

# Stavová rovnice

**Termodynamický postulát:**

**Ve stavu termodynamické rovnováhy termodynamicky homogenní soustavy jsou všechny vnitřní parametry  $Y_i$  určeny jako funkce všech vnějších parametrů  $X_j$  a teploty  $T$**

$$Y_i = f(X_1, \dots, X_n, T)$$

**Stavová rovnice látky**

**Stavové rovnice pevných látek a kapalin** mají povahu přibližných vztahů platících vždy v omezeném oboru  
(např. závislost tlaku v kapalině na hustotě a teplotě)

**Stavové rovnice plynů** lze sestavit pro široký obor hodnot stavových parametrů (např. závislost tlaku plynu na objemu a teplotě)  
 $p = f(V, T)$

**Stavový diagram látky:  $(p, V)$ ,  $(V, T)$  nebo  $(p, T)$**

# Stavová rovnice

## Ideální plyn

## Zjednodušující předpoklady:

- ⊕ molekuly mají **stejnou hmotnost, kulový tvar a stejný poloměr**
- ⊕ **objem molekul je zanedbatelný** vůči celkovému objemu plynu
- ⊕ **povrch molekul je dokonale hladký** a molekuly jsou **dokonale pružné**
- ⊕ **mezi srážkami na sebe molekuly silově nepůsobí** (konají rovnoměrný přímočarý pohyb)
- ⊕ vnitřní energie  $U$  je pouze funkcí teploty  $U = f(T)$

## Stavová rovnice:

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.}$$

**Reálný plyn se chová téměř jako ideální v případě dostatečně vysokých teplot a nízkých tlaků** – tj. model je platný přibližně pro řídké plyny za normálních termodynam. podmínek

**1 mol plynu za normálních podmínek**

$$R = \frac{p_0 V_{mn}}{T_0} = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$pV = nRT$$

# Stavová rovnice

- ⊕ pro reálné plyny existují víceparametrové stavové rovnice

Van der Waalsova stavová rovnice:

plyn je charakterizován dvěma parametry  $a, b$

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

přídavný  
kohézní tlak

zmenšení o  
vlastní objem  
molekul

Viriální rozvoj:

- ⊕ vyjádření stavového chování plynů rozvojem v řadu

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m^2} + \frac{C(T)}{V_m^3} + \dots$$

$B(T), C(T) \dots$  viriální koeficienty

- ⊕ lze popsat chování libovolného plynu

# Vlastnosti totálního diferenciálu

- ⊕ změnu veličiny  $Y=f(X_i)$ , která je funkcí  $N$  proměnných  $X_i$ , lze vyjádřit pomocí **totálního diferenciálu**

**totální diferenciál:**

$$dY = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial X_i} dX_i$$

vyjadřuje lineární přírůstek funkce  $f$

Pokud je diferenciální změna  $\delta Y$  nějaké funkce  $Y=g(X_i)$  jejím *totálním diferenciálem* potom platí:

**změna funkce  $Y$ :**

$$\Delta Y = \int_1^2 dY = Y_2(X_i) - Y_1(X_i)$$

závisí pouze na počáteční a koncové hodnotě funkce  $g$

$$\oint_C dY = Y_2 - Y_1 = 0$$

křivkový integrál z dané funkce po uzavřené křivce  $C$  je roven nule

# Termodynamika

## 1. termodynamický zákon:

- vyjadřuje bilanci celkové energie  $W$  termodynamické soustavy

$$\delta W = dU + \delta W_k = \delta Q + \delta A \quad \longrightarrow \quad \delta Q = dU + \delta A' \quad \longrightarrow \quad \delta Q = dU + pdV$$

$$dU = \delta Q - \delta A' \quad \text{změna termodyn.stavu}$$

$$\delta W_k = \delta A + \delta A' \quad \text{změna pohyb. stavu}$$

Teplo  $Q$  dodané soustavě se spotřebuje na přírůstek vnitřní energie  $U$  soustavy a na vykonání práce  $A'$  (proti vnějším silám)

⊕ rovnovážné (kvazistatické) děje:  $\delta W_k = 0 \Rightarrow \delta A' = -\delta A$

## Perpetum mobile prvního druhu:

⊕ práci nelze konat bez změny energie a bez tepelné výměny s okolím

izolovaná soustava  $Q = 0, A' = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

kruhový děj  $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = A'$

# Termodynamika

⊕ uvažujme soustavu, jejíž stav je určen **objemem  $V$**  a **teplotou  $T$** , tj.

$$p = p(V, T)$$

$$U = U(V, T)$$

**Bilance energie:**

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$$

**izochorický děj ( $dV=0$ ):**

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

**izobarický děj ( $p=\text{konst}$ ):**

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

**IDEÁLNÍ PLYN:**

$$U = f(T)$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$



$$C_P = C_V + nR$$

**Mayerův vztah**

**1. termodynamický zákon:**

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + pdV$$

# Termodynamika

Děje v ideálním plynu:

A) izochorický děj ( $V=\text{konst.}$ ):

$$\delta Q = dU = C_V dT \quad A' = 0$$

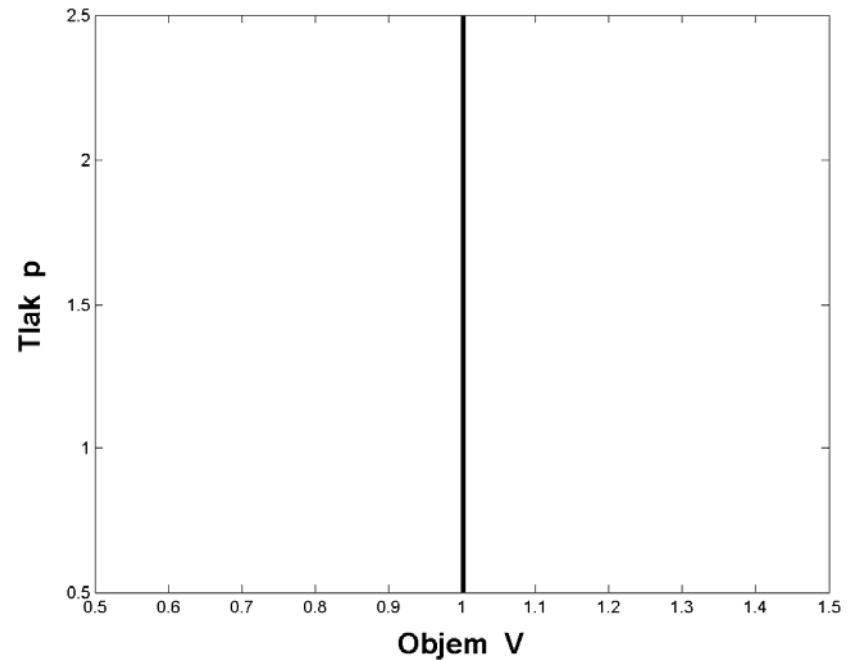


$$Q_V = \Delta U = C_V (T_2 - T_1)$$

Teplo přijaté ideálním plynem se rovná přírůstku jeho vnitřní energie

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + pdV$$

$$pV = nRT$$



# Termodynamika

**B) izobarický děj ( $p=\text{konst.}$ ):**

$$Q_p = C_V(T_2 - T_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$A' = p(V_2 - V_1) \quad \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

