

1

TERMODYNAMIKA A STATISTICKÁ FYZIKA

POPIS SYSTÉMŮ MNOHA ČÁSTIC - MŮŽEME POPISAT PŮKOČI

- MIKROSTAV - PŮKŮČÍ POPIS JEDNOTLIVÝCH ČÁSTIC SYSTÉMU
(MUSELI BYCHOM ZNÁT RYCHLOST, HUBNOST, SOUBĚDNICE MNOHA ČÁSTIC)

- MAKROSTAV - NEZAJÍMAJÍ NAŠ JEDNOTLIVÉ ČÁSTICE V SYSTÉMU, ZAJÍMA NAŠ SYSTÉM JAKO CELEK. DŮLEŽITÝ PRO TERMODYNAMIKU.
STAV SYSTÉMU = MIKROSTAV

POČÍ MĚME SYSTÉM N KLASICKÝCH ČÁSTIC VE 3D

MIKROSTAV: ZOBECNĚNÁ SOUBĚDNICE $q_{1i} \dots q_{3N}$ ^{PROTOŽE 3D}
ZOBECNĚNÁ RYCHLOST $\dot{q}_{1i} \dots \dot{q}_{3N}$

LAGRANGIÁN ^{KINETICKÁ} ^{POTENCIÁLNÍ}
 $L = T - V = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2 - V(q_{1i} \dots q_{3N})$

LAGRANGEOVY ROVNICE

DIF. ROVNICE 2. ŘÁDU $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$

HAMILTONIÁN - MŮŽEME K NĚMU PŘEJÍT OD LAGRANGEOVA POPISU

ZAVEDEME SI ZOBECNĚNÉ HUBNOSTI $p_i \dots p_{3N}$

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L$$

HAMILTONIÁN

$i=1, \dots, 3N$

HAMILTONOVY ROVNICE

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = \dot{p}_i \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

DIF. ROVNICE 1. ŘÁDU
"LEPŠÍ"

V TOMTO PŘÍPADĚ JE MIKROSTAV URČEN SOUBŮRĚM VŠECH ZOBECNĚNÝCH SOUBĚDNIC A ZOBECNĚNÝCH HUBNOSTÍ. $(q_{1i} \dots q_{3N}; p_{1i} \dots p_{3N})$. MIKROSTAV JE VLASTNĚ BODEM VE FÁZOVÉM PROSTORU: $6N$ ^{SOUBĚDNIC} ^{HUBNOSTÍ}

FÁZOVÝ PROSTOR MŮŽEME ROZLOŽIT NA 2 ČÁSTI, NA ČÁST KONFIGURACNÍ (PROSTOR SOUŘADNIC) A NA IMPULZNÍ PROSTOR (PROSTOR HYBNOSTÍ).

VÝVOJ SYSTÉMU JE MOŽNÉ POPISAT JAKO ZMĚNU MIKROSTAVU, TĚDY JAKO JAKOUSI TRAJEKTORII V 6K ROZTEPNÉM FÁZOVÉM PROSTORU. TRAJEKTORIE NECHCÍ BÝT VĚDY OBECNĚ, PAKLIŽE PRAVDĚ.

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0 \quad \text{NEZÁVISÍ NA ČASE} \quad \frac{dH}{dt} = \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0$$

PAKLIŽE HAMILTONIÁN NEZÁVISÍ NA ČASE, PAK SE ZACHOVÁVA ENERIE.

MOLEKULY NEMŮŽEME POPISOVAT JAKO ČÁSTICE, NESSOUDITĚ KLASICKÉ ČÁSTICE, MAJÍ STRUKTURU, NEMŮŽEME ŘEŠIT KLASICKY, ALE KVANTOVĚ.

Příz, 3 ČÁSTICE SE SPINEM $1/2$, PRO JEDNODUCHOST ČÁSTICE NEBUDOU NAVZÁJEM INTERAGOVAT. TENTO SYSTÉM TŘÍ ČÁSTIC SE KACHAŽÍ VE VNĚJŠÍM MAGNETICKÉM POLI \vec{H} , MA' SMĚR OSY z (\vec{H} ROVNOBĚŽNĚ SE z). KAŽDA Z ČÁSTIC MA' MAGNETICKÝ MOMENT μ VE SMĚRU MAGNETICKÉ POLE (+) / PROTÍ SMĚRU MAGNETICKÉ HO POLE (-). ENERIE TĚTO ČÁSTICE JE BUĎ $-\mu H$ NEBO μH .

SRVNÍ	KVANTOVÁ ČÍSLA	CELKOVÝ MAG. MOMENT	CELKOVÁ ENERIE
VE SMĚRU OSY Z	+ + +	3μ	$-3\mu H$
JEDEN PRŮB Z	- + +	μ	$-\mu H$
	+ - +	μ	$-\mu H$
	+ + -	μ	$-\mu H$
DVA PRŮBY Z	- - +	$-\mu$	μH
	- + -	$-\mu$	μH
	+ - -	$-\mu$	μH
TŘI PRŮBY Z	- - -	-3μ	$3\mu H$

8 MIKROSTAVŮ 4 MAKROSTAVY

JEDNOMU MAKROSTAVU MŮŽE ODPOVÍDAT VÍCE RŮZNYCH MIKROSTAVŮ.

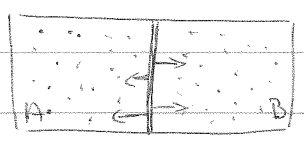
2)

TERMODYNAMIKA - 3 OBLASTI ZAŽITU

- ZKOUMÁNÍ OBECNÝCH VLASTNOSTÍ MAKROSKOPICKÝCH SYSTÉMŮ V ROVNOVÁŽE
- ZKOUMÁNÍ OBECNÝCH ZÁKONITOSTÍ MAKROSKOPICKÝCH PROCESŮ
- ZKOUMÁNÍ ZÁKONITOSTÍ JAKÉ SE ŘÍDÍ PŘECHOD SYSTÉMU DO ROVNOVÁŽEHO STAVU.

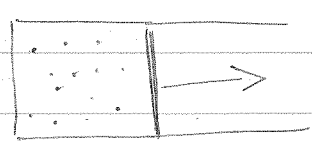
PLYN V IZOLOVANÉ NADOBĚ

1.) DVA SYSTÉMY ODDĚLENÉ PŘEPÁŽKOU (POHYBLIVÁ)



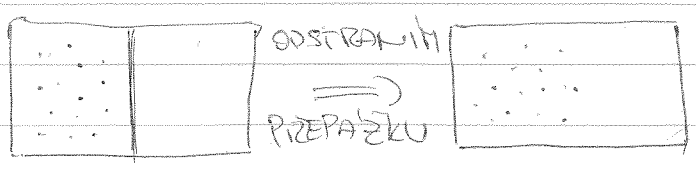
A A B DVA OBJEMY PLYNŮ
 MOHOU SI VYMĚNOVAT TEPLO, ROVNOVÁŽKA
 NASTANE, KDYŽ SE USTALÍ TAK A TEPOTA

2.) PÍST V NADOBĚ (IZOLOVANÉ)

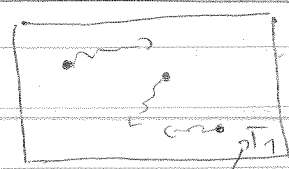


POHYBLIVÝ PÍST, PLYN PŮSOBÍ NA PÍST
 A POHYBUJE S NÍM DOPRAVA
 A TÍM VYKONÁVA PRÁCI.

3.) PŘECHOD DO ROVNOVÁŽEHO STAVU



FOTONOVÝ PLYN



- NADOBĚ SE STĚNAMI NA KTERÝCH JSOU ZRCADLA
 ZRODIA MAJÍ TEPLOTU T_2
 PLYN MÁ TEPLOTU T_1

ZAJÍMÁ NÁS ROVNOVÁŽNÝ STAV

ZAJÍMAVÝ EXPERIMENT



- V NADOBĚ ZAPÁLÍME SÍRKU

FENOMENOLOGICKÁ TERMODYNAMIKA

- ZAČALA SE ROZVÍJET V 19. STOLETÍ
- VYCHÁZÍ Z NĚKOLIKA OBECNÝCH EXPERIMENTÁLNĚ Ověřených POUČEK.
- K TĚMTO POUČKÁM PŘIDÁME NĚKOLIK POZOROVANÝCH VLASTNOSTÍ LÁTKY \Rightarrow ZÍSKÁME DALŠÍ FYZIKÁLNÍ VĚTANY

STATISTICKÁ FYZIKA

- MŮŽE MĚ ZNAMÝCH PŘEDSTAV O STRUKTUŘE HMOTY
- UMOŽŇUJE ZÍSKÁNÍ TAKOVÝCH VLASTNOSTÍ LÁTKY, KTERÉ MUSERA TERMODYNAMIKA PŘEVÍMAT Z EXPERIMENTU.

ODPĚLEGI' STUĐOVANĚHO SYSTĚMU OD OKOLI'

VNEJŠÍ PARAMETRY - JSOU TO MAKROSKOPICKÉ VELIČINY, KTERÉ JSOU URČENY STAVEM OKOLI'. FUNKCE ZOBECNĚNÝCH SOUŘADNIC VNEJŠÍCH/TELES

VNITŘNÍ PARAMETRY - CHARAKTERISTICKÉ PRO DÁNÝ SYSTĚM (TEPLOTA, TLAK)

MAKROSTAV SYSTĚMU - JE URČEN SOUBOREM VŠECH NEZÁVISLÝCH VNEJŠÍCH PARAMETRŮ A NEZÁVISLÝCH VLASTNOSTÍ SYSTĚMU.

STAVOVÉ PROMĚNNÉ (VELIČINY) - JSOU TO PARAMETRY JIMIŽ CHARAKTERIZUJEME STAV SYSTĚMU. (MAKROSTAV)

ZMĚNA STAVU (DĚJ, MAKROSKOPICKÝ PROCES) - JE CHARAKTERIZOVÁN ZMĚNOU STAVOVÝCH PROMĚNNÝCH.

STAVOVÁ VELIČINA - ZÁVISÍ POUZE NA STAVU V JAKÉM SE SYSTĚM NACHÁZÍ

PROCES - MĚNÍ SE STAVOVÉ VELIČINY $\text{stav 1} \rightarrow \text{stav 2}$

3.

ZMENA ~~ZÁLEŽÍ POUZE NA POČÁTEČNĚM~~ TERMODYNAKICKÉ STAVOVÉ VELIČINY V

$$\Delta f_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 df = f(2) - f(1) \quad \text{(ZMENA LIBOVOLNĚ VĚLICHINY V DIFERENCIÁLNĚ STAVOVÉ VELIČINY)}$$

df - JE ÚPLNÝ (TOTALNÍ) DIFERENCIÁL
 ZMENA STAVOVÉ VELIČINY JE V TERMODYNAKICE DANA ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM. Tedy ZÁLEŽÍ POUZE NA POČÁTEČNÍM A KONCOVÉM STAVU A NEZÁLEŽÍ NA INTEGRACNÍ CESTĚ \Rightarrow ÚPLNÝ DIFERENCIÁL.

NESTAVOVÉ VELIČINY

$$\Delta g_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dg \quad \text{(ZMENA NESTAVOVÉ VELIČINY)}$$

TENTO INTEGRÁL ZÁVISÍ NA KŘIVCE (INTEGRACNÍ CESTĚ), Tedy NA INTEGRACNÍ DRÁŽE dg - NEJÍ ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM

PŮJ LINEÁRNÍ DIFERENCIÁLNÍ FORMA

$$a(x,y)dx + b(x,y)dy \leftarrow \text{PFAFFIAN}$$

JE ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM PRAVĚ Tedy, KDYŽ PLATÍ PODMINKY INTEGRABILITY.

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}$$

$$I = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} a(x,y)dx + b(x,y)dy = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1)$$

JE TOTO ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM: $p \cdot v + v \cdot p$

ANO

$$a=p; v=b \quad \frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\partial v}{\partial v} = 1$$

$$f(p,v) = p \cdot v \quad \frac{\partial b}{\partial v} = \frac{\partial v}{\partial v} = 1$$

JE TOTO ÚPLNÝ DIFERENCIÁL: $c \cdot t + \frac{RT}{V} \cdot dV$

$$a(T,V) = c, \quad b(T,V) = \frac{RT}{V}$$

PODMINKY INTEGRABILITY $\frac{\partial a}{\partial V} = \frac{\partial c}{\partial V} = 0$

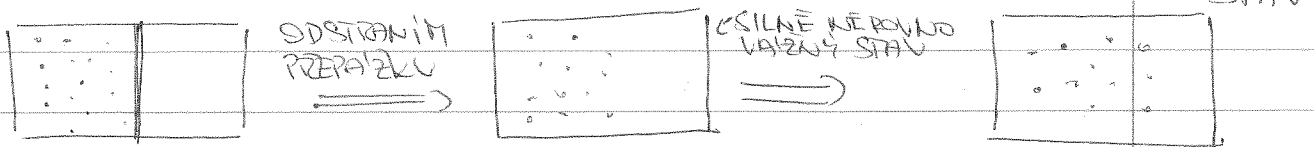
NE

$$\frac{\partial b}{\partial T} = \frac{\partial (RT/V)}{\partial T} = \frac{R}{V}$$

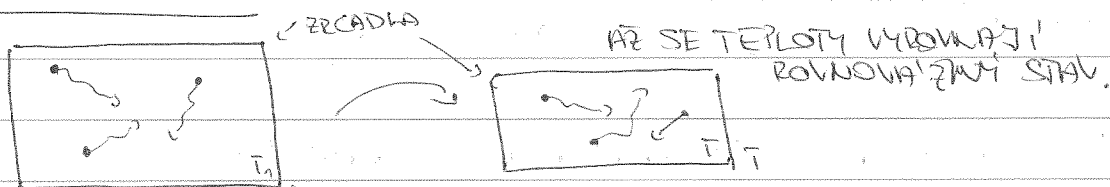
ROVNOVÁŽNÝ SYSTÉM

JE TO TAKOVÝ SYSTÉM, VE KTERÉM NEPOZORUJEME ŽÁDNÉ MAKROSKOPICKÉ ZMĚNY VNEJŠÍCH PARAMETRŮ. STAVOVÉ PROMĚNNÉ TOHOTO SYSTÉMU SE NEMĚNÍ!
⇒ SYSTÉM JE Tedy V TERMO DYNAMICKÉ ROVNOVÁŽE.

PO, CO SE STANE SE SYSTÉMEM PŘI PŘECHODU DO ROVNOVÁŽY!

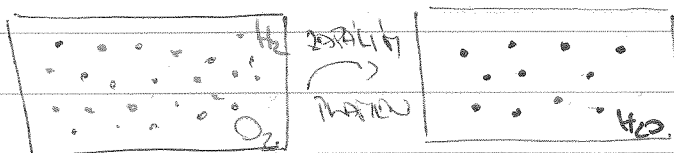


FOTONOVÝ PLYN



FOTONY POHLCOVÁNY STĚNAMI A OPĚT VYZÁŘENY

PLYN S H_2 A O_2 (VE VHODNĚM POTĚRU)



TERMO DYNAMICKÁ ROVNOVÁŽA JE CHARAKTERIZOVÁNA TĚM, ŽE KDE Ž ZMĚN VNEJŠÍCH PODMÍNEK SE VLASTNOSTI SYSTÉMU NEMĚNÍ!

NULTÁ' VĚTA TERMO DYNAMICKÁ'

SMĚŘOVÁNÍ SYSTÉMU K ROVNOVÁŽE

- ZALOŽENO NA MAST' EKUSORNOSTI
- NEMĚNÍ MERI VNEJŠÍ PODMÍNKY, PAK SYSTÉM PO URČITÉ DOBĚ PŘEJDE DO ROVNOVÁŽNÉHO STAVU
- DOBĚ POTŘEBNÉ K USTANOVENÍ TERMO DYNAMICKÉ ROVNOVÁŽY SE ŘÍKA RELAXAČNÍ DOBA
- PŘECHOD SYSTÉMU K ROVNOVÁŽE UČOVÍ' MIKROSKOPICKÉ PROCESY

4.

ROVNOVÁŽIA

PRO SYSTÉM V ROVNOVÁŽE PLATÍ PRINCIP STEJNÉ PRAVĚPODOBOSTI

- V ROVNOVÁŽE JE PRAVĚPODOBOST NALEZENÍ IZOLOVANÉHO SYSTÉMU V KAŽDEM Z JEHO MOŽNÝCH MIKROSTAVŮ STEJNÁ. KAŽDÝ MIKROSTAV SE ZEAIZUJE SE STEJNOU PRAVĚPODOBOSTÍ.

PRAČE V TERMODYNAMICE

ZAVĚDEME ŮMLUVU: ZNAČENÍ W , BUDE Kladná V PŘÍPADĚ ŽE SYSTÉM KONÁ PRAČI A ZAPORná PAKLIŽE OKOLÍ KONÁ PRAČI NA TOM NAŠEM SYSTÉMU.

ENERGIE - E ZAVISÍ OBECNĚ NA RŮZNÝCH STAVOVÝCH PROMĚNNÝCH (x_1, \dots, x_n)

x_1 AŽ x_n MOHOU BÝT NĚJAKÉ ZOBECNĚNÉ SOUŘADNICE, KTERÝMI POPISUJEME STAV TOHO SYSTÉMU (MŮŽE TO BÝT TREBA OBJEM, INTENZITA MAGNETICKÉHO POLE...).

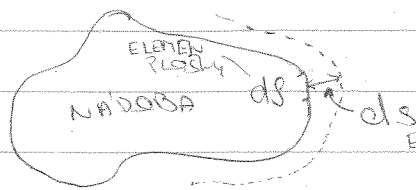
POKUD DOCHÁZÍ KE ZMĚNĚ VNĚJŠÍCH PARAMETRŮ, TAK SE TAKÉ MĚNÍ ENERGIE SYSTÉMU: $\delta E = -\delta W = \sum \frac{\delta E}{\delta x_i} \cdot \delta x_i$
V DŮSLEDKU VYKONANÉ PRAČE

$-\frac{\delta E}{\delta x_i} = A_i$... ZOBECNĚNÁ SÍLA

SOUČIN POCÍTÁME PŘES VNĚJŠÍ SOUŘADNICE

δW NENÍ ŮPLNÝM DIFERENCIÁLEM, PROTOŽE V SOME JSOU JEN VNĚJŠÍ SOUŘADNICE, A ENERGIE MŮŽE ZAVISET I NA VNITRNÍCH SOUŘADNICÍCH.

16) PLYN V NADOBĚ - CHCEME SPOČÍTAT DIFERENCIÁLNÍ PRÁCE
 NADoba MĚNÍ TVAR, PROTOŽE SE PLYN ROZPÍNA!



ELEMENT PLOŠKY ds SE POSUNE O SOUŘADNICI ds

TÍM SE NÁM NADoba ZVĚTŠILA (PLYN ROZŠÍŘIL), TAK PŮSOBÍ NA SVĚ OKOLÍ SILU. A TA VĚLİKOST SILY, KTERO TENTO ELEMENT PŮSOBÍ NA SVĚ OKOLÍ JE DÁNA SOUČTEM TLAKU A PLOCHY. PLYN TĚDY KONÁ PRÁCI

$W = p \cdot dS \cdot ds$ (JEDEN JEHO MALÝ ELEMENT) NEJEDNÁ O PLYN DIFERENCIÁLNÍ

CELKOVÁ PRÁCE: $\int p \cdot dS \cdot ds = p \cdot \int dS \cdot ds = p \cdot dV$

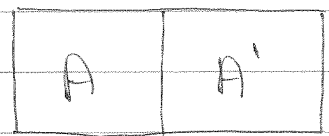
- PŘES PLOCHU ELEMENT OBJEMU

$dV > 0 \Rightarrow \delta W > 0$
 $dV < 0 \Rightarrow \delta W < 0$

POKUD BY p ZÁVISELO POUZE NA OBJEMU TAK BY TO BYL ÚPLNĚ DIFERENCIÁLNĚ ZÁVISLÝ NA TEPLĚ

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ

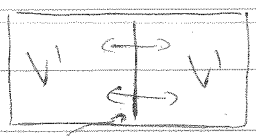
INTERAKCE MEZI SYSTÉMY - MÁME DVE SOUSTAVY, ODDĚLENÉ PŘEPÁŽKOU, KTERÉ NA SEBE NEJAK PŮSOBÍ A TO CELE TVOŘÍ IZOLOVANOU SOUSTAVU.



⁽⁰⁾ A ... PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE JE IZOLOVANÁ SOUSTAVA

JAK MOHOU TYTO DVE SOUSTAVY INTERAGOVAT?

MECHANICKÁ INTERAKCE - SOUSTAVY VYKONÁVAJÍ NA SOBĚ NAVZÁJEM PRÁCI.
 VĚTŠINOU ZMĚNA OBJEMU



SYMBOLICKÁ PŘEPÁŽKA

$V + V' = \text{konst.}$ - PROTOŽE IZOLOVANÁ SOUSTAVA MŮŽE SE MĚNIT ENERGIE SYSTÉMU A a A'.

$\Delta E + \Delta E' = 0$ - PROTOŽE ŽE (IZOL. SOUSTAVA)

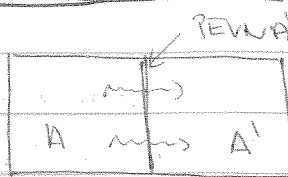
$-\Delta W - \Delta W' = 0$

$\Delta E = -\Delta W$ ZMĚNA ENERGIE SOUSTAVY

JE DÁNA ZÁBORNOU ZMĚNOU PRÁCE

5.

TEPELNÁ INTERAKCE



- PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE VNĚJŠÍ PARAMETRY
PODSOUSTAV SE NEMĚNÍ

CELÁ SOUSTAVA JE IZOLOVANÁ - MOHOU SI VYMĚŇOVAT ENERGIÍ
A PLATÍ: PŘES PŘEPÁŽKU: TĚTO ENERGIÍ

$$\Delta E + \Delta E' = 0$$

ZMĚNA ENERIE (ZZE)

$$\Delta Q + \Delta Q' = 0$$

ŘÍKÁME TEPLO (Q)

$\Delta E = \Delta Q$ ZMĚNA ENERIE, PŘI TEPELNÉ INTERAKCI JE
DÁNA PŘENESENÝM TEPLEM

ZNAMĚNKOVÁ KONVENCE:

- SOUSTAVA A PŘIJALA TEPLO. $\Delta Q > 0$

- SOUSTAVA A ODEVZDALA TEPLO $\Delta Q < 0$

OBECNÁ INTERAKCE - MŮŽE BYT, JAK MECHANICKÁ TAK TEPELNÁ

$$\Delta E = -\Delta W + \Delta Q$$

$$dE = -\delta W + \delta Q \quad (\text{INFINITIZIMÁLNÍ TVAR})$$

ÚPLNÝ DIFERENCIÁL ÚPLNÝ DIF. NEJÍ ÚPLNÝ DIFERENCIÁL

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ ŘÍKÁ, ŽE V ROVNŮVAŽE JE
STAV SYSTÉMU CHARAKTERIZOVAN VELIČINOU E-ENERGIÍ,
KTERÁ JE PRO IZOLOVANÝ SYSTÉM KONSTANTNÍ (E=KONST.)
A PAKLIŽE SYSTÉM INTERAGUJE SE SVÝM OKOLÍM A
PŘECHÁZÍ Z JEDNOHO STAVU DO DRUHÉHO.

PAK PRO ZMĚNU ENERIE PLATÍ: $dE = -\delta W + \delta Q$

PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ

PERPETUUM ROBIJE PRVNÍHO DRUHOU ODPOVĚDÍ PRVNÍ VĚTĚ TERMODY-
NAMICKÉ (BERE ENERGIÍ Z NICHO).

$dE = -\delta W + \delta Q \Rightarrow$ CO Z TOHO PLYNE? TO, ŽE PRÁCE ANI TEPLO
NEJOU ÚPLNĚ DIFERENCIÁLY. PROCES ZÁVISÍ NA TOM JAK
PROBÍHÁ (NA INTEGRACNÍ CESTĚ). PŘIJATÉ TEPLO A VYKONANÁ
PRÁCE ZÁVISÍ NA TOM JAKÝM ZPŮSOBEM TEN DÁNÝ PROCES
PROBÍHAL (INTEGRACNÍ CESTA Z JEDNOHO STAVU DO DRUHÉHO).

ADIABATICKÝ IZOLOVANÝ SYSTÉM

- TAKOVÝ SYSTÉM, KTERÝ MĚNÍ STAV POUZE ZMĚNOU VNĚJŠÍCH PARAMETRŮ. ENERGIE JE FUNKCÍ POUZE VNĚJŠÍCH PARAMETRŮ. $\oint W$ JE POTOM ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM.

↳ ADIABATICKÝ PROCES

- PROCES V ADIABATICKY IZOLOVANÉM SYSTÉMU

- SYSTÉM KONÁ PRÁCI NA ÚKOR VNITŘNÍ ENERGIE

$$\oint W_{\text{ad}} = \oint dE \quad ; \quad \text{PŘENESENÉ TEPLO JE NULOVÉ}$$

- TENTO SYSTÉM SE NACHÁZÍ V TĚLNĚ IZOLOJÍCÍM OBALU

PO PROCESY V DEVAROVĚ NA DŮBĚ - MŮŽEME POBÁŽOVAT, ŽE ADIABATICKY IZOLOVANÉ

KRUHOVÉ (CYKLICKÉ) PROCESY - SOUSTAVA SE VRÁTÍ DO PŮVODNÍHO STAVU

PROTOŽE JE TO KRUHOVÝ, $\oint dE = 0$
STEJNÝ PARAMETR ENERGIE

$$\oint dE = - \oint \delta W + \oint \delta Q$$
$$0 = - \oint \delta W + \oint \delta Q$$
$$W_{\text{cykl}} = \oint \delta W = \oint \delta Q$$

POPISUJE TO NAPŘÍKLAD TO, ŽE DO SOUSTAVY DODÁVÁME TEPLO A TA SOUSTAVA NA ÚKOR DODANÉHO TEPLO PO NĚJAKÉM CYKLICKÉM PROCESU VYKONÁ PRÁCI.

PŘECHOD SYSTÉMU K ROVNOVÁŽE

DEFINUJEME DOSAŽITELNÉ MIKROSTAVY

- ZAVEDETE SI OMEZENÍ KVADENÉ NA MIKROSTAVY A TY DOSAŽITELNÉ MIKROSTAVY BUDOU TY MIKROSTAVY, KTERÉ TOTO OMEZENÍ KVADENÉMU NA MIKROSTAVY SPLŇUJÍ!

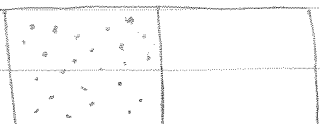
- PARAMETRY CHARAKTERIZUJÍCÍ MAKROSTAV SI OZNAČÍME x_1, \dots, x_N

- POČET DOSAŽITELNÝCH MIKROSTAVŮ SI OZNAČÍME $\Gamma(x_1, \dots, x_N)$
↑
GAMA

6

PLYN PŘEPRAVNO


Př. 1



OZEBENÍ NA MIKROSTAVY JE TAKOVÉ, ŽE VŠECHNY SOUDADNICE TĚCH MOLEKUL PLYNU V NADOBĚ, SE NACHÁZÍ VLEVO OD PŘEPRAVKY, A V PRÁVO NEMÁME ŽÁDNÉ MOLEKULY, PRO TĚTO MAKROSTAV MÁME UČTÝ POČET MIKROSTAVŮ, VE KTERÉM SE TA SOUSTAVA MŮŽE NACHÁZET.

Př. 2


TEPELNĚ IZOLOVANÁ PŘEPRAVKA



PAK PLATÍ ŽE $E = \text{konst.}$ A $E' = \text{konst.}$

Př. 3

PEVNĚ ULOTVENÁ



PAK PLATÍ ŽE $V = \text{konst.}$ A $V' = \text{konst.}$

PŘEDSTAVME SI, ŽE DOJDE K UVOLNĚNÍ OMEZENÍ NA DOSAŽITELNÉ MIKROSTAVY: DOJDE K TOMU, ŽE SE MŮŽE ZVÝŠIT POČET DOSAŽITELNÝCH STAVŮ (PŮVODNÍ STAVY BUDOU STĚLE DOSAŽITELNÉ, ALE OBJEVÍ SE NOVÉ DOSAŽITELNÉ STAVY).

