APLIKACE TD POTENCIÁLŮ

KOEFICIENTY LINEÁRNÍ ODEZVY

- analytická struktura termodynamiky odhaluje (nepřebernou) řadu vztahů mezi makroskopickými veličinami
  $\Rightarrow$ umožňuje experimentálně určit i takové, které je obtížné/nemožné měřit přímo
- koeficienty odezvy jsou typicky dobře měřitelné veličiny, které určují, jak se nějaká fyzikální veličina v kontrolovaném procesu mění při změně jiné veličiny

$$dX = \underbrace{\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z}_{\text{koeficient odezvy}} dY \quad \Rightarrow \quad X(B) - X(A) = \int_A^B \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY$$

Př: • koeficient tepelné roztažnosti (za konst. tlaku)

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad <> 0$$

• izotermická kompresibilita

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad > 0 \quad \text{(ukážeme později)}$$

$\overset{\shortparallel}{\beta}$ – časté alternativní značení

$\Rightarrow$ celkově dostáváme pro $V = V(T, p)$

$$dV = V\alpha\, dT - V\kappa_T\, dp \qquad (*)$$

- co víme o $p = p(T, V)$?

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = /\text{pravidlo „-1"}/ = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]^{-1} = -\frac{1}{V\kappa_T}$$

$$\Rightarrow dp = \frac{\alpha}{\kappa_T}dT - \frac{1}{V\kappa_T}dV \qquad (**)$$

$\Rightarrow$ stačí proměřit α, κ_T a známe i závislost tlaku na teplotě a objemu

! ve (*) a (**) jsou α, κ_T funkce (T, p) resp. (T, V) !
a tuto substituci bez znalosti stavové rovnice neumíme provést $\Rightarrow$ vztahy jsou užitečné opravdu jen „lokálně"

<u>Pozorování</u>: (omezujeme se na uzavřené systémy, $dN=0$)

- $dG = -SdT + Vdp$
- $dF = -SdT - pdV$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) \quad \& \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)$$

$\Rightarrow$ i) koeficienty lin. odezvy lze vztáhnout k druhým derivacím vhodného TD potenciálu

ii) koeficienty odvozené z různých potenciálů nejsou nezávislé

→ ad ii, – ~~toto~~ jistě není překvapivé – TD pot. jsou svázány LT ⇒ jsou to jen různá ekvivalentní vyjádření téhož, nenesou žádnou nezávislou informaci

⇒ mělo by tedy být možné vyjádřit ∀ druhé derivace ∀ TD potenciálů pomocí „základní sady" odvozené z jednoho vybraného

- standardně se volí $G = G(T,p)$, neboť T, p lze dobře laboratorně kontrolovat:

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

1, $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)$

2, $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$

3, $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$

$$C_p = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_p = \left(\frac{dU + p\,dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{d(U+pV)}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad (\Leftarrow dH = T\,dS + V\,dp)$$

Pozorování: • $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ není další nezávislý koeficient:

dG je úplný diferenciál ⇒ smíšené druhé derivace jsou záměnné ⇒

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) \Leftrightarrow \underbrace{-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\text{Maxwellova relace}} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\alpha$$

MAXWELLOVY RELACE

- rovnosti různých parciálních derivací stavových funkcí, které plynou z úplnosti diferenciálů TD potenciálů

Př: i) $dU = TdS - pdV + \mu dN$

- generuje 3 páry smíšených druhých derivací

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_N \quad \Leftrightarrow \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

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

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

ii) $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

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

- mohli bychom pokračovat, avšak vzor je jasný:

1) $dA = y_1 dX_1 + y_2 dX_2 + \sum_i y_i dX_i + \sum_j X_j dy_j$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial y_1}{\partial X_2}\right)_{X_1, X_i, y_j} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial X_1}\right)_{X_2, X_i, y_j}$$

2) LT: $dA[y_1] = -X_1 dy_1 + y_2 dX_2 + \dots$

$$\Rightarrow -\left(\frac{\partial X_1}{\partial X_2}\right)_{y_1, X_i, y_j} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1}\right)_{X_2, X_i, y_j}$$