**Teplo přijaté ideálním plynem se rovná součtu přírůstku jeho vnitřní energie a práce, kterou plyn vykonal**

**Entalpie H:**

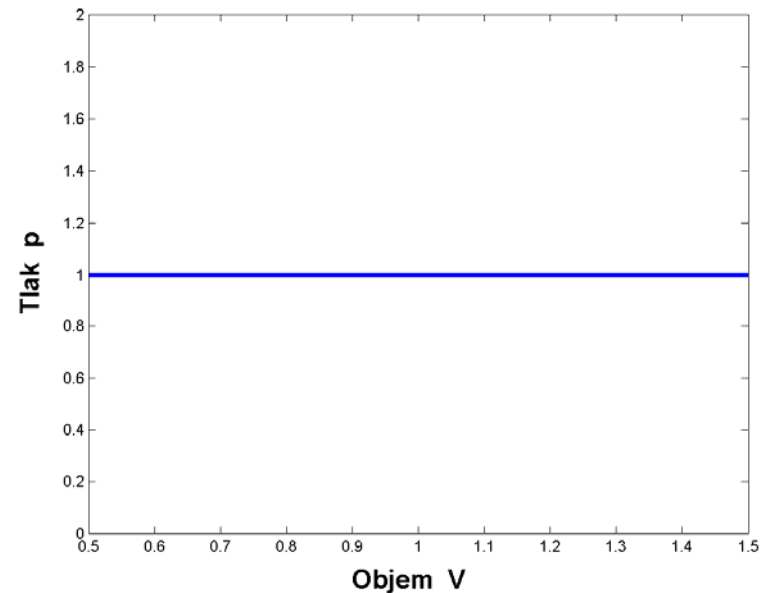
$$H = U + pV$$

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pV) - Vdp = dH - Vdp$$

$$p = \text{konst.} \quad \longrightarrow \quad \delta Q_p = dH = C_p dT \quad \longrightarrow$$

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + pdV$$

$$pV = nRT$$



**změna entalpie při izobarickém ději je lineární funkcí teploty**



# Termodynamika

C) izotermický děj ( $T=\text{konst.}$ ):

$$Q_T = A' = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0$$

izotermická expanze:

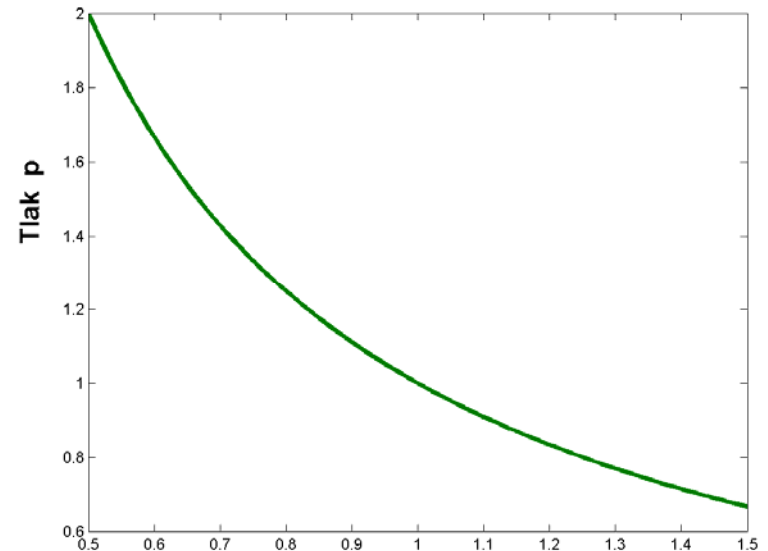
$$V_2 > V_1 \Rightarrow A' > 0$$

izotermická komprese:

$$V_2 < V_1 \Rightarrow A' < 0$$

$$\delta Q = dU + p dV = C_V dT + p dV$$

$$pV = nRT$$



# Termodynamika

**D) adiabatický děj ( $\delta Q=0$ ):**

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + pdV$$

$$pV = nRT$$

$$C_V dT + pdV = 0 \quad dT = \frac{pdV + Vdp}{nR}$$

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$(C_V + nR)pdV + C_V Vdp = 0$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

$$C_p \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = 0$$

**adiabatická expanze:**

$$V_2 > V_1 \Rightarrow T_2 < T_1$$

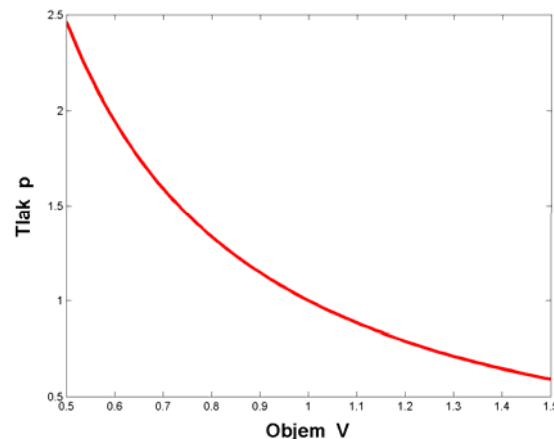
$$\kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

**adiabatická komprese:**

$$V_2 < V_1 \Rightarrow T_2 > T_1$$

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

**adiabata**



# Termodynamika

E) polytropický děj ( $C=0$ ):

$$pV^\gamma = \text{konst.} \quad \gamma = \frac{C_p - C}{C_v - C} \in (1, \kappa)$$

polytropa

Tepelná kapacita  $C$  –  
charakterizuje tepelný  
kontakt plynu s okolím

izobarický děj

$$C = C_p \Rightarrow \gamma = 0$$

izochorický děj

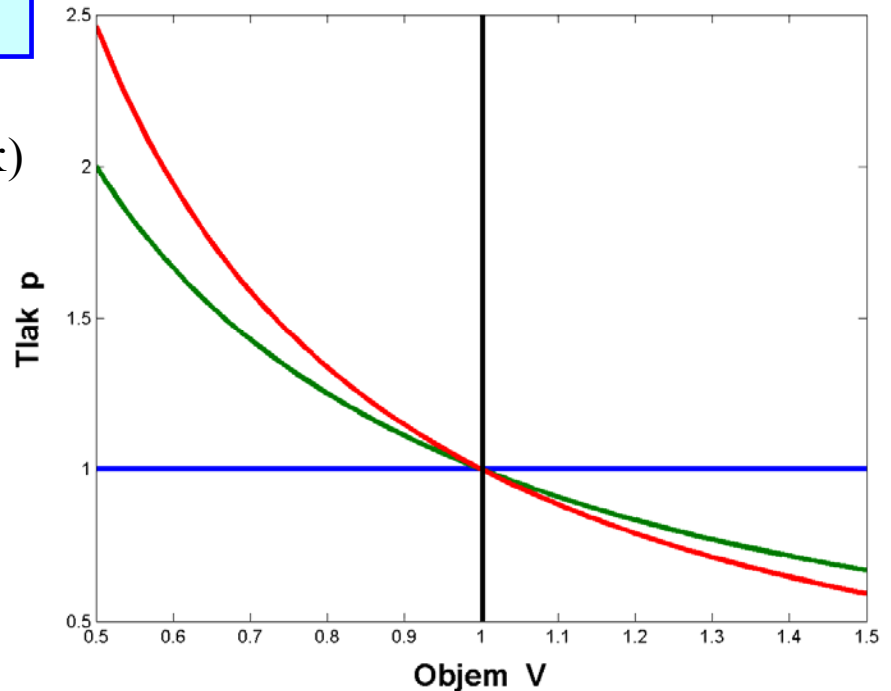
$$C = C_v \Rightarrow \gamma = \infty$$

izotermický děj

$$C = \infty \Rightarrow \gamma = 1$$

adiabatický děj

$$C = 0 \Rightarrow \gamma = \kappa$$



# Termodynamika

## Příklad: (barometrické měření výšky)

rozdíl tlakových sil

$$dF = pS - (p + dp)S = -Sdp$$

tíha vrstvy

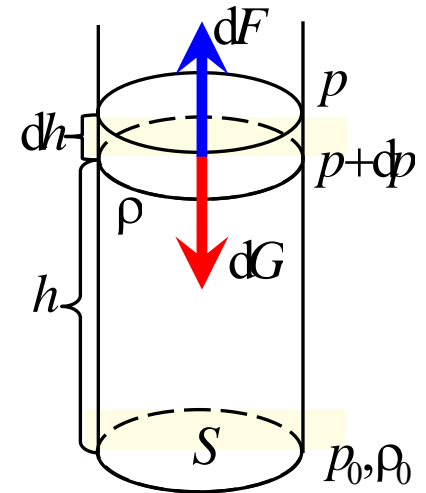
$$dG = \rho g dV = \rho g S dh$$

$$dF = dG$$

hustota vzduchu

$$\rho = \rho(p, T)$$

$$dp = -\rho g dh$$



- za zjednodušujícího předpokladu  $T = \text{konst.}$   $\longrightarrow \frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0} = \text{konst.}$

