

1 Termodynamika

1.1 Základné pojmy termodynamiky

Kľúčové slová Mikroskopický a makroskopický stav termodynamického systému. Stav termodynamické rovnováhy. Počet makroskopických stupňů volnosti, stavové rovnice. Termodynamické procesy (vratný, nevratný, rovnovážný, nerovnovážný, cyklický). Grafická reprezentace rovnovážných dějů (děj adiabatický, izotermický, polytropický, apod.), změny stavových veličin v jejich průběhu. Výpočet změn stavových veličin v průběhu nerovnovážných procesů metodou reprezentujících rovnovážných procesů. Závislost stavových veličin na množství substance.

Termodynamický systém (TS) súbor častíc v súvislej priest. oblasti t.ž.

1. veľký počet častíc
2. malé rozmery častíc voči rozmerom oblasti
3. oblasť má presne definovanú hranicu nulovej hrúbky

Makroskopický stav TS max. informácia o TS získateľná makroskopickými fyzikálnymi meraniami; zadanie makroskopického stavu TS zodpovedá zadaniu čís. hodnôt **stavových veličín** (U, P, V, S, T)

Pozn. Vlastnosti stavovej veličiny - Veta o 5 ekvivalentoch:

$$\omega(x, y) \dots d\omega(x, y) = a(x, y) dx + b(x, y) dy$$

1. $\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}$
2. $\exists f(x, y)$ t.ž. $a = \frac{\partial f}{\partial x}, b = \frac{\partial f}{\partial y}$
3. $\exists f(x, y)$ t.ž. $\int_A^B d\omega(x, y) = f(x_B, y_B) - f(x_A, y_A)$
4. krivkový integrál nezávisí na ceste
5. krivkový integrál po uzavretej ceste je nulový

Mikroskopický stav TS najúplnejšia info o TS na mikroskopickej úrovni (klasický TS $\dots q_j, p_j$ pre všetky častice, kvantový TS \dots vln. f-cia celého systému)

Stav termodynamickej rovnováhy (TR) výsledok **relaxačných dejov** = samovoľnej evolúcie za nejakých nastavených **vonkajších** podmienok; vlastnosti:

1. nezávislosť na čase
2. nezávislosť na minulosti
3. absencia makroskopických tokov hmoty a energie

Základný postulát termodynamiky (0. Termodynamický zákon) *TS, kt. je izolovaný, alebo sa nachádza v nemenných vonkajších podmienkach, prejde vždy samovoľne do TR. Stav TR je spontánne nenarušiteľný. Analógia: kôň a mrkva*

Makroskopické stupne voľnosti stavové veličiny, ktoré nie sú zviazané vonkajšími podmienkami (t.j. systém si ich nastavuje sám \Rightarrow tak aby dosiahol TR)

Stavové r-ce funkcionálne vzťahy medzi stav. veličinami, kt. sa objavujú v TR; počet nezávislých stavových veličín (= 2) ... dim. súr. súst., v kt. sa TR reprezentuje bodom; pre ideálny plyn:

$$U(T, V) = (U_0 +) \frac{3}{2} RT \quad (\text{kalorická s.r.})$$

$$P(T, V) = \frac{T}{V} nR \quad (\text{termická s.r.})$$

$$U(S, V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{S}{S_0} \right) \quad (\text{majstrovská f-cia})$$

$$U(S, V, N) = U_0 N \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{S}{3/2 k_B N} \right) \quad (\text{majstrovská f-cia z cvika})$$

Makroskopické stupne voľnosti (alt.) nezávislé stavové veličiny v TR

Termodynamický dej prechod TS z východzieho rovnovážneho stavu do konečného rovnovážneho stavu (intermediálne stavy všeobecne nerovnovážne)

rovnovážny idealizácia; dej, kt. prechádza stavmi TR; počas celého deja platia stav. r-ce; v priestore stavov TR je reprezentovaný spojitou čiarou

vratný dej, pri ktorom je prechod **celého vesmíru** (TS + okolie) z konečného stavu do počiatočného uskutočniteľný

nerovnovážny, nevratný ... (príklad: váza spadne na zem a rozbije sa)

cyklický počiatočný rovnovážny stav = konečný rovnovážny stav

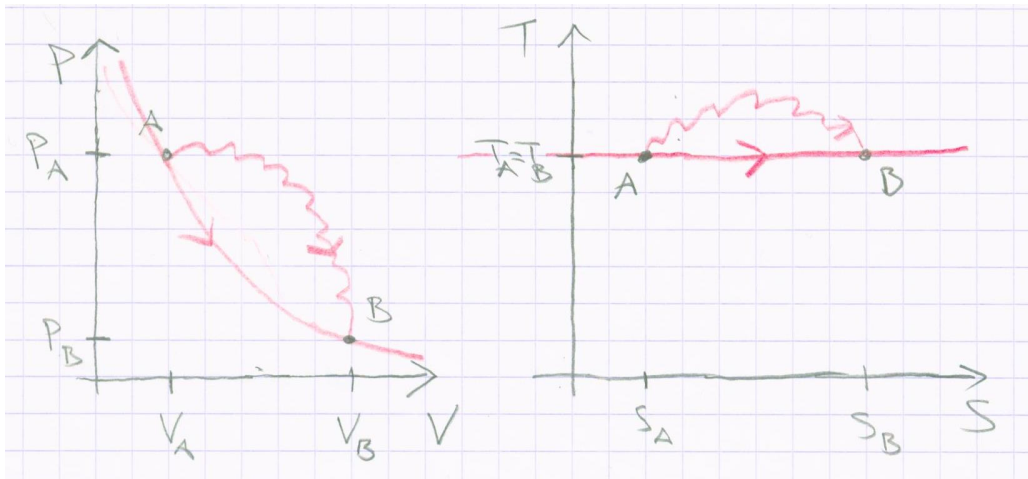
Pozor!!! Termodynamika **neodôvodňuje** vznik TR ani väzieb medzi stav. veličinami v nej a **neodvádza** explicitný tvar stav. r-íc.

Grafická reprezentácia rovnovážnych dejov s ideálnym plynom

Pozn. PV diagram \sim pracovný, TS diagram \sim tepelný

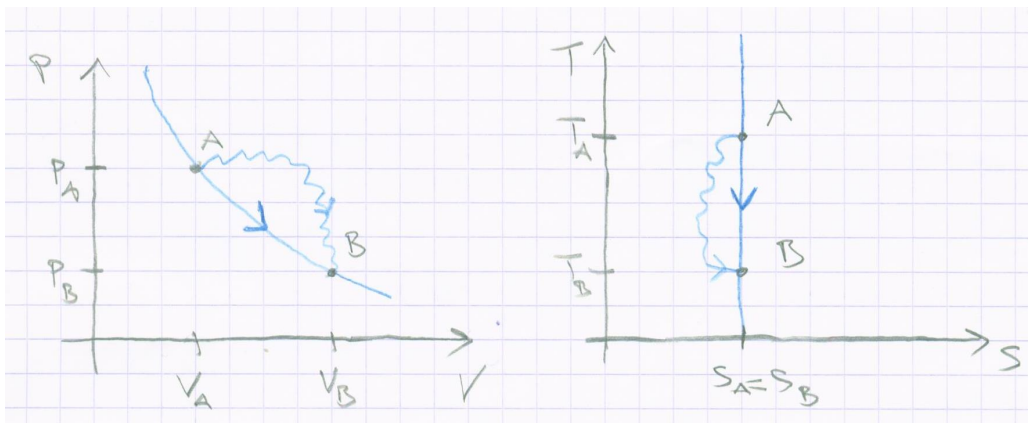
Izotermický dej

- realizácia: TS v kontakte s rezervoárom na teplote T , tlak P určený pieskom a tehlu na pieste; rovnovážna expanzia ... odstraňujeme zrnká piesku; nerovnovážna expanzia ... odstránime tehlu
- prírastky stavových veličín: zo stav. r-íc pre ideálny plyn (viď vyššie)
- r-ca rovnovážnej izotermy v PV diagrame $P \sim 1/V$



