalsův plyn

$$p(T, V) = \frac{3}{2} \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \quad n = 1 \text{ (mol)} \quad \dots \text{thermická stavová rovnice}$$

$$\Delta T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{c_V} \left[ \underbrace{\frac{3}{2} \frac{R}{V-b}}_{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} - \underbrace{\frac{3}{2} \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}}_{-p} \right] dV$$

$$\Delta T = - \frac{1}{c_V} \left[ \frac{1}{-2+1} V^{-2+1} a \right]_{V_1}^{V_2} = - \frac{1}{c_V} \left[ (-1) V^{-1} a \right]_{V_1}^{V_2} \quad \dots \int x^2 dx = \frac{1}{a+1} x^{a+1}$$

$$\Delta T = \frac{a}{c_V} \underbrace{\left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}_{V_2 > V_1} < 0 \quad \Rightarrow \text{Reálný plyn se při volné expansi vždy ochladí.}$$

Poznámka: Vidíme, že je důležitá korekce na dlouhodobé slabé interakce ...  $a$

Ochlazení nastává kvůli přitažlivým silám mezi molekulami  $\Rightarrow$  nezávisí na  $b$

**B)** Změna entropie při expansi ideálního plynu

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \dots 1. \text{ věta termodynamiky}$$

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 + 0 = 0$$

$$dU = TdS - p dV \quad \dots 2. \text{ věta termodynamiky}$$

$$0 = TdS - p dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{p}{T} dV$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{RT}{V} \frac{1}{T} dV = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{R}{V} dV \quad \Rightarrow \quad \Delta S = R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) > 0$$

Poznámka: Máme izolovaný systém, ale jeho entropie vzrostla, protože v něm proběhly nevratné děje.

## Tabulka termodynamických potenciálů

Formulace	Vnitřní energie	Volná energie	Entalpie	Gibsov potenciál
<b>Vlastní proměnné</b>	$U(S, V, N)$	$F(T, V, N)$	$H(S, P, N)$	$G(T, P, N)$
<b>Diferenciál</b>	$dU = TdS - PdV$ $T = \left(\frac{dU}{dS}\right)_V = U_S$ $P = -\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -U_V$ $dT = U_{SS}dS + U_{SV}dV$ $dP = -U_{VS}dS - U_{VV}dV$	$dF = -SdT - PdV$ $S = -\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -F_T$ $P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -F_V$ $dS = -F_{TT}dT - F_{TV}dV$ $dP = -F_{VT}dT - F_{VV}dV$	$dH = TdS + VdP$ $T = \left(\frac{dH}{dS}\right)_P = H_S$ $V = \left(\frac{dH}{dP}\right)_S = H_P$ $dT = H_{SS}dS + H_{SP}dP$ $dV = H_{PS}dS + H_{PP}dP$	$dG = -SdT + VdP$ $S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -G_T$ $V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = G_P$ $dS = -G_{TT}dT - G_{TP}dP$ $dV = G_{PT}dT + G_{PP}dP$
<b>Maxwellovy vztahy</b>	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_V$	$-\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P$	$-\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$
<b>U</b>	$U$	$U = F + TS$ $U = F - F_T T$	$U = H - PV$ $U = H - H_P P$	$U = G + TS - PV$ $U = G - G_T T - G_P P$
<b>F</b>	$F = U - TS$ $F = U - U_S S F$	$F$	$F = H - PV - TS$ $F = H - H_P P - H_S S$	$F = G - PV$ $F = G - G_P P$
<b>H</b>	$H = U + PV$ $H = U - U_V V$	$H = F + TS + PV$ $H = F - F_T T - F_V V$	$H$	$H = G + TS$ $H = G - G_T T$
<b>G</b>	$G = U - TS + PV$ $G = U - U_S S - U_V V$	$G = F + PV$ $G = F - F_V V$	$G = H - TS$ $G = H - H_S S$	$G$