$$dp = -\rho_0 g \frac{p}{p_0} dh$$

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}}$$

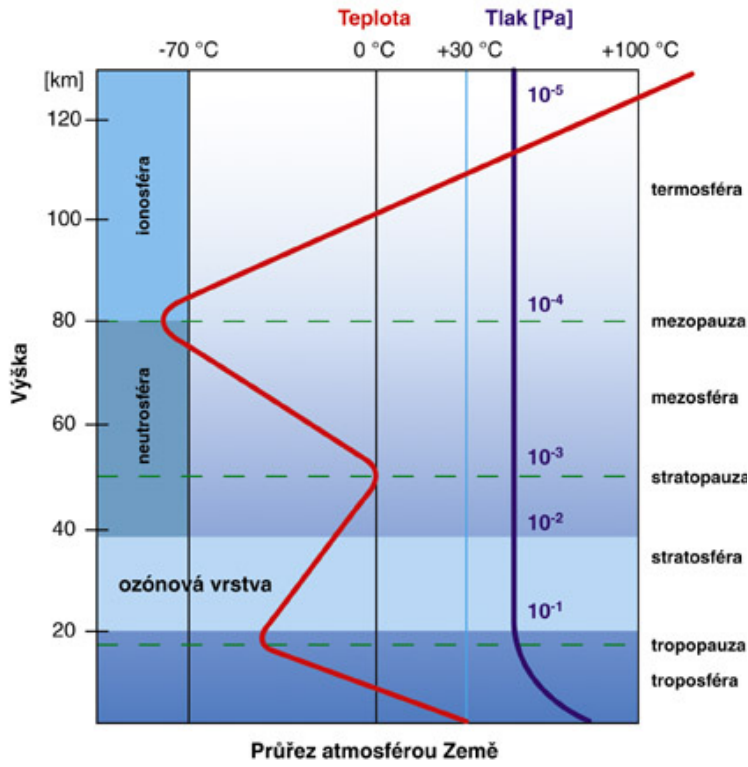
na tomto principu pracují  
barometrické výškoměry



# Termodynamika

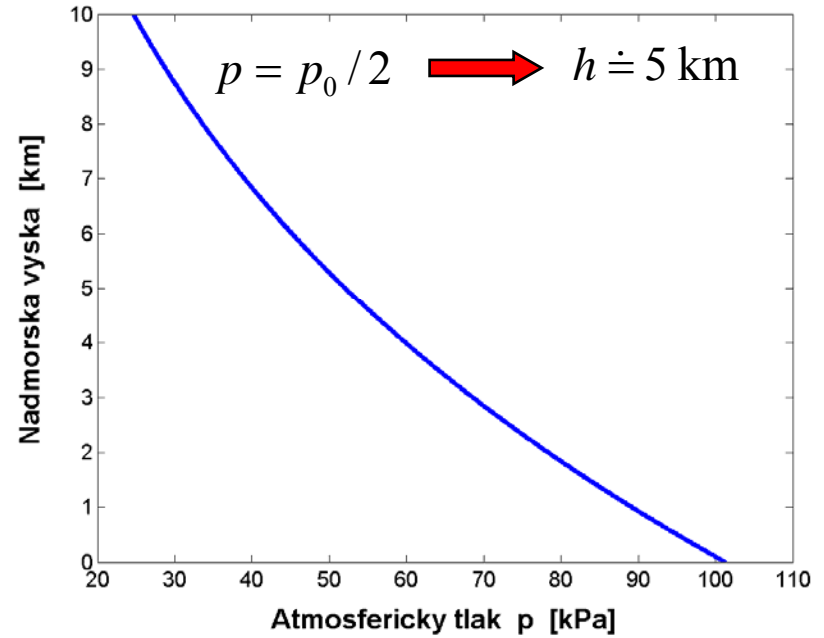
## Příklad: (barometrické měření výšky)

ve skutečnosti není teplota atmosféry s výškou stálá



$$\rho = \rho_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{1/n} \quad n \doteq 1,2$$

$$p(h) = p_0 \left( 1 - \frac{n-1}{n} \frac{\rho_0 g}{p_0} h \right)^{\frac{n}{n-1}}$$



# Tepelné stroje

## Přeměna tepla na mechanickou práci:

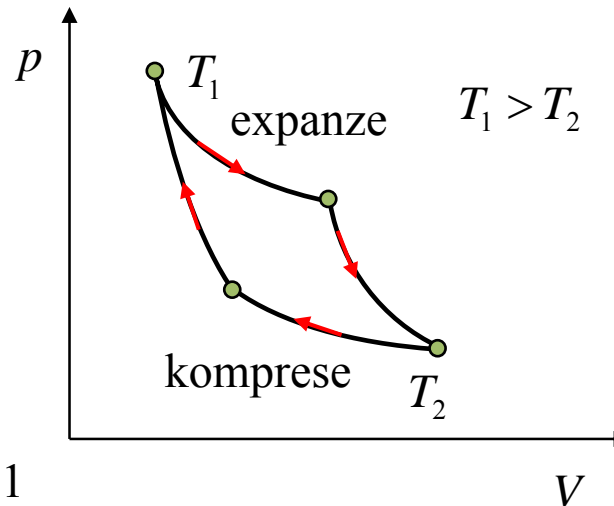
- ⊕ 1. termodynamický zákon neříká, zda je možné veškeré dodané teplo využít na konání práce (pouze při izotermickém ději s ideál.plynem)
- ⊕ pro trvalé konání práce je nutno provést cyklický (kruhový) děj
- ⊕ plyn (pracovní látka) prochází různými stavy, přičemž se vrací zpět do počátečního stavu
- ⊕ aby získaná práce byla nenulová je nutné plyn stlačovat při teplotě nižší nežli je teplota při expanzi ( $T_1 > T_2$ )

$$\Delta U = 0$$

$$A' = Q_1 - Q_2'$$

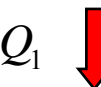
**tepelná účinnost:**

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} < 1$$

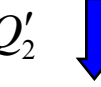


**Ohřivač  $T_1$**

$Q_1$



$Q_2'$



**Chladič  $T_2$**

# Tepelné stroje

## Carnotův kruhový ideální děj:

- ⊕ ideální tepelný stroj s maximální teoretickou účinností pro dané teploty chladíče a ohřivače ( $T_1 > T_2$ )
- ⊕ skládá se ze 2 izotermických a 2 adiabatických vratných dějů pro ideální plyn jako pracovní látku



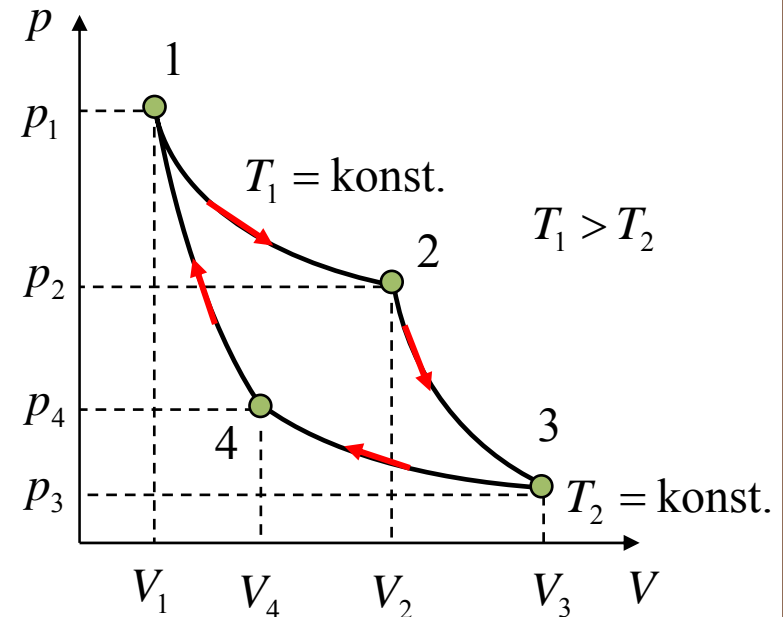
a) izotermická expanze:  $T_1 = \text{konst.}$

$$Q_1 = A'_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b) adiabatická expanze:  $Q = 0$

$$A'_2 = C_V (T_1 - T_2)$$

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$$



# Tepelné stroje

**Carnotův kruhový ideální děj:**

**c) izotermická komprese:**  $T_2 = \text{konst.}$

$$Q'_2 = -A'_3 = A_3 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

**Celková práce cyklu:**

$$A' = \sum_i A'_i = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \rightarrow A' = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