$\Gamma_f \gg \Gamma_i$: ČASTO SE SETKÁVÁME SPÍŠ S $\Gamma_f \gg \Gamma_i$
 PRAVDĚPODOBNOST $P = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_f} \ll 1$

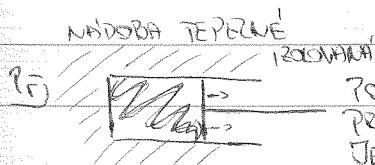
PŘEDSTAVME SI, ŽE MÁME IZOLOVANÝ SYSTÉM, UVOLNÍME OMEZENÍ $x_i \Rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial x_i} = 0$ (POČET DOSAŽITELNÝCH STAVŮ) POČET DOSAŽITELNÝCH STAVŮ SOUVISÍ S PRAVDĚPODOBNOSTÍ REALIZACE TOHO DANÉHO STAVU. PO UVOLNĚNÍ OMEZENÍ A KÁSLEDNĚM ZNOVU ZÁVEDENÍ OMEZENÍ PRO $x_i \rightarrow$ SE SOUSTAVA NEDOSTANE DO PŮVODNÍHO STAVU A TAKOVÉMU PROCESU SE ŘÍKA

PROCES NEVRATNÝ $\Gamma_f > \Gamma_i$ - POČET DOSAŽITELNÝCH STAVŮ JE NA KONCI VÍŠÍ NEŽ NA ZAČÁTKU.
 NEBO ŽE PŘELOŽIT DOBŘĚ - JE MNOHÝ PRAVDĚPODOBNOSTI ŽE MÁ STÁNE, SPECIÁLNÍ POČATEČNÍ PODMÍNKY

PROCES VRATNÝ $\Gamma_f = \Gamma_i$

ROVNOVAHA : $\Gamma(E)$ - STAV TERMODYNAMICKÉ ROVNOVAHY
 TERMICKY HOMOGENÍHO SYSTÉMU
 JE URČEN VŠEMI VNĚJŠÍMI PARAMETRY
 A JEDNÍM VNITŘNÍM PARAMETREM
 A TÍM JE ENERGIE SYSTÉMU $\Gamma(E)$
 PRO IZOLOVANOU SOUSTAVU BEZ VNĚJŠÍCH
 PARAMETRŮ JE PARAMETREM POUZE ENERGIE.
 VPLÝVÁ Z PRINCIPU STEJNÉ PRAVDĚPODOBNOSTI,
 KTERÝ NAM ŘÍKÁ, ŽE VŠECHNY STAVY SE
 SEJNOU ENERGIÍ JSOU STEJNĚ PRAVDĚPODOBNÉ

KVAZISTATICKÝ PROCES - TO JE SEKVENCE ROVNOVAŽNÝCH STAVŮ
 (DOST ROVNÝ PROCES) V KAŽDEM MOMENTU JE SYSTÉM V ROVNOVAZE.
 - ZNAMENÁ TO, ŽE MŮŽEME MALINKO ZMĚNIT
 VNĚJŠÍ PARAMETR SOUSTAVY A POČKAJE AŽ SE
 SOUSTAVA DOSTANE DO ROVNOVAŽNÉHO
 STAVU, ZASE ZMĚNÍME O KOUSEK PARAMETR A
 TAKLE POKRAČUJEME DOLŮ.



POKUD SE PIST POKYBUJE POMALU JDE O KVAZISTATICKÝ
 PROCES, JEHO RYCHLOST MUSÍ BÝT ANOHEM MENŠÍ NEŽ
 JE TEPELNÁ RYCHLOST ZVĚSTIC.

$$v_{\text{PIST}} \ll v_{\text{TEP. ZVĚST.}} \ll c$$

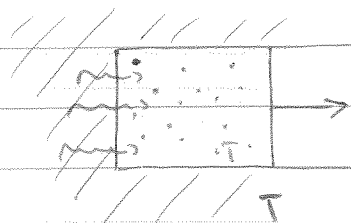
KVAZISTATICKÝ PROCES JE VRATNÝ PROCES

PROCES, KTERÝ NENÍ KVAZISTATICKÝ JE NEVRATNÝ PROCES

VRATNÝ PROCES - PROCES VÝMĚNY TEPLA, NEBALEŽÍ NA TOM, JAK
 JE TO POMALÉ



VRATNÁ VÝMĚNA TEPLA PŘI ROZPÍNÁNÍ PLYNU DOCHÁZÍ K VÝMĚNĚ
 TEPLA MEZI OKOLÍM A PLYNEM A TATO



VÝMĚNA TEPLA SE DĚJE KVAZISTATICKY,
 KDYŽ POMALU POSUVÁM PIST A PLYN SE ROZPÍNÁ
 A PŘIJÍMÁ TEPLŮ ZE SVĚHO OKOLÍ, ALE

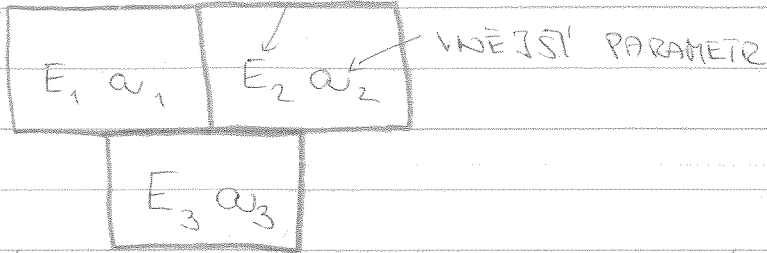
OKOLÍ NENÍ ADIABATICKY
 IZOLOVANO A JE V NĚM TERMOSTAT

TEPLOTY SE STHNOU VĚDYCKY BĚHEM TOHOTO
 PROCESU VYROVNAT PAK JE TO PROCES
 KVAZISTATICKÝ, VE KTERÉM SE PŘESIO
 VYHĚDŮJE TEPLŮ.

7.

TEPLOTA

ENERGIE MÁME 3 PODSOUSTAVY



TERMO DYNAMICKÉ

VŠECHNY PODSOUSTAVY JSOU TAKÉ V ROVN.

$A^{(0)}$ - SOUSTAVA JE ROZLOVENÁ
A JE V TERMO DYNAMICKÉ

SOUSTAVY A KČNĚ

PRVNÍ + DRUHÁ SOUSTAVA

JE FUNKCE

$$E_1 = f_1(E; a_1; a_2) \quad E = E_1 + E_2 \quad E_1 = f_1(E_2; a_1; a_2)$$

$$E_2 = f_2(E; a_1; a_2) \quad \uparrow \text{CELKOVÁ ENERGIE}$$

TAKÉ JSOU V TERMO DYNAMICKÉ ROVNOVAŽE, JE STAV JE URČEN VNĚJŠÍMI PARAMETRY A CELKOVOU ENERGIÍ.

$$t_1(E_1; a_1) = t_2(E_2; a_2)$$

$$1+3 \quad t_1'(E_1; a_1) = t_3'(E_3; a_3)$$

NYNÍ MÁME PROBLÉM, NEZNÁME VZTAH MEZI E_1 A E_1' .

VYŘEŠIM TAK, ŽE TO ZDERIVUJÍ POMOCÍ VNĚJŠÍHO PARAMETRU a_1 A NÁSLEDNĚ ODEČTU.

$$\frac{\partial t_1}{\partial a_1} + \frac{\partial t_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E}{\partial a_1} = 0 \quad \left/ \frac{\partial t_1'}{\partial E_1} \right. \frac{\partial E}{\partial a_1} \text{ - PROTOŽE TAKÉ ZÁVISÍ NA PARAMETRU } a_1$$

$$\frac{\partial t_1'}{\partial a_1} + \frac{\partial t_1'}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial a_1} = 0 \quad \left/ \cdot \frac{\partial t_1}{\partial E_1} \right.$$

$$\frac{\partial t_1}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial t_1'}{\partial E_1} - \frac{\partial t_1'}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial t_1}{\partial E_1} = 0$$

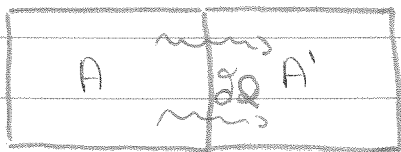
FUNKCE PRVNÍ SOUSTAVY

$$E_1(E_1; a_1) = f[t_1'(E_1; a_1)]$$

E_1 A t_1' NEJSOU ŽADNA NEZÁVISLÉ, ALE PŘÍSLUŠNÝ FUNKCIONÁLNÍ DETERMINANT JE NULOVÝ, COŽ ZNAMENÁ, ŽE TY DŮE FUNKCE JSOU ZÁVISLÉ.

JAK DEFINOVAT TEPLOTU?

BUDEME SLEDOVAT SOUSTAVU, KTERÁ SE SKLÁDÁ ZE DVŮH PODSOUSTAV. PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE SI TYTO DVĚ POD SOUSTAVY MOHOU VYMĚNOVAT TEPLO.



$$E^{(0)} = E + E' = \text{konst.}$$

$\Gamma^{(0)}$ JE MAXIMÁLNÍ \Rightarrow ROVNOVÁHA

POČET STAVŮ CELE SOUSTAVY

$A^{(0)}$ - IZOLOVANÁ SOUSTAVA

POČET STAVŮ PODSOUSTAV $\Gamma(E)$; $\Gamma'(E')$; PODSOUSTAVY MAJÍ HODNOTY ENERGIE E ; E' .

POČET STAVŮ $A^{(0)}$ JE DÁN SOUČINEM $\Gamma(E) \cdot \Gamma'(E')$.

CELKOVÝ POČET STAVŮ PODSOUSTAVY JE DÁN SÚMOU:

$$\Gamma^{(0)} = \sum \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E')$$

\uparrow $E+E'=\text{konst.}$
HLEDÁME MAXIMUM $\Gamma^{(0)}$ JAKO FUNKCE TÉ ENERGIE NEOVLIVNĚNÉ SOUSTAVY, TO MÁM PŘI PODMÍNKU KA ROVNOVÁHU TĚTO SOUSTAVY. E'

$$\text{PRAVDĚPODOBŇOST NALEZENÍ } P(E) = \frac{\Gamma(E) \cdot \Gamma'(E^{(0)} - E)}{\Gamma^{(0)}}$$

TOHLE JE PRAVDĚPODOBŇOST REALIZACE STAVU S KĚJALOU KONKRETNÍ HODNOTOU ENERGIE TĚ NEOVLIVNĚNÉ SOUSTAVY.

TATO PRAVDĚPODOBŇOST MÁ OSTRÉ MAXIMUM PRO $\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0$

JE VŠAK LEPŠÍ PRACOVAT S ~~LOG P~~ $\ln P$

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{1}{P(E)} \cdot \frac{\partial P(E)}{\partial E}$$

$$\ln P(E) = \ln \Gamma(E) + \ln \Gamma'(E^{(0)} - E) - \ln \Gamma^{(0)}$$

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = 0 = \frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Gamma'(E')}{\partial E'} \cdot \frac{\partial E'}{\partial E}$$

\Downarrow

\parallel
 -1

$$\boxed{\frac{\partial \ln \Gamma'(E')}{\partial E'} = - \frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E}}$$

KVINOBU JSME FUNKCI, KTERÁ VŠĚ JSOU TY DVĚ PODSOUSTAVY V ROVNOVÁZE

TAK TA FUNKCE JE STEJNÁ PRO DVĚ SOUSTAVY PRO NULA.

1

POTOM BUDE VELICE VÝHODNÉ S TOUTO FUNKCÍ SPADIT
TEPLOTU, A TU SI MŮŽEME DEFINOVAT PŘÍMO JAKO $\ln T(E)$.

ALBOHAT TO TAKTO PŘÍMO NEDEJME, ZAVEDEME SI RADĚJI FUNKCI β

TAKTO:

$$\beta(E) = \frac{\partial \ln T(E)}{\partial E}$$

JAKO TEPLOTU
SI ZVOLIME

$$T = \frac{1}{k \cdot \beta(E)}$$

MAJEME DEFINICI
TEPLOTY

JAKOU HODNOTU k ZVOLIT? $k = 1$ PAK BYCHOM TEPLOTU MĚŘILI V JOULECH.
OBČAS SE TO HODÍ (TEPLOTA $k eV$ NE $k eV$, FYZIKA VYSOKÝCH TEPLOT).

ZVOLIME ABSOLUTNÍ TEPLOTNÍ ŠKÁLU:

$$T_t = 273,16 K$$

$$\text{POTOM } k \equiv k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} K^{-1} \cdot J$$

TEPLOTA TROJNÉHO BODU VODY

BOLTZMANOVA KONSTANTA

PŘEVODNÍ VZTAH MEZI
ABSOLUTNÍ A CELSIJOU
TEPLOTNÍ ŠKÁLOU.

$$T = T - 273,15 \quad \dots [T] = ^\circ C$$

PODLE NI JE DEFINOVÁNA CELSIJOVA ŠTUPNICE

BOLTZMANOVA KONSTANTA - VYJADRŮJE MNOŽSTVÍ ENERGIIE POTŘEBNÉ
(POZN.) k ZAHRAŤI JEDNÉ ZAŠTACE IDEÁLNÍHO
PLYNU O 1 KELVIN.

TEN JE FUNKCÍ ENERGIIE A VNĚJŠÍCH
PARAMETRŮ

$$\text{MAJEME VNITRNÍ PARAMETR } \alpha_i = \alpha_i(E_i; a_1, \dots, a_N)$$

$$\text{MŮŽEME PŘEPSAT } \alpha_i = \alpha_i(T; a_1, \dots, a_N)$$

ROVNICE, KTERÉ SPISUJÍ VNITRNÍ PARAMETRY SOUSTAVY
S TEPLOTOU A SE VŠEMI VNĚJŠÍMI PARAMETRY SE
ŘÍKA STAVOVÉ ROVNICE.

PŘI STAVOVÁ ROVNICE PRO IDEÁLNÍ PLYN

$$p \cdot v = n \cdot k \cdot T \quad \leftarrow \text{ABSOLUTNÍ TEPLOTA}$$

PŘI STAVOVÁ ROVNICE PRO IDEÁLNÍ FOTONOVÝ PLYN

$$p = \frac{1}{3} \rho \cdot T^4$$

ENTROPIE

TAKTO DEF. ENTROPII

$$S = k \cdot \ln \Gamma$$

↑ ↑
BOLTZM. POČET STAVŮ
KONST.

$$\beta(CE) = \frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial S}{\partial E} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

BOLTZMANOV VĚTA

V ROVNOVAŽE JE POČET MIKROSTAVŮ MAXIMÁLNÍ, A ENTROPIE JE TĚDY V ROVNOVAŽE TAKÉ MAXIMÁLNÍ (PRO IZOLOVANOU SOUSTAVU) TOTO VEDE K:

DRUHA VĚTA TERMODYNAMICKÁ

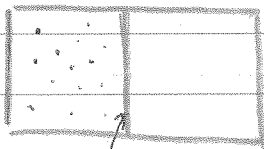
DĚJE V TERMODYNAMICE JSOU CHARAKTE RIZOVÁKY TÍM, ŽE ROSTE POČET MIKROSTAVŮ V TĚ DANÉ SOUSTAVĚ A TĚDY MUSÍ PRAVIT, ŽE $dS \geq 0$ PRO IZOLOVANOU SOUSTAVU.

DEF. 2. V. TERM.

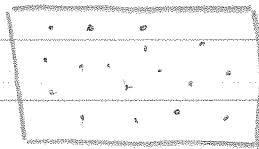
$dS = 0 \Rightarrow$ PŘI KVAZISTATICKÝCH PROCESECH

ENTROPIE VĚTŠINOU ROSTE, TO ŽE BUDE KLESAT JE MÁLO PRAVDĚPODOBNÉ.

15



ODSTRANĚNÍ PŘEPÁRKY

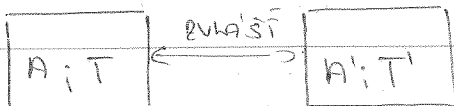


NEVYSTAŘÁ. MUSÍME NASTAVIT V HODNĚ PODMÍNKY.

ABY TO PŘEŠLO ZPĚTKY JE MOŽNÉ, ALE MÁLO PRAVDĚPODOBNÉ V PŘÍRODĚ

MÁME DVE SOUSTAVY

KAŽDÁ ZE SOUSTAV NA ZAČÁTKU V ROVNOVAŽE



$$\beta(CE) > \beta(CE')$$



SPOLČNĚ TĚPLOTNÝ KONTAKT

SOUSTAVA JE IZOLOVANÁ A MUSÍ PRAVIT ZÁKON ZACHOVÁNÍ ENERIE.

$$E_f + E_f' = E_i + E_i'$$

$$S = k \cdot \ln \Gamma^{(o)} = k \cdot \ln(\Gamma \cdot \Gamma') = k \cdot \ln \Gamma + k \cdot \ln \Gamma'$$

POČET STAVŮ CELÉ SOUSTAVY

CELKOVÁ ENTROPIE JE $S^{(o)} = S + S'$ ENTROPIE JE ADITIVNÍ VELIČINA

9.1

PŮTOM

$$S_f + S'_f \geq S_i + S'_i$$

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i$$

$$E_f = E_i + \delta Q$$

$$E'_f = E'_i - \delta Q$$

$S_f = S(E_i + \delta Q)$ - TĚMTO VZTAH NYNÍ ROZVINĚTĚ DO TAYLOROVA ROZVOJE.

$$= S(E_i) + \frac{\partial S}{\partial E} \cdot \delta Q = S_i + \frac{\delta Q}{T}$$

$S'_f = S'(E'_i - \delta Q)$ - ZNOU DO TAYLOROVA ROZVOJE

$$= S'(E'_i) + \frac{\partial S'}{\partial E'} (\delta Q) = S'_i - \frac{\delta Q}{T'}$$

$$S_i + \frac{\delta Q}{T} + S'_i - \frac{\delta Q}{T'} \geq S_i + S'_i$$

$$\delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \geq 0 \Rightarrow \boxed{\delta Q \geq 0}$$

VEŠŠÍ NEŽ 0 SD TĚLESA TEPEJŠÍHO K CHLADĚJŠÍMU

OBEČNÁ INTERAKCE

MÁME OPĚT SOUSTAVU, KTERÁ SE SKLÁDÁ ZE DVOU PODSOUSTAV



POD SOUSTAVY SI MOHOU PŘEDÁVAT TĚPLO A PŘEPAŽKA SE MŮŽE POHYBOVAT.

MOHOU SPOLU INTERAGOVAT, JAK TĚPELNĚ, TAK MECHANICKY.

$A^{(0)}$ - IZOLOVANÁ SOUSTAVA

$$E^{(0)} = E + E' = \text{konst.} \quad \Gamma(E); \Gamma'(E')$$

$$V^{(0)} = V + V' = \text{konst.} \quad \text{mikrostavu podrovnání}$$

$$S^{(0)} = S + S' = k \cdot \ln \Gamma^{(0)}$$

ENTROPIE JE MAXIMÁLNÍ A MY TADY MAXIMUM HLEDÁME!

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial E} = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V + \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{V'} \cdot \frac{\partial E'}{\partial E} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{V'}$$

ABY MELO ENTROPIE EXTRÉM

$$\Rightarrow \boxed{T = T'}$$

TOTO JSOU PODMÍNKY ROVNOVÁHY

$$\frac{\partial S^{(0)}}{\partial V} = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E + \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_{E'} \cdot \frac{\partial V'}{\partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial S'}{\partial V'} \right)_{E'}$$

ZNÁME PODMINKY ROVNOVÁHY ALE NEVÍME CO JE ZA PODMINKOU ROVNOVÁHY
 ABYCHOM TO ZJISTILI, TAJISTÍME dS .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \cdot dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot dV$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot dV \Rightarrow dE = T dS - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot dV$$

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV = \boxed{p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E}$$

$$= \delta Q - A d\alpha$$

PAK $\frac{1}{T} \cdot p = \frac{1}{T'} \cdot p' \quad T=T'$

$$\boxed{p = p'}$$

DRUHÁ PODMINKA ROVNOVÁHY,
 TAKY JSOU STEJNÉ U OBOU POD-
 SOUSTAV.

KVAZISTATICKÝ ADIABATICKÝ PROCES

ADIABATICKÝ PROCES MÁME DEFINOVANÝ TAK, ŽE STAV SOUSTAVY
 SE MĚNÍ POUZE ZMĚNOU VNEJŠÍCH PARAMETRŮ.

$$\delta Q = 0 \quad \text{ADIABATICKÝ PROCES}$$

$$dS = 0 \quad \text{KVAZISTATICKÝ PROCES}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S$$

$$\frac{1}{T} = - \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S \Rightarrow p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ

ROVNOVÁŽNÝ STAV SYSTÉMU MŮŽE BÝT CHARAKTERIZOVÁN
 VELIČINOU ENTROPIE, KTERÁ POKUD IZOLOVANÝ SYSTÉM
 PŘECHÁZÍ Z JEDNOHO STAVU DO DRUHÉHO, NEKLESA
 A V PŘÍPADĚ ŽE SYSTÉM NEJÍ IZOLOVANÝ A PŘI
 KVAZISTATICKÉM PROCESU POHLCOUJE TEPLO δQ

$$\text{POTOM PLATÍ } \boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$$

$$\boxed{dS \geq 0}$$

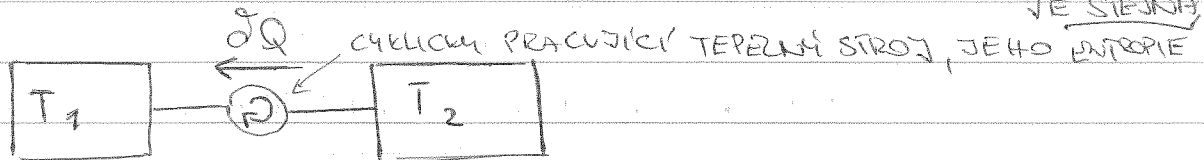
10.1

MATEMATICKÁ FORMULACE

MNOŽSTVÍ TEPLA δQ DODANÉ TERMICKY HOMOGENÍMU SYSTÉMU PŘI LIBOVOLNÉ NEKONVĚRNÉ ZMĚNĚ STAVU, MÁ VĚDY INTEGRUJÍCÍ FAKTOR, ZÁVISLÝ POUZE NA TEPLOTĚ SYSTÉMU $dS = \frac{\delta Q}{T}$

CLAUSIUSŮV PRINCIP - DALŠÍ FORMULACE DRUHÉ VĚTY TERMODYNAMICKÉ.

- NEJÍ MOŽNÉ CYKLICKÝM PROCESEM PŘENÁŠET TEPLA Z TĚLESA CHLADNĚJŠÍHO K TEPLEJŠÍMU ANIŽ BY DOŠLO K JINÝM ZMĚNÁM.



$$T_1 < T_2$$

↑ TĚLESA, DODÁVÁ CHLADNĚJŠÍMU TERLO
OBRÁCENĚ TO NEJDE.

DRUHÝ ZÁKON TERMODYNAMIKY JE PERPETUUM MOBILE DRUHÉHO DRUHU. PERIODICKÝ PRACUJÍCÍ STROJ, KTERÝ BY NIC JINÉHO NEŽ BY ODJÍMAL JEDNOTU TĚLESO TEPLA A POUŽÍVAL HO K VYKONÁNÍ PRÁCE.

KELVINŮV PRINCIP - NEJÍ MOŽNÉ CYKLICKÝM PROCESEM PŘEVÁDĚT TEPLA V MECHANICKOU PRÁCI, ANIŽ BY DOŠLO K JINÝM ZMĚNÁM.

POKUS O REALIZACI PERPETUUM MOBILE DRUHÉHO DRUHU

- JE TO HYPOTETICKÝ STROJ, KTERÝ BY NARUŠIL DRUHOU VĚTU TERMO DYNAMICKOU, A KTERÝ BY PŘEMĚŇOVAL TEPLO NA MECHANICKOU PRÁCI ANIŽ BY DOCHÁZELO K ŽÁDNÝM ZMĚNÁM.

PŘEDSTAVME SI PM JAKO CYKLUS

1.) IZOTERMICKÁ EXPANZE SOUSTAVY ZE STAVU 1 DO 2

$$Q_{12} = E_2 - E_1 + W_{12}$$

- SYSTÉM PŘIJÍMÁ TEPLO Q_{12}

- PŘI EXPANZI VYKONÁ PRÁCI $W_{12} > 0$; $Q_{12} > 0$

2.) UŽAVŘENÉ ADIABATICKOU KOMPRESÍ STAV 2 DO 1

$$Q = E_1 - E_2 + W_{21} \quad \leftarrow \text{NEPŘIJÍMÁ ŽÁDNÉ TEPLO}$$

- PROTOŽE MNÍ POTŘEBUJEME UŽAVŘÍT 1) DĚJ

A VRÁTIT SE ZPĚTKY DO POČÁTEČNÍHO STAVU

OBĚ ROVNICE SEČTEME

$$Q_{12} = W_{12} + W_{21} > 0 \quad \text{NEJDE TO, PROTOŽE NA VRÁT
Z 2 \rightarrow 1 VLASTNĚ NEJDE.}$$

CARATHÉODORYHO PRINCIP

V KAŽDEM LIBOVOLNÉM OKOLI DANÉHO ~~STAVU~~ POČÁTEČNÍHO STAVU TERMICKY HOMOGENÍHO SYSTÉMU EXISTUJÍ STAVY, K NIMŽ SE NENÍ MŮŽE PŘIBLÍŽIT ADIABATICKOU ZMĚNOU STAVOVÝCH PARAMETRŮ.

OBECNĚ: MÁME LINEÁRNÍ DIFERENCIÁLNÍ FORMU

$$\omega = \omega_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + \omega_n(x_1, \dots, x_n) dx_n$$

TATO FORMA MÁ INTEGRÁČNÍ FAKTOR $\mu(x_1, \dots, x_n)$;

TEDE EXISTUJE FORMA $\sigma(x_1, \dots, x_n)$ TAK, ŽE

$$d\sigma = \mu \cdot \omega, \quad \text{PACLIŽE JSOU SPLNĚNY PODMÍNKY}$$

$$\text{INTEGRABILITY: } \frac{\partial(\mu \cdot \omega_j)}{\partial x_k} = \frac{\partial(\mu \cdot \omega_k)}{\partial x_j} \quad \begin{array}{l} \sigma - \text{ENTROPIE} \\ \omega - \text{DIFERENCIÁLNÍ TEPLO} \\ x_1 - \text{INTEGRÁČNÍ FAKTOR} \end{array}$$

JAKÝ JE DŮSLEDEK EXISTENCE INTEGRÁLNÍHO FAKTORU. PŮTOM DIFERENCIÁLNÍ ROVNICE $\omega=0$ MÁ ŘEŠENÍ $V=\text{konst.}$ TĚM. ZMĚNY PROMĚNNÝCH dx_1, dx_2, \dots, dx_n TAKOVÉ, ŽE SPLŮVJÍ DIFERENCIÁLNÍ ROVNICI JSOU OMEZENY NA PLOCHU $V=\text{konst.}$

3.) VĚTA TERMODYNAMICKÁ

- SOUVISÍ S ABSOLUTNÍ HODNOTOU ENTROPIE
- $\oint Q$ (DIFERENCIÁLNÍ PŘEVESENÉHO TĚLA) NEJÍ ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM, ALE PRO KVÁZISTATICKÉ PROCESY JE VEŘEJNA $\frac{\delta Q}{T}$ UŽ JE ÚPLNÝM DIFEREN.

- TOTO NÁM UMOŽŇUJE VYPOČÍTAT, $S = k \cdot \ln \Omega$ ← POČET MIKROSTAVŮ KTERÝCH MŮŽE SOUŠT. NABÝVAT.
 $\int - \ln = \int \frac{\delta Q}{T}$

KDYŽ $T \xrightarrow{\text{JDE}} 0 \text{ K}$ ABSOLUTNÍ NULA. - POTOM SE SOUSTAVA DOŠTAVA DO ZÁKLADNÍHO STAVU.
 \uparrow KELVIN NULA

PRO TĚLOTU $T=0 \text{ K}$ PAK $\Omega=1$; $S=0$. LIMITA 2: ENTROPIE PRO T JDOUCÍ ZPRAVA JE NULA

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

1.) VĚTA TERMODYNAMICKÁ	$dE = \delta Q - \delta W$
2.) VĚTA TERMODYNAMICKÁ	$dS \equiv \frac{\delta Q}{T}$ = PRO KVÁZISTATICKÉ PROCESY
3.) VĚTA TERMODYNAMICKÁ	$\lim_{T \rightarrow \infty} S = 0$

KVAZISTATICKÉ PROCESY

- časová sekvence rovnovážných stavů (v každém okamžiku je soustava v termodynamické rovnováze)
- stav soustavy v termodynamické rovnováze je určen soubořem všech vnějších parametrů a jedním vnitřním parametrem (energie systému a nebo teplota systému). všechny ostatní vnitřní parametry jsou funkcí vnějších parametrů a jednoho vnitřního parametru.
- těmito funkcím získáme stavové rovnice (vzít jen pouze v term. rovnováze)
- procesy v systému s jedním vnějším parametrem a tím je objem V

KLASICKÝ IDEÁLNÍ PLYN

- je složený z hmotných částic, předpokládáme, že můžete zanedbat silové působení částic (mimo ováček srážek).

z toho potom plyne že energie toho plynu nezávisí na objemu. $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ platí pouze pro ideální plyn

stavová rovnice ideálního plynu \swarrow Avogadrova konstanta

$$p \cdot V = n \cdot k \cdot T ; p = \frac{n \cdot k \cdot T}{V} = \frac{n \cdot N_A \cdot k \cdot T}{V} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

počet
molek

$$R = N_A \cdot k$$

↑
univerzální plynová
konstanta

TEPELNÁ KAPACITA - je definována, jako množství tepla, které musíme do soustavy dodat, aby se její teplota zvýšila o 1 kelvin

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

↑
TEPELNÁ KAPACITA - JE ZÁVISLÁ NA PROCESU

PROCESY V TERMODYNAMICE

- IZOTERMICKÝ PROCES - TEPLOTA SYSTÉMU KONSTANTNÍ
 $dT = 0$

Př. IZOTERMICKÝ PROCES PRO IDEÁLNÍ PLYN

$$p \cdot V = \text{konst.}$$

$$\text{1. v. T. } dE = \delta Q - p \cdot dV; \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

$$\delta Q = p \cdot dV$$

IDEÁLNÍ PLYN VYKONÁVA PRÁCI
 NA OKOL DODANÉHO TEPLO.