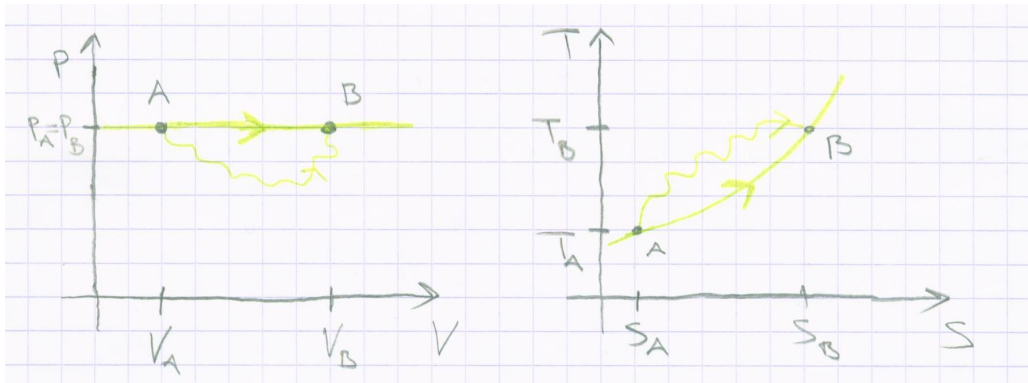
Adiabatický dej

- realizácia: adiabaticky izolovaný TS (termoska), tlak P určený pieskom a tehlou na pieste; rovnovážna expanzia ... odstraňujeme zrnká piesku; nerovnovážna expanzia ... odstránime tehlu
- prírastky stavových veličín: zo stav. r-íc pre ideálny plyn (viď vyššie)
- r-ca rovnovážnej adiabaty (= izoentropy) v PV diagrame $P \sim 1/V^{5/3}$



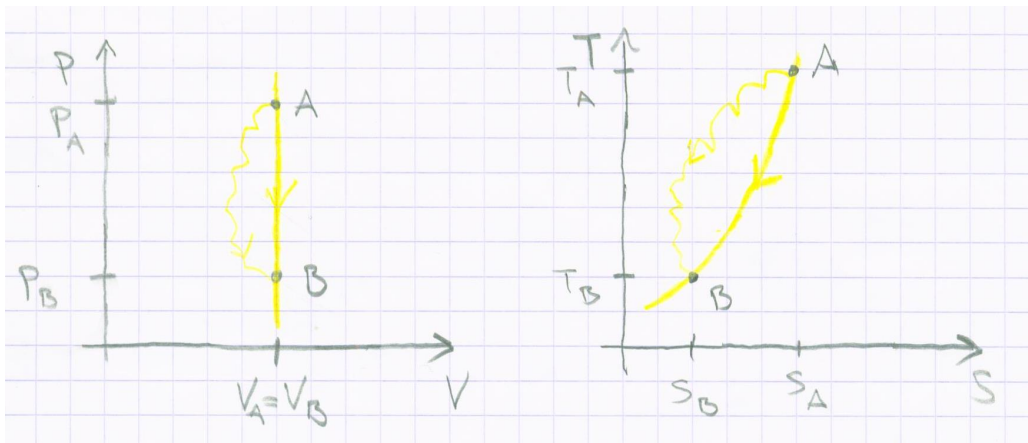
Izobarický dej

- realizácia: TS v kontakte s rezervoárom na teplote T_i , tlak P pevne daný pieskom a tehlou na pieste; rovnovážne zahriatie ... postupne presúvame na infinitezimálne teplejšie platne (rezervoáre) až do dosiahnutia teploty T_f ; nerovnovážna expanzia ... TS presunieme z T_i priamo na T_f
- prírastky stavových veličín: zo stav. r-íc pre ideálny plyn (viď vyššie)
- r-ca rovnovážnej izobary v TS diagrame $T \sim \exp(2/5S)$



Izochorický dej

- realizácia: TS v kontakte s rezervoárom na teplote T_i , tlak P určený pieskom a tehlou na pieste; piest upevnený zarážkou; rovnovážne zahriatie ... postupne presúvame na infinitezimálne teplejšie platne (rezervoáre) až do dosiahnutia teploty T_f ; nerovnovážna expanzia ... TS presunieme z T_i priamo na T_f
- prírastky stavových veličín: zo stav. r-íc pre ideálny plyn (viď vyššie)
- r-ca rovnovážnej izochory v TS diagrame $T \sim \exp(2/3S)$



Polytropický dej

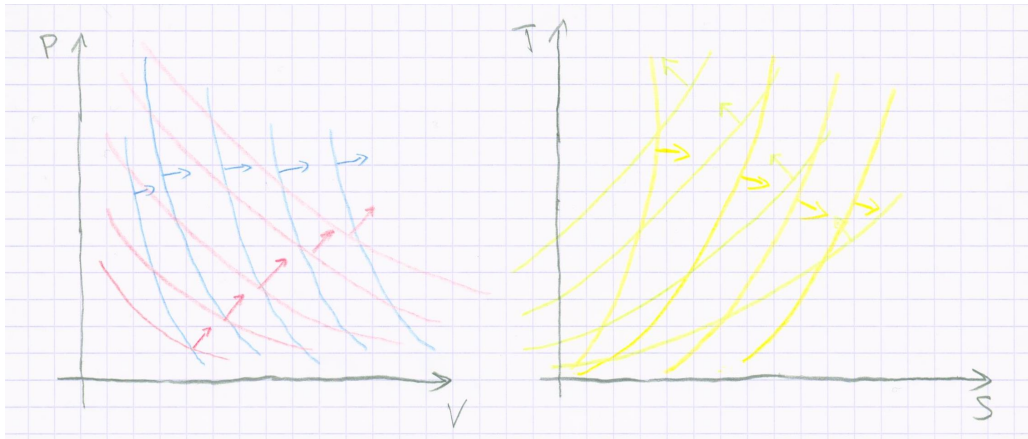
- definícia: $C = \delta Q / dT = \text{konšt.} \Rightarrow \delta Q = C dT$
- r-ca v PV diagrame $PV^M = \text{konšt.}$, kde $M = \frac{C_P - C}{C_V - C}$

Metóda reprezentujúcich rovnovážnych dejov

- slúži na výpočet zmien stavových veličín pri nerovnovážnych procesoch
- nerovnovážny proces sa nahradí sledom rovnovážnych procesov, ktorý začína a končí v rovnakých bodoch ako nerovnovážny proces
- premysli si príklady

Podľa závislosti na množstve substancie v TS N delíme stav. veličiny na

1. extenzívne ... $A(\lambda N) = \lambda A(N)$ (U, S, V) \Rightarrow **molárne** ekvivalenty u, s, v
2. intenzívne ... $A(\lambda N) = A(N)$ (T, P)



Obr. 1: Nomogramy PV, TS

1.2 Teplo, práca, vnútorná energia

Kľúčové slová Teplo a práca jako dva kvalitativně odlišné způsoby změny vnitřní energie (zahradní bazén). Energetická bilance v průběhu vratné a nevratné adiabatické expanze (komprese). Energetická bilance v průběhu vratné a nevratné izotermické expanze (komprese). První hlavní věta termodynamiky. Tepelná kapacita. Energetická bilance v průběhu cyklických dějů. Teplota a tepelná kapacita v průběhu rovnovážného děje, jehož znázorněním v P-V diagramu je část přímky se záporným sklonem.

1. termodynamický zákon

- *Diferenciálna formulácia:* $U = U(S, V)$ je stavová veličina a platí

$$dU = T dS - P dV$$

- *Integrálna formulácia:*

$$U_B - U_A = Q(A \rightarrow B, \Gamma) - W(A \rightarrow B, \Gamma), \quad \forall \Gamma \text{ deje z } A \text{ do } B$$

Konvencia: $Q \sim$ teplo dodané systému, $W \sim$ práca vykonaná systémom na okolie

Teplo a prácu chápeme ako 2 rôzne spôsoby zmeny vnútornej energie. Analógia: bazén (teplo \sim dážď/odparovanie vody, práca \sim prítok/odtok, vnút. energia \sim výška hladiny)

Energetická bilancia pri adiabatickom deji $Q(A \rightarrow B, \Gamma) = 0 \Rightarrow U_B - U_A = -W(A \rightarrow B, \Gamma)$

- rovnovážny dej ... $U_B - U_A = -\int_A^B P dV$ (plocha pod krivkou v PV diagrame)
- nerovnovážny dej ... ak chceme integrál ako vyššie, musíme použiť metódu reprezentujúcich rovnovážnych dejov (reprezentujúci dej nemôže byť adiabatický, vid' Clausiovu nerovnosť)
- kompresia ... na plyn sa koná práca ($W < 0$) $\Rightarrow U_B - U_A > 0$
- expanzia ... plyn koná prácu na okolie ($W > 0$) $\Rightarrow U_B - U_A < 0$