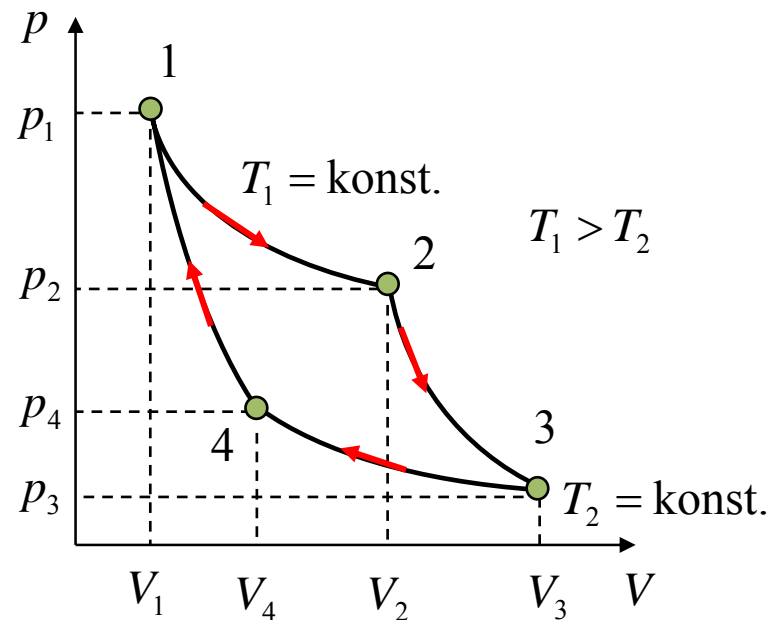
**Účinnost cyklu:**

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

**d) adiabatická komprese:**  $Q = 0$

$$A_4 = -A'_4 = C_V(T_1 - T_2)$$

$$T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$$



**Tepelný stroj je tím dokonalejší, čím bude menší rozdíl od účinnosti Carnotova cyklu**



# Tepelné stroje

## Obrácený Carnotův kruhový děj:

- ✦ obrácením směru Carnotova cyklu získáme ideální stroj, který pomocí dodávané mechanické práce  $A$  odvádí teplo  $Q_2$  z chladiče o teplotě  $T_1$  a předává teplo  $Q'_1$  zásobníku o teplotě  $T_1$

$$Q_2 + A = Q'_1$$

mechanická práce  
potřebná na  
kompresi pracovní  
látky



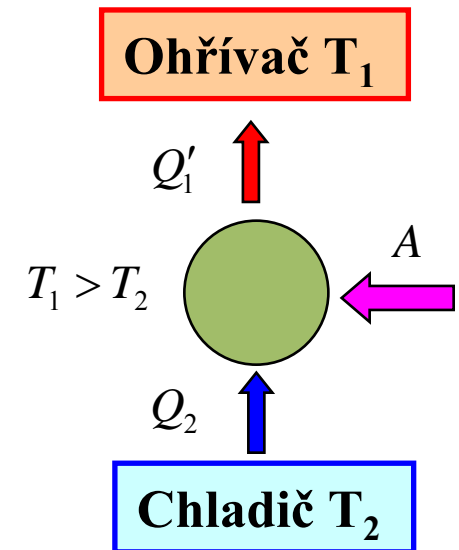
## Účinnost chlazení:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## Účinnost vytápění:

$$\xi = \frac{Q'_1}{A} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1$$

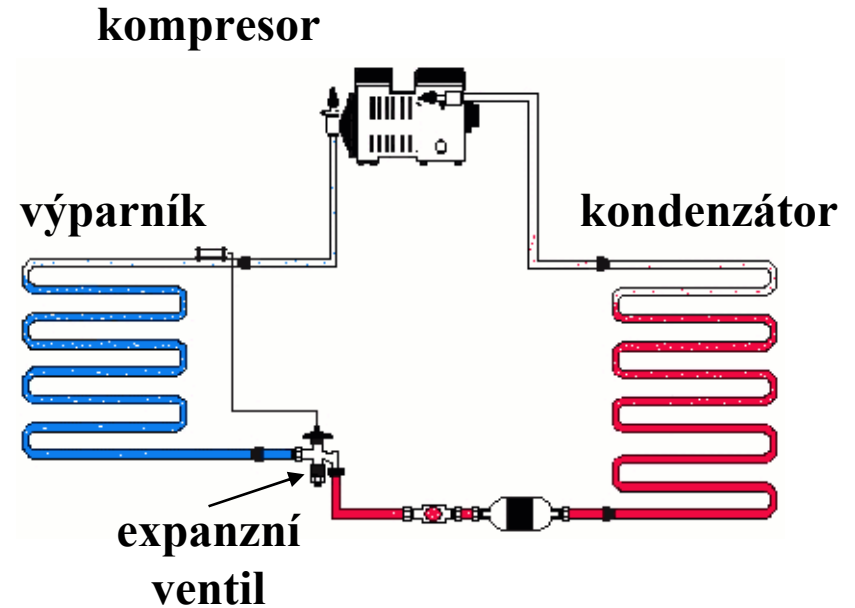
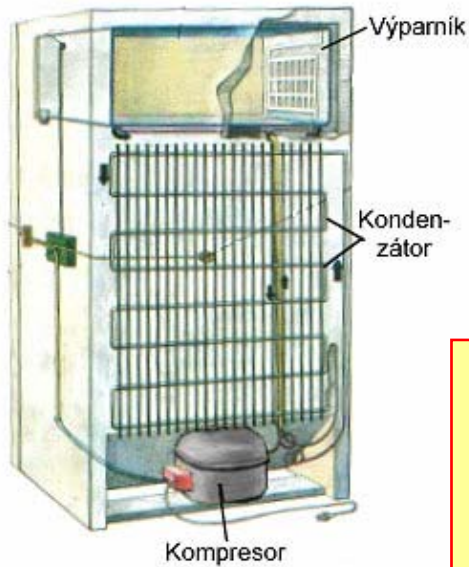
## princip chladících strojů a tepelných čerpadel