⇒ 1, pro daný typ systému stačí znát diferenciál jediného TD potenciálu

<u>Př:</u> mg. systém ⇒ $dU = \dots + HdM + \dots$

2, na úrovni diferenciálů odpovídá LT prohození významu (závislá/nezávislá) v daném páru sdružených proměnných a změně znaménka u příslušného příspěvku

3, správný potenciál identifikuji podle nez. proměnných:

$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z_1, z_2}$ ⇒ hledám pot., jehož přirozenými nezávislými proměnnými jsou y, z_1, z_2

! může pomoci také $A = A(x, z_1, z_2)$ ⇐ derivace inv. funkce

4, ∀ Max. relace přečtu přímo z příslušného diferenciálu

<u>Pozn:</u> • existují mnemotechniky typu „magický čtverec" = „Velmi Těžko pamatovatelné Schéma"

NEDOPORUČUJI POUŽÍVAT, postup 1–4 mi nezáleží(nejší)

Redukce derivací

- vyjádření libovolné parciální derivace pomocí zvolené sady nezávislých (+ samotné stav. veličiny)
- spec. uzavřené systémy $dW = -pdV$, $dN = 0$ (⇒ 2 stupně volnosti)

⇒ α, κ_T, C_p (postup viz DOPLŇKY na www)

• kromě MR máme k dispozici:

1, derivaci implicitní funkce (pravidlo −1)

2, derivaci složené fce (řetízkové pravidlo)

3, derivaci inverzní funkce

4, známé diferenciály TD potenciálů

Příklad: • změna entropie při změně tlaku za konstantního Gibbsova potenciálu (a konst. N − dále se rozumí implicitně)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = \Big/ \text{1, TD potenciál do čitatele} \Big/ = -\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p}$$

$$= \Big/ \text{2, rozepíšu diferenciál TD potenciálu } dU = TdS - pdV \Rightarrow dG = -SdT + Vdp \Big/ =$$

$$= -\frac{-S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + V\overbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_S}^{=1}}{-S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p + V\cancel{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_p}} = \frac{V - S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}$$

= 0 ... derivace 1 nezávislé proměnné podle druhé

a, jmenovatel: 3, derivace s entropií převedeme do čitatele

3a, eliminujeme pomocí MR

3b) pomocí vztahu pro derivaci slož. fce upravíme na derivaci podle teploty $\Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X = C_X$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{C_p}$$

inv. fce

b) čitatel

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \overset{3)}{=} -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{C_p} = \Big/ \begin{array}{l} dG = -S\,dT + V\,dp \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{array}$$

$$= \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} = \frac{TV\alpha}{C_p}$$

c) celkem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_G = \frac{V - S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S}{S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p} = \frac{V - STV\alpha/C_p}{ST/C_p} = V\,\frac{C_p - ST\alpha}{ST}$$

⇒ derivaci jsme vyjádřili pomocí C_p, α, κ_T a samotných stavových veličin

Pozn.: • vždy je užitečné hlídat extenzivitu

→ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)$ je extenzivní (extenzivní podle intenzivní), výsledek je také extenzivní ($\propto V$)

Př: 1) Meyerův vztah (detailně viz www/DOPLŇKY)

- co s derivací $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$ pro $X \neq p$; spec $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \Big/ S = S(T,V) = S(T, p(T,V)) \Big/$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \Big/ \begin{array}{l} dG = -S\,dT + V\,dp \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{array} \Big/$$

$$= C_p + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \boxed{C_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} < C_p}$$

- poslední nerovnost plyne z faktu, že $\kappa_T > 0$

Plyne z podmínky stability

- $U(S, V, \dots)$ nabývá v rovnováze minima

$\Rightarrow$ je konvexní fcí ext. proměnných

$\Rightarrow F(T, V, \dots)$ je konvexní fcí ext. proměnných

$\Leftrightarrow d^2F = d^2F(dV, \dots)$ je pozitivně-definitní kvadr. forma v diferenciálech ext. proměnných

spec. $$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\kappa_T} > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$$