Energetická bilancia pri izotermickom deji Pre ideálny plyn $U \sim T \Rightarrow Q(A \rightarrow B, \Gamma) = W(A \rightarrow B, \Gamma)$

- rovnovážny dej ... $\int_A^B T dS = \int_A^B P dV$ (plocha pod krivkou v PV diagrame = plocha pod krivkou v TS diagrame)
- nerovnovážny dej ... ak chceme integrál ako vyššie, musíme použiť metódu reprezentujúcich rovnovážnych dejov; z Clausiovej rovnosti/nerovnosti a teorému max. práce (viď nižšie) plynie

$$W(A \rightarrow B, \text{rovnovážny}) > W(A \rightarrow B, \text{nerovnovážny}).$$

- ak chceme expanziu, musíme dodať teplo, ak chceme kompresiu, treba teplo odobrať

Energetická bilancia pri izochorickom deji $W(A \rightarrow B, \Gamma) = 0 \Rightarrow U_B - U_A = Q(A \rightarrow B, \Gamma)$

- rovnovážny dej ... $U_B - U_A = \int_A^B T dS$ (plocha pod krivkou v TS diagrame)

Pre izochorický dej platí

$$Q(A \rightarrow B, \text{rovnovážny}) = Q(A \rightarrow B, \text{nerovnovážny}).$$

Teplená kapacita

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

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

Z podmienok stability $C_P > C_V > 0$.

Pre cyklické deje $U_B = U_A \Rightarrow W(\text{cyklus}) = Q_{in} - |Q_{out}|$, t.j. plochy cyklu v PV a TS diagramoch sú rovnaké.

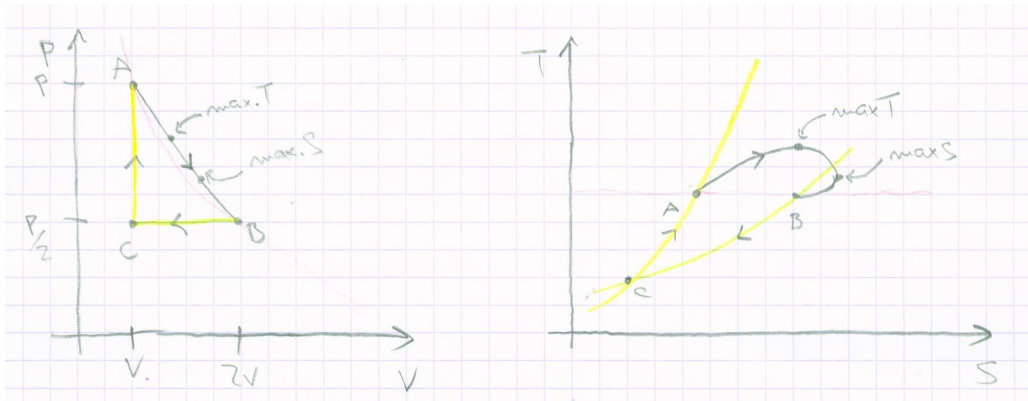
Účinnosť cyklu

$$\eta = \frac{\text{práca vykonaná systémom}}{\text{teplo dodané systému}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}}$$

„**Negative slope process**“ V „negative slope“ časti teplota najprv rastie, potom klesá. Entropia takisto, s tým, že maximum entropie je na priamke nižšie ako maximum teploty (vidieť z nomogramu).

Tepelná kapacita $C = \frac{\delta Q}{dT}$:

- δQ
 - ak S rastie tak > 0
 - ak S klesá tak < 0
- dT
 - ak T rastie tak > 0
 - ak T klesá tak < 0



1.3 Entropia

Klíčové slová Clausiova definice entropie, Clausiova nerovnost, mikroskopická a makroskopická interpretace nevratnosti přírodních dějů, růst entropie a šipka času. Přírodní děje jako děje směšovací (sdílení dané energie, daného objemu, daného počtu částic). Druhá hlavní věta termodynamiky, formulace, důsledky. Carnotův teorém, Carnotův cyklus v P-V diagramu a v T-S diagramu. Účinnost. Termodynamický výpočet změny entropie v průběhu termodynamických procesů, kvalitativní rysy změny entropie při změně teploty T, objemu V, tlaku P, počtu částic N. Princip adiabatické nedosažitelnosti.

2. termodynamický zákon

- *S je stavová veličina.*
- *Koncový stav dosažitelný rovnovážným adiabatickým dejom **nie je** dosažitelný nerovnovážným adiabatickým dejom.*
- *Pri zadaných vonkajších parametroch je stav TR spomedzi všetkých ten, ktorý maximalizuje S voči voľným parametrom.*

2 definície entropie ... Clausiova a Boltzmannova

Clausius zavádza entropiu cez integrál z redukovaných tepiel pre rovnovážny dej:

$$I(A \rightarrow B, \text{rovnovážny}) = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{\text{rovnn}}}{T_R} = \int_A^B \frac{(dQ)_{\text{rovnn}}}{T}$$

$$J(A \rightarrow B, \text{nerovnovážny}) = \int_A^B \frac{(\delta Q)_{\text{nerovnn}}}{T_R}$$

Clausiova def. entropie (Clausiova rovnosť):

$$S_B - S_A = I(A \rightarrow B, \text{rovnovážny})$$

Clausiova nerovnosť:

$$\int_A^B \frac{(\delta Q)_{\text{nerovnn}}}{T_R} < \int_A^B \frac{(dQ)_{\text{rovnn}}}{T} = S_B - S_A$$

Z Clausiovej nerovnosti vyplýva **vzrast entropie pri nerovnovážnom adiabatickom deji** (entropia vesmíru rastie). **Pri nevratných dejoch rastie entropia. Rast entropie vesmíru teda určuje šipku času.**

Zdieľanie energie, objemu, počtu častíc Kľúčová analógia - príbeh o pirátoch

- zdieľanie energie

$$U_A + U_B = U_0$$
$$\frac{dS_A}{dU_A} + \frac{dS_B}{dU_A} = 0$$

Záver (podm. rovnováhy):

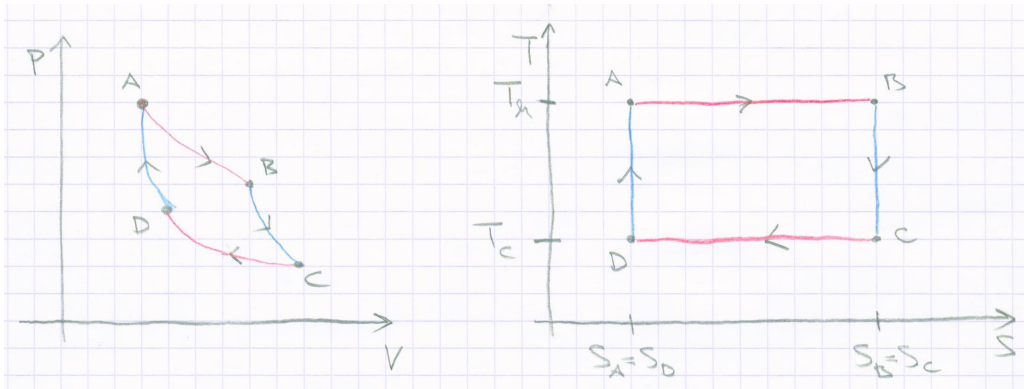
$$\frac{dS_A}{dU_A} = \frac{dS_B}{dU_B} \iff \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}$$

- zdieľanie objemu - podobným postupom by sa dospelo k rovnosti tlakov $P_A = P_B$
- zdieľanie počtu častíc - podm. rovnováhy $\mu_A = \mu_B$

Ešte k zdieľaniu energie: $\frac{dS}{dU} \sim$ sklon neurčitosti; zo štat. fyz. máme $S \sim \ln U \Rightarrow$ **Teplo prúdi od systému s menším sklonom neurčitosti k systému s väčším sklonom neurčitosti.**

Princíp maximálnej práce TS vykoná pri prechode medzi 2 rovnovážnymi stavmi max. prácu pri rovnovážnom deji.