# Tepelné stroje

## Chladicí stroje

- ⊕ kompresorové ledničky
- ⊕ absorpční ledničky

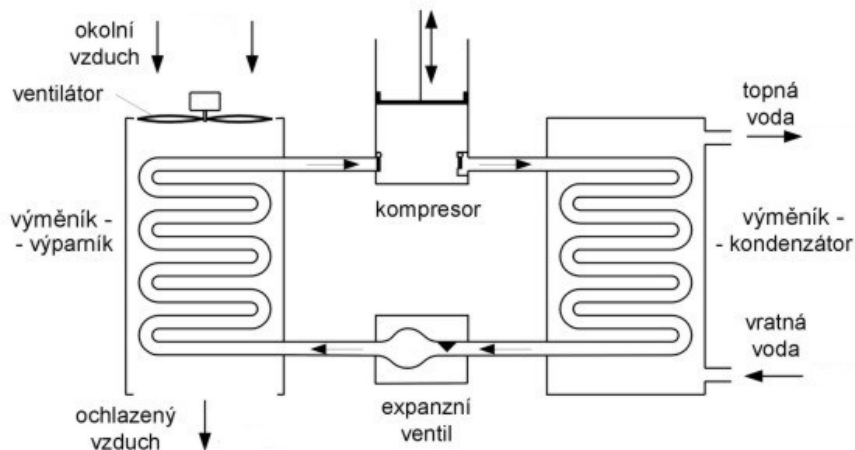
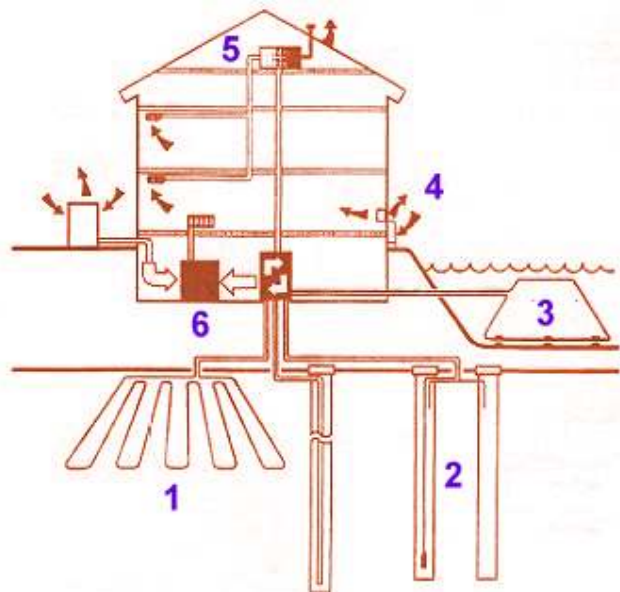


Chladivo – se musí dobře odpařovat při nízkém tlaku a nízké teplotě a zkapalňovat při vysokém tlaku a vyšší teplotě

Kompresor nasává páry chladiva z výparníku, stlačuje je a vhání do kondenzátoru, kde zkapalňují. Chladivo vrací zpět do výparníku, kde se teplem odebíraným z uskladněných potravin odpařuje.

# Tepelné stroje

## Tepelná čerpadla

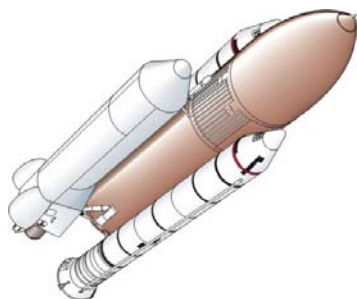


**Tepelné čerpadlo** - odnímá teplo jinému zdroji tepla, např. půdě v okolí domu, vzduchu, vodním zdrojům,...

Účinnost čerpadel je přibližně 2,5 – 4,5 (tj. na každou spotřebovanou 1 kWh elektrické energie získáme 2,5 – 4,5 kWh energie tepelné) – získaná teplota až 55 °C

# Tepelné stroje

- ⊕ **Tepelné stroje (motory)** pracují jako kruhový termodynamický děj
- ⊕ reálné oběhy se nahrazují tzv. **srovnávacími tepelnými oběhy**



- pracovní látka – ideální plyn
- stroj pracuje bez tření a tepelných ztrát



- lze relativně jednoduše určit **teoretickou účinnost** tepelného stroje  $\eta_T$  a parametry, na kterých závisí (např. kompresní poměr, ...)

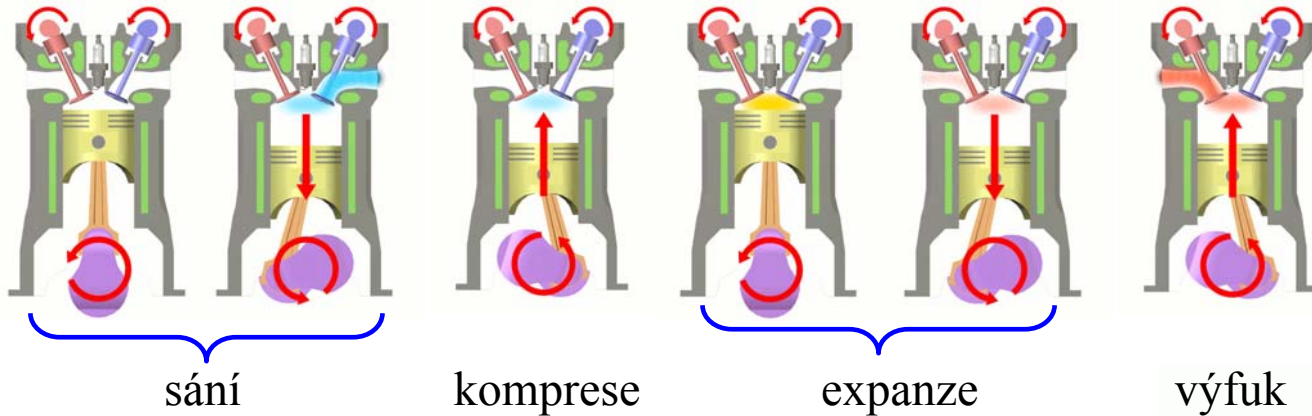
$$\eta_{skut} < \eta_T < 1$$

**Tepelné motory**

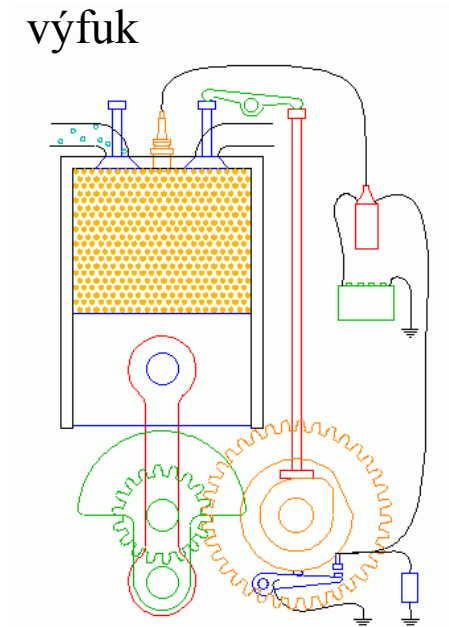
- ⊕ pístové
- ⊕ rotační
- ⊕ tryskové
- ⊕ raketové ...

# Tepelné stroje

## Čtyřdobý tepelný motor

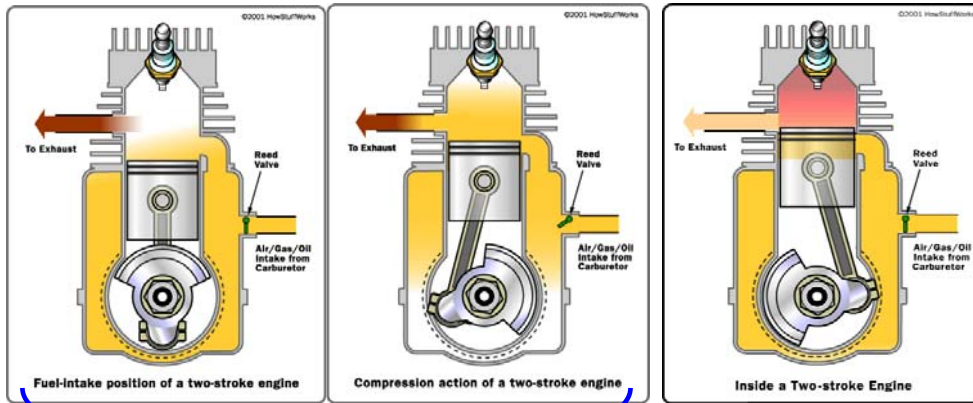


- ⊕ **mechanicky složitější konstrukce**
- ⊕ **větší rozměry a hmotnost**
- ⊕ **jeden cyklus potřebuje dvě otáčky pístu**
  
- ⊕ **vyšší účinnost spalování paliva (nižší spotřeba)**
- ⊕ **nižší hlučnost a emise**
- ⊕ **vyšší doba životnosti**