- stejně tak d^2S je negativně-definitní forma

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \left(\frac{\partial (1/T)}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \Rightarrow C_V > 0$$

$\Rightarrow$ celkem máme $C_V > 0$, $C_p = C_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T} > C_V$

(pokud systém přijímá teplo za konst. tlaku, musí zároveň konat práci, jinak by tlak stoupal $\Rightarrow C_p > C_V$)

2) **skon adiabaty a izotermy v p–V diagramu** (cf. Carnotův cyklus)

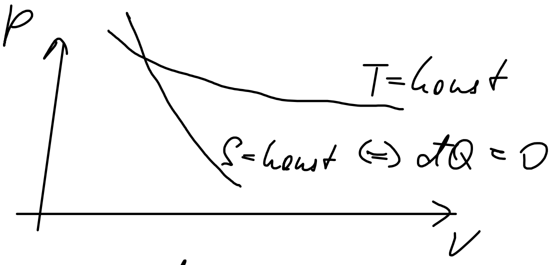
$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \Big/ \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Big/ = \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

inverzní fce

složená fce

$$= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_V}{C_p} \Rightarrow \boxed{\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} < 1}$$

$$\Rightarrow \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S} < 1 \quad \Rightarrow$$

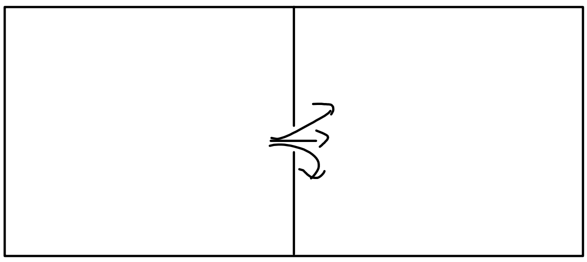


→ obrázek pro Carnotův cyklus byl správně!

(nebylo to však zásadní; důležité bylo, aby $dT = 0$ a $đQ = 0$ nesplývaly)

APLIKACE

1, Volná expanze do vakua



$U = \text{konst} \Rightarrow$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = - \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \Big/ dF = -S\,dT - p\,dV \Big/$$

$$= - \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}{C_V} = -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{\alpha}{\kappa_T} - p\right) = \mu_J \quad \begin{pmatrix}\text{Jouleův} \\ \text{koeficient}\end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \Delta T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{C_V}\left(T\frac{\alpha}{\kappa_T} - p\right) dV$$

∀ veličiny pod integrálem nutno vyjádřit jako fce V pro dané $U = \text{konst}$: $T = T(V)$, $\alpha = \alpha(V)$, ...

Pozn:

- pokud bychom znali $U = U(T,V)$, potom je samozřejmě lépe využít $U(T_1,V_1) = U(T_2,V_2)$
- pro malé změny platí $\Delta T \simeq -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{\alpha}{\kappa_T} - p\right)\Delta V$

Id. plynu:

$$U = cNk_BT \Rightarrow C_V = cNk_B$$

$$V = \frac{Nk_BT}{p} \Rightarrow \alpha = \frac{Nk}{Vp} = \frac{1}{T} \quad \& \quad \kappa_T = \frac{Nk_BT}{p^2V} = \frac{1}{p}$$

$$\Rightarrow \mu_J = -\frac{1}{cNk_B}\left(T\frac{p}{T} - p\right) = 0$$

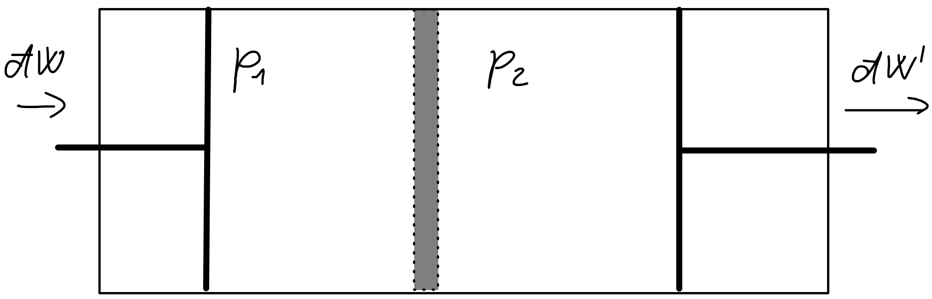
$\Rightarrow$ pro id. plyn se teplota nemění ✓