Carnotov cyklus izotermická expanzia \rightarrow adiabatická expanzia \rightarrow izotermická kompresia \rightarrow adiabatická kompresia



Účinnosť Carnotovho cyklu:

$$\eta = \frac{\text{práca vykonaná systémom}}{\text{teplo dodané systému}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} < 1$$

Carnotov teorém (jedna z formulácií 2. term. zákona) Nie je možné zostrojiť tepelný stroj so 100% účinnosťou.

Kvalitatívne rysy entropie vidieť napr. z nomogramov

- entropia rastie s teplotou
- entropia rastie s objemom
- entropia klesá s tlakom
- entropia rastie s počtom častíc

Princíp adiabetickej nedosiahnuteľnosti (Nernstov postulát) $S = 0$ pre $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0$ a túto hodnotu nie je možné dosiahnuť žiadnym fyzikálnym procesom. Postulát možno interpretovať aj tak, že nulová izoterma je totožná s nulovou adiabatou.

1.4 U-formulácia

Kľúčové slová Úplná termodynamická informácia, mistrovská funkcia v U-formulácii, prirodzené promenné. Termodynamické koeficienty a jejich vyjadrení v U-formulácii. Modifikované termodynamické koeficienty (napríklad izobarický teplotný součinitel objemové rozťažnosti), jejich vzájemná závislost. Relace „90% termodynamiky“, tj. vztah kalorické a termické stavové rovnice. Termodynamické identity.

V rovnováhe stačí na jednoznačné určenie stavu zadať 2 z veličín U, S, V, T, P . Navyše sa v rovnováhe objavuje celkovo 30 stavových r-íc v tvare $A(B, C)$ pre veličiny vyššie. Znalosť všetkých stavových r-íc predstavuje **úplnú termodynamickú informáciu** o TS. Spomedzi všetkých stav. r-íc je nadradená **majstrovská f-cia** $U(S, V)$. Z nej možno odvodiť všetky ostatné pomocou relácie

$$dU(S, V) = T(S, V) dS - P(S, V) dV,$$

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

Základný princíp U-formulácie Ľubovoľnú vlastnosť TS budeme vyjadrovať ako f-ciu $U, S, V, U_S, U_V, U_{SS}, U_{VV}, U_{SV}$

Termodynamické experimenty derivácia $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$, t.j. meriame ako sa zmení A pri zmene B , ak držíme C konštantné; voláme tiež **úplná derivácia A podľa B pri konštantnom C**

Podmnožina . . . **termodynamické koeficienty** \sim ak v experimente nefiguruje U ; môžu v nich vystupovať už iba $U_{SS}, U_{VV}, U_{SV} \Rightarrow$ **iba 3 z 12 termodynamických koeficientov sú nezávislé**

Modifikované termodynamické koeficienty:

- izobarický teplotný súčinitel objemovej rozťažnosti $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$
- izentropický teplotný súčinitel objemovej rozťažnosti $\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_S$
- izochorický teplotný súčinitel rozpínavosti $\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_V$
- izentropický teplotný súčinitel rozpínavosti $\beta_S = \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dT}\right)_S$
- izotermický súčinitel stlačiteľnosti $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP}\right)_T$
- izentropický súčinitel stlačiteľnosti $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP}\right)_S$
- tepelná kapacita pri konštantnom objeme $C_V = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_V$
- tepelná kapacita pri konštantnom tlaku $C_P = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P$
- latentné teplo na izotermické zvýšenie tlaku $l_T = T \left(\frac{dS}{dP}\right)_T$
- latentné teplo na izochorické zvýšenie tlaku $l_V = T \left(\frac{dS}{dP}\right)_V$

Niektoré termodynamické identity:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_T + P = T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V \quad (90\% \text{ termodynamiky})$$
$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_P}$$

Postup dôkazu: vyjadriť všetky termodynamické experimenty v U -formulácii a upraviť

1.5 Termodynamické potenciály

Kľúčové slová Termodynamické potenciály (vnitřní energie U , Helmholtzova volná energie F , entalpie H , Gibbsův potenciál G), jejich fyzikální význam a praktické použití. Rozpínání plynu do vakua, Joulov-Thomsonův jev. Legendreova transformace a přechod od U -formulace k F -formulaci. Kvalitativní odlišnost potenciálů U , H na jedné straně a potenciálů F , G na straně druhé. Extremální vlastnosti termodynamických potenciálů. Extremalizace potenciálů při výpočtu parametrů rovnovážného stavu (vázaný stav, proměnná vazby, triviálně vázaný stav).

Vnútorná energia U

- prirodzené premenné S , V , N
- diferenciálna relácia $dU = T dS - P dV$
- fyzikálny význam:
 - energia potrebná na prenesenie zložiek TS z ∞ na ich miesto
 - súčet kinetických a potenciálnych energií všetkých častíc TS (jeho stredná hodnota)

Entalpia $H = U + PV$

- prirodzené premenné S , P , N
- diferenciálna relácia $dH = T dS + V dP$
- fyzikálny význam:
 - vnút. energia zväčšená o pot. energiu interakcie TS s okolím
 - vnút. energia rozšíreného TS (plyn + závažie)
 - celková energia vzťahujúca sa na situáciu, kedy TS je v rovnováhe s vonkajšími poľami
 - prírastok entalpie je rovný teplu dodanému do TS pri konštantnom P , N (rovnovážny? izobarický dej)

$$\delta Q = dU + \delta W = dH + \delta \tilde{W}, \text{ kde } \delta \tilde{W} = -V dP \text{ užitočná práca}$$

Helmholtzova voľná energia $F = U - TS$

- prirodzené premenné T , V , N
- diferenciálna relácia $dF = -S dT - P dV$
- fyzikálny význam: úbytok voľnej energie je horná hranica práce vykonanej TS pri izotermickom deji (dosiahnutie hranice pri rovnovážnom deji)

Gibbsov potenciál $G = U + PV - TS$

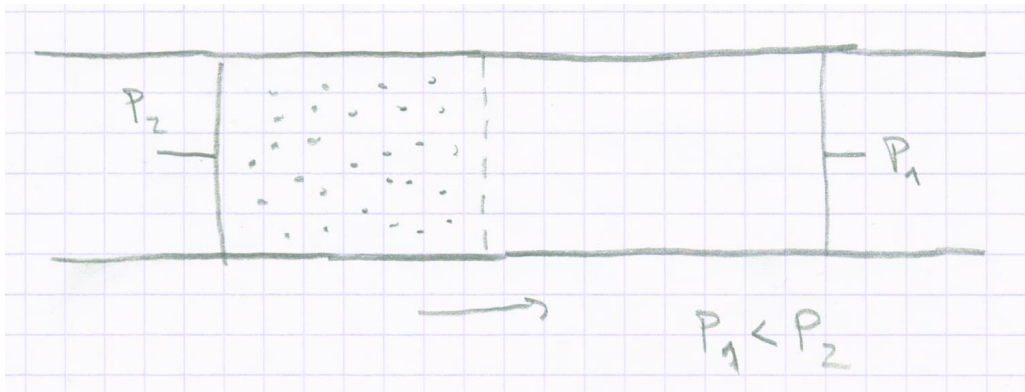
- prirodzené premenné T, P, N
- diferenciálna relácia $dG = -S dT + V dP$
- fyzikálny význam: pre 1-zložkový systém je $g = G/N = \mu \Rightarrow$ chemický potenciál \sim molárny Gibbsov potenciál

2 kategórie potenciálov:

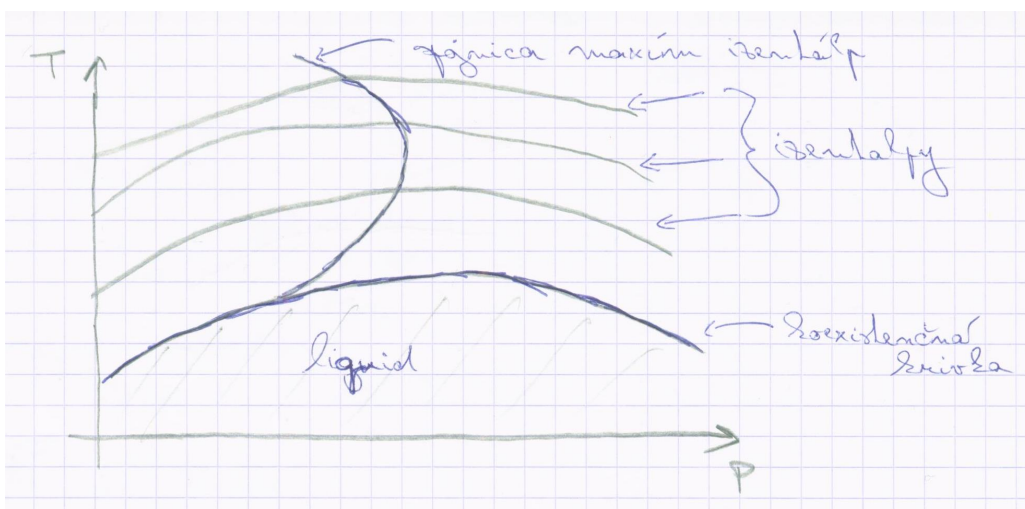
U, H nemôžu sa meniť, ak sa nekoná práca alebo nevymieňa teplo (myslí sa v rámci rozšíreného TS); predstavujú nejaké formy práce