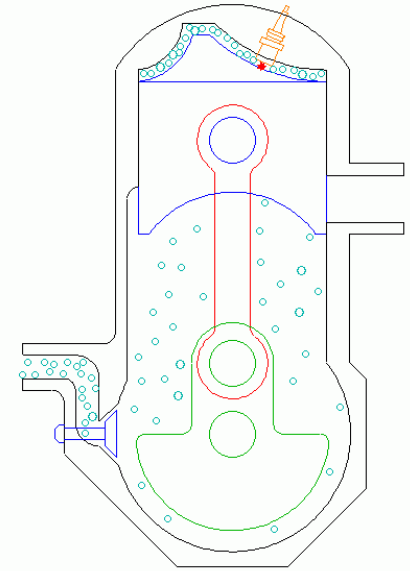
# Tepelné stroje

## Dvoudobý tepelný motor



sání + komprese

expanze + výfuk



Copyright 2000, Kaveney.com

- ⊕ **mechanicky jednodušší konstrukce**
- ⊕ **menší rozměry a hmotnost**
- ⊕ **jeden cyklus potřebuje jednu otáčku pístu**
- ⊕ **nižší účinnost spalování paliva (vyšší spotřeba)**
- ⊕ **vyšší hlučnost a škodlivé emise**
- ⊕ **nižší doba životnosti**



# Tepelné stroje

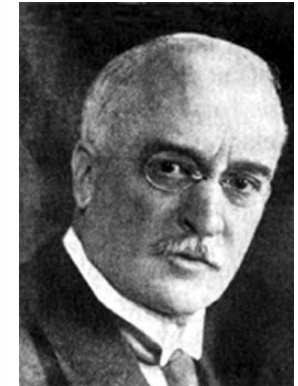
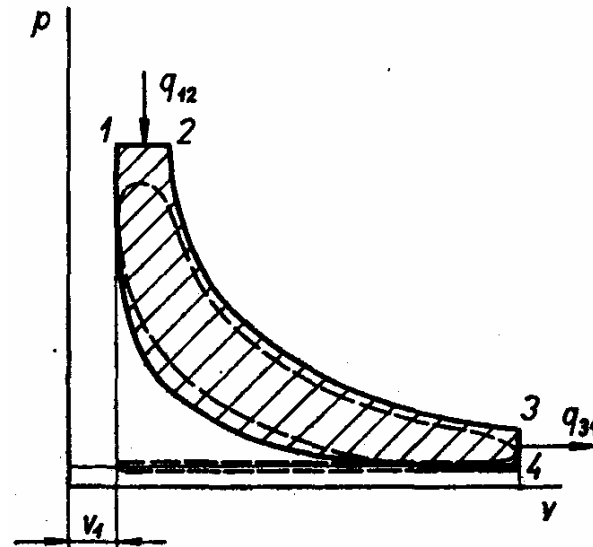
## Dieselův cyklus

- ❖ adiabatická komprese (4-1)
- ❖ izobarické hoření (1-2)
- ❖ adiabatická expanze (2-3)
- ❖ izochorická expanze (3-4)



tepelná účinnost až 50%

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \frac{\varphi^{\kappa-1}}{\kappa(\varphi-1)}$$

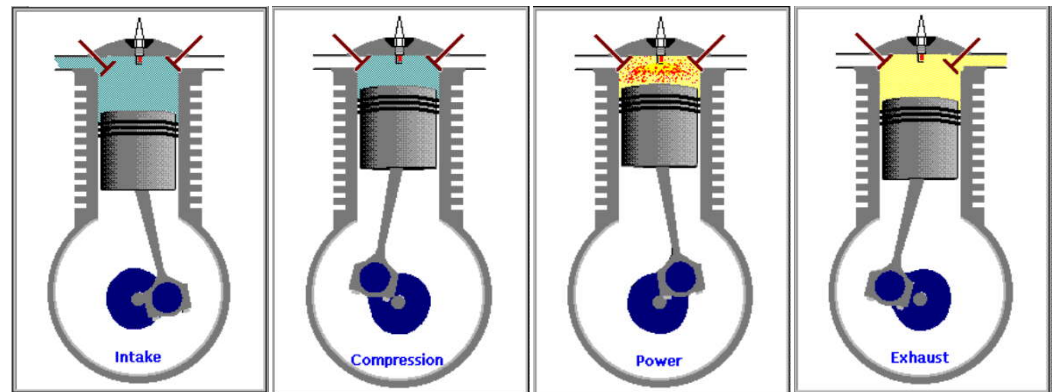


kompresní poměr

$$\varepsilon = \frac{V_4}{V_1} \approx 11 - 25$$

plnicí poměr

$$\varphi = \frac{V_2}{V_1}$$



# Tepelné stroje

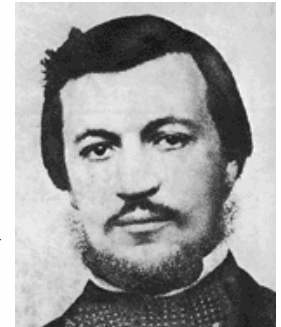
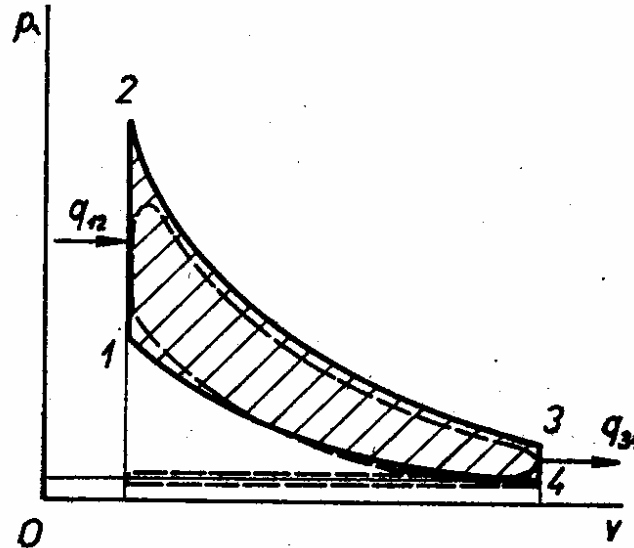
## Ottův cyklus

- ⊕ adiabatická komprese (4-1)
- ⊕ izochorické hoření (1-2)
- ⊕ adiabatická expanze (2-3)
- ⊕ izochorická expanze (3-4)



tepelná účinnost  $\approx 30\%$

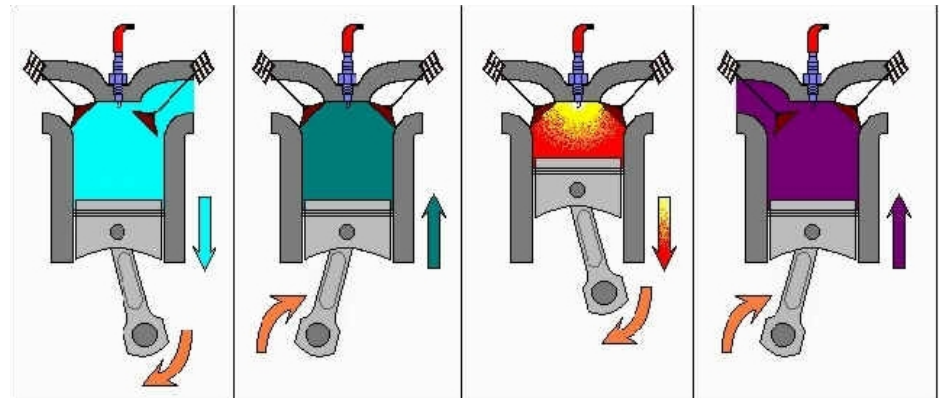
$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$