vdW plyn:

cvičení: $\mu_J = -\frac{a}{C_V}\left(\frac{N}{V}\right)^2 < 0 \Rightarrow$ plyn se ochladí

- efektivitu ochlazení určuje koef. a – míra interakcí mezi částicemi

2) Jouleův – Thomsonův proces (throttling)



porézní přepážka

- počáteční stav: p_1, V_1 & $V_2 = 0$
  $\rightarrow$ vnitřní energie U_1

$$\boxed{\Delta p = p_2 - p_1 < 0}$$

- koncový stav: $V_1 = 0$ & p_2, V_2

$$\rightarrow U_1 + p_1V_1 - p_2V_2 = U_2$$

- $\Rightarrow U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \iff \boxed{H_1 = H_2}$

- proces reálně izoentalpický není (je nerovnovážný)
  stejně jako u volné expanze platí rovnost
  jen na začátku a na konci
- pro malý rozdíl tlaků $\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \Delta p \equiv \mu_{JT} \Delta p$
- pro Δp velké lze opět integrovat:

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT}(p)\, dp$$

(T, p, H jsou stavové veličiny => mohu skutečný nerovnovážný proces nahradit kvazistatickou trajektorií)

$$\to \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = - \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \overset{\text{Gibbs}}{=} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Big/$$

$$= \frac{TV\alpha - V}{C_p} \Rightarrow \boxed{\mu_{JT} = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)}$$

- pro id. plyn $\alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow$ opět $\mu_{JT} = 0$
- <u>reálné plyny:</u>
  a) $\alpha(T) > T^{-1} \Rightarrow \mu_{JT} > 0 \Rightarrow$ chlazení

  b) $\alpha(T) < T^{-1} \Rightarrow \mu_{JT} < 0 \Rightarrow$ zahřívání

<u>TEPLOTA INVERZE</u> $T_{inv}\,\alpha(T_{inv}) = 1$

- pro $T < T_{inv}$ chlazení
  $T > T_{inv}$ ohřívání

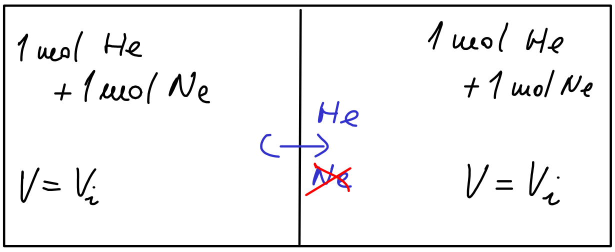
(viz cvičení a J-T s vdW plynem)

3, Práce v izotermickém procesu

• úlohy 6.2-2 & 6.2-3 v [Callen], str. 160

6.2-3

$T = \text{konst}$



$V_i = 10\,l$; Jakou práci musíme vykonat, abychom posunuli píst tak, že $V_L = 5\,l$ & $V_R = 15\,l$?

1, Víme (cvičení), že

$$F_{R,L}(T,V,N_1,N_2) = F_{R,L}(T,V,N_1) + F_{R,L}(T,V,N_2)$$

$$\& \quad F(T,V,N) = N k_B T \left\{ f_0 - \log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N}\right)\right]\right\}$$

$$\Rightarrow F_R = N_1^R k_B T \left\{ f_0 - \log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c \left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_1^R}\right)\right]\right\} + N_2^R k_B T \left\{ f_0 - \log\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^c \left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_2^R}\right)\right]\right\}$$

$$= \left(N_1^R + N_2^R\right) k_B T \left\{ f_0 - \log\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\right\} - N_1^R k_B T \log\left[\left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_1^R}\right)\right] - N_2^R k_B T \log\left[\left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_2^R}\right)\right]$$