IDEÁLNÍ PLYN NEMENÍ
 SVOJI ENERGII

- IZOCHORICKÝ PROCES - OBJEM SYSTÉMU JE KONSTANTNÍ
 $dV = 0$

Př. IZOCHORICKÝ PROCES PRO IDEÁLNÍ PLYN

$$\frac{V}{p} = \text{konst.}$$

$$\text{1. v. T. } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = \delta Q - p \cdot dV$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = \delta Q \Rightarrow c_V = \frac{\delta Q}{dT} \Big|_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

TEPLNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍ OBJEMU

- IZOBARICKÝ PROCES - TLAK SYSTÉMU JE KONSTANTNÍ
 $dp = 0$

Př. IZOBARICKÝ PROCES V IDEÁLNÍM PLYNU

$$\text{1. v. T. } dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = \delta Q - p \cdot dV$$

$$c_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \frac{dV}{dT} = \frac{\delta Q}{dT} - p \cdot \frac{dV}{dT}$$

$$c_P = \frac{\delta Q}{dT} = c_V + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$\text{PRO IDEÁLNÍ PLYN PLATÍ } \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{m \cdot R \cdot T}{V} \right) = \frac{V}{T}$$

MAYERŮV VZTAH

$$c_P = c_V + m \cdot R$$

$$c_P = c_V + \frac{p \cdot V}{T} = c_V + m \cdot R$$

PRO PEVNÉ LÁTKY $c_P \approx c_V$

↑ OBJEMOVÁ PŘÍRAŽENOST JE Zanedbatelná

MĚRNA TĚPELNÁ KAPACITA - JE VZTAŽENA NA JEDNOTKU
HMOTNOSTI / OBJEMU --- Tedy
NA JEDNOTKOVÉ MNOŽSTVÍ LÁTKY

E KVAPARTIZNÍ TĚPEM - SLOUŽÍ K VÝPOČTU MĚRNÉ TĚPELNÉ
KAPACITY. NA KAŽDOW PROMĚNNOW
(ZOBECNĚNÁ HMOTNOST / SOUŘADNICE),
KTERÁ VYSDRPUJE V ENERGIU KVADRÁTKY
PŘEPADA' STŘEDNÍ ENERGIIE $\frac{1}{2}kT$

1.1) IDEÁLNÍ 1-ATOMOVÝ PLYN (NAPŘ. IONIZOVANÝ PLYN SLOŽENÝ

PŘEDP. ČÁSTICE NÁVZÁJEM INTERAGUJÍ A Z VOLNÝCH ELEKTRONŮ I Z JADER
ENERGIE JE PĚNA KINÉTIČESKOU ENERGIU JEDNOT. 3
ATOMŮ / (---) IDEÁLNÍ 1-ATOMOVÝ PLYN

$$E = \sum_{3N} \frac{1}{2} m v_i \cdot \dot{q}_i^2 \Rightarrow \langle E \rangle = 3N \cdot \frac{1}{2} kT = \left[\frac{3}{2} N \cdot k \cdot T \right]$$

N - POČET ČÁSTIC ; 3 - PRODUZE MÁME TROJROZMĚRNÝ PROSTOR 3D

TEP. KAPACITA PŘI $V = \text{konst}$ $c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N \cdot k = \frac{3}{2} N \cdot k = \frac{3}{2} m \cdot R$

--- " --- P = konst $c_p = \frac{3}{2} m \cdot R + m \cdot R = \frac{5}{2} m \cdot R$

POISSONOVA KONSTANTA $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5/2}{3/2} = \frac{5}{3} = 1,667$

$\gamma_{\text{HELIUM}} = 1,666$ PRO HELIUM

1.2) IDEÁLNÍ DVUATOMOVÝ PLYN

ATOMY } TAVKA PEVNÁ SPOJKA - NEVIBROUJÍ
- JEN SE POKYBUJÍ A ROTUJÍ

$$E = \sum_{3N} \frac{1}{2} \cdot m v_i \cdot \dot{q}_i^2 + \sum_N I_i \cdot (R \sin^2 \theta_i \cdot \dot{\varphi}_i^2 + \dot{\theta}_i^2)$$

TRANSLAČNÍ POHYB ROTAČNÍ POHYB

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \cdot 3N + 2N \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k \cdot T$$

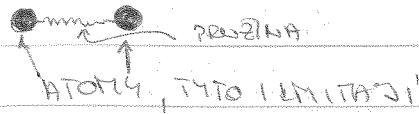
$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} m \cdot R$$

$$c_p = c_v + m \cdot R = \frac{7}{2} m \cdot R$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$\gamma_{O_2} = 1,396$$

PĚ) IDEÁLNÍ DVOU ATOMOVÝ PLYN



$$E = \sum_{\text{SV}} \frac{1}{2} m_i \cdot \dot{q}_i^2 + \sum_N I_i (\underbrace{2m_i \dot{\varphi}_i \cdot \dot{\varphi}_i^2}_{\text{TRANSL. POHYB BEZBĚŽE}} + \underbrace{\dot{\varphi}_i^2}_{\text{ROTACE}}) + \sum_N \frac{1}{2} (\omega_i^2 \cdot x_i^2 + \dot{x}_i^2) \cdot m_i$$

KIN. EN. LHMITAVĚHO POHYBU

$$\langle E \rangle = 3 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + 2N \cdot \frac{1}{2} kT + 2N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T = \frac{7}{2} N \cdot k \cdot T$$

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} m \cdot R$$

$$c_p = c_v + mR = \frac{9}{2} mR \quad \gamma = \frac{9}{7}$$

VÝSKYT POI SONOVY KONSTANTY VE FYZICE

ADIABATA $p \cdot V^\gamma = \text{konst}$

ZYCHLOST ZVUKU $c = \sqrt{\left(\frac{dp}{dp} \right)_{\text{ad}}} = \sqrt{\gamma \cdot \frac{p}{\rho}}$

ADIABATICKÝ GRADIENT TEPLOTY $\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{m \cdot g}{k}$ (V ATMOSFÉRE, KDE PROSÍHÁ ^{konverze})

ZMĚNA HUSTOTY NA SILNĚ RÁZOVĚ VLNĚ $\frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{\gamma+1}{\gamma-1}$ NAJEDNĚŠ ROVEN 4, SÍLEVA 2 _{plynu}

GRAVITAČNÍ STABILITA HVĚZDY $\gamma > \frac{4}{3}$

POLITROPICKÝ PROCES: $\frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_{\text{polit}} = c = \text{konst.}$

- ADIABATICKÝ, IZOKHORICKÝ, IZOTERMICKÝ, IZOBARICKÝ JSOU

VŠECHNO SPECIÁLNÍ PŘÍPADY POLITROPICKÉHO PROCESU

- PŘI TĚCHTO PROCESECH JE TEPLOTA KAPACITA KONSTANTNÍ!

- PŘENEŠOVÉ TĚLO PŘI POLITROPICKÉM PROCESU JE DÁKO $\partial Q = c \cdot dT$

1N.T. $E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = c \cdot dT - p dV \Rightarrow c = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$$(c - c_v) dT = (c_p - c_v) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot dV$$

$\rightarrow (c - c_v) dT \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = (c_p - c_v) dV$ - ROVNICE POLITROPICKÉHO DĚJE

DIAGRAM T,V, LEPŠÍ ALE $p \cdot V = T = T(p, V)$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$(c - c_v) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + (c - c_v) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dV = (c_p - c_v) dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1 \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_p$$

$$dp = \frac{c_p - c}{c_v - c} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{ROVNICE POLITROPY V PV DIAGRAMU}$$

γ - KOFICIENT POLITROPY

PRO IDEALNY PLYN ODWOOTIME $p \cdot V^\gamma = \text{KONST.}$

IZOTERMICKY PROCES: $\gamma = 1$, ($c \rightarrow \infty$): $pV = \text{KONST}$

IZOCHORICKY PROCES: $c = c_v$, $\gamma \rightarrow \infty$ $V = \text{KONST.}$

IZOBARICKY PROCES: $c = c_p$, $\gamma \rightarrow 0$, $p = \text{KONST.}$

ADIBATICKY PROCES: $c = 0$, $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \gamma$, $pV^\gamma = \text{KONST.}$

POLYTROPICKÝ JEV V 1 ATOMOVÉM PLYNU

- PŘEDPOKLADÁME PRO JEDNODUCHOST $n = 1 \text{ mol}$ - $c_v = \frac{3}{2} n \cdot R = \frac{3}{2} R$;
 $c_p = \frac{5}{2} R \cdot n = \frac{5}{2} R$

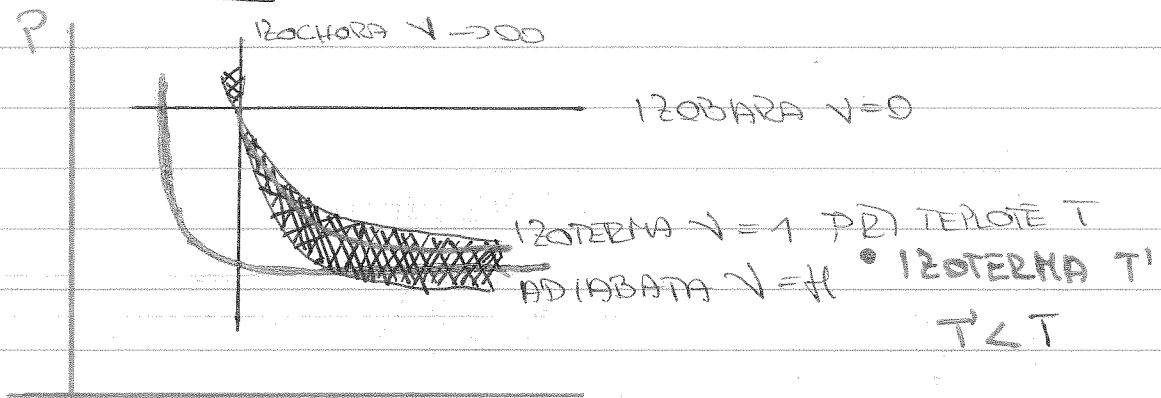
ROVNICE POLYTROPY

$$dp = \left(\frac{c_p - c}{c_v - c} \right) \cdot \left(\frac{dp}{p} \right)_T \cdot dv$$

JE STAVOVÉ ROVNICE PŘI TOM $\left(\frac{dp}{p} \right)_T = - \frac{pT}{v^2} = - \frac{p}{v} \Rightarrow dp = -v \cdot \frac{p}{v} dv$

($pV = nRT$) $p = \frac{RT}{v}$

$$dp = -v \cdot \frac{p}{v} dv \Rightarrow \ln p = -v \cdot \ln v + c \Rightarrow \underline{p \cdot v^\gamma = \text{konst}}$$

PV DIAGRAM

PODÍVÁME SE NA DĚJE PROBIHAJÍCÍ VE VYČERKOVANÉ OBLASTI

$$\gamma = \frac{c_p - c}{c_v - c} \Rightarrow c_p - c = \gamma c_v - \gamma c$$

$$\gamma c - c = \gamma c_v - c_p$$

$$c(1 + \gamma) = \gamma c_v - c_p$$

$$c = \frac{\gamma c_v - c_p}{1 + \gamma} \Rightarrow 1 < \gamma < \frac{c_p}{c_v}$$

$c = \frac{\gamma c_v - c_p}{\gamma - 1}$ JE VZTAH PRO TEPLOTOU VÝKAPACITU PŘI POLYTROPICKÉM/DĚJI

$1 < \gamma < \frac{c_p}{c_v} \Rightarrow c_v < c_p \dots c < 0$ SDEBEREME SYSTÉMU TEPLO A JEHO SE ZVÝŠÍ, NEBO SYSTÉMU TEPLO A JEHO TEPLOTA SE SNÍŽÍ. (ZVÝŠÍ)

1.V.T. $dE = \delta Q - \delta W$

$$c \cdot dt = c \cdot dt - \delta W \quad \delta W = (c - c_v) dt$$

PLYNU DODÁME TEPLO, ALE SNÍ VYKONÁVA VÍCE PRÁCE NEŽ JSME MU DODALI TEPLO.

$$dt < 0 \Rightarrow \delta W > 0$$

$$dt > 0 \Rightarrow \delta W < 0$$

MY KONA ME PRÁCI NA TOM PLYNU TA JE VĚTŠÍ, NEŽ MU ODEBERETE TEPLA A TEN LOGICKY PŘI ODBERU TEPLA JEHO TEPLOTA ROSTE.

TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY \leftarrow ZOBECNĚNÁ SÍLA
 1. V. T. $dE = \overset{\text{ZMĚNA VNEJŠÍCH PARAMETRŮ}}{\cancel{\delta Q}} - \delta W = T dS - \sum A_i da_i$
 (PRO KVÁZISTATICKÉ PROCESY A 2. V. T)

MŮŽEME PAK POHLÍŽET NA ENTROPII JAKO NA TERMODYNAMICKOU SOUŘADNICI; A NA TEPLOTU JAKO NA ZOBECNĚNOU SÍLU.

$E = E(S; \underbrace{a_1; \dots; a_N}_{\text{FYZIKÁLNÍ SOUŘADNICE}})$ - TERMODYNAMICKÝ POTENCIÁL
 \leftarrow TERMODYNAMICKÉ SOUŘADNICE

$M=1$ (SMEŽEME SE NA TAKO JEDNODUCHÝ PŘÍPAD)

$dE = T dS - p dV \Rightarrow E = E(S; V)$ - TAKY JSOU VEŠKERÉ TERMODYNAMICKÉ INFORMACE O SYSTÉMU.

$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V; p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$
 $dE = T \cdot dS + p \cdot dV \Rightarrow$

$T = T(S; V); p = p(S; V)$

POKUD CHCETE ZNÁT VEŠKEROU TERMODYNAMICKOU INFORMACI O SYSTÉMU MUSÍME ZADAT ENERGIU, JAKO FUNKCI

ENTROPIE A OBJEMU. NEMŮŽEME TO ZADÁVAT V ŽINÝCH

PROMĚNNÝCH. $\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}$ PODMÍNKA INTEGRABILITY, ABY BYLA ENERIE ÚPLNÝ DIFERENCIÁL

Z TOHO LZE ODVODIT PODMÍNKY PRO TLAK A TEPLOTU:

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ PODMÍNKA PLYNOCI Z TOHO, ŽE ENERIE JE ÚPLNÝ DIFERENCIÁLEM.

TAKOVÝMTO PODMÍNKAM PLYNOCI Z DRUHÝCH PARCIÁLNÍCH

DERIVACÍ ^{TEPL. POT} SE ŘÍKA MAXWELLOVY ZÁJADY

$dS=0; dE = -\delta W$

15.

VOĽNÁ ENERGIE

- OZNAČUJEME JAKO $F = E - T \cdot S$

$$dF = \underbrace{T ds - p dV}_{dE} - T ds - S dT = -S dT - p dV$$

- JE TO STAVOVÁ VEĽICINA, JE FUNKCIÁ TEPLoty A OBJEMU $F(T, V)$
- JE STAVOVÁ VEĽICINA, ŽE ENERGIE A TEPLOTA I ENTROPIE JSÚ STAVOVÉ VEĽICINY.

T, V - ZOBECNENÉ SOUBADNICE

(-S), (-P) - ZOBECNENÉ SÍLY

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

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

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

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

MAXWELLOVA
RELACE

VOĽNÁ ENERGIE JE STAVOVÁ VEĽICINA A ÚPLNÝ DIFERENCIÁL.

$$S = \frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = \frac{\partial F}{\partial V}; \quad dF = -\delta W \quad \text{IZOBARICKÝ DEJ}$$

"p dV"

ENTALPIE

- OZNAČUJEME JAKO $H = E + p \cdot V$

$$dH = T ds - p dV + p dV + V dp = T ds + V dp$$

E, p, V - STAV VEĽICINY dE - JE TO STAVOVÁ VEĽICINA, JE FUNKCIÁ ENTROPIE A TLAKU $H = H(S, P)$

S, P - ZOBECNENÉ SOUBADNICE

T, V - ZOBECNENÉ SÍLY

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad T(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$$

$$dH = T \cdot dS + V dP \quad V(S, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

MAXWELLOVA
RELACE

ENTALPIE JE STAVOVÁ VEĽICINA A MA' ÚPLNÝ DIFERENCIÁL.

$$dH = T ds = \delta Q \quad \text{IZOBARICKÝ DEJ}$$

GIBBSOV POTENCIÁL

- OZNAČUJEME JAKO $G = E - TS + PV$

$$dG = TdS - PdV - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

- JE TO STAVOVÁ VELIČINA, JE FUNKCÍ TEPLOTY A TLAKU $G(T, P)$

T, P - ZOBECNĚNÉ SOUŘADNICE

S, V - ZOBECNĚNÉ SÍLY

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad S(T, P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad V(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} : \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad \text{MAXWELLOVA RELACE}$$

MAXWELLOVY RELACE SLOUŽÍ K TOMU, ŽE NÁM UMOŽŇUJÍ ZÍSKAT VĚTAKY, KTERÉ BYCHOM TĚŽKO MĚŘILI, ŽE VĚTAKY, KTERÉ MŮŽEME MĚŘIT SNADNO.

TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM OBJEMU

- MNOŽSTVÍ TEPLA, KTERÉ MUSÍME SYSTÉMU DODAT ABY SE JEHO TEPLOTA PŘI KONSTANTNÍM OBJEMU ZVÝŠILA O 1 KELVIN.

$$c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

$\partial Q = TdS; S = \frac{\partial F}{\partial T}$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial}{\partial V} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

JAK SE MĚNÍ TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM OBJEMU S OBJEMEM

- TĚDY STROCHU ZMĚŘÍME OBJEM SYSTÉMU A PODÍVÁME SE JAK SE ZMĚNÍ

TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM OBJEMU (KONST.)

PŘ. IDEÁLNÍ PLYN $PV = n \cdot R \cdot T \quad P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{n \cdot R}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{V IDEÁLNÍM PLYNU TĚDY TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONST. OBJEMU NEZÁVISÍ NA OBJEMU.}$$

16.)

TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM TLAKU

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (dH = TdS + \delta Q)$$

- MNOŽSTVÍ TEPLA, KTERÉ MUSÍME SYSTÉMU DÁT, ABY SE JEHO
TEPLOTA PŘI KONSTANTNÍM TLAKU ZVÝŠILA O 1 KELVIN

$$c_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_p = -T \frac{\partial}{\partial p} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -T \cdot \frac{\partial^2}{\partial T^2} \cdot \frac{\partial G}{\partial p} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T^2} \right)_p$$

PŘÍJEDENÍ VOLNÉ ENERGIE IDEÁLNÍHO PLYNU ZE
ZNALOSTI STAVOVÉ ROVNICE A TEPELNÉ KAPACITY PŘI
KONSTANTNÍM V Tedy c_v .

$$c_v = \frac{3}{2} mR \quad pV = m \cdot R \cdot T$$

$$c_v = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{3}{2} mR \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{3}{2} m \cdot R \cdot \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{3}{2} m \cdot R \cdot \ln T + \chi(V)$$

↑ INTEGRACNÍ KONSTANTA PROTOŽE JSME INTEGROVA
LI PŘES T BYLOU, PROTO V

$$F = -\frac{3}{2} m \cdot R \cdot (T \ln T - T) + \chi(V) \cdot T + \eta(V)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \chi'(V) \cdot T + \eta'(V) = \frac{m \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow \chi'(V) = \frac{m \cdot R}{V} ; \eta' = 0$$

$$F = -\frac{3}{2} m \cdot R (T \ln T - T) - m \cdot R \cdot T \ln V + \eta$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = +\frac{3}{2} m \cdot R \cdot \ln T + m \cdot R \cdot \ln V = c_v \ln T + m \cdot R \ln V$$

ADIABATICKÁ DERIVACE

- JSOU TO DERIVACE PROMĚNNÝCH PŘI KONSTANTNÍ ENTROPII

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

STAVOVÁ ROVNICE

$p = p(T; V)$ - TOHLE BYCHOM CHĚLI, ALE MÁME TO TROCHU JINAK

$$\text{MÁME } p = p(T; V) = p(T(S; V); V)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{T}{c_v} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = c_v \quad \nearrow \quad \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{c_v}$$

VĚDY CHCEME ZÍSKAT TERMODYNAMICKOU VELIČINU,

TU SE SNADĚJME ZÍSKAT JAKO FUNKCI VELIČINY,

KTEROU MŮŽEME ZMĚŘIT, NEBO ODVODIT ZE ZNALOSTI

STAVOVÉ ROVNICE

DRUHÁ ADIABATICKÁ DERIVACE

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = ?$$

POTŘEBUJEME ZNÁT TEPLOU JAKO FUNKCI

TLAKU A ENTROPIE. H O SE ŘEČÍ ENTALPIE $H = H(S, P)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$V = V(T, P) = V(T(S, P), P)$ - TOTO VYUŽIJEME

$$c_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{T}{c_P} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{T}{c_P}$$

$$\underline{\underline{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}}$$

MEŘENÍ MAKROSKOPICKÝCH PARAMETRŮ

TEPLOTA SYSTÉMU - JAK MĚŘIT TEPLOU SYSTÉMU?

MÁME SYSTÉM S TEPLOTOU T A DÁME HO DO TEPLENÉHO

KONTAKTU S JINÝM SYSTÉMEM S TEPLOTOU T' ($T \neq T'$)

DONOLÍME JIM VYMĚŇOVAT SI TEPLO, BAŇNE K NĚMU

TEDY DOCHÁZET, PO NĚJAKÉ DOBĚ SE

TEPLOTY VYROVNAJÍ, $T = T'$.

POŽADAVEK JE ABY T' NIJAK NEZMĚNILO T .

NĚJAKÝ VNITŘNÍ PARAMETR SOUSTAVY T' ZÁVISÍ NA TEPLOTĚ.

$\alpha' = \alpha'(T')$ - MĚŘÍME VNITŘNÍ PARAMETR, A KOTÉ ZNÁME TUTO

FUNKCI, PAK JSME SCHOPNI ZÍSKAT T , SUDĚJME

SE ABY ZÁVISLOST NA VNĚJŠÍCH PARAMETRECH

BÝLA CO NEJMĚNŠÍ.

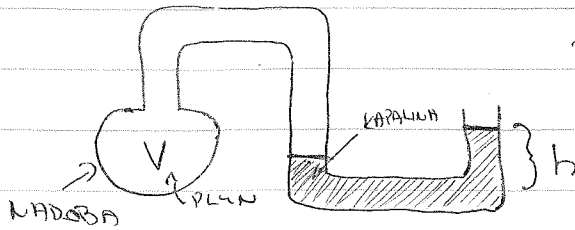
PF) TERPOMĚR VYUŽÍVÁJÍCÍ TEPLENÉ ROZTAŽNOSTI KAPALIN

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad \text{ROZDÍL TEPLOT}$$

↑
KONSTANTA, KTEROU MUSÍME ZNÁT

- JE POTŘEBA NAKALIBROVAT

PAZ, PLYNOVÝ TEPLOMĚR

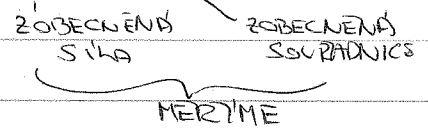


$p = p(T)$

- MĚNÍME VÝŠKU KAPALINY A Z ROZDÍLU HLADIN ZJÍŠDÍME TLAK A Z VYUŽITÍM STAVOVÉ ROVNICE ZNÁME TEPLOU PLYNU V NADOBĚ.

PRAČE

- PŘI MĚŘENÍ PRAČE, KTEROU TERMOODYNAMIKOU CYKLU SYSTÉM VYKONÁ VYJDEME Z DEFINIČNÍHO VZTAHU: $\oint W = \oint A_i \cdot da_i$



ENERGIE, ENTROPIE

- Z MĚŘENÍ ZÍŠKÁME POUZE ROZDÍL (ENERGIE, ENTROPIE) MEZI DVĚMA STAVY.

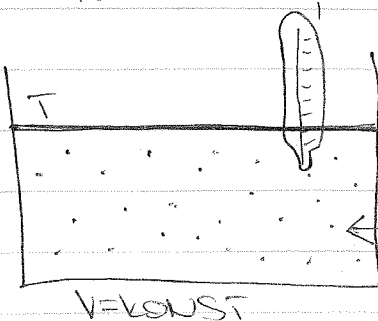
$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$

TEPELNÁ KAPACITA - TĚLO, KTERÉ MUSÍM DO SOUSTAVY DODAT ABY TEPLOTA VZROSTLA O 1K.

$c_y = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_y$

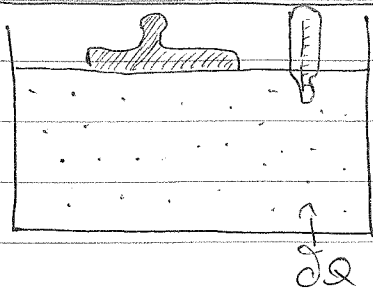
TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM OBJEMU c_v

- MÁME SOUSTAVU, KDE JE $V = \text{konst.}$ A MĚŘÍME TEPLOTU SOUSTAVY, T DODÁME DO NI NĚJAKÉ TĚPLO δQ , TÍM ZVÍŠÍME TEPLOTU O δT . A ZMĚŘÍME TU ZMĚNU TEPLoty A Z TOHO ZMĚŘÍME TEPELNou KAPACITU PŘI $V = \text{konst}$



$c_v = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_V$
← DODÁNE TĚPLO
← ZMĚNA TĚPLOTY

TEPELNÁ KAPACITA PŘI KONSTANTNÍM TLAKU c_p



- NADDOBA UZAVŘENA PÍSTEM, OPĚT MĚŘÍME TEPLŮU. ZNOVU DODÁME TEPLŮ Q A TEPLŮTA SE ZVÝŠÍ O dT POTOM $p_{\text{tlak}} \Rightarrow T \rightarrow T + dT \Rightarrow c_p = \frac{\partial Q}{\partial T}$

c_p JE VĚTŠÍ. $c_p \gtrsim c_v$? c_p BY MĚLO BÝT VĚTŠÍ! PROTOŽE MUSÍME VYKONAT PRÁCI (PŘISUNOUT TO ZÁVĚŽI VÝŠŠE).

OVĚŘENÍ

$$c_p = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

MŮŽEME ANTIPOUŽÍT - ÚRNÝ DIF. ^{DĚLEŽITĚ}

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{p \cdot dV}{T} = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \frac{p}{T} dV$$

MŮŽE JB TOHO ŽE ENTROPIE JE ÚRNÝ DIFER.

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right]$$

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \overset{\text{ZMĚŇUJÍCÍ}}{\leftarrow} = \frac{1}{T^2} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \overset{\text{ZMĚŇUJÍCÍ}}{\leftarrow} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad c_p - c_v = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

ROZVEDU

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

MINUS

DOSADIM SEM

$$c_p - c_v = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

$$c_p - c_v = \frac{-T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} > 0$$

PŘEDPOKLAD, PŘI ZVÝŠENÍ TEPLŮTY SE ZVÝŠÍ I OBJEM. NE VĚDY NAŘE. VODA PŘI 4°C

PAK $c_p \gtrsim c_v$

POUD $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$ PAK $c_p = c_v$

PŘI IDEALNÍ PLYN, $pV = n \cdot R \cdot T$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T}$; $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$

$$c_p - c_v = +T \cdot \frac{V^2}{T^2} \cdot \frac{p}{V} = \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R$$

PFÍK VODA PŘI TEPLOTÁCH OKOLO 4°C

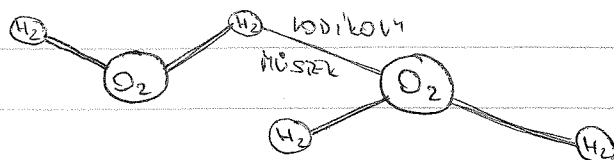
PRO $T < 4^\circ\text{C}$ --- $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0$; $c_p > c_v$

$T > 4^\circ\text{C}$ --- $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0$; $c_p > c_v$

$T \approx 4^\circ\text{C}$ --- $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$; $c_p = c_v$

VODA

TOTO CHOVÁNÍ SOUVISÍ S VODÍKOVÝMI MŮSTKY



MŮŽE EXISTOVAT VÁZBA MEZI

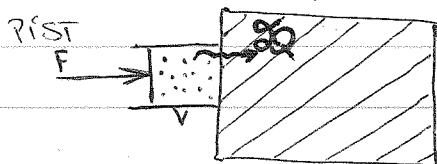
ATOMEM VODÍKU A DALŠÍM ATOMEM KYSLIKU. ČJE ALE VELMI SLABÁ

VODÍKOVÝ MŮSTEK JE VELICE DŮLEŽITÝ PRO TERMODYNAMIKU VODY, PŘI TEPLĚ 4°C DOCHÁZÍ K PŘESKROVÁNÍ MOLEKUL VODY, KE ZMĚNĚ VNITŘNÍ STRUKTURY A ZMĚNĚ TĚCH VODÍKOVÝCH MŮSTKŮ A DÍKY TOMU JE PŘÍVĚ PŘI TĚTO TEPLĚ DERIVACE $\frac{\partial V}{\partial T} = 0$. NEJMENŠÍ OBJEM H_2S - HYDROGEN SULFAN - RODOBNÝ VODĚ, VĚ PŘI $-0,1^\circ\text{C}$ - NEEXISTUJE MŮSTEK.

KOMPRESIBILITA

- MŮŽEME SI DEFINOVAT KOEFICIENT IZOTERMICKÉ KOMPRESIBILITY

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T ; \text{ MŮŽEME HO ZMĚRIT TAKTO}$$

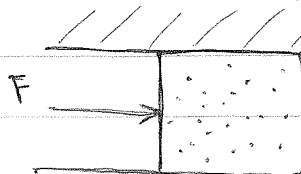


TERMÝ REZERVUÁR - JEHOŽ TEPelná KAPACITA JE NĚKOLINÁSOKNĚ VĚTŠÍ NEŽ TEPelná KAPACITA SUDOVANÉ SOUSTAVY.

PŮSOBÍME SILOU NA PIST (V ROVNŮVÁŽE MÁ F - NĚJAKOU HODNOTU), POTOM ZVĚTŠÍME SILU A TO BY VEDLO K TOMU ŽE SE ZMĚNÍ OBJEM SOUSTAVY, ALE PŘI TOM SOUSTAVA PŘEDÁ TEPLO δQ REZERVUÁRU A PAK MŮŽEME SPOLÍTAT KOEFICIENT IZOTERMICKÉ KOMPRESIBILITY.