Nikolaus August Otto  
(1832 - 1891)

kompresní poměr

$$\varepsilon = \frac{V_3}{V_2} \approx 8 - 11$$

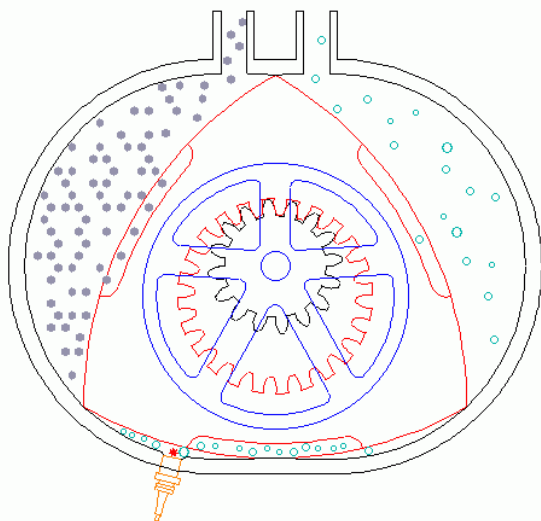




# Tepelné stroje

## Wankelův rotační motor

- ⊕ mechanicky jednodušší a spolehlivější konstrukce
- ⊕ jeden cyklus potřebuje jednu otáčku rotoru
- ⊕ nižší kompresní poměr
- ⊕ nižší účinnost spalování paliva (vyšší spotřeba)



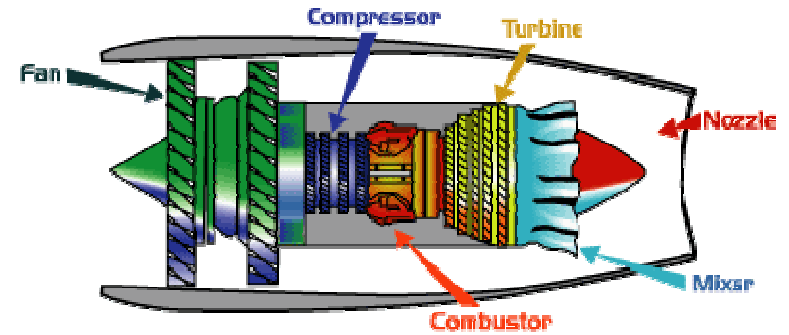
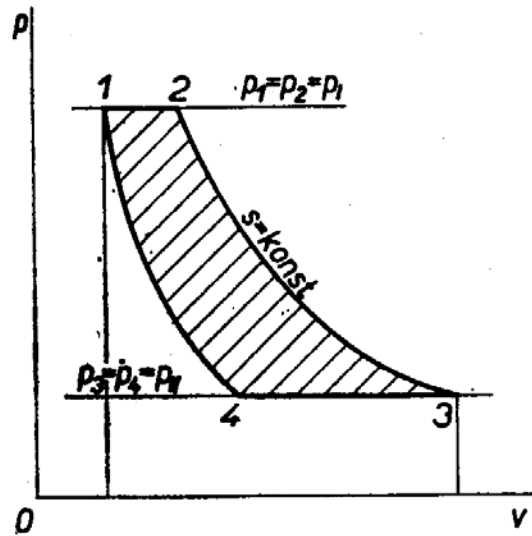
Copyright 2000, Keveney.com



©2001 HowStuffWorks

# Tepelné stroje

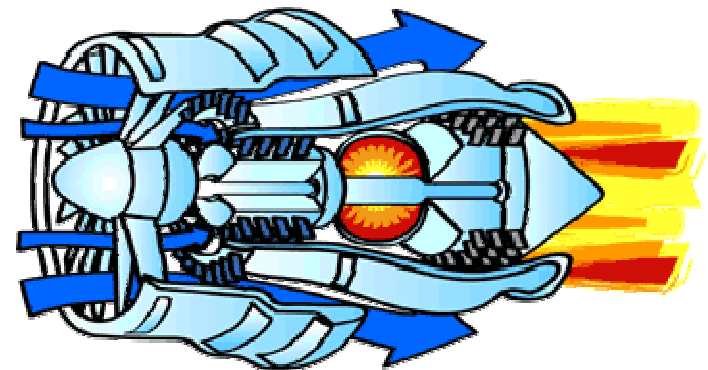
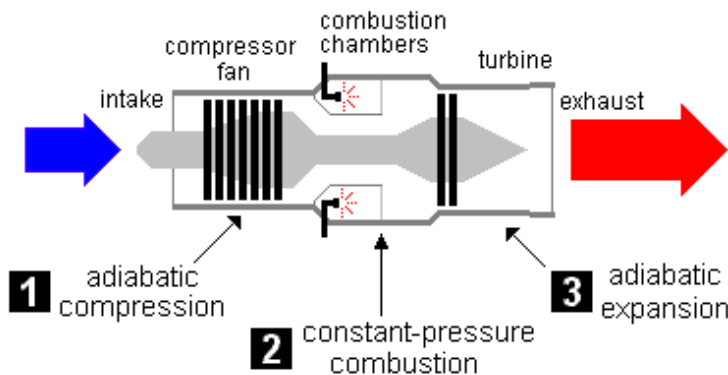
## Tryskový motor



tepelná účinnost

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

$$\varepsilon = \frac{V_4}{V_1}$$



# Druhý termodynamický zákon

- ☉ Pomocí Carnotova stroje můžeme formulovat **2.termodynamický zákon**, který nám určuje, jakou práci  $A'$  může soustava vykonat, je-li jí dodáno teplo

## Planckova formulace

nelze sestrojít (**perpetuum mobile 2.druhu**) periodicky pracující stroj, který by pouze ochlazoval tepelnou lázeň a konal rovnocennou práci

## Clausiova formulace

teplo nemůže samovolně přejít z tělesa studenějšího na těleso teplejší

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

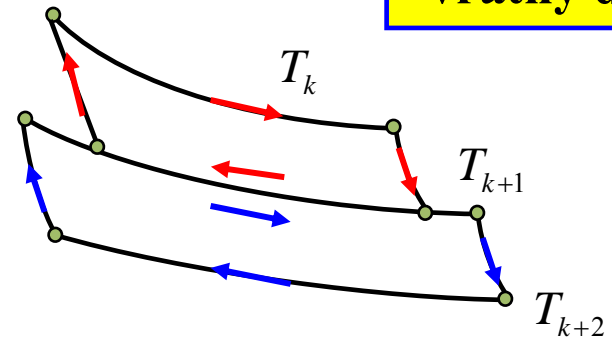
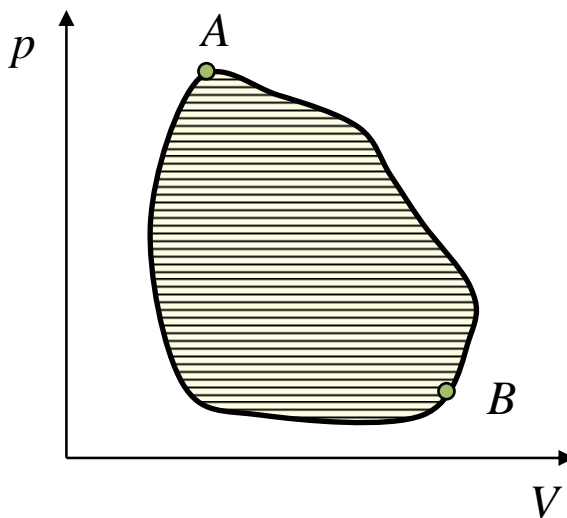
## Carnotovy věty:

1. Účinnost všech vratných Carnotových strojů, pracujících s týmiž tepelnými lázněmi, je stejná a závisí jen na teplotách obou lázní.
2. Účinnost libovolného nevratného Carnotova stroje není nikdy větší nežli účinnost vratného Carnotova stroje