F, G v ich Legendreových transformáciách vystupuje S , t.j. sa môžu meniť pri relaxačných dejoch v adiabaticky izolovanom systéme, na ktorý sa nekoná práca; predstavujú horné hranice nejakých foriem práce

Rozpínanie plynu do vákua, Jouleov-Thomsonov jav Jedná sa o adiabatický, nevratný, izentalpický dej



Jouleov-Thomsonov koeficient pre diferenciálny J-T jav: $\lambda = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H$



Prechod medzi potenciálmi \sim **Legendreova transformácia** (geom. význam vid' Callen)

Geometrická interpretácia Legendreovej transformácie: Uvažujme graf nadplochy $U = U(S, V)$ (majstrovská nadplocha) v sústave (S, V, U) .

- H je priesečník osi U s dotyčnicou k majstrovskej nadploche v rovine (U, V)

- F je priesečník osi U s dotyčnicou k majstrowskej nadploche v rovine (U, S)
- G je priesečník osi U s dotyčnicou k majstrowskej nadploche v diagonálnej rovine

Extremalizácia potenciálov (systém si tu nastavuje $V \dots$ parameter usporiadania)

- stav TR minimalizuje U pri zadanom S
- stav TR minimalizuje F pri zadanom T
- stav TR minimalizuje H pri zadanom P
- stav TR minimalizuje G pri zadanom T a P

Viazaný stav \sim sú pevne zadané všetky stavové parametre Triviálne viazaný stav \sim fixované hodnoty väzieb zodpovedajú svojim rovnovážnym hodnotám \Rightarrow ak ich odstránime, nič sa nezmení

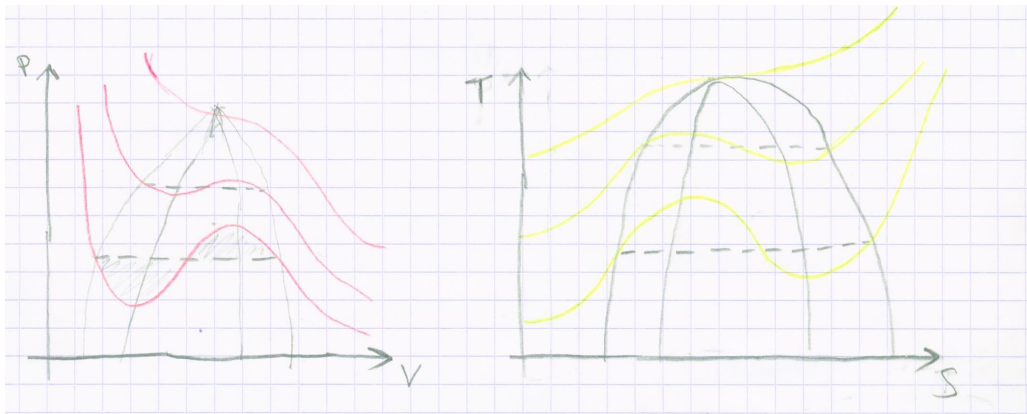
1.6 Fázové prechody

Kľúčové slová Fázové prechody. Fázový diagram vody, trojný bod, kritický bod. Detailní popis prechodu plyn-kapalina pro van der Waalsův systém. Znázornění izoterm v proměnných P-V a izobar v T-S. Průběh termodynamických potenciálů při fázovém přechodu. Mechanické analogie, závislost Gibbsova potenciálů na parametru vazby (molární objem). Fázové přechody druhého druhu. Kritický stav, kritické exponenty.

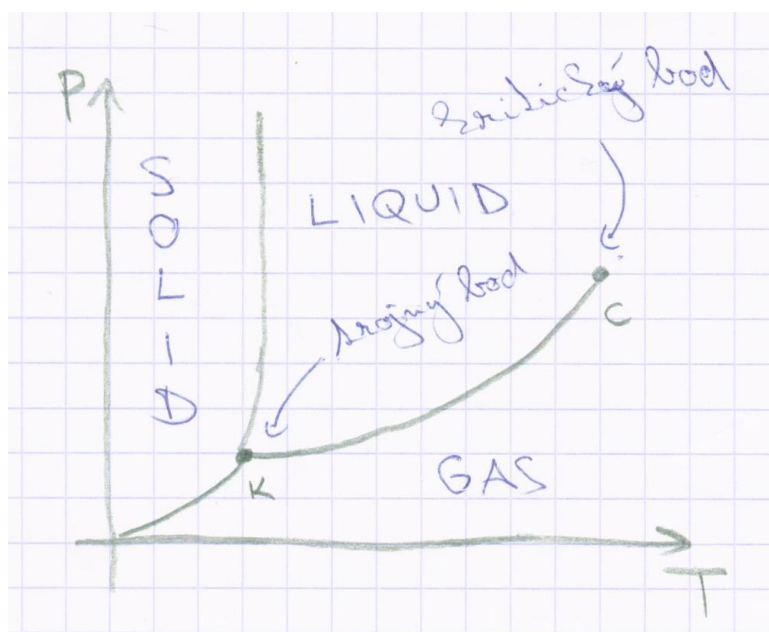
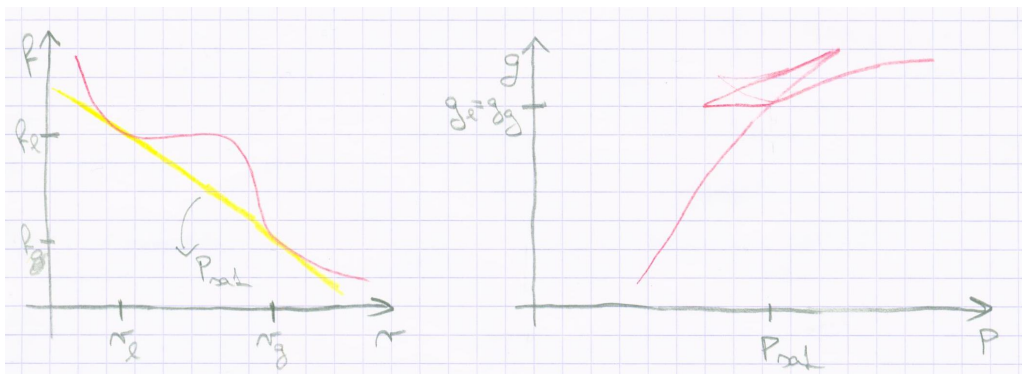
Globálna podm. stability: $S(U_0 + \Delta U) + S(U_0 - \Delta U) \leq 2S(U_0)$, t.j. f-cia $S(U)$ musí byť konkávna. **Lokálne podmienky stability:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &\leq 0 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} &\leq 0 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 &\geq 0 \end{aligned}$$

Napr. pre van der Waalsov plyn nie sú podmienky stability vždy splnené:



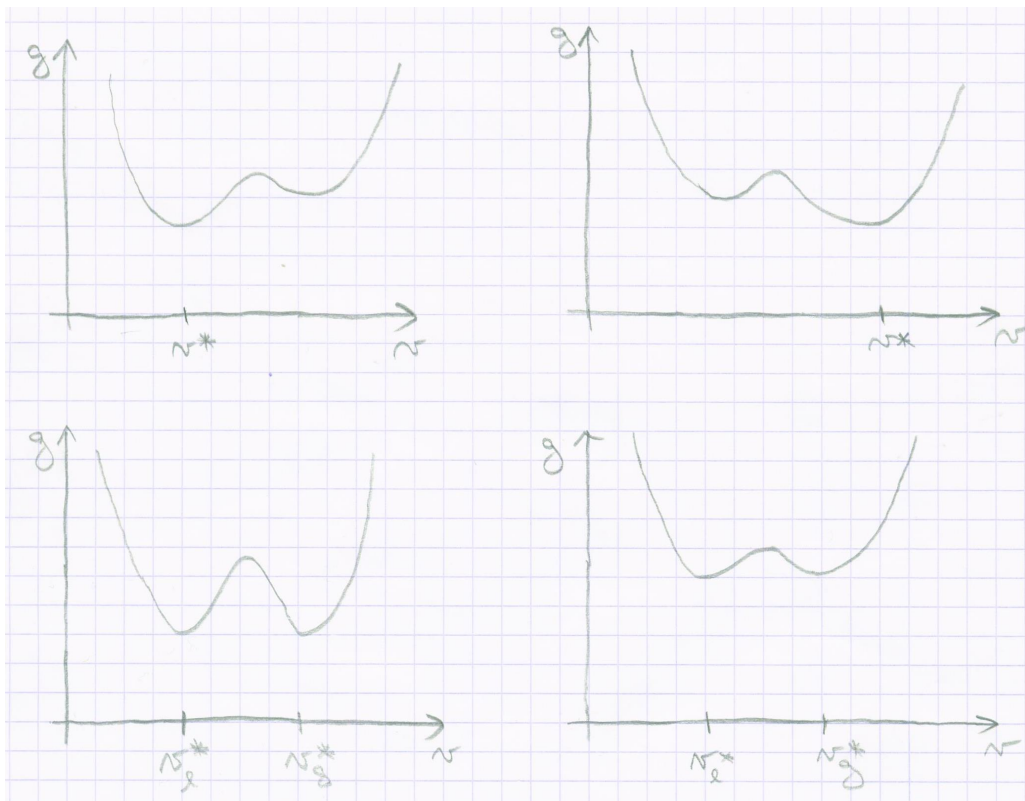
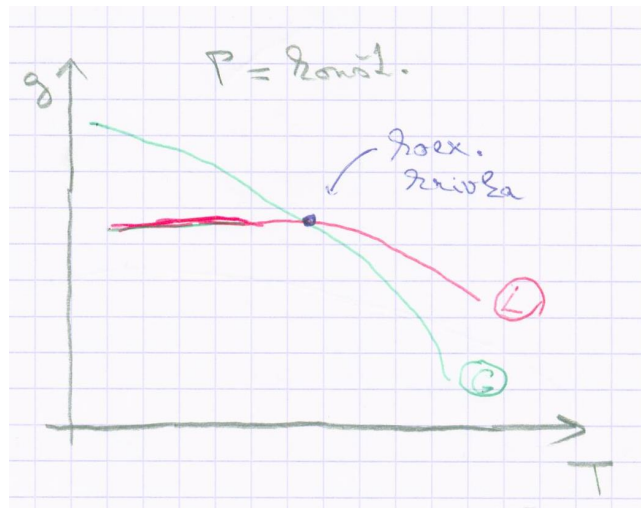
Fázový prechod Majstrovská nadplocha $U(S, V)$ nemá priehlbiny \Rightarrow pre zadané T, P dostaváme jednoznačné s, v (t.j. aj hodnoty u, f, h, g). Majstrovská nadplocha $U(S, V)$ má priehlbiny \Rightarrow pre zadané T, P koexistuje viacero stavov s rôznymi s, v (pri infinitezimálnej variácii T, P skok v f, h , ale spojité g). Pri fázovom prechode je teda $g_1 = g_2$ (1,2 označujú fázy). Pri fázovom prechode sa mení zastúpenie fáz (**fázový zlomok**), nie vlastnosti systému.



Clausiova-Clapeyronova rovnica určuje sklon koexistenčnej krivky; Odvodenie: vezmú sa z každej strany koex. krivky 2 body v jej bezprostrednej blízkosti; rovnosti molárnych Gibbsových potenciálov $g_A = g_{A'}, g_B = g_{B'}$; navyše $g_B - g_A = -s_A dT + v_A dP$ a podobne pre čiarkované; úpravami týchto rovníc sa dostane

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koex. krivka}} = \frac{s_{A'}(T_{A'}, P_{A'}) - s_A(T_A, P_A)}{v_{A'}(T_{A'}, P_{A'}) - v_A(T_A, P_A)}$$

V závislosti Gibbsovho potenciálu na molárnom objeme sa v blízkosti koex. krivky objavujú 2 minimá, jedno nižšie. Na koex. krivke sú obe minimá rovnaké, hovoríme o **fázovom prechode prvého druhu**. Keď postupujeme po koex. krivke smerom ku kritickému bodu, bariéra medzi minimami sa postupne znižuje a v kritickom bode splynú v jedno. Za týmto bodom hovoríme o **fázovom prechode druhého druhu** (prechod cez kritický bod po koex. krivke). Naopak, keď postupujeme po extrapolácii koexistenčnej krivky, minimum sa postupne rozširuje a v kritickom bode dochádza k **bifurkácii** (rozdeleniu miním). V kritickom bode divergujú termodynamické koeficienty (kvantitatívny popis \sim kritické exponenty)



2 Štatistická fyzika

„ako odvodiť stavové r-ce“

2.1 Mikrokanonický formalizmus

Kľúčové slová Boltzmannův vzťah pro entropii. Multiplicita a příklady jejího výpočtu pro kvantový a pro klasický systém. Kvalitativní rysy závislosti multiplicity na energii, objemu a na počtu částic. Konvoluce multiplicit v případě sdílení dané energie dvěma systémy. Metoda mikrokanonického souboru. Obecný postup, příklady použití (ideální plyn, N dvouhladinových systémů).

Makrostav ...zadaný v rovnováhe stavovými veličinami (U, V, N)

Mikrostav ...zadaný maximálnou, úplnou informáciou o každej častici systému

Multiplicita makrostavu $\Omega(U, V, N) = \#$ príslušiacich mikrostavov

Predpoklady na uvažovaný systém:

1. zadané V (vystupuje ako parameter vo vlastných hodnotách \hat{H}), N , U
2. TS v rovnováhe
3. všetky častice identické
4. častice sú rozlíšiteľné (v kvantovom prípade by boli nerozlíšiteľné)
5. častice navzájom neinteragujú

Úloha štatistickej fyziky: máme energetické spektrum systému (napr. z QM), chceme určiť rozdelenie častíc na hladinách.

Boltzmannova def. entropie

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N)$$

Multiplicita \sim multinomiálny koeficient **obsadzovacích čísel** n_j

$$\Omega(U, V, N) = \Omega(n_0, \dots, n_M) = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots n_M!}$$

Ako závisí multiplicita na U , V , N ? N vystupuje priamo v multinomiálnom koeficiente, U predstavuje celkovú energiu systému (musí platiť $\sum n_j \epsilon_j = U$), V je parameter energetického spektra.

Konvolúcia multiplicit Ak celkovú energiu U zdieľajú 2 systémy, máme 2 všeobecne rôzne spektrá, multiplicita je daná konvolúciou (súčinom) jednotlivých multiplicit.

Metóda mikrokanonického súboru

- podmienky:
 - adiabaticky izolovaný systém (oceľová termoska) ... zadané U , V , N
 - systém zaujíma každú z en. hladín s rovnakou pravdepodobnosťou
- pracuje sa v S -reprezentácii ... multiplicita \sim multinomiálny koeficient, Boltzmannova definícia entropie, $1/T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$, tepelná kapacita $C_V = \frac{dU}{dT}$

Klasický prístup - multiplicita vo fázovom priestore

- fázový priestor (q_j, p_j) vysokej dimenzie
- uvažujú sa nadplochy $H(q_j, p_j) = E$ a $H(q_j, p_j) = E + \delta E$
- mikrostav = bunka $\sim h^{3N}$

$$\# \text{ mikrostavov} = \frac{\text{objem medzi nadplochami}}{\text{objem bunky}}$$

- vďaka vysokým rozmerom fáz. priestoru

$$\Omega(E_0, V, N) = \text{hustota stavov} \cdot \delta E \approx \tilde{\Omega}(E \leq E_0, V, N)$$

Príklady použitia:

- N 2- resp. $(M+1)$ -hladinových systémov
- model polyméru (konkrétny príklad systému vyššie)
- ideálny plyn (klasický prístup)

2.2 Maximalizácia informačnej entropie

Kľúčové slová Informační entropie, její vlastnosti. Princip maxima informační entropie při neúplné informaci (modrookí a ľavorukí klokani). Úloha o nesymetrické kostce (je zadán střední počet ok, určete pravděpodobnosti jednotlivých výsledků). Lagrangeova metoda neurčitých multiplikátorů. Fyzikální význam multiplikátorů. Stavová suma, vliv degenerace. Kvalitativní průběh entropie jako funkce střední energie, definice absolutní teploty). Závislost energií mikrostavů na vnějším parametru (například objem).