- MŮŽEME SI DEFINOVAT KOEFICIENT ADIABATICKÉ KOMPRESIBILITY

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S ; \text{ MŮŽEME ZMĚRIT TAKTO}$$



OPĚT NA PIST PŮSOBÍME SILOU, TU MYNÍ ZVĚTŠÍME A BUDEME SE DÍVAT JAK SE MĚNÍ OBJEM SOUSTAVY.

PLYN ADIABATICKY
IZOLOVANÝ

ZNOVU NAŠ ZAJÍMAJÍ JESLI PLATI' $h_T \leq h_S$, UDAVÁJÍ NÁM JAK SNADNO MŮŽEME ZMĚNIT OBJEM SOUSTAVY POKLIŽE ZMĚNÍME PŮSOBÍCI SÍLU. ODPOVĚĎ JE TA, ŽE h_T PŮJDE LÉPE SÍLAČT DÍKY ODVODŮM TĚLA.

(SNADNĚJI)

OVĚŘENÍ:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$$

EXISTUJE DÍKY POTALPII

POTENCIÁL V PROMĚNNÝCH TLAKU A ENTROPIE $v = v(T; p) = v(p; T(p; s))$

↓ ENTALPIE

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{T}{c_p} = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \cdot \frac{T}{c_p} =$$

$$= \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \cdot \frac{T}{c_p}$$

↑ VYNÁSOBÍM $-V$ A DOSTANU KOMPRESIBILITU

$$h_T = h_S + \frac{1}{V} \frac{\partial T}{\partial P} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2$$

$$h_T \geq h_S$$

PEJ VODA PEJ $T \approx 4^\circ\text{C}$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$ $h_T = h_S$

PEJ IDEÁLNÍ PLYN $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{v}{P}$; $Pv = \text{konst}$

ADIABATICKÁ KOMPRESIBILITA

$$Pv^\beta = \text{konst.}$$

$$V = c \cdot P^{-\frac{1}{\beta}}$$

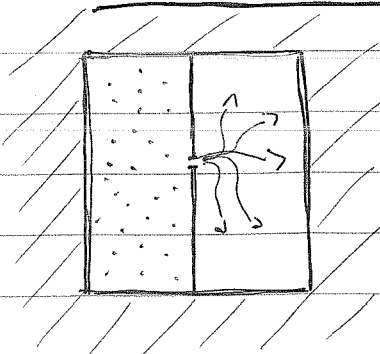
IZOTERMICKÁ KOMPRESIBILITA

$$Pv = n \cdot RT$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{v}{P} \quad h_T = \frac{1}{P} \quad ; \quad h_S = \frac{1}{\beta P}$$

$$h_T > h_S$$

VOLNÁ EXANZE PLYNŮ DO VAKUA



- ADIABATICKY IZOLOVANÁ

- POČATEČNÍ STAV: ROVNOVÁŽNÝ, $E_1 = E_1(T_1; V_1)$
(PROZE VLEVO) PRO URČITĚ DŮLEŽ

- KONEČNÝ STAV: ROVNOVÁŽNÝ, $E_2 = E_2(T_2; V_2)$

↑ SOUSTAVA ZMĚNÍ SVŮJ STAV, ALE VNĚJŠÍ PARAMETRY SE NEZMĚNÍLY.

- ZAJÍMAJÍ NÁŠ, JAKÉ BUDE MÍT SYSTÉM PARAMETRY PO TĚTO ZMĚNĚ.

19.)

PRO KVAZISTATICKÝ DĚJ
 $ds = 0$

PRO NEKVAZISTATICKÝ DĚJ
 $ds > 0$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- TAKTO TO LZE ZAPISAT DÍKY TOMU, ŽE ENTROPIE JE STAVOVÁ VELICINA.

VYBEREME SI LIBOVOLNÝ KVAZISTATICKÝ DĚJ PRO LIBOVOLNÉM SOUSTAVU PŘECHÁZÍ ZE STEJNÉHO POČATEČNÍHO STAVU E_1 DO STEJNÉHO KONCOVÉHO STAVU E_2 .

způsob jak zjistit entropii změny

- NEJDÍVĚ ADIABATICKY ROZEPNEME SOUSTAVU, TÍM DOUPLŮNĚNÝ OBJEM STEJNÝ JAKO PŘI VOLNÉ EXPANZI ALE JINÁ TEPLOTA MÝ ODEBEREME NEBO PŘIDÁME TEPLA A MÁME VIDITELNOU ZMĚNU ENTROPIE.
- POKUD ZNÁME ENTROPII JAKO FUNKCI TEPLoty A OBJEMU
 $S_2 - S_1 = S(T_2; V_2) - S(T_1; V_1)$.

PŘI VOLNÉ EXPANZI DOCHÁZÍ K TĚMTO ZMĚNÁM/NEZMĚNÁM PARAMETRŮ.

$\Delta Q = 0$ - PŘENESENÉ TEPLA (PROTOŽE ADIABATICKÝ DĚJ)

$\Delta W = 0$ - VYKONANÁ PRÁCE (PROTOŽE ZÁDNE ČÁSTICE VE VAKU)

$\Delta E = 0$ - ZMĚNA ENERGIE (PODLE 1. NĚTY TERMODYKAMICKÉ)

PŘI VOLNÉ EXPANZI DO VAKUA SE NEMĚJÍ TEPLOTA ANI ENERGIE PLYNU. TAKŽE PLATÍ:

$E(T_1; V_1) = E_2(T_2; V_2) \Rightarrow T_2 \dots$ POKUD ZNÁME POČATEČNÍ STAV SOUSTAVY T_1 A Q_1 A OBJEM DO KTERÉHO SE SOUSTAVA ROZPÍNA PAK MŮŽEME ZJISTIT T_2 .

PRO MALÉ ZMĚNY

$$\Delta V = (V_2 - V_1) \ll V_1 \quad \Delta T = (T_2 - T_1) \ll T_1 \quad \Delta T \ll T_1 \quad \Delta V \ll V_1$$

PAK MŮŽEME MŮŽET TAYLOROVA ROZVOJE KRYJNÁM ŘÍKA, ŽE ZMĚNA ENERGIE PLYNU JE DÁNA:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \cdot \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V = 0$$

MŮŽEME PAK ZJISTIT ZDA TEPLOTA PŘI EXPANZI DO VAKUA KLESAJÍ NEBO

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(F + TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow$$

dosadit do rovnice $\Rightarrow C_V \cdot \Delta T + [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] \cdot \Delta V = 0$

Př) IDEÁLNÍ PLYN $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}$ $p = \frac{nRT}{V}$
 ← WTF??

$$c_v \cdot \Delta T + \underbrace{\left[\frac{p}{T} \cdot T - p\right]}_0 \cdot \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

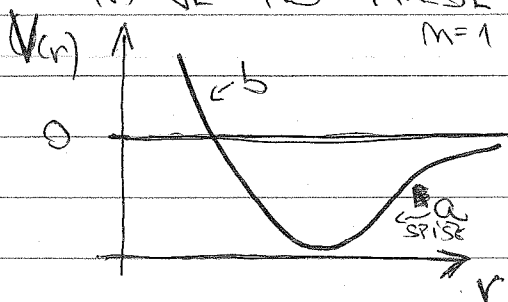
ZMĚNA TEPLOTY IDEÁLNÍHO PLYNU PŘI JEHO VOLNÉ EXPANZI DO VAKUA JE ROVNA NULE. IDEÁLNÍ PLYN PŘI VOLNÉ EXPANZI DO VAKUA NEMĚNÍ SVOJI TEPLOTU, PROTOŽE JEHO ENERIE NEZÁVISÍ NA OBJEMU. ČÁSTICE SPOLU NEINTERAGUJÍ A JE JEDNO JAK JSOU DALEKO OD SEBE.

Př) VAN DER WAALSŮV PLYN - JE POPSAK VAN DER WAALSŮVOU STAVOVOU ROVNICÍ $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT \cdot n$

TA JE PRO 1 mol $n=1$

$a > 0; b > 0$

POPISUJE LÉPE CHOVÁNÍ PLYNU PŘI NORMÁLNÍCH PODMÍNKÁCH



SOUVISÍ SPÍŠ JAK VYPADÁ MEZI MOLEKULÁRNÍ POTENCIÁL V REÁLNĚM PLYNU

POKUD SE MOLEKULY DO STANOU BLÍŽKO SOBĚ ZAČNOU PŮSOBIT MEZI MOLEKULÁRNÍ SÍLY A TO SOUVISÍ S KOEFICIENTEM a . KDYŽ SE DO STANOU HODNĚ BLÍŽKO K SOBĚ TAK ZAČNOU PŮSOBIT MEZI MOLEKULÁRNÍ ODPUDIVÉ SÍLY. NEMŮŽOU SE DOSTA LIBOVOLNĚ BLÍŽKO K SOBĚ. KDYŽ $a=0$ A $b=0$ DOSTANEME STAVOVOU ROVNICI IDEÁLNÍHO PLYNU.

POKUD BUDE VELKÝ OBJEM $V \gg a; V \gg b$ TAK OBEH STAV. ROV. IDEÁLNÍ PLYN

OBJEMOVÁ ZÁVISLOST

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

VHODNĚ PRO OCHRANOVÁNÍ NĚCENY POUŽÍJÍ ALŽ JAK 1 POTŘEBUJEME KONTINUÁLNÍ PROCEZ

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

JEN NÁMĚNĚ FUNKCI TEPLOTY A NEZÁVISÍ NA OBJEMU

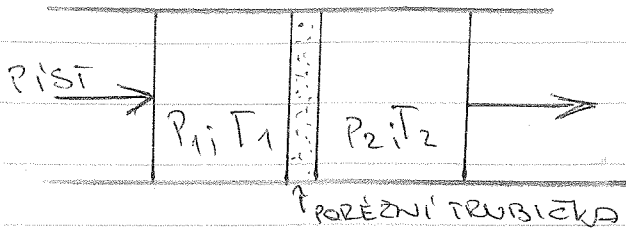
$$c_v \cdot \Delta T + \left[T \cdot \frac{R}{V - b} - \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^2} \right] \Delta V \Rightarrow \Delta T = - \frac{a}{c_v \cdot V^2} \Delta V$$

PŘI VOLN. EXP JE $\Delta T < 0$ $\Delta V > 0$

TEPLOTA VAN DER WAALSŮV PLYNU KLESA PŘI VOLNÉ EXP. DO VAKUA.

Jouleův v Thomsonův proces

- Plyn v trubici, který v ní proudí



- PORÉZNI PŘEPÁZKA JE TAM PROTO, ABY MOHL PLOUIT PLYN A PŘI TOM MOHL BÝT V KAŽDÉ ČÁSTI JINÝ TLAK.

$P_1 T_1; P_2 T_2$ - KONST.; CELE JE TO ADIABATICKY (IZOLOVANÉ) PLYN PŘI PŘECHODU PŘEZ PŘEPÁZKU NEPŘEDTÍRA/NE PŘEDÁVÁ ŽÁDNÉ TEPLLO.

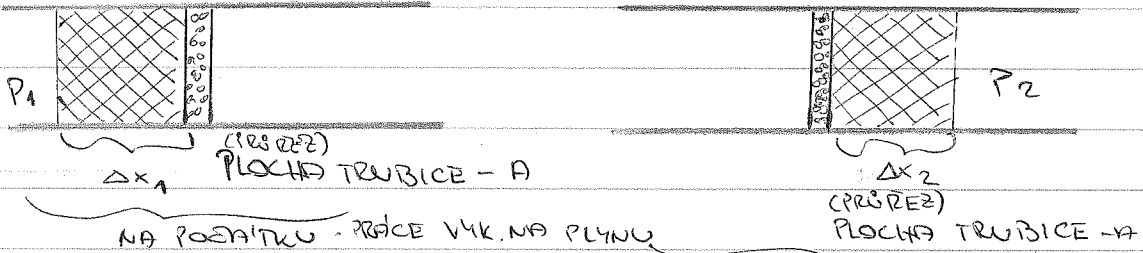
ABY PROCES MOHL PROBÍHAT

$$\Delta P = P_2 - P_1 = \text{záporný! (bez toho to netuže probíhat)}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

KOEFICIENT JOULEOVA-THOMSONOVA PROCESU $\lambda = - \frac{\Delta T}{\Delta P} \Rightarrow \lambda = - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_T$

JAK TO VYPADA Z HLEDISKA ENERGIE



ZMĚNA ENERGIE PLYNU, PŘI PŘECH. PŘEZ PŘEPÁZKU NA KONCI - PRÁCE VYKONÁVÁ PLYNEM

$$\Delta E = E_2 - E_1 = P_1 \cdot A \cdot \Delta x_1 - P_2 \cdot A \cdot \Delta x_2$$

$$E_2 + P_2 \cdot A \cdot \Delta x_2 = E_1 + P_1 \cdot A \cdot \Delta x_1 \quad \text{V JOULES-THOMSONOVĚ}$$

$$E_2 + P_2 \cdot V_2 = E_1 + P_1 \cdot V_1 \quad \text{PROCESU SE ZACHOVÁVÁ ENTALPIE}$$

$$\lambda = - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

ENTALPIE - JAKO FUNKCE TĚPLOTY A TLAKU - GIBBSŮV POTENCIÁL PŘI KONST TLAKU

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

$$dH = T ds + V dp \Rightarrow T ds = -dQ$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = c_p$$

$$H = E + P \cdot V$$

$$G = E + P \cdot V - S \cdot T$$

$$H = G + S \cdot T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial (G + S \cdot T)}{\partial P} \Big|_T = V + T \cdot \left(+ \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot (-1)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

PR) PRO IDEALNÍ PLYN - TEPLOTA SE NEZMĚNÍ
 PROTOŽE ČÁSTICE STOLU NEINTERAGUJÍ!

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T}$$

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \left[V - T \cdot \frac{V}{T} \right] = 0$$

VIRIÁLOVÝ ROZVOJ STAVOVÉ ROVNICE

- ZAVĚDĚME KOMPRESIBILNÍ FAKTOR $z = \frac{p \cdot n}{N_A \cdot kT}$
 (VÝPOČET ZĚ STAVOVÉ ROVNICE)

n - MOLÁRNÍ OBJEM

$$V = n \cdot n' \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{NORMÁLNÍ POČET} \\ \text{OBJEM} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{MOLÁRNÍ} \\ \text{OBJEM} \end{array} \right.$$

VYJÁDŘÍME SI KOMPRESIBILNÍ FAKTOR POKUDÍ ROZVOJŤ

$$z = 1 + B_2'' \cdot p + B_3'' \cdot p^2 + \dots$$

NEBO $z = 1 + \frac{B_2'}{n} + \frac{B_3'}{n^2} + \dots$

NEBO $z = 1 + B_2 \cdot N + B_3 \cdot N^2 + \dots$

$$N = \frac{N_A}{n}$$

↑ KONCENTRACE - POČET MOLEKUL V OBJEMU

$$B_i = \frac{1}{N_A} \cdot B_i'$$

PF) VAN DER WAALSOVA STAVOVÁ ROVNICE

STAVOVÁ ROVNICE $\left(p + \frac{a}{n^2} \right) \cdot (n - b) = RT$

a - PŘÍKLOPÝ PRŮTAŽNÝ VYSÍLY; b - KONEČNÝ OBJEM MOLEKUL

TAYLOROVA ŘADA $p = \frac{R \cdot T}{n - b} - \frac{a}{n^2} \dots \quad z = \frac{p \cdot n}{R \cdot T} = \frac{n}{n - b} - \frac{a}{n \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{b}{n} + \left(\frac{b}{n} \right)^2 + \dots - \frac{a}{n \cdot R \cdot T}$

$$B_2 = b - \frac{a}{RT} \quad ; \quad B_3 = b^2$$

PF) VAN DER WAALSOV PLYN V JOULEHO-THOMPSONOVĚ PROCESU

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{1 \approx \frac{V}{V-b} \cdot b - \frac{2a}{RT} \cdot \frac{(V-b)}{V} \approx 1}{1 \approx \frac{V}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{RT \cdot V^2} \approx 0} =$$

(O PŘÍKLOPÝCH VYSÍLYCH) PŘÍKLOPÝCH VYSÍLYCH

$$\frac{V-b}{RT} \approx \frac{1}{p}$$

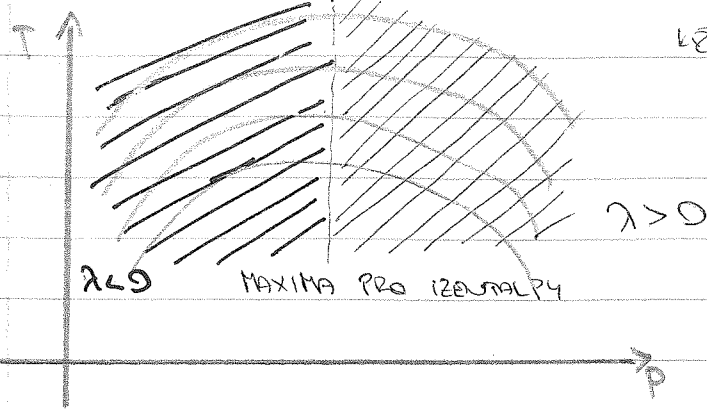
$$\approx \frac{1}{c_p} \cdot \left[b - \frac{2a}{RT} \right]$$

$$b - \frac{2a}{RT} = 0 \quad \rightarrow \quad T = \frac{2a}{R \cdot b}$$

TEPLOTA INVERZE

21.)

$T > T_{inv} \rightarrow \lambda > 0 \rightarrow \Delta T > 0$
 $T < T_{inv} \rightarrow \lambda < 0 \rightarrow \Delta T < 0$



LEŽKY KONSTANTNÍ ENTALPIE ($h = konst.$)

TEPLOTA INVERZE PRO VODÍK H_2 CHOLEKWARNÍ? $T_{inv} = 216 K = -57^\circ C$
 ————— PRO HELIUM He $T_{inv} = 34 K = -239^\circ C$

KDYŽ DO JOULEHO-THOMSONOVA EXPERIMENTU VSTUPUJE VODÍK S TEPLOTOU NIŽŠÍ NEŽ $-57^\circ C$ PAK SE V J-T PROCESU OCHLADÍ!

TEPELNÉ STROJE

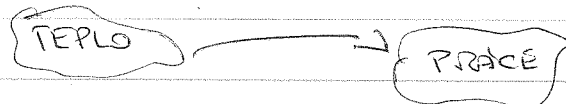
- 3 ZÁKLADNÍ DRUHY - PRACOVNÍ STROJE
- TEPELNÁ ČERPADLA
- CHLADICÍ ZAŘÍZENÍ

PRACOVNÍ STROJE

PŘEVOD PRÁCE NA TEPLU

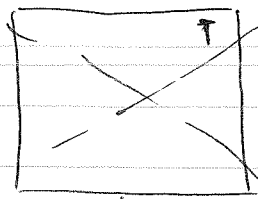


PŘEVOD TEPLA NA PRÁCI



IDEÁLNÍ PRACOVNÍ STROJ - PERPETUUM MOBILE PRVÉHO DRUHU

KNOCI MOŽNÉ
KNOCI 2. V. T.



TEPELNÝ REZERVÁŘ - SOUSTAVA S VYSOKOU

TEPELNOU KAPACITOU, PŘIJÍMÁ NEBO PŘIJÍMÁ TEPLU PŘI TOM $S = J = J!$ TEPLOTA NEMĚNÍ!

JEDEN CYKLUS STROJE

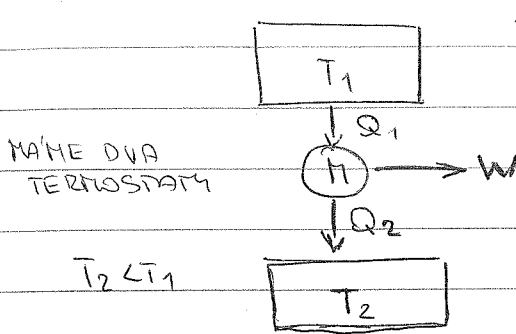
$$\Delta S = \Delta S_t + \Delta S_M = -\frac{Q}{T} < 0$$

ZMĚNA ENTROPIE TERMOSTATU $\parallel \circ \parallel$ ZMĚNA ENTROPIE STROJE

cyklus pracovního stroje

$$\Delta S_t = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = -\frac{Q}{T}$$

MUSÍME VYTVOŘIT PRACOVNÍ STROJ TAK ABY NEODPOROVAL DRUHÉ VĚTĚ TERMODYNAMICKÉ.



- PŘEDPŘIJÍME ABY ENTROPIE ROSTLA

1 CYKLUS

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_H + \Delta S_2 \stackrel{!}{=} 0$$

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \stackrel{!}{=} 0$$

ZA PŘEDPOKLADU $T_2 < T_1$

$$Q_1 = W + Q_2$$

PRO PRVNÍ TERMOSTAT $\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$

PRO DRUHÝ TERMOSTAT $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$

DO TERMOSTATU MŮŽEME ULOŽIT ~~TEPLO~~ ^{NEJSÍ} TEPLO NEŽ JE TEPLO Q_1 A ~~ROZDÍL~~ A ROZDÍL MŮŽEME POUŽÍT NA VYKONÁNÍ PRÁČE ANIŽ BY DOŠLO K NARUŠENÍ 1. V. T.

MŮŽEME PŘEVÉST ČÁST PŘÍVĚSNÉHO TEPLA NA PRÁČI,

TOTO NENARUŠUJE 2. V. T.

ÚČINNOST $\eta = \frac{W}{Q_1}$

$W \leftarrow$ VYKONANÁ PRÁČE
 $Q_1 \leftarrow$ PŘIJATÉ TEPLO

$$Q_2 = Q_1 - W \quad \text{TOTO POSADÍM SEM}$$

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \stackrel{!}{=} 0$$

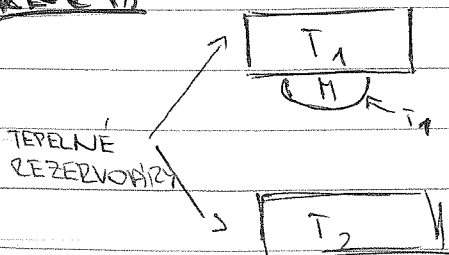
$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - W}{T_2} \stackrel{!}{=} 0 \quad \left/ \frac{1}{Q_1} \right. \quad \eta = \frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} - \frac{W}{Q_1} \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{TOTO JE TĚ ÚČINNOST PRACOVNÍHO STROJE PRACUJÍCÍHO MEZI DVĚMA TERMOSTATY}$$

$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ ROVNÁ SE TO PRO VRAVNÉ DĚJE - KVAZISTATICKÝ DĚJ

JAK TOHO DOSAHNOUT PRAKTICKY

KROK A



PŘEDÁNÍ TEPLA Q_1 STROJÍ VRAVNĚ *

HLEDÁME STROJ S MAXIMÁLNÍ ÚČINNOSTÍ MEZI TĚPLOTAMI T_1 A T_2

* V KAŽDÉ OKAMŽIKU ^{PŘEDÁVANÍ TEPLA} TO MUSÍ BÝT ROVNOVÁŽNÁ

ŽDE TO V OKAMŽIKU KDY TEPLOTA OBSV SOUSTAVY JE ^{ROVNOVÁŽNÁ} [STEJNÁ]

KVAZISTATICKÁ IZOTERMICKÁ EXPANZE

22.)

KROK B

T_1 $\rightarrow T_2$ STROJ KONÁ PRÁCI, ALE NEPŘIJÍ MÁ TEPLO

Ⓜ $T_1 \rightarrow T_2$ CHCEME OCHLADIT

T_2 STROJ NA TEPLOTU T_2 (VÝSTUPNĚ) - ADIABATICKÁ EXPANZE

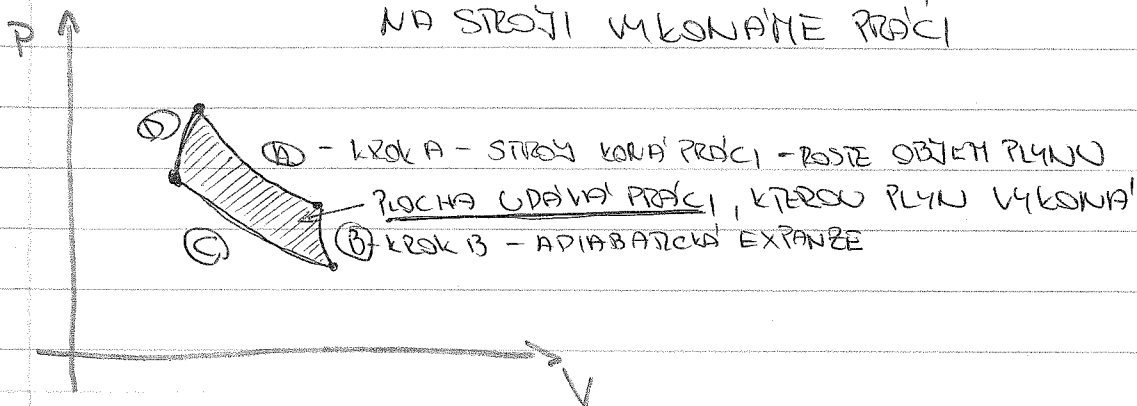
KROK C

T_1 STROJ ODVĚDÁ TEPLO TEPLOTNĚHO REZERVÁŘU, MUSÍ

T_2 MÍT STEJNOC TEPLOTU. ABY TO TEPLO PŘEDAL, TAK HO MUSÍME IZOTERMICKY STACIT.

(IZOTERMICKÁ KOMPRESI), STROJ PŘEDÁVÁ TEPLO

NA STROJI VYKONÁVĚ PRÁCI



KROK D

T_1 POTŘEBUJEME CHĚT STROJ NA TEPLOTU T_2 ,

Ⓜ $T_2 \rightarrow T_1$ TO ODVĚDĚME POTOCI' ADIABATICKÉ

T_2 KOMPRESI. UZAVŘEME TAK CYKLUS.

ABYCHOM PŘEVĚDĚLI ADIABATICKOU KOMPRESI, MUSÍME NA PLYNU VYKONAT PRÁCI. TATO PRÁCE JE KLADNÁ.

IZOTERMICKÁ EXPANZE + ADIABATICKÁ EXPANZE + IZOTERMICKÁ KOMPRESI + ADIABATICKÁ KOMPRESI = CARNATOV CYKLUS (FRANC. INŽENÝR)

ČINNOST CARNATOVA CYKLU - VÝSTUPNĚ

$$0 = \oint dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^C \frac{dQ}{T} + \int_C^D \frac{dQ}{T} + \int_D^A \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

IZOTERNY ODPOVÍDAJÍ ADIABATAM
LEB SNADNO SPČÍTAT + KADNĚ

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1$$

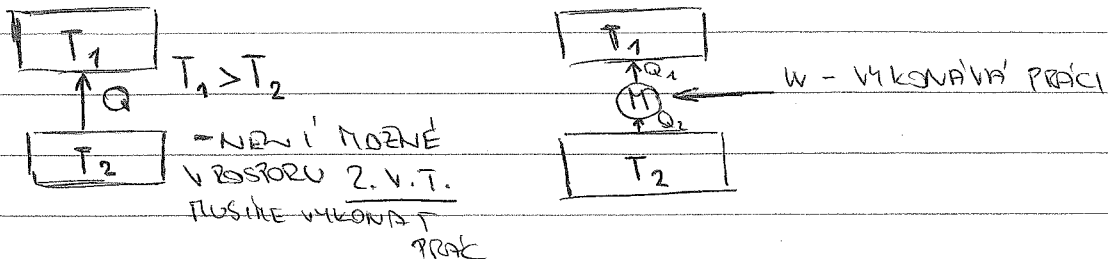
ČINNOST $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Pr. TEMELNĚ $T_1 = 269^\circ\text{C}$, CHLADÍČÍ VODA $t_2 = 18,3^\circ\text{C}$

MAX. ÚČINNOST $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{273+18,3}{273+269} = \underline{\underline{0,46}}$

REÁLNÁ ÚČINNOST 34%

CHLADÍČÍ ZAŘÍŽENÍ - CÍLEM JE ODEJMOUT TEPLO Z TERC. NOD. SOUSTAVY



CHLADÍČÍ ZAŘ. JE PRACOVNÍ STROJ BĚŽÍCÍ OPACNĚ.
PO 1 CYKLU PATA'

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_M \stackrel{!}{=} 0 \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

$$\frac{W + Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad Q_1 = W + Q_2$$

$$W \geq Q_2 \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) - \text{VYKONÁVÁ PRÁCE}$$

SOUVISLOST S VYKONÁVANOU PRÁČÍ A TEPEM, KTERÉ BEREME Z REZERVUÁRU.

TEPELNÁ ČERPADLA

$W \rightarrow Q$ (PŘETĚNÁ PRÁCE NA TEPLO)

CHCEME VYKONAT PRÁCI A TÍM OHĚAT NĚJAKÉ ZAŘÍŽENÍ.

$$Q_1 = Q_2 + W \Rightarrow Q_2 = Q_1 - W$$

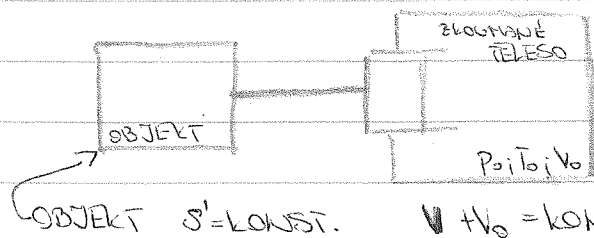
$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq 0 \quad W \geq Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

MAX TEPLO Q_1 JE PŘÍMÝ, KDYŽ JE TO VRATKÉ

23.