# Druhý termodynamický zákon

## Matematická formulace 2. termodynamického zákona:

- jakýkoliv **vratný cyklus** v uzavřené term. homogenní soustavě lze rozdělit na nekonečně mnoho elementárních vratných Carnotových cyklů



vratný děj

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad \longrightarrow \quad \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} = 0 \quad \longrightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Entropie S

stavová veličina

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$



$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

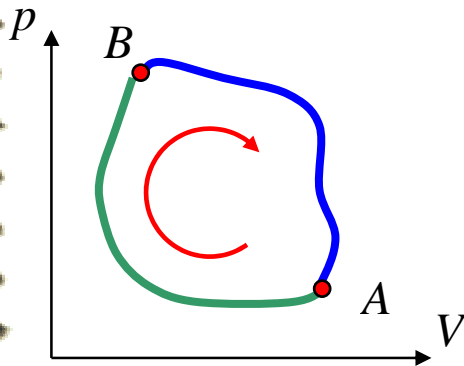
změna entropie

# Druhý termodynamický zákon

⊕ pro nevratné děje platí (podle Carnotovy věty):

nevratný děj

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{Q_1}{T_1} < -\frac{Q_2}{T_2} \longrightarrow \sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} < 0 \longrightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevr.})}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B(\text{vrat.})}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(\text{nevr.})}^B \frac{\delta Q}{T} - \int_{A(\text{vrat.})}^B \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$S_B - S_A - \int_{A(\text{nevr.})}^B \frac{\delta Q}{T} > 0$$

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

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

**princip růstu entropie  $\Delta S > 0$**

Entropie v uzavřené termicky homogenní soustavě roste, pokud probíhá nevratný děj

**rovnovážný stav = maximální entropie**

**Matematická formulace 2.termodynamického zákona (tzv.Clausiova nerovnost)**

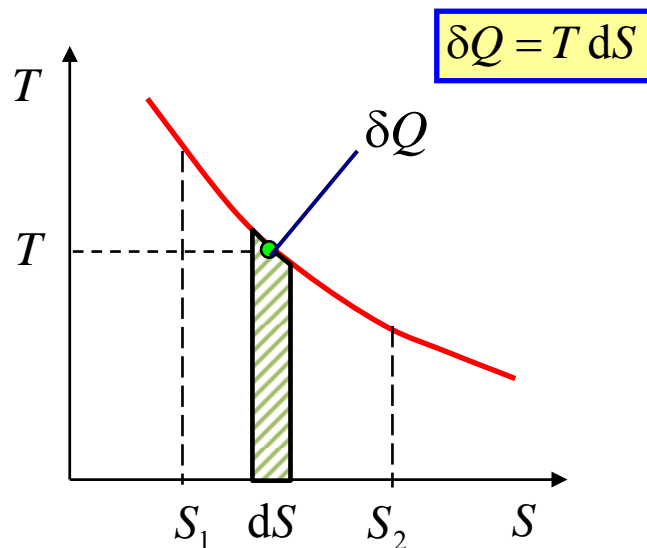
Entropie je mírou nevratnosti fyzikálních procesů

u otevřeného systému může entropie i klesat

$$dS = dS_{\text{int}} + dS_{\text{ext}} \quad dS_{\text{int}} \geq 0 \quad dS_{\text{ext}} \dots \text{libovolné}$$

# Druhý termodynamický zákon

## Entropie - termodynamické výpočty



## entropie ideálního plynu

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} \quad p = \frac{nRT}{V}$$



$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

# Entropie termodynamické soustavy

Entropie je určena až na aditivní konstantu  
 $S_0 = S(T_0 = 0 \text{ K})$

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

⊕ spojením 1. a 2. termodynamického zákona:

$$dU = \delta Q - \delta A' = TdS - pdV$$



$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

**Entropie ideálního plynu:**

$$S = f(V, T)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$



$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**změna entropie  
ideálního plynu**

# Třetí termodynamický zákon

## 3. termodynamický zákon:

**Žádným postupem nelze dosáhnout u žádné soustavy snížení její teploty na hodnotu 0 K konečným počtem operací**

$$T \rightarrow 0 \quad \longrightarrow \quad S = S_0 = 0$$

⊕ podle 2. termodynamického zákona:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1 \quad \longrightarrow \quad T_2 > 0$$

**Při teplotách blízkých 0 K se téměř zastavuje tepelný pohyb částic látky a tím se výrazně mění vlastnosti látek**

**např. tepelná kapacita, roztažnost a el.odpor látek se blíží nulové hodnotě**



# Termodynamické potenciály

- ⊕ v termodynamice se zavádějí následující funkce, které jsou totálním diferenciálem (tzv. **termodynamické potenciály**):

**Volná energie:**

patří mezi ně i  
**entalpie H a vnitřní energie U**

$$F = U - TS \quad \longrightarrow \quad dF = dU - TdS - SdT = \delta A' - SdT$$

Představuje část energie soustavy, která se za dané teploty spotřebuje na vykonanou práci

**Volná entalpie:**

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad \longrightarrow \quad dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV \quad \longrightarrow \quad dG = Vdp - SdT$$

$$(dG)_{p,T} = 0$$

**Při změnách skupenství a všech dějů probíhajících za stálé teploty a tlaku se volná entalpie nemění**

# Entropie – statistická interpretace

## Entropie:

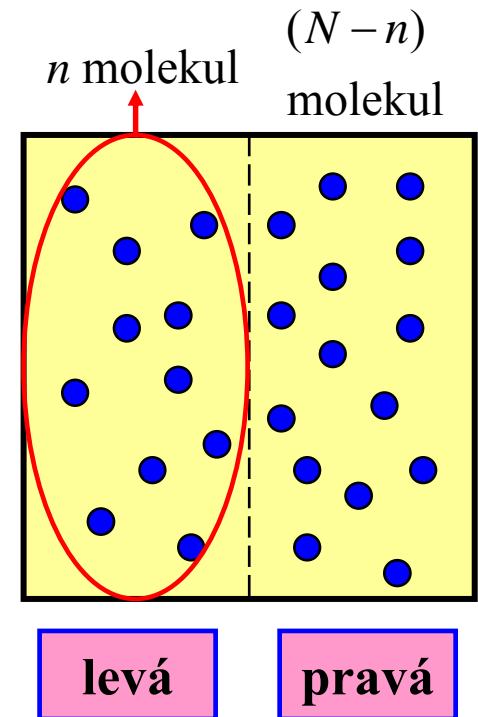
⊕ uvažujme plyn v nádobě ( $N$  molekul), kterou si rozdělíme na 2 poloviny

**Makrostav** – makroskopicky pozorovatelný stav plynu, který se dá rozlišit – např. různou hustotou, tlakem nebo teplotou

**Mikrostav** – mikroskopicky pozorovatelný stav plynu – tj. konkrétní způsob rozložení jednotlivých molekul v nádobě (molekuly jsou rozlišitelné)

Počet makrostavů systému:  $N + 1$

Počet mikrostavů systému:  $W = \binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$



Termodynamická  
pravděpodobnost  $W$

# Entropie – statistická interpretace

**Termodynamická pravděpodobnost  $W$**   
- počet mikrostavů systému, kterými lze realizovat zvolený makrostav

$$n = \frac{N}{2} \quad \rightarrow \quad W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \rightarrow \text{max.}$$



**Samovolně se bude systém vždy vyvíjet od méně pravděpodobného stavu k stavu nejpravděpodobnějšímu (termodyn.rovnováha)**

**Nejpravděpodobnější makrostav je realizován největším počtem mikrostavů**

- pokládáme ho za **rovnovážný stav** termodynamického systému

**Rovnovážný stav se vyznačuje max.entropií**

**Entropie**



**Termodynamická pravděpodobnost**

# Entropie – statistická interpretace

⊕ uvažujme 2 látky (např. plyny) ve 2 nádobách

⊖ entropie je aditivní fyzikální veličina, tj.  $S = S_1 + S_2$

⊖ počet mikrostavů soustavy jako celku:  $W = W_1 \cdot W_2$



L. Boltzmann

Entropie jako funkce počtu mikrostavů  $S=f(W)$

$$S = f(W) = f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Takovéto podmínce vyhovuje  
logaritmická funkce

$$S = K_1 \ln W + K_2$$

$$S = k \ln W$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Změna entropie:

⊕ 2 makrostavy s počtem mikrostavů  $W_0$  a  $W$

$$\Delta S = k \ln \frac{W}{W_0}$$

Boltzmannova  
konstanta