Informačná entropia (Shannon) informačná entropia \sim miera „neusporiadanosti“ (rozdelenie systému na jednotlivých mikrostavoch); **# spôsobov uloženia energie**

Požiadavky (analógia ... dieťa má čakať v izbe na rodičov, ale neposlúcha a chodí medzi izbami):

1. definovaná čiste ako f-cia pravdepodobností (rel. obsadzovacích čísel)
2. nulová ak akákoľvek z pravdepodobností = 1
3. maximálne „neusporiadanie“ \sim všetky stavy majú rovnakú pravdepodobnosť obsadenia
4. maximálne „neusporiadanie“ by malo byť rastúcou funkciou celkového # stavov
5. aditivita voči jednotlivým podsystemom

$$s(p_0, \dots, p_M) = -k_B \sum_{j=0}^M p_j \ln p_j$$

Pozn. Pre $p_j = n_j/N$ je informačná entropia zhodná s Boltzmannovou entropiou, Dk. Boltzmann \Rightarrow Shannon pomocou Stirlingovho vzorca $N! \approx N \ln N - N$

Maximalizácia entropie pri neúplnej informácii Modrookí a ľavorukí klokani: Stádo klokanov, 1/3 modrookí, 1/3 ľavorukí; celkovo 4 „mikrostavy“; najnešťannejší odhad pravdepodobnosti mikrostavov na základe neúplnej informácie je ten, kt. maximalizuje informačnú entropiu. Podobne pre úlohu o nesymetrickej kocke.

Metóda Lagrangeových multiplikátorov

- maximalizácia veličiny pri zadaných väzbových podmienkach
- od veličiny sa odčítajú väzby násobené neurčitými koeficientmi (**multiplikátory**); maximum zodpovedá nule gradientu tejto „rozšírenej veličiny“
- derivácia veličiny podľa multiplikátora \sim „rýchlosť zmeny“ maxima voči zmene väzobného parametra

Konkrétny príklad: en. hladiny $\epsilon_j \dots p$ -sti p_j ; maximalizujeme

$$s(p_j) = -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

za väzieb

$$\sum_j p_j = 1, \quad \sum_j p_j \epsilon_j = E$$

Vo výpočte sa objaví **stavová suma** $z(\beta) = \sum_j \exp\{-\beta \epsilon_j\}$, kde β je jeden z multiplikátorov. Z významu multiplikátorov (viď vyššie) a termodynamických úvah vyplýva $\beta = 1/k_B T$. Degenerácia \Rightarrow niektoré en. hladiny sa v stavovej sume objavujú viackrát.

Kvalitatívny priebeh entropie v závislosti na strednej energii

- nulová pre $E = 0$ a $E = \sum_j \epsilon_j$
- maximum pre energiu, ktorá dovoľuje, aby boli všetky hladiny rovnako populované
- hladiny pod strednou energiou sa **depopulujú**, hladiny nad ňou sa **populujú**

$$\left(\frac{dp_j^*}{dT} \right)_{N,V} \sim (\epsilon_j - u)$$

Závislosť energií mikrostavov na vonkajšom parametri (napr. objem) vyplýva z QM výpočtu spektra. Nech všeobecne energie hladín závisia na extenzívnom parametri X , t.j. $\epsilon_j = \epsilon_j(X)$. Ptm $u(\beta, X) = \sum_j p_j(\beta, X) \epsilon_j(X)$

$$du = \underbrace{\sum_j (dp_j) \epsilon_j}_{\text{teplo}} + \underbrace{\sum_j p_j (d\epsilon_j)}_{\text{práca}}$$

$$Y(\beta, X) = \sum_j \left(-\frac{d}{dX} \epsilon_j(X) \right) p_j^*(\beta, X)$$

$Y \dots$ intenzívna premenná združená s extenzívnou X

2.3 Boltzmannovo rozdelenie

Kľúčové slová Boltzmannovo rozdelení. Odvození z Boltzmannovy definice entropie (N opic hází N identických míčků do M zásuvek, multinomické koeficienty). Hra „Naval prachy“. Změny Boltzmannova rozdelení při změně teploty, objemu, počtu částic. Boltzmannův faktor. Teplo a práce z hlediska Boltzmannova rozdelení. Obsazovací číslo základního stavu, nejvyšší obsazená hladina.

Spôsoby odvedenia Boltzmannovho rozdelenia

1. Maximalizácia Boltzmannovskej (resp. informačnej) entropie pri zadanej strednej energii (viď príklad vyššie)
2. M -hladinový systém, ekvidistantné energie, zadaná celková energia u ... uvažujeme rôzne vyhovujúce kombinácie obsadzovacích čísel a pre každú určujeme multiplicitu; keď povolíme výmenu kvánt energie (= elementárne interakcie), zistíme, že majú štat. tendenciu maximalizovať multiplicitu \Rightarrow **Maximalizácia entropie má štatistickú príčinu**. Z úvahy, že elementárna interakcia v rovnováhe nemení multiplicitu vyplýva, že rovnovážne obsadzovacie čísla tvoria geometrický rad (príklad: vianočná Boltzmannova hra)

Výsledok:

$$p_j^* = \frac{n_j^*}{N} = \frac{\exp\{-\beta\epsilon_j\}}{z(\beta)}, \text{ kde } z(\beta) \text{ 1-časticová stav. suma}$$

Boltzmannov faktor podiel obsadzovacích čísel rôznych hladín

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \exp\{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)\}$$

Diskusia závislosti Boltzmannovho rozdelenia na T , V , N a vyjadrenia tepla a práce viď predošlý okruh.

- Obsadzovacie číslo zákl. stavu ($\epsilon_0 = 0$, predpokladáme nedegenerovaný)

$$n_0^* = N \frac{1}{z(\beta)}$$

- Najvyššia obsadená hladina

$$j_{max} = \max \left\{ j; n_j^* = N \frac{\exp\{-\beta\epsilon_j\}}{z(\beta)} \geq 1 \right\}$$

2.4 Kanonický formalizmus

Kľúčové slová Gibbsův kanonický soubor (uzavřená láhev na dně moře). Věta o ekvivalenci termodynamických důsledků při použití metody mikrokannonického a kanonického souboru (Gibbsův teorém). Výpočet stavové sumy. Faktorizace stavové sumy. Výpočet termodynamických potenciálů ze stavové sumy. Příklady: N dvouhladinových systémů, vliv degenerace, model polymeru, Einsteinův model kmitů mříže.

Metóda Gibbsovoho kanonického súboru

- podmienky:
 - zadané T , V , N
 - častice môžu interagovať
 - celková energia TS má v rovnováhe štatistické rozdelenie
- zákl. idea: TS + rezervoár = mikrokannonický súbor
- pracuje sa s N -časticovým energetickým spektrom (na en. hladiny ukladáme kópie celého TS)

- pracuje sa v F -formulácii ($F = -k_B T \ln Z$)

$$p_j = \frac{\exp\{-\beta E_j(V, N)\}}{Z(\beta, V, N)}$$

$$Z(\beta, V, N) = \sum_{\text{stavy}} \exp\{-\beta E_k(V, N)\} \text{ je } N\text{-časticová stavová suma}$$

Gibbsov teorém Stavové r-ce odvodené mikrokanonickým a kanonickým formalizmom sú identické, pokiaľ v nich stotožníme vnútornú energiu U a strednú energiu $\langle E \rangle = \sum p_j E_j$.