MAXIMÁLNÍ PRÁCE VYKONÁNA TĚLESEM VE VNĚJŠÍM PROSTŘEDÍ

- MYSLENKOVÝ EXPERIMENT



PRÁCI NA OBJEKTU VYKONÁVA
NAŠE ZKOUMANÉ TĚLESO S
PARAMETRY $p_0 = \text{konst.}; T_0 = \text{konst.}$

ZAJÍMÁ NÁS KDY VYKONÁ
TĚLESO NA OBJEKTU MAXIMÁLNÍ PRÁCI
(PŘI STEJNÝCH POČÁTEČNÍCH A KONCOVÝCH POD-
MÍNKÁCH).

TELESO \Rightarrow ZMĚNA JEHO ENERGIE $dE = -W + p_0 \Delta V_0 - \Delta Q_0$

PRÁCE, KTEROU VYKONÁVA TĚLESO ODPA
TEPLO DO VNĚJŠÍHO
PROSTŘEDÍ

2. VĚTA TERMODYNAMICKÁ

$$\Delta S' + \Delta S_0 + \Delta S_{\text{vnějš. prostředí}} \geq 0$$

$\Delta S_0 = -\frac{\Delta Q_0}{T_0}; \Delta S + \frac{\Delta Q_0}{T_0} = 0 \Rightarrow -\Delta Q_0 \leq T_0 \Delta S$

VYKONÁVA PRÁCE $\div W = -\Delta E + p_0 \Delta V_0 - \Delta Q_0 \leq -\Delta E + p_0 (-\Delta V) + T_0 \Delta S = -\Delta(E + p_0 V) - T_0 \Delta S = -\Delta G$

$W \leq \Delta G$ PRO $W = 0; \Delta G \geq 0$

G - GIBBSOV POTENCIÁL

VYKONÁVA PRÁCE JE MAXIMÁLNÍ
PRO KVÁZISTATIČKÉ PROCESY.

DŮSLEDKY 3. VĚTY TERMODYNAMICKÉ

$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = 0$ PŘI TEPLOTĚ JÍDUCÍ K NULĚ SE SOUSTAVA
NACHÁZÍ V JEDNOM KONKRÉTNÍM STAVU.

JAKÉ TO MÁ DŮSLEDKY?

- IZOCHORICKÝ DĚJ PŘI $T \rightarrow 0; V = \text{konst.}$

CHCEME ZNÁT ZMĚNU ENTROPIE: $S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_V}{T} dt \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} c_V = 0$ (JAK ZABRAVNIT DIVERGENCI)

$\delta Q = c_V dt; ds = \frac{\delta Q}{T}$

- IZOBARICKÝ DĚJ PŘI $T \rightarrow 0; P = \text{konst.}$

CHCEME ZNÁT ZMĚNU ENTROPIE: $S(T) - S(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} dt \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} c_P = 0$ (JAK ZABRAVNIT DIVERGENCI A JAK TĚM TOU ZABRAVNIT)

$\delta Q = c_P dt; ds = \frac{\delta Q}{T}$

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \Rightarrow$ PRO $T \rightarrow 0; \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0$ (ROZDÍLA NA STAVOVOU ROVNICI)

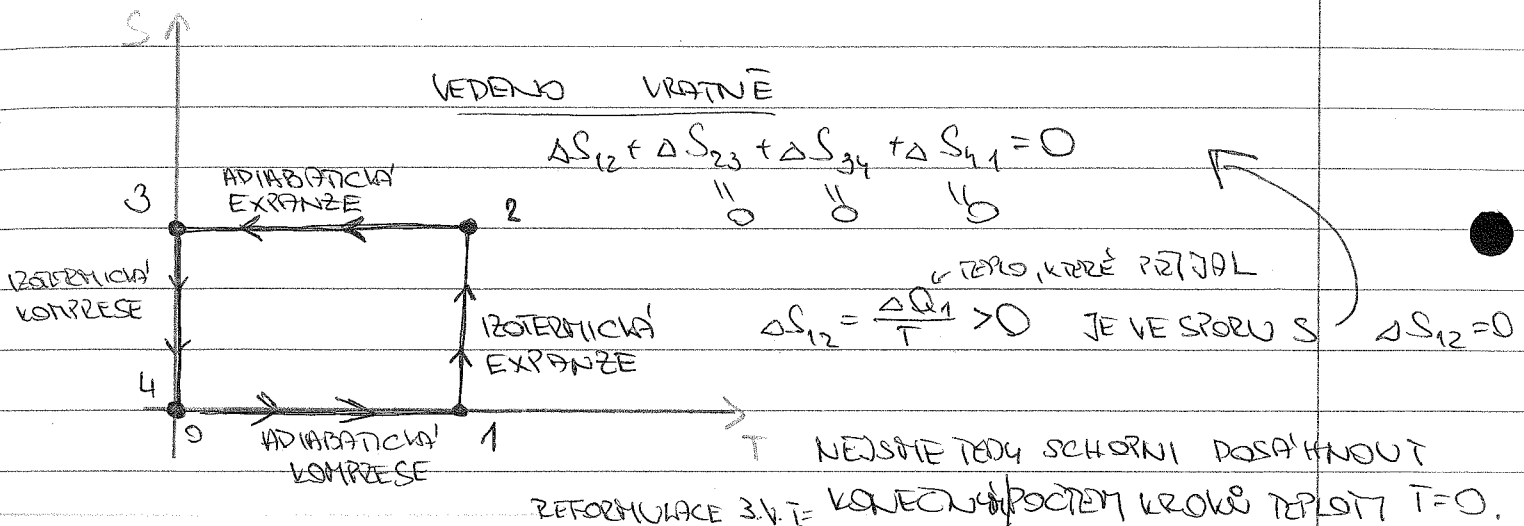
NEBOUŠÍ NA PARAMETRECH SYSTÉMU - TAK; OB DĚM

PRO $T \rightarrow 0; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$

STAVOVOU ROVNICI NEBOUŠÍME POUŽÍT PRO NÍZKÉ TEPLOTY IDEÁLNÍH PLYNU

PRO $T \rightarrow 0$; S NEZÁVISÍ NA V A P ALE JEN NA T .
 PRO $T \rightarrow 0$ SPLÝVÁ ADIABATA S IZOTERMOU. Z TOHO VYPLÝVÁ,
 ŽE NEJSME SCHOPNI KONEČNÝM POČTEM KROKŮ DOSÁHNOUT
 ABSOLUTNÍ NULY.

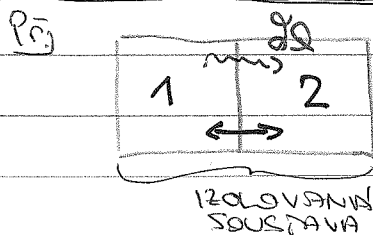
CAROTOV CYKLUS



PODMÍNKY STABILITY

MÁME IZOLOVANÝ SYSTÉM, $dS=0$ - PODMÍNKY STABILITY $d^2S < 0$
 JEDNÁ SE O VÁŽANÉ MAXIMUM ($E = \text{konst.}; V = \text{konst.}$)

JAK STUĐOVAT PODMÍNKY ROVNŮŽNĚ



PŘEPAŽKA SE POUHÝBÁ A MŮŽE DOCHÁZET KE ZMĚNĚ TEPLOTA

$$dS=0, ds_i = \frac{dE_i}{T_i} + \frac{P_i}{T_i} dV_i \quad \text{V ROVNŮŽNĚ}$$

$$0 = ds_1 + ds_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2$$

ZMĚNA ENTROPIE PŘI MALÝCH POSUNECH PŘEPAŽKY

MUSÍ PRAVIT $dE_1 = -dE_2, dV_1 = -dV_2$

$$0 = ds_1 + ds_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = dE_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right)$$

PRO LIBOVOLNÉ VÝCHÝLKY dE_1 A dV_1 TOTO MUSÍ BÝT $= 0$

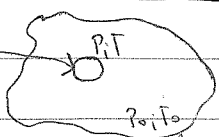
MŮŽEME TAK ZJIŠTIT PODMÍNKY ROVNŮŽNĚ SYSTÉMU, KDY JE NALEZENÁ
 ROVNŮŽNĚ STABILNÍ A KDY NENÍ.

SYSTÉM S $T = \text{konst.}$ A $P = \text{konst.}$

A ZÁKLADNÍ PŮSOBA, KDY JE ROVNŮŽNĚ STABILNÍ A KDY NENÍ

$$TdS \approx dE + PdV \quad \text{DŮSLEDEK 1.V. A 2.V. PRO MALOU PODSOUSTAVU.}$$

VÝBRANÁ MALOČÁST



↑ velká soustava

24.

GIBBSOV POTENCIÁL

CHCI SZDOVAT POTENCIÁL V PROSTOROVÝCH TEPLOTA A TLAK

$Vdp - d(TS) + TdS \approx dE - d(TS) + Vdp + p dV$

$Vdp - d(TS)$ → PŘETIHO VHOVNÍ VĚTAH ABYCHOM DOSTALI GIBBSOV POTENCIÁL

$Vdp - TdS - SdT + TdS \approx d(E - TS + Vp)$

$Vdp - SdT \approx dG$ - ROVNOVAŽE G MINIMÁLNÍ
 $dG = 0; d^2G > 0$

PO PŘECHODU K ROVNOVAŽE G KLESA'

PF) $\delta G = G(S + \delta S; V + \delta V) - G(S; V) =$

FLUKTUACE GIBBSOVA POTENCIÁLU V ROVNOVAŽE

$= E(S + \delta S; V + \delta V) - T(S + \delta S) + p(V + \delta V) - E(S; V) +$

$+ T \cdot \delta S - p \cdot \delta V =$ ENERGIÍ ROZVEDENÉ DO TAYLOROVY ŘADY ČLENY 1. A 2. ŘÁDU

$= E(S; V) + \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \cdot \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 -$

$- T(S + \delta S) + p(V + \delta V) - E(S; V) + T \cdot \delta S - p \cdot \delta V =$

$= \frac{1}{2} (\delta S; \delta V) \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} > 0$

~ MATICE JE POZITIVNĚ DEFINITNÍ ABY PRO LIBOVOLNÉ FLUKTUACE BYL PŮJTO ČLEN Kladný

POZITIVNĚ DEFINITNÍ - DETERMINANT Kladný A PARCIALNÍ DERIVACE NA DIAGONÁLE JSOU Kladné.

$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V > 0; \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0$

$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0 \Rightarrow \frac{T}{c_v} > 0 \Rightarrow \boxed{c_v > 0}$ T-Kladná VĚTA NA

* $-\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 > 0$ $-\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2$

$\frac{T}{c_v} > 0$ PROTO MUSÍ PLATIT $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$

PODMÍNA NA STAVOVOU ROVNICI

ZNOU UPRÁVÍME PŮVODNÍ NEROVNICI A KORÁT NEBOUDEMĚ DOSAZOVAT PŮJTO ZA DERIVACE.

$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V > 0$

$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \right] > 0$

$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \right] = 0$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = -1$
 ~ GRADIENT NA IZOVĚTAH

$$P = P(V, S) = P(V, S, C_V, T)$$

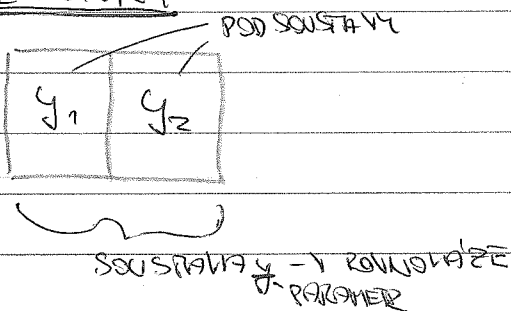
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \Rightarrow -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

$$C_P - C_V = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \geq 0$$

ZÁVISLOST TERMODYNAMICKÝCH VELICIN NA MNOŽSTVÍ HMOTY

- ROZDĚLENÍ TERMODYNAMICKÝCH VELICIN NA EXTENZIVNÍ A INTENZIVNÍ



EXTENZIVNÍ PARAMETR - JE TAKOVÝ PARAMETR, ŽE CELKOVÝ PARAMETR

$$y = y_1 + y_2$$

V - SOBJEM; E - ENERIE; F ; G ; H ; S ; c_v ; C_P

INTENZIVNÍ PARAMETR - JE TAKOVÝ PARAMETR, ŽE CELKOVÝ

$$PARAMETR $y = y_1 = y_2$$$

T - TEPLOTA; P - TLAK

POMER DVOU EXTENZIVNÍCH PARAMETRŮ JE INTENZIVNÍ PARAMETR

$$\rho = \frac{M}{V}; \quad c_v = \frac{C_V}{V}$$

- PŘI PŘECHODU SYSTÉMU DO ROVNOVÁŽNÉHO STAVU MŮŽE

DOCHÁZET KE ZMĚNĚ ROZTU ČÁSTIC

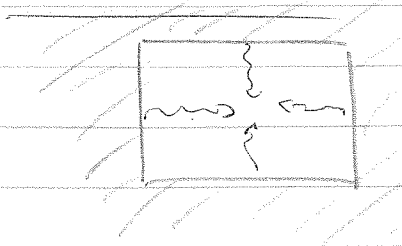
☞ CHEMICKÉ REAKCE: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

- MIGRACE IONTŮ V ROZDÍLU

- ABSORPCE PLYNU NA STĚNY NADOBY

25.)

- FOTONOVÝ PLYN



- PROCESY IONIZACE A REKOMBINACE



↑
KVŮLI SRAŽCE,
NEBO ABSORPCI ZÁŘENÍ

- JADERNÉ REAKCE V RÁMĚ VESMÍRU



↑
NEUTRINO

ŘÍ VŠECH TĚCHTO PŘÍPADECH SE NAM MĚNÍ POČET ČÁSTIC

(N)

ZMĚNA POČTU ČÁSTIC V SYSTÉMU, KDE SE POČET ČÁSTIC NĚMĚNÍ

$$dE = TdS - p dV + \mu dN$$

↑
ZMĚNA POČTU ČÁSTIC

DO SYSTÉMU DODÁM 1 ČÁSTICI A TĚM ZMĚNIM ENERGIÍ SYSTÉMU.

CHEMICKÝ POTENCIÁL JE ZMĚNA ENERGIIE SYSTÉMU PŘI PŘIDÁNÍ JEDNĚ ČÁSTICE, ZA KONSTANTNÍ ENTROPIE A OBJEMU.

$$\mu \leq 0 \quad \mu = 0 \text{ PRO FOTONY}$$

$$dE = TdS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$$

↑
POČET ČÁSTIC

PŘÍVE TERM. POTENCIÁLY VE DVŮU PROMĚNNÝCH NÝNÍ 3 PROM.

$$E = E(S, V; N) \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$$

$$F = F(T, V; N) \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$H = H(S, P; N) \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P}$$

$$G = G(T, P; N) \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

CHEMICKÝ POTENCIÁL IDEÁLNÍHO PLYNU

$$G(T, P; N)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

↑
CHEM. POT.

- GIBBSŮV POTENCIÁL ZÁVISÍ
ROVNĚŽ NA POČTU ČÁSTIC

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, P}$$

STAVOVÁ ROVNICE $pV = NkT \Rightarrow V = \frac{NkT}{P}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, P} = \frac{k \cdot T}{P} \Rightarrow \mu = kT \cdot \ln p + X(T; N)$$

↑
INTEGRAČNÍ KONSTANTA

KDYBY $X(T, N)$ ZÁVISLA NA POČTU ČÁSTIC CHEMICKÝ POTENCIÁL μ BY PAK NEBYLA INTENZIVNÍ VELIČINA, PRAVDĚ JEDY $\mu = k \cdot T \cdot \ln p + X(T)$

PRO ZJIŠTĚNÍ $X(T, N)$ JE TŘEBA VYUŽÍT VÝSLEDKŮ STATISTICKÉ FYZIKY.

$$\mu = -kT \cdot \ln \left[z \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2\pi m \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]$$

↑ PARTIČNÍ FUNKCE - SOUVISÍ S TÍM ŽE DANA ČÁSTIC IDEÁLNÍHO PLYNU MÁ STUPNĚ VOLNOSTI

GIBBSŮV PARADOX: IDEÁLNÍ PLYN $S = n \cdot (c_v \cdot \ln T + R \ln V)$

$$n = n_1 + n_2; V = V_1 + V_2$$

MYSLETKOVĚ SI SOUSTAVU ROZDĚLÍME NA 2 ČÁSTI

↑ MĚRNÁ TEPELNÁ KAPACITA
POČET MOLEK IDEÁLNÍHO PLYNU

$$S = (n_1 + n_2) \cdot [c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln(V_1 + V_2)]$$

$$S' = S_1 + S_2 = n_1 \cdot (c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V_1) + n_2 \cdot (c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V_2) = (n_1 + n_2) \cdot c_v \cdot \ln T + n_1 \cdot R \cdot \ln V_1 + n_2 \cdot R \cdot \ln V_2 \neq S$$

BUDĚ VYPOČTEME ENERGII CELKŮ NEBO VYPOČTEME ENERGII JEDNÉ ČÁSTI A DRUHÉ ČÁSTI A SEČTEME.

$$S(T; V; N) = n \cdot [c_v \cdot \ln T + R \ln V] - R \cdot n [\ln n + c]$$

* DOCHÁZÍ K TOMU, ŽE PŘI MYSLETKOVÉM ROZDĚLENÍ SYSTÉMU VZROSTE JEHO ENTROPIE, COŽ JĚ BLBOST, VYCHÁZÍ TO ŠPATNĚ PROTOŽE JSME NEZAPočETLI ZÁVISLOST ENTROPIE NA POČTU ČÁSTIC.

$$S(T; V; N) = n \cdot [c_v \cdot \ln T + R \ln V] - R \cdot n [\ln n + c]$$

LANDAUŮV POTENCIÁL

$$\Omega = F - \mu \cdot N = E - TS - \mu \cdot N$$

$$d\Omega = TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - N d\mu = -PdV - SdT - N d\mu \Rightarrow \Omega(T, V, \mu)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

PODMÍNKY PRO ROVNOVÁHU DVOU PODSOUSTAV, KTERÉ SI MOHOU VYMĚŇOVAT TEPLO, ČÁSTICE, MOHOU NA SOBĚ VYKONÁVAT PRÁCI JE TO, ŽE TEPLOTY, TLAKY A CHEMICKÉ POTENCIÁLY JSOU SI ROVNY. TO VYUŽIJEME U FÁZOVÝCH PŘECHODŮ.

GIBBSŮV POTENCIÁL · $G(T, p, N)$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = \mu(T, p, N) =$$

ZINTEGROVÁNI PODLE POČTU ČÁSTIC

$$= \mu(T, p, N) \Rightarrow G(T, p) = N \cdot \mu(T, p) + \text{DANULOVÁ INT. KONST. PROTOŽE } G \text{ - EXTENZIVNÍ VELIČ.}$$

PROTOŽE CHEM. POTENCIÁL μ JE INTENZIVNÍ VELIČINA NEMŮŽE ZÁVISET NA POČTU ČÁSTIC N - TOHLE TOTIŽ NENÍ INTENZIVNÍ VELIČINA.

$$G = \sum_i N_i \mu_i(T, p) \leftarrow \text{PRÁDI} \quad \text{PRO VÍCE DRUHŮ LÁTKY V SYSTÉMU}$$

ZÁKON PŮSOBÍCÍCH HMŮT

- POPISUJE ROVNOVÁHU REAKCÍ V PLYNNÝCH SMĚSÍCH (DŮLEŽITÝ V CHEMII)

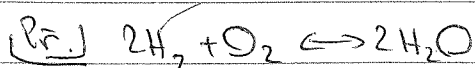


STECHEOMETRICKÉ KOEFICIENTY - Z'KAZÍ NA M KOLIK DANÝCH REAKTANTŮ VYSTUPUJE DO CHEMICKÉ REAKCE

$$\left. \begin{array}{l} \nu_i > 0 \text{ --- LÁTKA DO REAKCE VSTUPUJE} \\ \nu_i < 0 \text{ --- LÁTKA Z REAKCE VYSTUPUJE} \end{array} \right\} \sum_i \nu_i X_i = 0$$

STECHEOMETRICKÝ KOEFICIENT

ZAJÍMÁ NÁS JAKÝ JSOU ROVNOVÁŽNÝ PŮTĚR JEDNOTLIVÝCH REAKTANTŮ PRO DANÝ TLAK A TEPLOTU



$$X_1 = H_2 \quad X_2 = O_2 \quad X_3 = H_2O \quad \text{z REAKCE VYSTUPUJÍ}$$

$$\nu_1 = 2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = -2$$

PAKLIŽE PŘÍDÍ, ŽE REAKCE PROBÍHÁ PŘI KONSTANTNÍM TLAKU A TEPLOTĚ, PAK JE ROVNOVÁHA CHARAKTERIZOVÁNA MINIMEM GIBBSOVA POTENCIÁLU $dG = 0$

$$dG = 0 = \sum \mu_i dN_i \quad \text{- TOTO JE PODMÍNKA ROVNOVÁHY}$$

$$dN_i = \lambda \cdot \nu_i \quad \sum \mu_i \cdot \nu_i \cdot \lambda = 0 \Rightarrow \sum \mu_i \cdot \nu_i = 0$$

↑ KONSTANTNÍ CHEMICKÝ PŮTĚR
↑ STECHEOMETRICKÝ KOEFICIENT

CHEMICKÁ REAKCE MUSÍ PROBÍHAT PODLE NĚJAKÉHO KONKRÉTNÍHO ZÁKONA.

$\sum_i \mu_i \cdot \nu_i = 0$ - NEJOBEČNĚJŠÍ TVAR ZÁKONA PŮSOBÍCÍCH HMOT.

IDEÁLNÍ PLYN $\mu_i = k \cdot T \cdot \ln \frac{N_i \cdot k \cdot T}{V} + X_i(T)$

$$\sum_i \nu_i \cdot k \cdot T \cdot \ln \frac{N_i \cdot k \cdot T}{V} + \sum_i \nu_i \cdot X_i(T) = 0 \quad / \cdot \frac{1}{kT}$$

$$\sum_i \ln \left(\frac{N_i \cdot k \cdot T}{V} \right)^{\nu_i} = - \frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i \cdot X_i(T)$$

$$\ln \prod_i \left(\frac{N_i \cdot k \cdot T}{V} \right)^{\nu_i} = - \frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i \cdot X_i(T) \Rightarrow$$

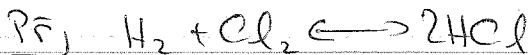
$$\Rightarrow \prod_i N_i^{\nu_i} = \left(\frac{V}{kT} \right)^{\sum_i \nu_i} \cdot k_p(T)$$

$$k_p(T) = e^{-\frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i \cdot X_i(T)}$$

GULDBERGOV - WAGENOV ZÁKON

REAČNÍ KONSTANTA NEBO KOFICIENT GULDBERGOVA - WAGENOVA ZÁKONA

KDŽ ZNÁME k_p - MŮŽEME SPOČÍTAT ROVNŮVÁHUVLIVNOLNÉ REAKČNÍ PLYNÉ SOUSTAVĚ.



$$N_{H_2}^1 \cdot N_{Cl_2}^1 \cdot N_{HCl}^{-2} = \left(\frac{V}{kT} \right)^{1+1-2} \cdot k_p(T)$$

$$k_p(T) = \frac{N_{H_2} \cdot N_{Cl_2}}{N_{HCl}^2}$$

$$N_{H_2} \cdot N_{Cl_2}$$

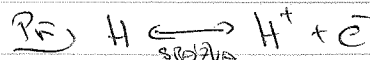
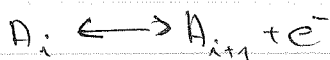
" \rightarrow " ČETNOST REAKCE TÍMTO SMĚREM JE ÚMĚRNÁ KONCENTRACI

" \leftarrow " ČETNOST REAKCE TÍMTO SMĚREM JE ÚMĚRNÁ KONCENTRACI N_{HCl}^2

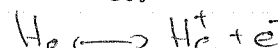
ROVNŮVÁHA JE ŘEŠENÍ FUNKCE TEPLOTY - POUŽE!

IONIZAČNÍ ROVNŮVÁHA - APLIKUJEME ZÁKON PŮSOBÍCÍCH HMOT

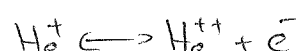
ROVNICI POPISUJÍCÍ IONIZACI LZE ZAPSAT JAKO:



LIBÝ ION (KAP. ADSORBE DOŘEM)



IONIZACE, REKOMBINACE



KAŽDÝ ČLOVĚK JE ZJISTIT ČETNŮ JE ROVEN PODÍL JEDNOTLIVÝCH IONIZAČNÍCH STAVŮ V ROVNŮVÁŽE.

$$\mu_i = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_i}{m_i} \left(\frac{2\pi \cdot m_i \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \epsilon_i$$

~~POČET ATOMŮ~~
~~KONCENTRACE~~
~~OBJEM KTERÝ ZAJÍMÁ~~

$m_i = \frac{N}{V}$ - POČET ATOMŮ - KONCENTRACE
OBJEM KTERÝ ZAJÍMÁ!

← PARTIČNÍ FUNKCE - SOUVISÍ S VNITŘNÍM POČTEM STAVŮ, JE DÁNE SOUSTAVY

$$\mu_{i+1} = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_{i+1}}{M_{i+1}} \left(\frac{2\pi \cdot m_{i+1} \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \epsilon_{i+1}$$

$$\mu_e = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_e}{M_e} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_e \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad \text{ZÁDNÁ IONIZAČNÍ ENERGIE}$$

$$\left. \begin{array}{l} X_1 = A_i \quad X_2 = A_{i+1} \quad X_3 = e^- \\ \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = -1 \end{array} \right\} \mu_i - \mu_{i+1} - \mu_e = 0$$

↓ HMOTNOST

$$-kT \cdot \ln \left[\frac{z_i}{M_i} \left(\frac{2\pi \cdot m_i \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \epsilon_i + kT \cdot \ln \left[\frac{z_{i+1}}{M_{i+1}} \left(\frac{2\pi \cdot m_{i+1} \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \epsilon_{i+1} +$$

$$+ kT \cdot \ln \left[\frac{z_e}{M_e} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_e \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] = 0$$

MŮŽEME PŘEDPOKLADAT, ŽE $m_i = m_{i+1}$ PROTOŽE HMOTNOST ELEKTRONU JE VELMI MALÁ, POTOM PO PROVEDENÍ LOGARITMU SE NÁM ODEČTE ČEÁ ZORKA. PARTIČNÍ FUNKCE SOUVISÍ S POČTEM STAVŮ DÁNE SOUSTAVY A ELEKTRON MŮŽE MÍT JEN 2 SPINY PAK

$$\ln \left(\frac{M_i}{z_i} \right) - \ln \left(\frac{M_{i+1}}{z_{i+1}} \right) - \ln \left(\frac{M_e}{z} \right) = \frac{\epsilon_{i+1} - \epsilon_i}{kT}$$

ODLOGARITMUJI

$\epsilon_{i+1} = \epsilon_{i+1} - \epsilon_i$
↑ ENERGIE K IONIZAČNÍ I-TEHO IONU.

$$\frac{M_i}{M_{i+1} \cdot M_e} = \frac{1}{z} \cdot \frac{z_i}{z_{i+1}} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi \cdot m_e \cdot kT} \right)^{3/2} \cdot e^{\frac{\epsilon_{i+1}}{kT}}$$

SÁHOVA IONIZAČNÍ ENERGIE - POKUSÍ SE IONIZAČNÍ ROVNŮŽHU (PRAVDĚPODOBNOST)
 - S ROSTOUČÍ TEPLOTOU ROSTE I IONIZACE, S ROSTOUČÍ KONCENTRACÍ VOLNÝCH ELEKTRONŮ TAK JE PRAVDĚPODOBNĚJŠÍ REKOMBINACE.

FAZOVÉ PŘECHODY

- FAZE JSOU HOMOGENÍ SYSTÉMY, KTERÉ MOHOU EXISTOVAT V DOTYKU V ROVNOVÁŽE. FAZE ≠ SKUPENSTVÍ

PE VODA: PEVNÁ FAZE, KAPALNÁ A PLYNÁ
JSOU TŘI RŮZNÉ FAZE A SHODOU OKOLNOSTÍ TŘI RŮZNÁ SKUPENSTVÍ

PE SILICANIT, ANDALUZIT, KYANIT

VŠECHNO MINERÁLY (PEVNÉ SKUPENSTVÍ)

TOTO JSOU TĚ RŮZNÉ FAZE LÁTKY, SE STEJNÝM CHEMICKÝM VZORCEM Al_2SiO_5 , VŠECHNO JSOU TO MINERÁLY, ALE LISÍ SE RŮZNYMI FYZIKÁLNÍMI VLASTNOSTI (HUSTOTOU, KRYSALOGRAFICKOU STRUKTUROU)

PODMINKY ROVNOVÁŽY HETEROGENÍCH PODSYSTÉMŮ

CHEMICKÉ POTENCIÁLY JSOU STEJNÉ (BĚHEM FAZOVÉHO PŘECHODU SE NEMĚNÍ CHEMICKÝ POTENCIÁL TĚ KTERÉ LÁTKY), MŮŽE SE, ALE MĚNIT DERIVACE CHEMICKÝCH POTENCIÁLŮ.

GIBBSŮV POTENCIÁL - PŘI PŘECHODU SE NEMĚNÍ, MĚNÍ SE JEN JEHO PRVNÍ DERIVACE, PODLE TOHO, KTERÉ DERIVACE SE MĚNÍ PODLE TOHO JSOU FAZOVÉ PŘECHODY KLASIFIKOVÁNY.