$N_2 \rightsquigarrow Ne \Rightarrow N_2^R = N_2^L = \text{fix}$

$$\Rightarrow F_{celk} = N k_B T \left(f_0 - \log\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\right) - N_1^R k_B T \log\left[\left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_1^R}\right)\right] - \frac{1}{2} N_2 k_B T \log\left[\left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{2N_0}{N_2}\right)\right] - N_1^L k_B T \log\left[\left(\frac{V^L}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_1^L}\right)\right] - \frac{1}{2} N_2 k_B T \log\left[\left(\frac{V^L}{V_0}\right)\left(\frac{2N_0}{N_2}\right)\right]$$

• rovnováha vůči výměně He: $N_1^L = N_1 - N_1^R$ & $\frac{\partial F}{\partial N_1^R} = 0$:

$$-k_B T \log\left[\left(\frac{V^R}{V_0}\right)\left(\frac{N_0}{N_1^R}\right)\right] + k_B T + k_B T \log\left[\left(\frac{V^L}{V_0}\right)\frac{N_0}{N_1 - N_1^R}\right] - k_B T = 0$$

$$\Rightarrow \log\left[\frac{V_L}{V_R}\,\frac{N_1^R}{N_1 - N_1^R}\right] = 0 \Rightarrow \frac{N_1^R}{N_1 - N_1^R} = \frac{V_R}{V_L} \Rightarrow \frac{V^L}{N_1^L} = \frac{V^R}{N_1^R}$$

$$\Rightarrow N_1^R k_B T \log\left[\frac{V^R}{N_1^R}\frac{N_0}{V_0}\right] + N_1^L k_B T \log\left[\frac{V_L}{N_1^L}\frac{N_0}{V_0}\right]$$

$$= N_1 k_B T \log\left[\frac{V^R}{N_1^R}\frac{N_0}{V_0}\right] \quad \& \quad \frac{V^R}{N_1^R} = \frac{V}{N_1} : \quad V = V^R + V^L$$

$$\frac{V^R+V^L}{N_1^R+N_1^L} = \frac{V^R + V^R \frac{N_1^L}{N_1^R}}{N_1^R + N_1^L} = \frac{V^R N_1}{N_1^R N_1} = \frac{V^R}{N_1^R}$$

$$\Rightarrow \boxed{F = N k_B T \left(f_0 - \log\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\right) - \frac{1}{2} N_2 k_B T \log\left[\frac{V^R V^L}{V_0^2}\frac{4 N_0^2}{N_2^2}\right] - N_1 k_B T \log\left(\frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N_1}\right)}$$

$\Rightarrow$ jediný proměnný příspěvek je $-\frac{1}{2} N_2 k_B T \log\left(\frac{V^R V^L}{V_0^2}\right)$

$$\Rightarrow \underset{\underset{[W]_T\,!}{\parallel}}{\Delta F} = -\frac{1}{2} N_2 k_B T \log\Big[\underset{\underset{\frac{(V^R V^L)}{(V^R V^L)_i}}{\uparrow}}{\frac{5 \cdot 15}{10^2}}\Big] = \frac{1}{2} N_2 k_B T \log\left(\frac{4}{3}\right)$$

• spec $N_2 = 2 N_A \quad \Rightarrow \quad \boxed{W = RT \log\left(\frac{4}{3}\right)}$

Co: zkuste spočítat práci přímo integrací

Callen str. 160, 6.2-2

V nádobě rozdělené pístem se nachází v každé komoře 1 mol vdW plynu. Oba plyny mají stejné parametry 'c' a 'b', ale různé konstanty 'a':

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a_i}{v^2} \qquad u = cRT - \frac{a_i}{v}$$

Celý systém je v kontaktu s lázní o teplotě T. Jakou práci plyn vykoná, pokud nádoba zdvojnásobí objem a přitom vnitřní píst udržuje mechanickou rovnováhu mezi komorami?