Faktorizácia stavovej sumy Ak sú častice v TS neinteragujúce, hamiltonián systému neobsahuje interakčné členy, t.j. sa rozpadá na súčet 1-časticových hamiltoniánov. Z toho

$$Z(\beta, V, N) = \prod_{\text{častice}} z_k(\beta, V), \text{ kde } z_k(\beta, V) \text{ sú 1-čast. stav. sumy}$$

Termodynamické potenciály a iné veličiny zo stavovej sumy

$$F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, V, N)$$

$$U(\beta, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N)$$

$$S(\beta, V, N) = k_B \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z(\beta, V, N)$$

Príklady:

- N dvojhladinových systémov ... ak systémy spolu neinteragujú, stav. suma sa faktorizuje; diskutovať, ako sa prejaví degenerácia hladín
- model polyméru (viď vyššie)
- Einsteinov model kmitov mriežky ... energetické hladiny \sim spektrum kvantového LHO ($\epsilon_n = n\hbar\omega$); oscilátory sú nezávislé \Rightarrow faktorizácia stav. sumy

2.5 Grandkanonický formalizmus

Kľúčové slová Gibbsův grandkanonický soubor (otevřená láhev na dně moře). Teorém o ekvivalenci kanonického a grandkanonického souboru. Chemický potenciál. Úloha o adsorpci. Grandkanonická stavová suma a grandkanonický potenciál. Výpočet střední energie a středního počtu částic. Faktorizace stavové sumy.

Metóda Gibbsovo grandkanonického súboru

- podmienky:
 - zadané T, V, μ
 - častice môžu interagovať
- zákl. idea: TS + rezervoáre (tepelný aj časticový) = mikrokanonický súbor
- energetické spektrá závisia na počte častíc

- pracuje sa s **grandkanonickou stavovou sumou**

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\{\beta\mu N\} Z^{(N)}(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{j_N} \exp\{-\beta(E_{j_N}^{(N)} - \mu N)\}$$

$Z(\beta, V, N)$ je N -časticová stavová suma

Ptm pre grandkanonický súbor

$$p(N, E_{j_N}^{(N)}) = \frac{\exp\{-\beta(E_{j_N}^{(N)} - \mu N)\}}{Q(T, V, \mu)}$$

Pozn. Grandkanonická stavová suma sa môže faktorizovať pokiaľ systémy neinteragujú; faktorizácia sa deje voči energii aj počtu častíc.

Grandkanonický potenciál

$$\Psi(T, V, \mu) = U - TS - \mu \langle N \rangle$$

$$\Psi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln Q(T, V, \mu)$$

$$d\Psi(T, V, \mu) = -S(T, V, \mu) dT - P(T, V, \mu) dV - \langle N \rangle(T, V, \mu) d\mu$$

Teorém o ekvivalencii (II) Stavové r-ce odvodené kanonickým a grandkanonickým formalizmom sú identické, pokiaľ stotožníme počet častíc N a stredný počet častíc $\langle N \rangle = \sum N p(N, E_{j_N}^{(N)})$

Úloha o adsorpcii (Callen) Plyn so zadanými T, μ adsorbuje na povrchu nejakej látky v nejakých adsorpčných bodoch (je ich celkovo M). Tie sú identické, neinteragujúce, a E, N -spektrum každej z nich je

- $n_0 = 0, \epsilon_0 = 0,$
- $n_1 = 1, \epsilon_1,$
- $n_2 = 2, \epsilon_2.$

Úloha: určiť **frakčné pokrytie** = počet adsorbovaných molekúl na celkový počet adsorpčných miest

Grandkanonická stav. suma sa faktorizuje, t.j.

$$Q(T, V, \mu) = q^M(T, V, \mu), \text{ kde } q(T, V, \mu) = 1 + \exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\}$$

Pravdepodobnosti stavov pre 1 adsorpčné miesto

$$p_j = \frac{\exp\{-\beta(\epsilon_j - \mu n_j)\}}{q}$$

Stredná energia a počet častíc pre 1 adsorpčné miesto

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\epsilon_1 \exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + \epsilon_2 \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\}}{1 + \exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\}}$$

$$\langle n \rangle = \frac{\exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + 2 \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\}}{1 + \exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\}}$$

Alternatívna cesta k výsledkom vyššie cez **grandkanonický potenciál**

$$\Psi = -Mk_B T \ln(1 + \exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\} + \exp\{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)\})$$

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta\Psi) = M \langle \epsilon \rangle$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = M \langle n \rangle$$

2.6 Kvantové plyny

Kľúčové slová Dúsledky princípu nerozlišiteľnosti identických kvantových častíc pri výpočtu multiplicity. Ideálny kvantový plyn. Fermiony a bosony. Tříhadinový model fermionů. Odvození středního počtu částic v jednočásticových orbitálních stavech metodou grandkanonického souboru (tj. Fermi-Diracovo Bose-Einsteinovo rozdění). Přechod od sumace k integraci, jednočásticová hustota stavů, odvození kalorické a termické stavové rovnice pro ideální plyn fermionů a pro ideální plyn bosonů.

Analógia na úvod: 2 guľôčky vo vrecúšku (obe čierne alebo biele) ... diskutovať rozdiel medzi scenármi *rozlišiteľné, fermióny, bozóny*

Nerozlišiteľnosť častíc vyplýva z kvantovej podstaty častíc; podľa parity delíme častice na

- **bozóny** ... párna vlnová f-cia; môže sa ich viacero nachádzať v tom istom stave
- **fermióny** ... nepárna vlnová f-cia; v každom stave sa môže nachádzať práve jeden (**Pauliho vylučovací princíp**)

Dúsledky princípu nerozlišiteľnosti pre multiplicitu: Uvažujme jedínú hladinu s degeneráciou g , na ktorú umiestňujeme $\#$ častíc n .

- klasické rozlišiteľné častice (Boltzmann) ... $W_{Boltz} = g^n$
- klasické nerozlišiteľné častice (opravený Boltzmann) ... $W_{OprBoltz} = \frac{g^n}{n!}$
- fermióny (Fermi-Dirac) ... $W_{FD} = \frac{g!}{n!(g-n)!}$
- bozóny (Bose-Einstein) ... $W_{BE} = \frac{(n+g-1)!}{n!(g-1)!}$

Vždy platí $W_{FD} < W_{OprBoltz} < W_{BE}$ a v limite vysokých teplôt tieto 3 rozdelenia splývajú \rightarrow ideálny plyn

3-hladinový model fermiónov 3 energetické hladiny + pre každú 2 možné spinové orientácie \Rightarrow 1-časticová, 1-hladinová stavová suma $q = 1 + \exp\{-\beta(\epsilon_j - \mu)\}$; p-sť obsadenia 1 hladiny $f_{j,m_s} = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_j - \mu)\} + 1}$; $\langle E \rangle$, $\langle N \rangle$ sa dostanú z definičných vzťahov alebo z grandkanonického potenciálu

Fermiónový plyn postupuje sa podobne ako vyššie s tým, že $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$

$$f_{k,m_s} = \frac{\exp\{-\beta(\hbar^2 k^2 / 2m - \mu)\}}{q_{k,m}} = \frac{1}{\exp\{\beta(\hbar^2 k^2 / 2m - \mu)\} + 1}$$

$$\Psi = -k_B T \sum_k \ln q_k = -2k_B T \sum_k \ln(1 + \exp\{-\beta(\hbar^2 k^2 / 2m - \mu)\})$$

V r-ci vyššie sa v limite vysokých teplôt od sumy cez k prechádza k integrácii za použitia jednočasticovej hustoty stavov.

Bozónový plyn ľubovoľný stav (daný energiou a spinom) môže obsadiť ľubovoľné množstvo častíc; celočíselný spin $s \Rightarrow$ degenerácia hladín $g = 2s + 1$

- grandkanonická stavová suma pre 1 orbitálny stav

$$q_k = q_{k,m_s} = \sum_{j=0}^{\infty} \exp\{-\beta(j\epsilon_k - j\mu)\} = \frac{1}{1 - \exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\}}$$

- pravdepodobnosť obsadenia orbitálneho stavu (= stredný počet bozónov v danom stave)

$$\langle n \rangle_{k,m_s} = f_{k,m_s} = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} - 1}$$

- grandkanonický potenciál

$$\Psi = k_B T (2s + 1) \sum_k \ln(1 - \exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\})$$

V limite vysokých teplôt sa znova prechádza od sumy k integrácii cez 1-čast. hustotu stavov
 Pozn. Pre opravené Boltzmannovo rozdelenie by vyšlo $1 / \exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\}$.