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

FAZOVÉ PŘECHODY 1. DRUHŮ - JSOU TAKOVÉ PŘI KTERÝCH SE NEMĚNÍ GIBBSŮV POTENCIÁL, ALE MĚNÍ SE PRVNÍ DERIVACE GIBBSOVA POTENCIÁLU.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

μ_i - PRVNÍ SLOŽKA
 $\sum_i \mu_i dn_i$ - DRUHÁ SLOŽKA

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial T}\right)_P \neq 0 \Rightarrow \text{PŘI FAZOVÉM PŘECHODU}$$

ΔS - ZMĚNA ENTROPIE PŘI FAZOVÉM PŘECHODU - (NESPOJITÁ)

$$\Delta Q = \int_1^2 T ds = T \cdot \int_1^2 ds = T \cdot \Delta S - \text{LATENTNÍ TĚPLO - (KVALOVÉ)}$$

ΔQ - LATENTNÍ TĚPLO - (KVALOVÉ)

K TOMU ABY DOŠLO K FAZOVÉMU PŘECHODU MUSÍME SYSTÉMU DODAT LATENTNÍ TĚPLO NEBO NAOPAK SE PŘI NĚM LATENTNÍ TĚPLO UVOLNÍ.

DVAŘÍM KAPALINĚM TĚPĚ

VODA → VODNÍ PÁRA ; VODNÍ PÁRA → KAPALINA

UOLŇOVANÍ KAPALNĚHO TĚPĚ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow \Delta V = \left(\frac{\partial G^{(2)}}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G^{(1)}}{\partial P}\right)_T \neq 0$$

ROZDÍL OBJEMŮ TĚCH DVŮ SLOŽEK JE

RŮZNÝ OD NULY OBJEM SOUSTAVY SE MĚNÍ

VODA → LED

MĚNÍ SE OBJEM

FÁZOVÉ PŘECHODY 2. DRUHU - NEMĚNÍ SE G , ANI PRVNÍ

DERIVACE GIBBSOVA POTENCIÁLU,

ALE MĚNÍ SE DRUHÁ DERIVACE G .

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial^2 G^{(2)}}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial^2 G^{(1)}}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\Delta C_P}{T}$$

PŘI TOMTO FÁZOVÉM PŘECHODU SE

MĚNÍ C_P

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) \neq 0$$

PŘI TOMTO FÁZOVÉM PŘECHODU SE

MĚNÍ ROZTAŽNOST LÁTKY $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T \neq 0$$

PŘI TOMTO FÁZOVÉM PŘECHODU SE

MĚNÍ KOMPRESIBILITA $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

Př. FÁZOVÝ PŘECHOD DRUHÉHO DRUHU JE PŘECHOD LÁTKY DO SUPRAKONDIVNĚHO STAVU BEZ PŘÍTOMNOSTI VNĚJŠÍHO MAGNETICKÉHO POLE.

→ DALE NAŠ BUDOU ZABÝMAT POUZE FÁZOVÉ PŘECHODY 1. DRUHU, PROTOŽE JSOU ČASTĚJŠÍ

FÁZOVÁ ROVNOVÁHA MEZI DVĚMA FÁZEMI

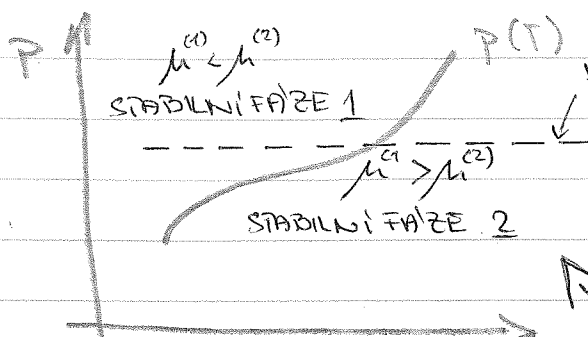
- DVĚ FÁZE JSOU SCHOPNÝ EXISTOVAT V DOTYKU V ROVNOVÁŽE

- PODMÍNEKA ROVNOVÁHY TĚCHTO DVŮ FÁZÍ JE:

$$\mu^{(2)}(T, P) = \mu^{(1)}(T, P)$$

↑
CHEMICKÝ POTENCIÁL PRVNÍ FÁZE
DRUHÉ FÁZE

- TATO PODMINKA ROVNOVAHY DEFINUJE KŘIVKU FÁZOVÉ ROVNOVAHY. $p = p(T)$ TAK JE FUNKCÍ TEPLoty A TEPLOTA ZÍSKÁM Z PODMINKY FÁZ. ROVNOVAHY.



PRO KONKRÉTNÍ HODNOTY TLAKU A TEPLoty JE SYSTÉM V ROVNOVAZE POKUD JE GIBBSOV

POTENCIÁL MINIMALNÍ:

$$dG = \mu^{(2)} dN^{(2)} + \mu^{(1)} dN^{(1)}$$

STABILNÍ FÁZE JE TA S MENŠÍM CHEMICKÝM POTENCIÁLEM

Z TOHOTO GRAFU V ZEMĚ KŘIVKY FÁZE PRO DANÝ TLAK A TEPLOTA JE STABILNÍ

$\mu^{(2)}(T, p) = \mu^{(1)}(T, p)$ / $\frac{d}{dT} \leftarrow$ VYJDEME Z PODMINKY ROVNOVAHY

$\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT}$ / \leftarrow PODEL KŘIVKY FÁZOVÉ ROVNOVAHY

ROVNOSTI FÁZ. ZELAZE

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p, N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, p} = -\Delta \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T, p} = v$$

ENTROPIE NA 1. ČÁSTICI

OBJEM PŘIPADAJÍCÍ NA 1. ČÁSTICI

$$-\Delta + v^{(2)} \cdot \frac{dp}{dT} = -v^{(1)} + v^{(1)} \cdot \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} = \frac{dp}{dT}$$

$$\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)} = \frac{\Delta q}{T} \quad \leftarrow \text{ODVOZENO Z KONTINUÁLNÍHO TEPLA}$$

$$\Delta q = \int T d\Delta = T \cdot (\Delta^{(2)} - \Delta^{(1)})$$

$$\boxed{\frac{\Delta q}{T \cdot \Delta T} = \frac{dp}{dT}}$$

CLAUSIOVA - KLAPEY ROVA ROVNICE

$$v^{(2)} - v^{(1)} = \Delta v$$

CLAUSIOVA - KLAPEY ROVA ROVNICE PRO VYPAROVÁNÍ

$$\frac{\Delta q}{T \Delta T} = \frac{dp}{dT}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \Rightarrow \text{ZÁKON ENERGIJE, SYS. PŘI PŘIDÁNÍ 1 ČÁST.}$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dm$$

$m = \frac{N}{N_A}$ - NA 1 MOL.
POČET MOLEKUL

PRO VYPAŘOVÁNÍ BEREME (KAPALNÁ → PLYNNÁ) MĚNÍ SE OBJEM

$n^{(2)} \gg n^{(1)}$ - MŮŽETE ZANECHAT

$$\Delta n = n^{(2)} - n^{(1)} \approx n^{(2)}$$

$$\hookrightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n^{(2)} = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} = \Delta n$$

MUSÍME SE ŘEŠAT PLYNOU/FAZÍ POKOCI ROVNICE IDEÁLNÍHO PLYNU

$$\frac{\Delta q \cdot p}{R \cdot T^2} = \frac{dp}{dT} \Rightarrow \int \frac{\Delta q \cdot p}{R T^2} = \int \frac{dp}{p}$$

$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta q \cdot p}{T^2} dT + c$$

$$p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta q \cdot p}{R \cdot T}}$$

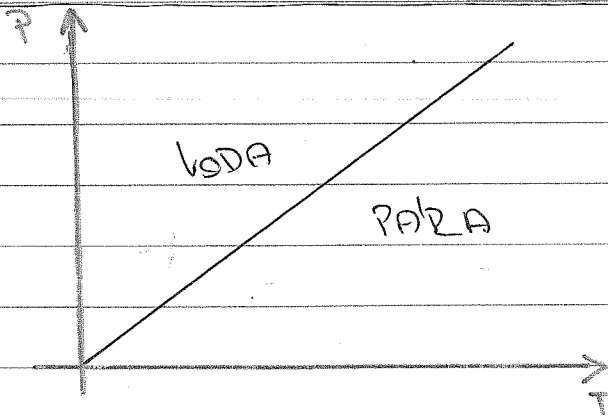
$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta q}{R \cdot T}}$$

Δq - POKLÍŽE NEZÁVISÍ NA TEPLOTĚ

$$T(p) = \frac{\Delta q}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p}{p_0}}$$

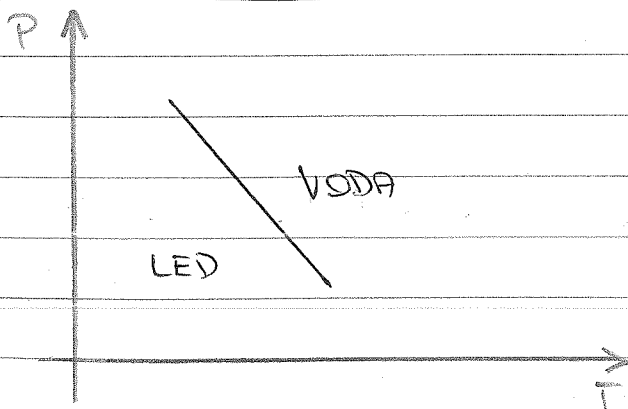
S ROZPOČÍM TAKEM BŮDE BOD VARU.

FAZOVÝ PŘECHOD MEZI VODOU (KAPALINA) → VODU (PÁRA)



$\Delta q < 0$ MUSÍME DODAT TEPLO
ABY SE Z KAPALINY
STALA PÁRA
 $\frac{dp}{dT} > 0 \Leftrightarrow \Delta T > 0$

FAZOVÝ PŘECHOD MEZI VODOU (LED) → VODU (PÁRA)



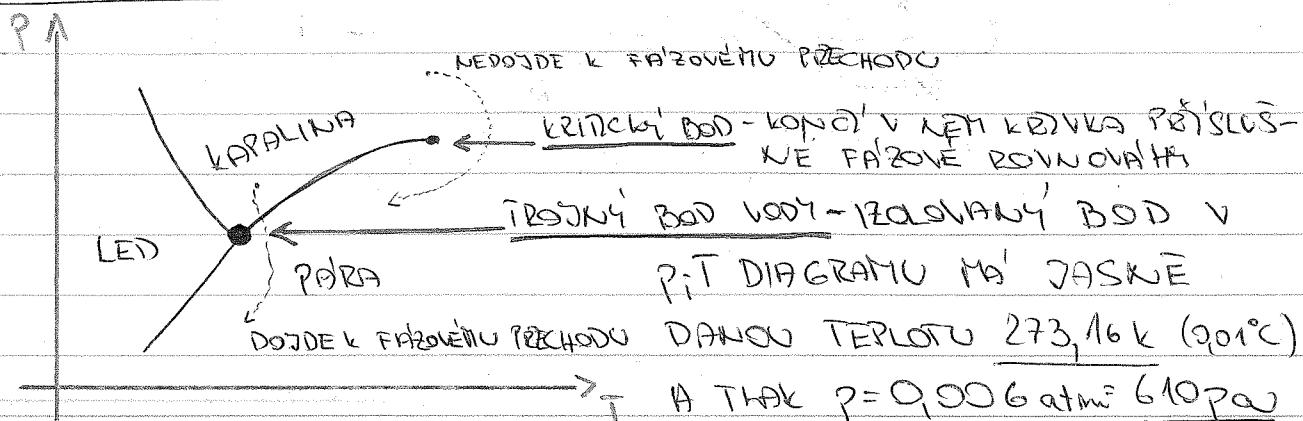
$\Delta q < 0$ MUSÍME DODAT TEPLO
ABY DOŠLO K PŘECHODU
 $\Delta T < 0$ LED PLAVE NA VODE MĚSA
OBJEM NA 1. ČÁSTICI
 $\frac{dp}{dT} < 0$

FAZOVÁ ROVNOVÁHA MEZI TŘEMI FAZEMI

$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T) = \mu^{(3)}(p, T)$ - CHEMICKÉ POTENCIÁLY MUSÍ BÝT STEJNÉ

MŮŽE BÝT SPLNĚNA POUZE V IZOLOVANÝCH BODECH FAZOVÉHO DIAGRAMU: TŘOJNÝ BOD JE TAKOVÝ IZOLOVANÝ BOD, VE KTERÉM MOHOU BÝT 3 FAZE V ROVNOVÁŽE

FAZOVÝ DIAGRAM VODY



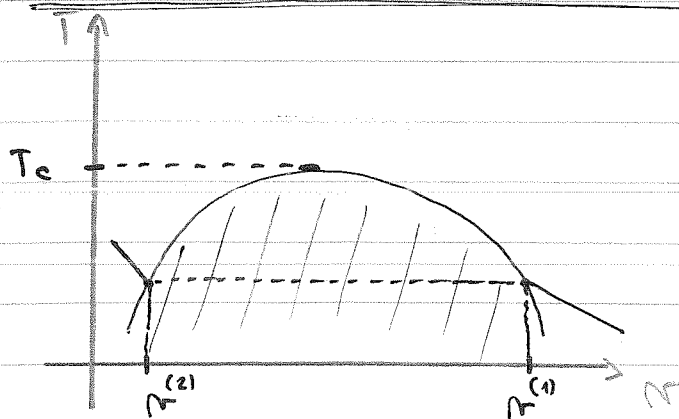
KRITICKÝ BOD

KRITICKÝ TLAK - p_c

KRITICKÁ TEPLOTA - $T_c = 650 \text{ K}$

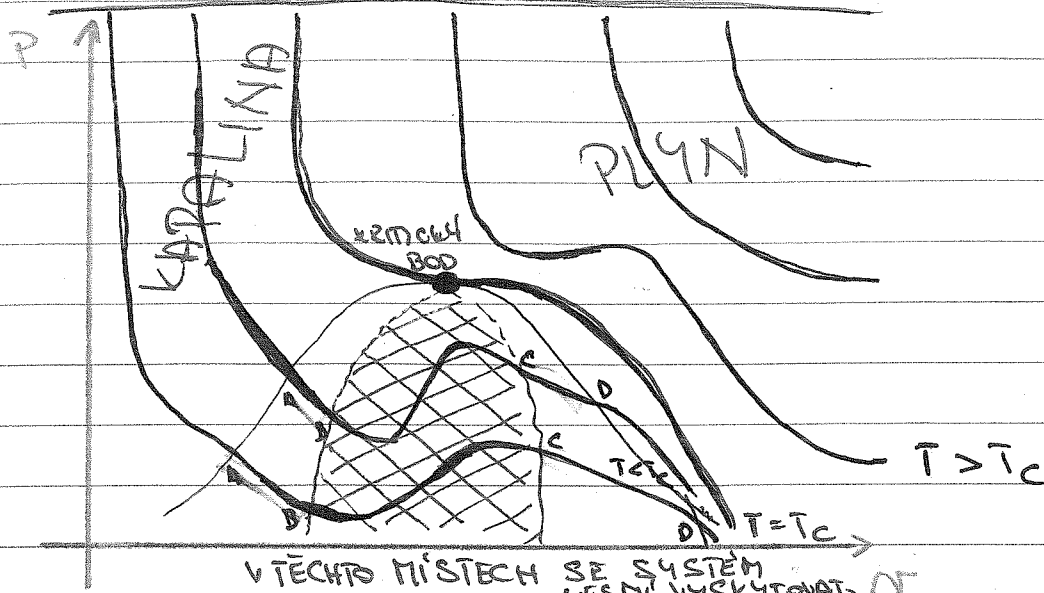
PRO TEPLotu A TLAK VYŠŠÍ NEŽ p_c A T_c MIZÍ ROZDÍLY MEZI FAZEMI.

KRITICKÝ BOD V $T - \alpha$ DIAGRAMU



FAZOVÝ PŘECHOD V $T - \alpha$ DIAGRAMU NEVÍ DÁN 1 KŘIVKOU ALE DVĚMA, PŘEBTO ŽE PŘI TOM DANÉM FAZOVÉM PŘECHODU SE MĚNÍ OBJEM SOUSTAVY.

KRITICKÝ BOD V P-V DIAGRAMU



V TĚCHTO MÍSTĚCH SE SYSTÉM NESMÍ VYSKYTOVAT

PODMÍNKA STABILITY $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$

KŘIVCE

V OBLASTI MEZI BODY C A D SE ŽÁK PŘECHÁZENA PÁRA, TA JE AŽ DO URČITÉHO TLAKU STABILNÍ, ALE PRO STEJNÝ TLAK MŮŽE TA LÁTKA EXISTOVAT JAKO ~~PLYN~~ I JAKO KAPALINA.

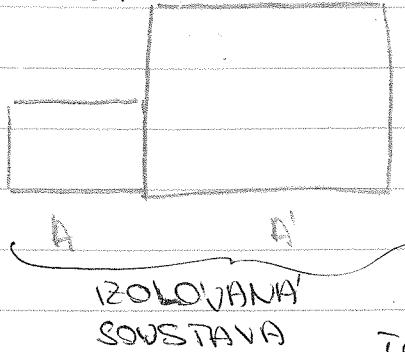
KŘIVKA V OBLASTI MEZI BODY A A B SE ŽÁK PŘEHŘÁTÁ KAPALINA, PRO STEJNÝ TLAK MŮŽE TA LÁTKA EXISTOVAT JAKO ~~PLYN~~ I JAKO KAPALINA.

PŘECHÁZENA PÁRA A PŘEHŘÁTÁ KAPALINA JSOU METASTABILNÍ STAVY NACHÁZÍ SE TAM MINIMUM ~~CHARAKTERU~~ POTENCIÁLU, JEDNÁ SE O LOKÁLNÍ GIBBSOVA MINIMUM.

PLYN ŽIVALNĚ (PRO $T < T_c$) POUZE IZOTERMICKY PŘI STACI. V KRITICKÉM BODE PLATÍ $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ IZOTERMA JE TEČNA KE KŘIVCE FÁZOVÉ ROVNOVÁHY.

BOLTZMANOVO ROZDĚLENÍ

- MÁME DVA SYSTÉMY V KONTAKTU A A A', TVOŘÍ
IZOLOVANOU SOUSTAVU.



ZAJÍMÁ NÁS S JAKOU PRAVDĚ-
PODOBNOSTÍ SOUSTAVA A SE

BUDE NACHAŽET V JEDNOTLIVÝCH
ENERGIOVÝCH STAVECH.

TO NÁM UMOŽNÍ SPočITAT ROZLOŽENÍ
HYBNOSTÍ V IDEÁLNÍM PLYNU.

$$E^{(0)} = E + E' = \text{KONST.} ; \Gamma^{(0)}(E^{(0)}) = \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E') = \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E^{(0)} - E)$$

↑
POČET MIKROSTAVŮ CELE SOUSTAVY

PŘEDPOKLÁDÁME AKA' A EKE'

BUDETE SPOčOVAT PRAVDĚPODOBNOST TOHO, ŽE SE SOUSTAVA
A NACHAŽÍ VE STAVU r S ENERGIÍ E_r

→ PRAVDĚPODOB. P_r ~ Γ'(E⁽⁰⁾ - E_r) NEBUDEME POčITAT PRAVDĚPODOBNOST, ALE LN PRAVD.
ŽE SE REALIZUJE V SOUSTAVĚ A STAVU r

$$\ln \Gamma'(E^{(0)} - E_r) \approx \ln \Gamma'(E^{(0)}) - \frac{\partial \ln \Gamma'}{\partial E'} \cdot E_r \Rightarrow P_r = c \cdot e^{-\frac{E_r}{kT}}$$

↑
TAYLORŮV ROZVOJ 1/kT BOLTZMANOVO ROZDĚLENÍ

↑
KONSTANTA
SOUSTAVY
V ROVNOVÁŽÍ

JAK SPočITAT KONSTANTU c? MUSÍ PLATIT $\sum_r P_r = 1$
Z TĚTO NORMATIVACÍ PODMÍNKY MŮŽE ZÍSKAT KONSTANTU c.

MAXWELLŮV - BOLTZMANŮV PLYN

- JE TO SPECIÁLNÍ PŘÍPAD IDEÁLNÍHO PLYNU, JE TO
DOSTATĚČNĚ ZŘEDĚNÝ PLYN, JEHOŽ ČÁSTICE NA SEBE
PŮSOBÍ POUZE PŘI SRAŽKÁCH MŮŽETE ZANEDBAT
INTERAKCI ČÁSTIC (MIMO SRAŽKY).

MÁME ALE PROBLÉM PŘI VÝPOčTU BOLTZMANOVA
ROZDĚLENÍ PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE SE SOUSTAVA NACHAŽÍ
V NĚJAKÉM KONKRÉTNÍM STAVU r ALE HEISENBERGŮV
PRINCIP NEURČITOSTI

TEU ŘÍKA, ŽE NEJSME SCHOPNI ROZLIŠIT MEZI STAVY
 NACHÁZEJÍCÍMI SE V ELEMENTU FÁZOVÉHO PROSTORU
 O VELIKOSTI $h^3 \sim \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$

POČET STAVŮ JE ÚMĚRNÝ $\sim \frac{dp dx}{h^3}$

ZA SOUSTAVU N SI VEZMEŠTE 1 Hmotný BOD, POTOM

TA ENERGIE E JE ROVNA $E = \frac{p^2}{2m} + \cancel{V}$

HUSTOTA PRAVDĚPODOBŇOSTI KINETICKÁ ENERGIE SRAŽKAMI

$P(\vec{p}, \vec{x}) dp dx = c \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \frac{dp dx}{h^3}$

↑ HUSTOTA PRAVDĚPODOBŇOSTI
 ↑ HUSTOTA
 BOLTZ. ROZDĚLENÍ
 POČET STAVŮ

PRŮSĚČNÝ FÁZOVÝ PROSTOR

$\int P(\vec{p}, \vec{x}) dp dx = 1$

$\int P(\vec{p}, \vec{x}) dx = P(\vec{p})$ - TATO PRAVDĚPODOBŇOST ZÁVISÍ JEN NA HUSTOTĚ
 OBJEM SOUSTAVY (LÍŠ SE POUŽE O OBJEM SOUSTAVY

$V \cdot P(\vec{p}, \vec{x}) = P(\vec{p})$ PROSTOROVÁ ZÁVISLOST JE TRIVIALNÍ A BUDETE
 SE ZABÝVAT POUZE ZÁVISLOSTÍ NA IMPULZU.

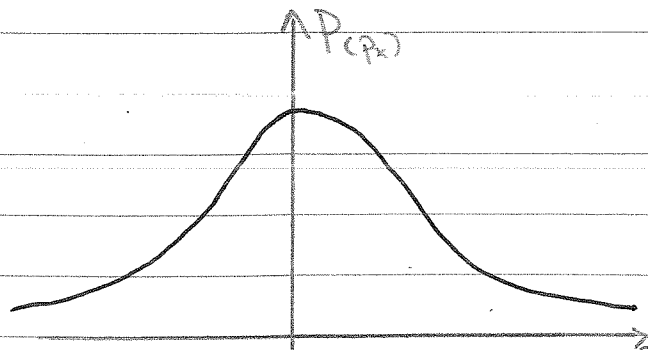
✓ INTEGRÁL PŘES IMPULZOVOU OBLAST

$\int P(\vec{p}) d^3p = \int c \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot kT}} \cdot \frac{d^3p}{h^3} = c \cdot \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} \Rightarrow$

$\Rightarrow c = \frac{h^3}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}$

$P(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot kT}}$

MAXWELLOVO - BOLTZMANNOVO
 ROZDĚLENÍ RYCHLOSTÍ



PŮJEME VYPOČÍTAT STŘEDNÍ
 HODNOTY VELICIN Z
 $\langle z \rangle = \sum P_r \cdot z_r$
 ↑ DISKRÉTNÍ VELICINA

← INTEGRÁL PŘES CELÝ FÁZOVÝ PROSTOR

$\langle z \rangle = \int P(\vec{p}, \vec{x}) \cdot z(\vec{p}, \vec{x}) d^3p \cdot d^3x$

↑ SPONITÁ VELICINA

Př) PŘÍKLAD STŘEDNÍ VELICINY, KTEROU CHCI SPOČÍTAT

SFERICKÉ SOUŘADNICE

$$\langle p_x \rangle = \int_{\text{PŘES CELÝ FÁZOVÝ PROSTOR}} P(\vec{p}) \cdot p_x \cdot d^3p = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dp \frac{1}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

$$p \cdot (\cos\phi \cdot r \sin\theta \cdot r \sin\theta \cdot p^2)$$

$$\langle p_y \rangle = 0 ; \langle p_r \rangle = 0$$

$$\langle p_x^2 \rangle = m \cdot k \cdot T = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_r^2 \rangle$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2m} (3 \cdot m \cdot k \cdot T) = \frac{3}{2} kT$$

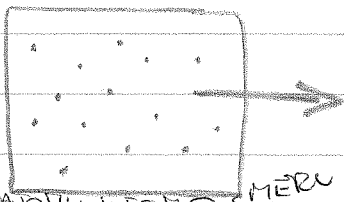
↑ JEDNÉ ČÁSTICE PLYNU (STŘEDNÍ HODNOTA) ↘ ERVIPARTIČNÍ TEOREM

ERVIP. TEOREM - NA KAŽDOU SOUŘADNICI, KTERÁ VYSTUPUJE KVADRATICKY PŘÍSLUŠÍ HODNOTA $\frac{1}{2} kT$

$$\Rightarrow \text{PLYN SLOŽENÝ Z } N \text{ ČÁSTIC, } \langle E \rangle = N \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

$$c_v = \left(\frac{dE}{dT} \right) = \frac{3}{2} N \cdot k$$

BUDEME STUDOVAT PLYN V NĚJAKÉM OBJEMU A BUDEME

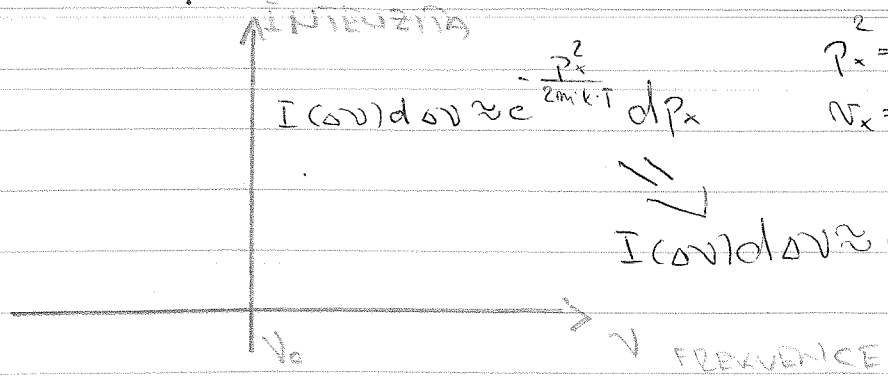


POZOROVAT ČÁSTICI, KTERÉ TON PLYN VYŽÁŘÍ V NĚKTERÉ SPECIFICKÉ ČÁSTI (KTERÉ NEJSOU NEKONEČNĚ OSTŘÍ)

RYCHLOST ATOMU V TOHOTO SMĚRU
 $\Delta v = v_0 \frac{v_x}{c}$

A JEDNÍM Z DŮVODŮ PROČ NEJSOU OSTŘÍ, JE TO ŽE SE TY ČÁSTIČKY ATOMY

POHYBUJÍ VZHLÉDEM K POZOROVATELI KENULOVOU RYCHLOSTÍ. V DŮSLEDKU DOPPLEROVA JEVU TO VEDE K POSUNU FREKVENCE.



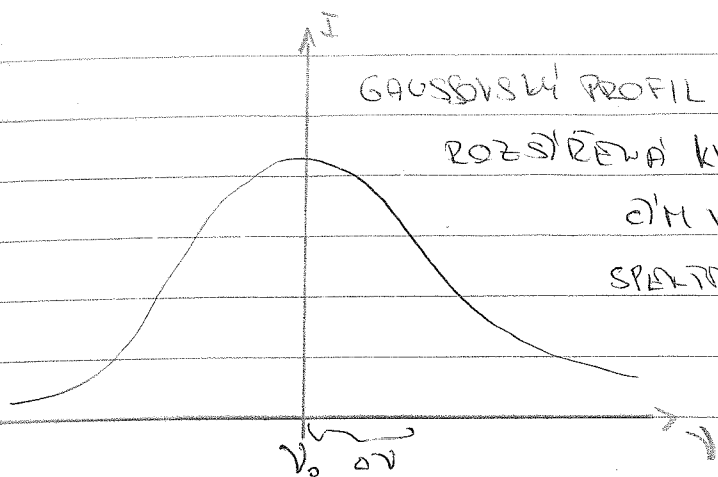
$$p_x^2 = m \cdot v_x^2$$

$$v_x = \frac{\Delta v \cdot c}{v_0}$$

$$= \frac{c^2 \cdot v_0^2 \cdot m \cdot \Delta v^2}{2kT} \cdot \frac{m \cdot c}{v_0} d v$$

Δv - ROZDÍL FREKVENCÍ

GAUSSOVSKÝ PROFIL - SPEKT. ČÁRA JE
ROZŠÍŘENA KVŮLI POHYBU ČÁSTICE
ČI M. VÝSÍŠTĚLOTA NĚM SÍŘEŠÍ
SPĚKTRÁLNÍ ČÁRA

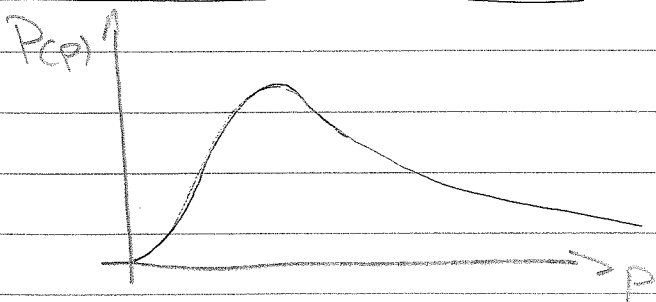


HUSTOTA PRAVĚPODOBNOSTI NALEZENÍ ČÁSTICE S
VELIKOSTÍ HÝBNOSTI p . TUDY ZÍSKÁME TAK, ŽE PRAVĚ-
PODOBNOST ZINTERGROUJEME PŘES VŠECHNY SMĚRY
A ÚHLY.

$$P_{\text{tot}} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} p^2 \cdot \underbrace{2\pi \sin\theta}_{\text{JAKOBIAN}} \cdot \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m k T}} =$$

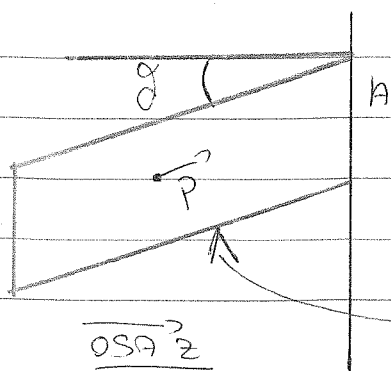
$$= \frac{4\pi}{(2\pi m k T)^{3/2}} \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{p^2}{2m k T}}$$

ZÁVISLOST P NA HÝBNOSTI



CHCEME SPOČÍTAT STAVOVOU ROVNICI PRO CELÝ PLYN,
TLAK, KTERÝ PŮSOBÍ NA NĚJAKOU STĚNU.

PŘEDSTAVME SI STĚNU, NA KTEROU NARAZĚJÍ ČÁSTICE ZA ČAS t
A JÁ CHCI ZNÁT JEJICH MNOŽEVÍ, #



NA PLOCHU A DOPADNOU ČÁSTICE S
HÝBNOSTÍ p KTERÉ SE NACHÁZĚJÍ
V TOMTO ÚTVARU.

33.
~~33.~~
~~33.~~

POČET ČÁSTIC, KTERÉ DOPADNOU NA PLOCHU JE DÁN OBJEMEM TOHO ÚTVARU.

$$\frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos \theta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot P(p) \cdot dp$$

$\frac{P}{m} = n \cdot t = \Delta$ - OŘET PŘES CELÝ IMPULZOVÝ PROSTOR

CELKOVÝ POČET $\int \frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos \theta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2\pi m \cdot k \cdot T)^{3/2}} \cdot$

$$e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi =$$

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{3/2}} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta \cdot \int_0^{\infty} dp \cdot p^3 \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} =$$

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{(2mkT)^{3/2}}{(2\pi m \cdot k \cdot T)^{3/2}} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^{\infty} u^3 \cdot e^{-u^2} du =$$

1. Z PRÁVÉ ČÁSTI PLOCHY NIC NEPŘÍLEHÁ

$u = \frac{p}{\sqrt{2mkT}}$ 1. SUBSTITUCE

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{(2m \cdot k \cdot T)^{1/2}}{\pi^{3/2}} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^{\infty} t^{3/2} \cdot e^{-t} dt =$$

POMOCI GAMMA FUNKCE

$u = t^{1/2}$ 2. SUBSTITUCE

$$\Gamma(z) = (z-1) \cdot \Gamma(z-1)$$

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \cdot e^{-t} dt \quad \Gamma(1) = 1 \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{2m \cdot k \cdot T}{\pi} \right)^{1/2} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma(2)$$

POČET ČÁSTIC, KTERÉ DOPADNOU NA JE DNOTKU PLOCHY ZA JEDNOTKU ČASU JE ROVEN:

$$\frac{N}{V} \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{2m \cdot k \cdot T}{\pi} \right) \cdot \frac{1}{2}$$

KYNI MA'ME POČET ČÁSTIC, ALE CHCEME TLAK

ZMĚNU HYBNOSTI JE DÁN TLAK, ZMĚNA HYBNOSTI

JE ~~2p_z~~ $\langle 2p_z \rangle$

SPROČTÁME SI PRŮMĚRNOU ZMĚNU HYBNOSTI VSECH

ČÁSTIC, KTERE ZA ČAS t DOPADAJÍ NA PLOCHU A

$$\int \frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos \vartheta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

$$\cdot 2 p_z \cdot p^2 \cdot \sin \vartheta \, dp \, d\vartheta =$$

↑
 $p \cdot \cos \vartheta$

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot 2 \cdot \int_0^{2\pi} dp \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot$$

OPĚT SUBSTITUCE
 $u = \frac{p^2}{(2m \cdot kT)^{1/2}}$

$$\int_0^{\infty} p^4 \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp = \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{(2m \cdot kT)^{2+1/2}}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{3} \int_0^{\infty} u^4 \cdot e^{-u^2} du =$$

$$= \frac{A}{m} \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{(2mkT)^{3/2}}{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\infty} t^{3/2} \cdot e^{-t} dt$$

OPĚT SUBSTITUCE
 $u = t^{1/2}$

OPĚT GAMMA FUNKCE

$$\int_0^{\infty} t^{3/2} \cdot e^{-t} dt = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}$$

SÍLA = $\frac{\text{Hmotnost}}{\text{čas}}$ TLAK = $\frac{\text{Síla}}{\text{plocha}}$

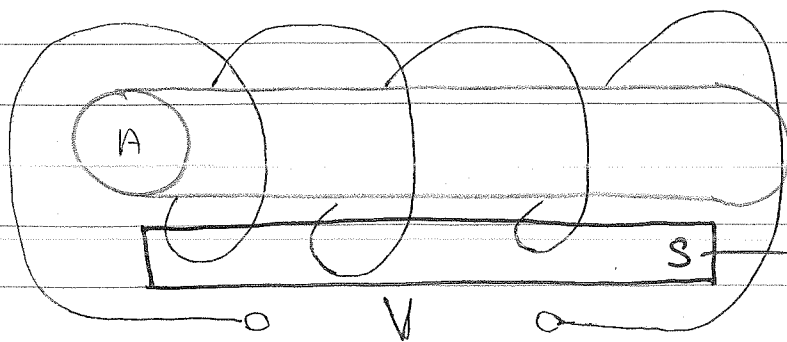
$$\text{TLAK } P = \frac{1}{m} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{2mkT}{\sqrt{\pi}} \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} =$$

$$= \frac{N}{V} \cdot k \cdot T \quad \text{TLAK}$$

TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI MAGNETIK

- BUDEME MIT SYSTÉM V MAGNETICKÉM POLI - JADRO CÍVKY

JADRO BUDE OBÁLENO CÍVKOU



N - ZÁVITÍ

L - DÉLKA

PŘES TUHLE PLOCHY
ZINTEGRUJÍ

SI - SOUSTAVA

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

CBS - SOUSTAVA (CHODNĚ POUŽ. V TERMO)

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \cdot \vec{M}$$

\vec{M} - Vektor magnetizace

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

↑
 hustota proudu

←
 posuvný proud

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

KVĚSTANČKÁ
APROXIMACE

NAŠIM CÍLEM JE ZÍSKAT MAGNETICKOU INTENZITU V CÍVCE

$$\int_S \text{rot } \vec{H} d\vec{S} = \frac{4\pi}{c} \int j d\vec{S}$$

$$A \cdot L = V$$

$$\int_{\partial S} \vec{H} d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} N \cdot I \quad \text{STOLESOVA VĚTA}$$

$$H \cdot L = \frac{4\pi}{c} \cdot N \cdot I \Rightarrow H = \frac{4\pi}{c} \cdot N \cdot I \quad I = \frac{H \cdot c \cdot L}{4\pi \cdot N}$$

ZAPNETÍ PROUD I - NA CÍVCE SE ZAČNE INDUKOVAT NAPĚTÍ

$$U = - \frac{1}{c} \frac{d\Phi}{dt} = - \frac{1}{c} \frac{d(A \cdot N \cdot B)}{dt} = - \frac{A \cdot N}{c} \cdot \frac{dB}{dt}$$

^{MAG.} ZMĚNA TOKU, TĚM JE ~~PA~~ DÁN PLOCHOU CÍVCE

PROUD VYKONÁ PRÁCI, NIKOS KŮLI TOMU, ŽE JE INDUKOVANÝ

$$\delta W = - U \cdot I \cdot dt = \frac{A \cdot N}{c} \frac{dB}{dt} \cdot \frac{H \cdot c \cdot L}{4\pi \cdot N} dt = \frac{1}{4\pi} \cdot V \cdot H \cdot dB =$$

$$= \frac{1}{4\pi} \cdot V \cdot H \cdot (dH + 4\pi dM) = V \cdot \left[d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + H dM \right]$$

$$dB = dH + 4\pi dM$$

HUSTOTA ELEKTRO-MAGNETICKÉHO POLE

ZMĚNA ENERGIE TĚLESA

$$dE = \delta Q - \delta W \quad \delta W = \sum A_i da_i \quad (= \text{polV})$$

$$dE = \delta Q + V \cdot H \cdot dM$$

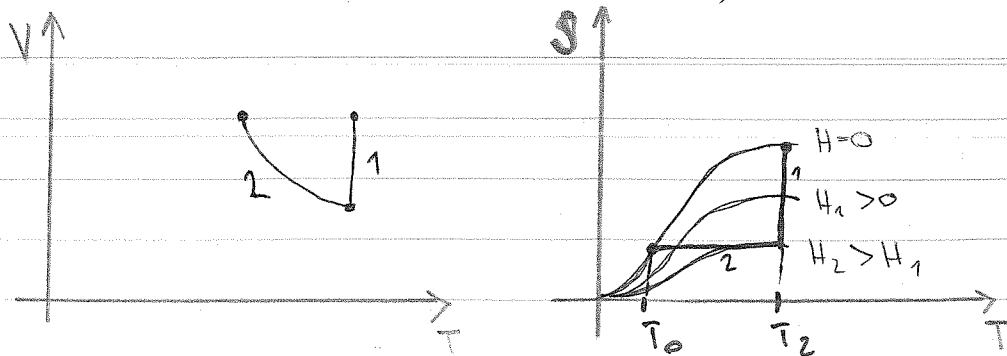
1. VĚTA TERMODYNA MIKA' - V MAG. POLI

$$dE = T dS + V \cdot H \cdot dM \quad ; \quad E(S; M)$$

METODA MAGNETICKÉHO OCHLAZOVÁNÍ

- JE ZALOŽENA NA STEJNÉM PRINCIPU, JAKO OCHLAZOVÁNÍ IDEÁLNÍHO PLYNU PŮSOUCÍ POSLOUPNOSTÍ

- 1) IZOTERMICKÉ KOMPRESI A 2) ADIABATICKÉ EXPANZI



PRVNÍ KROK JE PRO NULOVÉ MAG. POLE ($H=0$), DALŠÍ JSOU UŽ PRO NENULOVÉ MAGNETICKÉ POLE. PŘI NEJAKÉ TEPLOTĚ T_2 IZOTERMICKY

ROLE

BUDU ZVĚTŠOVAT HODNOST MAGNETICKÉHO KĚ NA HODNOST H_2 A PŘI TĚMTO PROCESU KLESAJE ENTROPIE SUDOVANÉ LÁTKY, PROTOŽE TAK PŘEDÁVÁ TEPLO TEPELNĚMU REZERVUÁŘU A POTOM PŘERUŠÍM KONTAKT S TEPELNÝM REZERVUÁŘEM A POSTUPNĚ VYPÍNÁM MAG. POLE, DÍKY TOMU SE TA LÁTKA DOSTANE Z TEPLOTY T_2 NA TEPLOTU T_0 A TAK Tedy OCHLADÍM LÁTKU. PŘI DRUHÉM DĚJI MUSÍ PLATIT $S(T_2; H_2) = S(T_0; 0)$ A POTOM MŮŽU SPočÍTAT JAK SE TA LÁTKA OCHLADÍ, KDYŽ VYPNU MAG. POLE. ABYCHOM MOHLI SPočÍTAT POTŘEBUJEME ZNÁT JAK SE MĚNÍ TEPLOTA S MAG. INTENZITOU PŘI KONSTANTNÍ ENTROPII. $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = ?$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$$

POTŘEBUJEME TERMODYNA MIČNÍ POTENCIÁL VYJADŘENÝ V INTENZITĚ MAGNETICKÉHO POLE A TEPLOTĚ. ZAVEDEME SI OBDOBU GIBBSOVA POTENCIÁLU G^*

$$G^* = E - TS^* - VH M$$

$$dG^* = \cancel{TS} + \cancel{VHM} - TdS - \cancel{VHM} - SdT - VdHM$$

$$dG^* = -SdT - VdH \cdot M \Rightarrow G^*(T; H)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = V \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad \text{MAGNETICKÁ ZÁKĚ} \quad M = X(T; H) \cdot H$$

$$\text{POTOM: } \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H} \cdot V \cdot H \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_H$$

PARAMAGNETIKA - JSOU TO LÁTKY, KTERÉ SE SLOUČÍ Z ATOMŮ KTERÉ MAJÍ VLASTNÍ MAGNETICKÝ DIPOL, KTERÝ SE ORIENTUJE VE SMĚRU VNĚJŠÍHO MAGNETICKÉHO POLE. PRO NĚ PLATÍ V JISTÉM OBORU TEPLOT CURIEVŮV ZÁKON: $X = \frac{C}{T}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{T}{C_H} \cdot V \cdot H \cdot \frac{C}{T} = \frac{V \cdot H}{C_H}$$

ROZPIS FLUKTUACÍ POMOCÍ TERMODYNAMIKY

STAV TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY ZNAMENÁ, ŽE BEZ ZMĚNY VNEJŠÍCH PARAMETRŮ SE STAV SYSTÉMU NEMĚNÍ (NULTÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ).

STAV SYSTÉMU SE MĚNÍ ZNAMENÁ, ŽE MAKROSKOPICKÉ STAVY V TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁŽE NEMĚNÍ. JEDNOMU MAKROSTAVU PŘÍSLUŠÍ VÍCE MIKRO STAVŮ.

MĚŘÍME VOLECE ROZTNĚ TLAK PLYNU NA STĚNY NÁDOBY V TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁŽE, ZJISTIŠME, ŽE TLAK NENÍ KONSTANTNÍ (KDYŽ BY MĚL BÝT), ALE MĚNÍ SE. PROTOŽE JE DŮSLEDKEM TOHO, ŽE NA STĚNU NÁDOBY NARÁŽEJÍ ČÁSTICE (MOLEKULY) OBČAS VÍČ OBČAS MĚNĚ A DÍKY TOMU SE TLAK V ČASE DROBNĚ MĚNÍ.

FLUKTUACE - ODCHYLKA OKAMŽITÉ HODNOTY DANÉ VELIČINY OD JEJÍ STŘEDNÍ HODNOTY

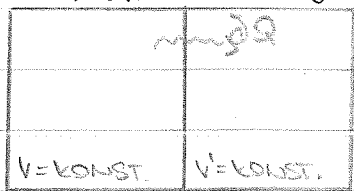
$$\Delta x = x - \langle x \rangle$$

FLUKTUACE = OKAMŽITÁ - STŘEDNÍ ^{STŘEDNÍ HODNOTA} ^{KVADRÁT FLUKTUACE}

$$\begin{aligned} \text{MĚRA FLUKTUACE} \quad \Delta x^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \cdot \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

MÁME 2 SOUSTAVY V TEPELNĚM KONTAKTU

MĚTOHOU NA SOBĚ VYKONÁVAT PRÁCI



IZOLOVANÁ
SOUSTAVA

ZOJÍMAT NAŠ BUDOUCÍ JAKÉ FLUKTUACE
TOHOU NASTAT V PŘÍTO ROVNOVÁŽNĚM SYSTÉMU.

KDYŽ DOJDE KE FLUKTUACI TAK HODNOTA
ENERGIE JEDNOHO SYSTÉMU NENÍ ROVNA
JEJÍ ROVNOVÁŽNĚ HODNOTĚ (O TROŠKU SELISI)

CHCĚME ROZPISAT FLUKTUACE JAK PRAVDĚPOBĚNĚ JSOU.
RŮZNĚ VELKÉ FLUKTUACE ENERGIE TŘEBA NEODRŽOVANÉHO
SYSTÉMU.

$$P \sim \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E') = e^{-\frac{S}{k}} \cdot e^{-\frac{S'}{k}}$$

$$S = k \cdot \ln \Gamma$$

PŘEDSTAVME SI, ŽE V NÁSÍ SOUSTAVĚ DOCHÁZÍ K FLUKTUACI ENERGIJE. \bar{E} - ROVNOVÁŽNÁ HODNOTA ENERGIJE

TAYLORŮV ROZVOJ

$$S(\bar{E} + \delta E) = S(\bar{E}) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \cdot \delta E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \cdot \delta E^2$$

$$S'(\bar{E} + \delta E) = S'(\bar{E}) + \left(\frac{\partial S'}{\partial E}\right)_V \cdot (-\delta E) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S'}{\partial E^2} \cdot \delta E^2$$

+ - PROTOŽE δE

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V = - \frac{1}{T^2 \cdot c_V}$$

PRÁVĚ PODOBNOST REALIZACE FLUKTUACE JE ÚMĚRNÁ

$$P(\delta E) \sim e^{\frac{S(\bar{E}) + \frac{1}{T} \delta E - \frac{1}{2T^2 \cdot c_V} \delta E^2}{k}} \cdot e^{\frac{S'(\bar{E}) - \frac{1}{T} \delta E - \frac{1}{2T^2 \cdot c_V} \delta E^2}{k}}$$

ENTROPIE 1. SOUSTAVY

ENTROPIE 2. SOUSTAVY

$$P(\delta E) \sim e^{\frac{S(\bar{E}) + S'(\bar{E})}{k}} \cdot e^{-\frac{1}{2T^2 \cdot k} \left(\frac{1}{c_V} + \frac{1}{c_V} \right) \delta E^2}$$

KONSTANTA

$$P(\delta E) = P_0 \cdot e^{-\frac{1}{2T^2} \left(\frac{1}{c_V} + \frac{1}{c_V} \right) \delta E^2} \quad \text{- GAUSSOVA FUNKCE}$$

KONSTANTU P_0 ZÍSKÁM ZNORMOVÁNÍM:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) d\delta E$$

STŘEDNÍ ENERGIJE JE PAK ROVNO

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) \cdot E \cdot d\delta E = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) (\bar{E} + \delta E) d\delta E =$$

$$= \bar{E} \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) \cdot d\delta E + \int_{-\infty}^{\infty} \delta E \cdot P(\delta E) d\delta E = \bar{E}$$

ROVNO 1, PROTOŽE
NORMOVACÍ PODMÍNKY

NULOVÁ PROTOŽE FUNKCE
JE SYMETRICKÁ

CHCEME ZJISTIT MÍRU FLUKTUACE, K TOMU MUSÍME SPOLÍCAT
KVAADRÁT STŘEDNÍ HODNOTY ENERGIJE,

$$\langle E^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{E} + \delta E)^2 \cdot P(\delta E) d\delta E$$

36.

$$\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{\frac{k \cdot T^2 \cdot \nu \cdot c_V'}{c_V + c_V'}}$$

$\ll c_V'$ TEPNÁ SOUSTAVA
S TEPNÝM REFERENČNÍM V KONTAKTU
 $\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{kT^2 \cdot c_V'}$

Př.) IDEÁLNÍ PLYN A JEHO FLUKTUACE

$$\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{kT^2 \cdot \frac{3}{2} Nk} = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot N \cdot k^2 \cdot T^2} = \sqrt{\frac{(\frac{3}{2}N)^2 \cdot k^2 \cdot T^2}{\frac{3}{2}N}} = \sqrt{\frac{\bar{E}}{\frac{3}{2}N}}$$

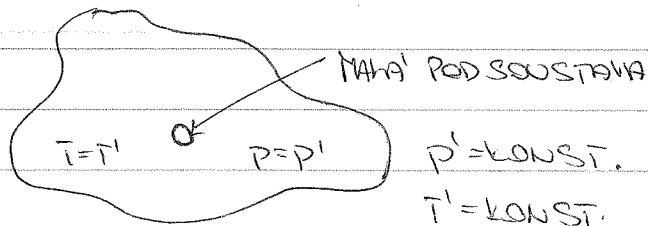
VYNÁSOBÍM $\frac{3}{2}N$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT$$

FLUKTUACE ENERIE SOUSTAVY V TĚLODYNAMICKÉ ROVNŮŽÍ JE JSOU VELICE MALÉ

FLUKTUACE V MALÉ ČÁSTI OBJEMU

MÁME IZOLOVANOU SOUSTAVU S MALOU POD SOUSTAVOU



ROVNŮŽÍ NASTANE, KDYŽ BUDE GIBBSŮV POTENCIÁL MINIMÁLNÍ
ROVNŮŽÍ V TOMTO PŘÍPADĚ NASTANE VE CHVÍLI KDYŽ BUDE
ENTROPIE MINIMÁLNÍ. V TOMTO PŘÍPADĚ BUDE GIBBSŮV
POTENCIÁL JEHOŽ FLUKTUACE URČOVAT PRAVDĚPODOBNOST
ODCHYLKY ROVNŮŽNĚHO STAVU.

FLUKTUACE GIBBSOVA POTENCIÁLU

$$\delta G = G(S + \delta S, V + \delta V) - G(S, V) =$$

FLUKTUACE POTŘEBUJEME ALE POTENCIÁL V PROMĚNNÝCH S, V

$$= (E(S + \delta S, V + \delta V) - T(S + \delta S) + P(V + \delta V)) - (E(S, V) - T \cdot S + P \cdot V) =$$

$$= \text{ROZVINEME SI TO DO TAYLOROVA ROZVOJE} =$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 =$$

$$= \frac{1}{2} (\delta S, \delta V) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{c_V} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_P \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix}$$

HUSTOTA PRAVDĚPODOBNOSTI KALEŽENÍ FLUKTUACE

ENTROPIE A OBJEMU:

$$P(\delta S, \delta V) = P_0 \cdot e^{-\frac{\delta G(\delta S; \delta V)}{kT}}$$

NASÍM ÚKOLEM BUDE SPočITAT FLUKTUACE ENERGIE, ENTROPIE A OBJEMU, ABYCHOM TO SPočETI TAK MUSÍME SPočITAT KONSTANTU P_0 , SPĚT POUŽIJEME NORMATIVACÍ PODMÍNKU:

$$\int \delta S \cdot \delta V \cdot P(\delta S; \delta V) = 1 \quad - \text{NEBUDE JEDNODUCHÝ INTEGRÁL}$$

INTEGRÁL TYPU: $I = \int dx dy \cdot e^{-(x,y) \cdot M \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}} = \int d\alpha \cdot e^{-\alpha^T \cdot M \cdot \alpha}$

$$M = \frac{1}{2kT} \begin{pmatrix} \frac{I}{\epsilon V} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{pmatrix}$$

PROBLÉM S VÝPOČETEM S TĚCHTO INTEGRÁLY JE TO, ŽE MATICE M MÁ NEDIAGONÁLNÍ ČLENY, LEPSÍ BY BYLO, KDYBY DIAGONÁLNÍ ČLENY KEMĚLA!

PŘES PODOBNOSTNÍ TRANSFORMACI TO ZAJISTIŠME - PAKLIŽE JE M SYMETRICKÁ, POTOM EXISTUJE MATICE

$$O \text{ A PLATÍ TAK, ŽE } O^T \cdot O = 1 \quad \dots \det O = 1$$

A DALŠÍ MATICE D JE ROVNÁ $D = O^T \cdot M \cdot O$ JE DIAGONÁLNÍ MATICE.

V INTEGRÁLU ZAVEDEME SUBSTITUCI PROMĚNNÝCH, TAKOVOU ŽE:

$$\alpha = O \cdot u \quad ; \quad d\alpha = \det O \cdot du = du$$

↑ ↑ ↑
VEKTOR MATICE PROMĚNNA

$$I = \int d\alpha \cdot e^{-\alpha^T \cdot M \cdot \alpha} = \int du \cdot e^{-u^T \cdot D \cdot u} = \int du_1 \cdot e^{-u_1^2 \cdot D_{11}} \cdot \int du_2 \cdot e^{-u_2^2 \cdot D_{22}} \Rightarrow$$

↑
JE DIAGONÁLNÍ A ROZPADNE SE NA MĚ NA SOUČIN DVŮ INTEGRÁLŮ

37.)

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{D_{11}}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{D_{22}}} = \frac{\hbar}{\sqrt{\det D}} = \sqrt{\frac{\hbar}{\det \Pi}}$$

$$\boxed{\rho_0 = \frac{\sqrt{\det \Pi}}{\hbar}}$$

NORMOVACÍ PODMÍNKY

ZAJÍMÁ NAŠ FLUKTUACE JEDNOTLIVÝCH VELICIN, TY SI ZAPÍŠEME DO MATICE:

$$\begin{pmatrix} \langle \partial S^2 \rangle & \langle \partial S \partial V \rangle \\ \langle \partial S \partial V \rangle & \langle \partial V^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{\det \Pi}}{\hbar} \int d^2 r \cdot r \cdot r^T \cdot e^{-\Pi^T \cdot \Pi \cdot r} =$$

$$= \frac{\sqrt{\det \Pi}}{\hbar} \int d^2 w \cdot 0 \cdot w \cdot w^T \cdot 0^T \cdot e^{-w^T \cdot 0^T \cdot \Pi \cdot 0 \cdot w} =$$

STEJNĚ PŘEHOZENÍ JAKO V INTEGRÁLU PŘEDTÍM $r^T = w^T \cdot 0^T$, $r = w \cdot 0$

$$= \frac{\sqrt{\det \Pi}}{\hbar} \int d^2 w \cdot 0 \cdot \begin{pmatrix} m_1 \cdot m_1 & m_1 \cdot m_2 \\ m_1 \cdot m_2 & m_2 \cdot m_2 \end{pmatrix} \cdot 0^T \cdot e^{-w^T \cdot 0 \cdot w} = *$$

NYNÍ BYCHOM SPOČÍTALI 4 INTEGRÁLY, POMOCÍ GAMA FUNKCE

NAPŘ.

$$\int d^2 w \cdot m_1 \cdot m_1 \cdot e^{-w^T \cdot 0 \cdot w} \stackrel{\text{ZROZDĚLĚNA 2 INTEGRÁLY}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d m_1 \cdot m_1 \cdot 2 \cdot e^{-m_1^2 \cdot D_{11}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d m_2 \cdot e^{-m_2^2 \cdot D_{22}} =$$

$$\left[= \frac{1}{2 D_{11}} \sqrt{\frac{\hbar}{D_{11}}} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{D_{22}}} \right] \int d m_1 \cdot m_1 \cdot m_2 \text{ JE ROVNĚ 0 - KULE}$$

PROZEMĚGRUJTE LICHOU FUNKCI PŘES SYMETRICKÝ INTERVAL.

$$x = \frac{\hbar}{\sqrt{\det \Pi}}$$

$$* \frac{\sqrt{\det \Pi}}{\hbar} \cdot 0 \begin{pmatrix} \frac{1}{2 D_{11}} x & 0 \\ 0 & \frac{1}{2 D_{22}} x \end{pmatrix} \cdot 0^T = \frac{1}{2} \cdot 0 \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{11}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{D_{22}} \end{pmatrix} \cdot 0^T = \frac{1}{2} \Pi^{-1}$$

$$\Pi^{-1} = \frac{2 k T}{\Gamma \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S^2} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S & -\frac{1}{\alpha_V} \end{pmatrix}$$

TOHO POUŽÍTE
DUJTE ZÍSKAT
PŘO VÝPOČET
FLUKTUACÍ

TADY MŮŽEME TĚHO, ŽE ČLENY INVERZNÍ MATICE JSOU DETERMINANTY, KTERÉ ZÍSKÁME VYLOUČENÍM UROVNĚNÍM A SÍSOUCÍ. TATO MATICE NAŠ URČUJE FLUKTUACE UROVNĚNÍCH TERMO DYNAMICKÝCH VELICIN

FLUKUACIE δS^2

- MELA BY BYT KLADNA!

$$\langle \delta S^2 \rangle = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} \cdot kT$$

FLUKUACIE $\delta S \delta V$

$$\langle \delta S \delta V \rangle = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} kT$$

FLUKUACIE δV

- MELA BY BYT KLADNA!

$$\langle \delta V^2 \rangle = \frac{-kT^2 \cdot \frac{1}{c_v}}{\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2}$$

OD TECHTO FLUKUACI' MŮŽEME PŘEJÍT I K JINÝM VELICINÁM.

$(\delta S; \delta V) \rightarrow (\delta T; \delta V)$ VYŽEJE $\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdot \delta V$

VEKTOR $n = \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix}$ SLOŽENÝ Z FLUKUACIE ENTROPIE A OBJEMU

$n = \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} \rightarrow n' = \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta V \end{pmatrix} \dots n = A \cdot n'$

↑ MATICE

$A = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

$d^2 n = \det A \cdot d^2 n'$ - TOTO VYŽEJE MŮŽE

$\begin{pmatrix} \langle \delta T^2 \rangle & \langle \delta T \delta V \rangle \\ \langle \delta T \delta V \rangle & \langle \delta V^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{\det M'}}{\pi} \cdot \int d^2 n' \cdot n' \cdot n'^T \cdot e^{-n'^T \cdot M' \cdot n'}$

$= \frac{\sqrt{\det M'}}{\pi} \cdot \int d^2 n' \cdot \det A \cdot n' \cdot n'^T \cdot e^{-n'^T \cdot A^T \cdot M' \cdot A \cdot n'}$

$= \frac{\sqrt{\det A^T \cdot M' \cdot A}}{\pi} \cdot \int d^2 n' \cdot n' \cdot n'^T \cdot e^{-n'^T \cdot \underbrace{A^T \cdot M' \cdot A}_M \cdot n'} = \frac{1}{2} M^{-1}$

TEHLE IDENTICKÝ INTEGRÁL S PŘEDCHOZÍM INTEGRÁLEM

38,

POTŘEBUJEME ZVÍST ČEMU JE ROVNÁ MATICE $\tilde{\Pi}$
A K NI SPOČÍTÁME MATICI INVERZNI!

$|\tilde{M} = A^T \cdot M \cdot A|$ V MATICI A NADÍ PROBLÉM, ALE V MATICI M JE.
VYSKYTUJE SE TAM TOHÉŽ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = ?$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \leftarrow \text{Z VLNĚ ENERGIE}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P(T, c_v, S; V)}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S =$$

TADY PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE T JE FUNKCÍ TĚPLOTY, KTERÁ JE FUNKCÍ
OBJEMU A ENTROPIE, TAK JE I ZÁKONĚ FUNKCÍ OBJEMU).

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2$$

$$\tilde{\Pi} = \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & 1 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{2kT} \begin{pmatrix} \frac{T}{c_v} & -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \cdot \frac{T}{c_v} - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2kT} \cdot \frac{T}{c_v} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 - \frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{2kc_v} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{c_v}{T} & -\frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix} = \frac{1}{2kc_v} \begin{pmatrix} \frac{c_v^2}{T^2} & 0 \\ 0 & -\frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \end{pmatrix}$$

$$\langle \partial T^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_v} \quad - \text{MA' BÝT Kladná}$$

$\Rightarrow \langle \partial T \partial V \rangle = 0$ - TĚ VELICINY SE MENÍ V ANTI FÁZĚ!

$$\langle \partial V^2 \rangle = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad - \text{MA' BÝT Kladná}$$

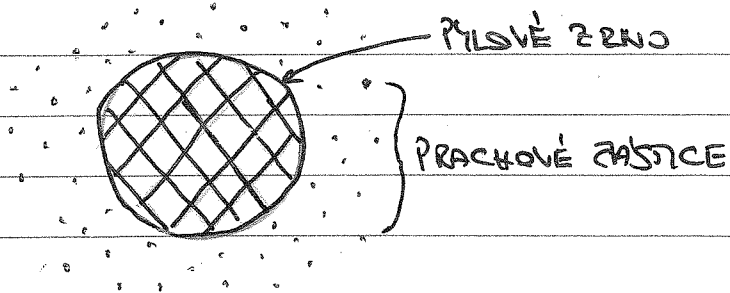
PF, IDEÁLNÍ PLYN

$$\sqrt{\langle \partial T^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT^2}{\frac{3}{2}N \cdot k}} = \frac{T}{\sqrt{\frac{3}{2}N}} \quad - 10^{20} \text{ ČÁSTIC, FLUKTUACE TĚPLOTY } 10^{-10}$$

$$\sqrt{\langle \partial V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{-kT}{\frac{NkP}{V^2}}} = \frac{V}{\sqrt{N}}$$

BROWNEV POHYB

- DŮLEŽITÝ EXPERIMENT PRO VÝVOJ KINETICKÉ TEORIE PLYNŮ. NA POČÁTKU 20. STOLETÍ NEEXISTOVAL ŽÁDNÝ KVANTITATIVNÍ DŮKAZ SPRÁVNOSTI KINETICKÉ TEORIE PLYNŮ. ~~KIN~~
- NEBYLA TEHDY ZNÁMÁ PŘESNĚ AVOGADROVA KONSTANTA ANI TĚM PÁDEM ANI BOLTZMANNOVA KONSTANTA, NEBYLY ZNÁMÝ ROZMĚRY PLYNŮ.
- OBJEVEN V ROCE 1827 ROBERTEM BROWNEM, STUDOVAL POHYB PÝLOVÝCH ZŮRNEK POD MIKROSKOPEM, ZJIŠTL ŽE TATO PÝLOVÁ ZRNA VYKONÁVÁJÍ NEUSPOŘÁDANÝ POHYB A CHAOTICKÝ SE POHYBUJÍ VE VZORKU. BROWN USOUDIL, ŽE TĚTO CHAOTICKÝ POHYB JE DÁN TĚM, ŽE VOKOLI PÝLOVÉHO ZRNKA JSOU MOLEKULY A TY NÁHODNĚ NARÁŽEJÍ DO TĚCHTO ZŮRNEK A PŘEDÁVÁJÍ IMPULZ A TĚM SE ZRNKO POHYBUJE.



V ROCE 1908: JEAN PERLIN - VYUŽIL BROWNEV POHYB PRO VÝPOČET BOLTZMANNOVY KONSTANTY.

- BUDEME STUDOVAT BROWNEV POHYB V 1D, SLEDUJEME POHYB ČÁSTICE O HMOTNOSTI m V JEDNORozměrné soustavě. MŮŽEME PRO TĚTO ČÁSTICI NAPSAT NEWTONOVU POHYBOVOU ROVNICI.

$G(t)$; $F(t)$
(VNĚJŠÍ OKOLI) ; (VNĚJŠÍ POLE) síla, která na částici o hmotnosti m působí její okolí, pohybem částice, které narážejí na ostatní částici předávají jí hmotnost a způsobují neuspořádaný pohyb

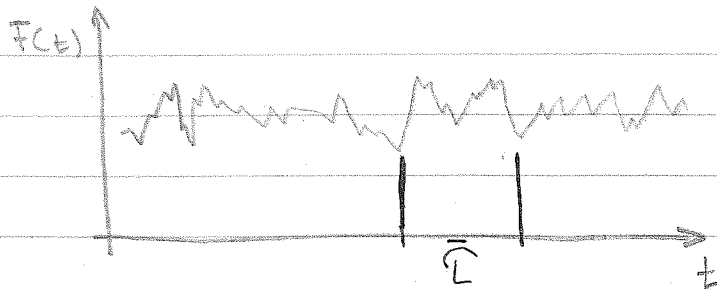
POHYBOVÁ ROVNICE

$$m \frac{dv}{dt} = G(t) + F(t) \leftarrow \text{HRUBÁ APROXIMACE}$$

↑ SOUVISÍ S NEUSPOŘÁDANÝM TEPELNÝM
POHYBEM MOLEKUL PLYNU V OKOLÍ
TÉ ČÁSTICE O HĚLNOSTI m

ZÁVISLOST $F(t)$ NA ČASE

- JE DANA NÁHLEDY MOLEKUL NA ČÁSTICI m



$F(t)$ SE RYCHLE MĚNÍ, ZAPÍŠEME JI JAKO SOUČET

$$F(t) = \bar{F} + \tilde{F}(t)$$

↑ \bar{F} - STŘEDNÍ HODNOTA SILY
↑ $\tilde{F}(t)$ - KÝŠTĚDĚVANÁ PŘES ČAS t ; VEHLI RYCHLE OSCILUJE

PŘEDPOKLÁDÁME, ŽE KDYŽ SE ČÁSTICE NEPOHYBUJE PAK $\bar{F} = 0$,
A ŽE KDYŽ SE POHYBUJE PAK \bar{F} ZÁVISÍ NA RYCHLOSTI.

PROUDĚNÍ
VLAŠTIVOSTÍ

APROXIMACE

ZE STOKESOVA ZÁKONA \bar{F} ODPOVĚDÁ ČI ČÁSTICE

$$\bar{F} = -\alpha \cdot v$$

$$\alpha = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$$

↑ VISKOZITA η

$$v = v + v'$$

↑ MOHU ZAPÍŠET

↑ TATO ČÁST VEHLI RYCHLE FLUKTUJE

v' PŘEDPOKLÁDÁM, ŽE KDYŽ ZAPÍŠU v TAK SE NIC NESPODNE

POTOM MŮŽEME ZAPÍŠAT:

LANGEVINOVA

ROVNICE

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha \cdot v + G(t) + F'(t)$$

U BROWNOVA POHYBU NÁS MÍSTO RYCHLOSTI SPÍŠE
ZAJÍMÁ STŘEDNÍ HODNOTA KVADRÁTU SOUŘADNICE.

$\langle x^2 \rangle = ?$ ZKUSÍME JI DOSTAT Z LANGEVINOVY ROVNICE.

NEJDETVĚ ZANEDBÁME VNĚŠÍ SILU $G(t)$ (PŘENEŠEME, ŽE JS
ZANEDBATELNÁ, A CELE VYNAŠOBÍM SOUŘADNICÍ x .

$$m \cdot x \cdot \frac{dx}{dt} = -\alpha \cdot \dot{x} \cdot x + x \cdot F'(t) \quad \dot{x} = \dot{x} \quad \ddot{x} = \ddot{x}$$

$$m \cdot \left[\frac{d}{dt} (\dot{x} x) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha \cdot \dot{x} \cdot x + x \cdot F'(t)$$

JDE NĀM O STĚDNÍ HODNOTU

- VĚRTE SI PYLOVĚ ZENKO, RODĪVĀME SE KAM SE PO ÚROVĚ
DOBĚ DOSTALO A TEN EXPERIMENT ZOPĚVĚTE NĚKOLIKRÁT
A TĀM PĀDEM ZÍSKÁME STĚDNÍ HODNOTU KVADRÁTU VZDĀLEKOSTI
OD MĪSTA ZE KTERĚHO SE ČÁSTICE PĚTĀKÁ

$$m \cdot \left\langle \frac{d}{dt} (x \cdot \dot{x}) \right\rangle = m \cdot \left\langle \dot{x}^2 \right\rangle - \alpha \cdot \left\langle x \cdot \dot{x} \right\rangle + \left\langle x \cdot F'(t) \right\rangle$$

\uparrow MŮŽU PŘESUNOUT
 $\underbrace{\hspace{10em}}_p$

$$\langle p_x^2 \rangle = m \cdot k \cdot T \Rightarrow \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{m^2} = \frac{kT}{m} \quad \text{ZNÁME Z MAXWELLOVA
BOLTZMANOVA ROZDĚLENÍ}$$

$$\langle x \cdot F'(t) \rangle = \langle x \rangle \cdot \langle F'(t) \rangle = 0$$

$$m \cdot \frac{d}{dt} \langle x \cdot \dot{x} \rangle = \alpha \cdot \frac{kT}{m} - \alpha \langle x \cdot \dot{x} \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle x \cdot \dot{x} \rangle = A \cdot e^{-\frac{\alpha}{m} t} + \frac{kT}{\alpha}$$

$$\langle x \cdot \dot{x} \rangle = \frac{kT}{\alpha} (1 - e^{-\frac{\alpha}{m} t})$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = 2 \cdot \langle x \cdot \dot{x} \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} (1 - e^{-\frac{\alpha}{m} t})$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \left(t + \frac{1}{\frac{\alpha}{m}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{m} t} - \frac{1}{\frac{\alpha}{m}} \right)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \left(t - \frac{1}{\frac{\alpha}{m}} (1 - e^{-\frac{\alpha}{m} t}) \right)$$

TOHO MŮŽEME Z EXPERIMENTU ZMĚRIT

49.

NYNÍ JAK SE TO CHOVÁ PRO RŮZNÉ ČASY:

PRO $t \rightarrow 0$: $e^{-\beta t} = 1 - \beta t + \frac{1}{2} \beta^2 t^2$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t - \frac{1}{\beta} (1 - 1 + \beta t - \frac{1}{2} \beta^2 t^2) \right) =$$

$$= \frac{2kT}{\alpha} \cdot \frac{1}{2} \beta \cdot t^2 = \frac{k \cdot T}{\frac{m \omega}{2}} \cdot t^2$$

$\beta = \frac{\alpha}{m \omega}$ \rightarrow $\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{kT}{m \omega}} \cdot t$
— RYCHLOST

PRO $t \rightarrow \infty$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t - \frac{1}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right)$$

MŮŽEME ZANEHBAT

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot t = \frac{k \cdot T}{3n \cdot m \cdot \omega} \cdot t$$

$$\alpha = 6 \cdot n \cdot m \cdot \omega$$

\uparrow STOKESOV VZTAH

POPIS PŘECHODU LÁTKY DO SUPRAVODIVÉHO STAVU
POMOCÍ TERMODYNAMIKY

SUPRAVODIVOST

- JE TO JEVI SOUVISEJÍCÍ S TÍM, ŽE KDYŽ SCHRÁDÍME LÁTKU POD KRITICKOU TEPLOTU, TAK DOJDE K PRUDKÉMU POKLESU ODPORU TĚCHTO LÁTEK (V PODSTATĚ NULOVÝ)
- OBJEVUJE V ROCE 1911 VĚDCEM HEIKE KAMERLINGŮWES
- TEORETICKY VYSVĚTLUJE V ROCE 1957 PAULY J. BARDEEN; L. COOPER & J. R. SCHIFFER.

TOTO VYSVĚTLUJE SOUVISÍ S TÍM, ŽE PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH POD KRITICKOU TEPLOTOU SE VE SUPRAVODIVÝCH VYTVÁŘEJÍ PAŘY ELEKTRONŮ, KTERÉ VYKÁŽOU KOHERENTNÍ CHOVÁNÍ A DÍKY TOMU ODPOR KLESAJE NA NULU.

JAK LZE POPSAT SUPRAVODIVOST JAKOCI TERMODYNAMIKUM?
 PŘECHOD Z NESUPRAVODIVÉHO DO SUPRAVODIVÉHO STAVU
 JE VLASTNĚ JAZOVÝM PŘECHODEM LÁTKY.

LÁTKY V MAGNETICKÉM POLI, 1. VĚTU TERMODYNAMICKOU
 LZE PŘEPISAT TAKTO:

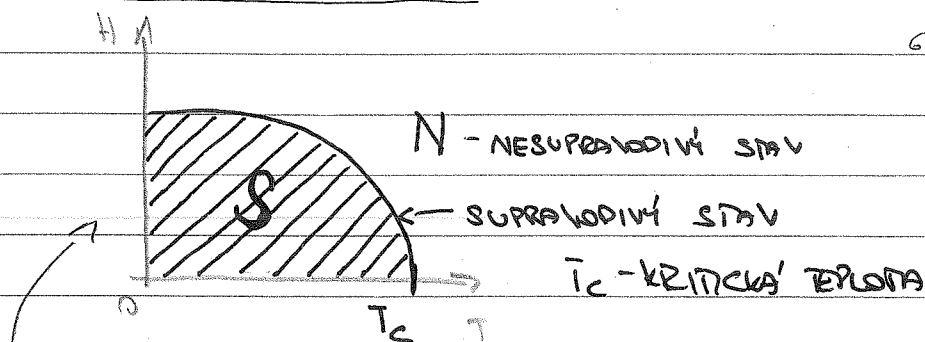
$$dE = TdS + VdM$$

PRO POPIS ROVNOVÁHY PŘI FÁZOVÝCH PŘECHODECH BUDETE
 POUŽÍVAT GIBBSŮV POTENCIÁL:

$$G^* = E - TS - VM \Rightarrow dG^* = -SdT - VMdH$$

FÁZOVÁ ROVNOVÁHA JE CHARAKTERIZOVÁNA $G_A^* = G_M^*$

G_A^* →
 GIB. POT. NESUPRAVODICE
 G_M^* →
 GIB. POT. SUPRAVODICE



GIB. POT. NESUPRAVODICE

FÁZOVÝ DIA GRAM PRO SUPRAVODICE

BEZ PŘÍTOMNOSTI MAG. POLE

NA TEPLOR T_c MUSÍME LÁTKU OCHLADIT ABY TA LÁTKA
 VYKÁZALA SUPRAVODIVOST, A POKUD MÁME PŘÍTOMNO
 MAG. POLE, PAK TATO TEPLOTA KLESA' S ROSTOUcí
 INTENZITOU MAGNETICKÉHO POLE.

PODOBNE JAKO U CLAGSIOVY - KHAPEYROVY ROVNICE

PODERIVUJI PODLE TEPLoty, PODEL KĚTVMY FÁZOVÉ ROVNOVÁHY $G^*(T, H)$

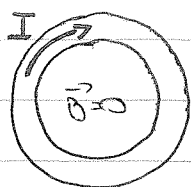
$$\frac{\partial G_A^*}{\partial T} + \frac{\partial G_A^*}{\partial H} \cdot \frac{dH}{dT} = \frac{\partial G_M^*}{\partial T} + \frac{\partial G_M^*}{\partial H} \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$-S_A - VM_A \cdot \frac{dH}{dT} = -S_M - VM_M \cdot \frac{dH}{dT}$$

$$S_M - S_A = -V(M_M - M_A) \frac{dH}{dT}$$

41.)

EXISTUJÍ SUPRAVODICE 1. A 2. DRUHU, MY SE BUDEME ZABÍVAT SUPRAVODICÍ 1. TYPU. U NICH PLATÍ TO, ŽE SE JEDNÁ O LÁTKY S VELICE MALOU MAGNETICKOU SUSCEPTIBILITOU $\chi_m \rightarrow 0 \Rightarrow M_m = 0$, ZABÍVÁME M_m ? MÁME SUPRAVODIVÝ VODIČ, VLOŽENÝ DO MAGNETICKÉHO POLE



KOLMÉHO NA SESTI, UPROSTŘED VODIČE $\vec{B} = 0$, TO JE ZPŮSOBENO TĚM, ŽE V POUVRCHOVÉ VRSTVĚ SUPRAVODICE TEČE PROUD,

KTERÝ KOMPENZUJE MAGNETICKÉ POLE DO KTERÉHO JE VNOŠEN.

$$B = H + 4\pi \cdot M \quad ; \quad B_d = 0 \quad ; \quad M_d = -\frac{1}{4\pi} \cdot H$$

DOSADÍME DO PŘEDCHOZÍCH VZTAHŮ

$$S_m - S_n = -\frac{1}{4\pi} \cdot H \cdot \frac{dH}{dT} \quad \text{-- OBDOBA KLAUS-KLAPROVY ROVNICE}$$

DÍKŮ NAŠI JAKÍ JE SKLON KŘIVKY NA FÁZOVÉM DIAGRAMU.

$$\frac{dH}{dT} < 0 \Rightarrow S_m > S_n$$

↑
VÍCE USPOŘÁDANÝ STAV Z PŮHLEDU TĚM.

PROTOŽE $S_m \neq S_n \Rightarrow$ EXISTUJE LATENTNÍ TĚPLO $L = (S_m - S_n) \cdot T$
TOTO LATENTNÍ TĚPLO JE ABSORBOVÁNO PŘI PŘECHODU LÁTKY ZE SUPRAVODIVÉHO STAVU DO NESUPRAVODIVÉHO. JE FÁZOVÝ PŘECHOD 1. DRUHU.

PRO $H=0 \Rightarrow S_m = S_n$ TOTO UŽ JE FÁZOVÝ PŘECHOD DRUHÉHO DRUHU

PRO TĚPLOU JDOUCÍ DO NULY MUSÍ PRAVIT, ŽE ENTROPIE MÁ LIMITNÍ HODNOTU

PRO $T \rightarrow 0 \quad ; \quad S_m - S_n = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dT} = 0$ PRO TUTO PŘÍPAD JE KŘIVKA FÁZOVÉ ROVNOVÁHY ROVNOBĚ ŽNÁ S OSOU X.

PROMYCHÁVÁNÍ LÁTEK

- JAK SE MĚNÍ ENTROPIE PŘI PROMYCHÁVÁNÍ? -

OBECNĚ KOMPLIKOVANĚ

MÁME SMĚS m LÁTEK, A CELKOVÝ TLAK $p = \sum_{j=1}^m p_j$

TLAK JEDNOLIVÝCH LÁTEK

RELATIVNÍ KONCENTRACE: $x_j = \frac{N_j}{N}$ $N = \sum_{j=1}^m N_j$

N_j - POČET MOLEKUL DANÉ SLOŽKY

N - CELKOVÝ POČET MOLEKUL

MÁME ZAVEDENÝ GIBBSŮV POTENCIÁL, $dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$

GIBBSŮV POTENCIÁL NENÍ FUNKCÍ KONCENTRACÍ (NEBO POČTU

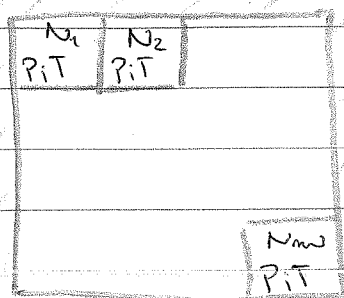
ČÁSTIC N_j), ALE JE FUNKCÍ $\mu_j(x_1, \dots, x_m, T, p)$

- BUDEME PŘEDPOKLÁDAT, ŽE V DŮSLEDKU PROMYCHÁVÁNÍ NEDŮJDE K INTERAKCI MEZI JEDNOTLIVÝMI SLOŽKAMI. A PŮDY MŮŽEME PŘEDPOKLÁDAT, ŽE TEN ROZDÍL MEZI ENTROPIEMI JE STEJNÝ JAKO BY TO BYLO PRO PŘÍPAD IDEÁLNÍHO PLYNU, ROZDÍL ENTROPIÍ JE PAK DAN POUZE ZMĚNOU POČTU STAVŮ.

CHEMICKÝ POTENCIÁL IDEÁLNÍHO PLYNU: $\mu = kT \ln p + \chi(T)$

$G = \sum_j \mu_j N_j$ - PRO SMĚS LÁTEK

MÝŠLENKOVÝ EXPERIMENT



POČÁTEČNÍ STAV

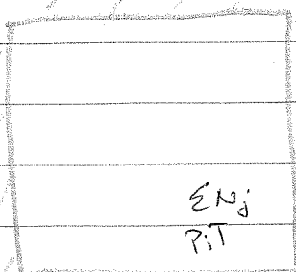
- IZOLOVANÁ SOUSTAVA

- VÍCE PODSOUSTAV, VZÁJEMNĚ ODPĚLÝCH

$G^{(i)} = \sum_j (kT \cdot \ln p_j + \chi(T)) \cdot N_j$

GIBBSŮV POTENCIÁL NA POČÁTKU EXPERIMENTU

NYNÍ ZRŮSÍME PŘEDKLÁDKU



KONEČNÝ STAV

$G^{(f)} = \sum_j (kT \cdot \ln p_j + \chi(T)) \cdot N_j$

ČEMU JE ROVEN TLAK j -TĚ SLOŽKY

MŮŽEME PRO NĚJ PŘEDPOKLÁDAT $\frac{p_j}{p} = \frac{N_j}{N} = x_j$

CELKOVÝ TLAK

42)

$$\Delta G = G^{(1)} - G^{(2)} = \sum_j (kT \cdot \ln p_j + kT \ln x_j + \chi(T)) N_j - \sum_j (kT \ln p_j + \chi(T)) N_j =$$

= $kT \cdot \sum_j \ln x_j \cdot N_j$
 ENTROPIE JE DANA

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} \Rightarrow \Delta S = S^{(1)} - S^{(2)} = -k \sum_j \ln x_j \cdot N_j$$

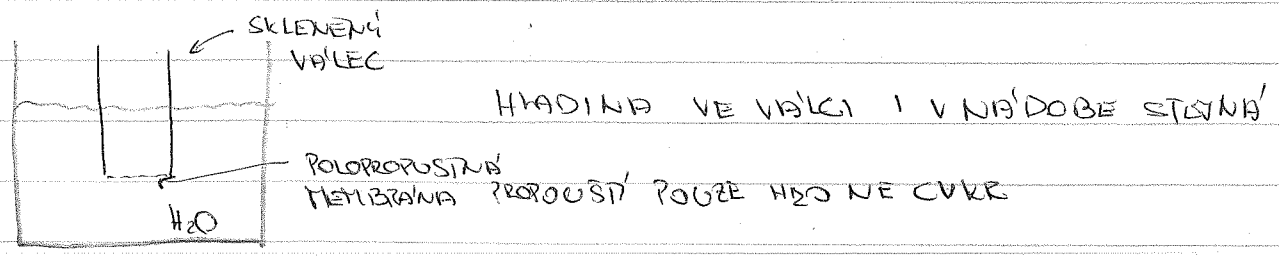
ZMENA ENTROPIE V DUSLEDKU SMISENI

JAK SE Tedy MENI? INTUITIVNE BYCHOM REKLI ZE ROSTE A PROTOZE $x_j < 0$ POMOC $\ln x_j < 0$ A $\Delta S > 0$ TAKZE ANO ENTROPIE PO SMISENI ROSTE, CHEM. POTENCIAL μ_j - TE SLOZKY PO SMISENI $\mu_j^{(1)} = (kT \cdot \ln p_j + kT \ln x_j + \chi(T))$ TETO VLASTNOST POCOM MUZEJEME PRU STUDIU OSMOZY.

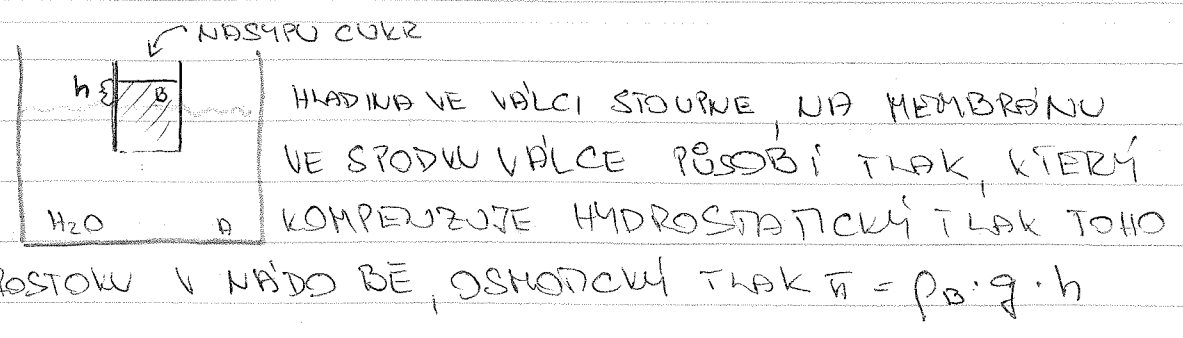
- DVE STEJNE KATKY (STEJNETOTYPU) ENTROPIE ROSTE => GIBBSOV PARADOX
 DOJDE K TOMU, PROTOZE JSME V UVAZE ZANEDBALI ZAVISLOST ENTROPIE NA POCTU DASTIC. TAKTO TO MUZEME POCITAT POUZE V PRIPADE KDE PROMICHAVAME DVE RZENE KATKY POKUD BYCHOM SMICHAVALI DVE STEJNE KATKY PAK BY VE ZMISENI ENTROPIE NETIELO DOJIT.

OSMOZA

- DULEZITY V BIOLOGICKYCH SYSTEMECH



NA DOBA S KAPALINOU



MUSÍ POTOM PLATIT ŽE CHEMICKÝ POTENCIÁL

$$\mu^A(P_A; T) = \mu^B(P_B; T) \quad \text{ROZDÍL } P_B - P_A = \pi \text{ = OSMOTICKÝ TLAK}$$

$$\mu^A(P_A; T) = \mu^0(P_A; T) \quad \text{VODY NIMO VALEČ}$$

$$\mu^B(P_B; T) = \mu^0(P_B; T) + kT N_V \ln x_{VA} \quad \text{LOGARITMUS RELATIVNÍ KONCENTRACE VODY}$$

↑
POČET MOLEKUL VODY

PRŮD CUKREM BYLO TOTO PŘO CUKR JE I ZBŮRAK

GIBBSOV POTENCIÁL JE ÚPLNÝM DIFERENCIÁLEM A

$$\text{POTOM } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = V$$

CHCĚME ZJISTIT $\mu^0(P_B; T)$

$$\mu^0(P_B; T) = \mu^0(P_A; T) + \int_{P_A}^{P_B} V dp = *$$

TEJTO INTEGRÁL VYPOČÍTÁM POKUDÍ KOMPRESIBILITU

$$\beta \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \beta \kappa_T = \text{KONST. (PRO IDEÁLNÍ PLYN)}$$

$$\frac{\partial V}{V} = -\beta \kappa_T dp \quad \beta \kappa_T = k_T \quad V(P) = V(P_0) \cdot e^{-k_T \cdot P}$$

DIF. ROVNICE

VODA MÁ MĚLNÍ OBJEM MÁLO PŘI ZMĚNĚ TLAKU

$$\approx V_0 \cdot (1 - k_T \cdot P)$$

↑ ROZVEDENO DO TAYLOROVA ROZVOJE

$$* = \mu^0(P_A; T) + V_0 \cdot (P_B - P_A - \frac{1}{2} k_T \cdot (P_B^2 - P_A^2)) = \mu^0(P_A; T) + \pi \cdot V_0 \cdot$$

$$\cdot (1 - \frac{1}{2} k_T (P_B + P_A))$$

$$V_0 \cdot (1 - \frac{1}{2} \cdot k_T \cdot (P_B + P_A))$$

⟨V⟩ STŘEDNÍ OBJEM VODY

$$\pi \cdot \langle V \rangle = -k_T \cdot N_V \cdot \ln x_{VA}$$

$$\text{SLABÝ ROZTOK - POTOM } x_{VA} \approx 1 \dots \ln x_{VA} = \frac{x_{VA} - 1}{x_{VA}} \approx x_{VA} - 1$$

↑ POČET MOLEKUL VODY

$$-k_T \cdot N_V \cdot \left(\frac{N_V}{N_V + N_C} - 1 \right) = k_T \cdot N_V \cdot \frac{N_C}{N_V + N_C} = k_T \cdot N_C = \boxed{\pi \cdot V_B = k_T N_C}$$

↑ POČET MOLEKUL CUKRU

OSMOTICKÝ TLAK ODPOVÍDÁ TLAKU, KTERÝ BY MĚL VAN'T HOFFOV ZÁKON
IDEÁLNÍ PLYN SLOŽENÝ Z MOLEKUL CUKRU.