

# Termodynamika a statistická fyzika - V1.0

ZS 2004 / 2005<sup>1</sup>

## 1. Úvod

**termodynamika** - makroskopické hledisko; mechanika nevysvětluje všechny jevy rovnovážný stav

**stavové veličiny** - jejich počet charakterizuje maximální počet makroskopických informací o systému

**stavové funkce** - vyjdu z nějakého stavu a vrátím se zpět se stejnou hodnotou jako na začátku

### 1.1. Tři ilustrační příklady

Entropie hrací kostky, Myš v bludišti, Ehrenfestův model

#### 1.1.1. Příklad první: Entropie hrací kostky

Mějme náhodnou proměnnou  $K$ :

$$K : \begin{cases} p_1 = \frac{1}{6} & K_1 = 1 \\ \vdots & \vdots \\ p_6 = \frac{1}{6} & K_6 = 6 \end{cases} \quad (1)$$

O střední hodnotě  $K$  víme:

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^6 p_i K_i \quad (2)$$

Dále máme 2 vazby

$$\sum_{i=1}^6 p_i = 1 \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^6 p_i K_i = 3 \rightarrow \text{asi nepravidelná kostka} \quad (4)$$

Zavedeme novou veličinu, budeme jí říkat **informační entropie**

$$S(p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6) = -k_B \sum_{i=1}^6 p_i \ln p_i \quad (5)$$

Nejlepší odhad pravděpodobnosti  $p_i$  získám maximalizací  $S$ :

$$S\left(\frac{1}{6}, \dots, \frac{1}{6}\right) = -k_B \cdot \frac{1}{6} \cdot 6 \ln \frac{1}{6} = k_B \ln 6 \quad (6)$$

**entropie** - míra informace, když sdělíme výsledek pokusu

Nechť  $S(1, 0, \dots, 0) = 0$  - vím, že může padnout pouze 1. Zavedu následující vazebné podmínky:

$$\sum_{i=1}^6 p_i \varepsilon_i = u \quad (7)$$

Nová veličina  $U$  je střední hodnota pokusu, nazvu ji **vnitřní energie**. Dále veličinu  $\varepsilon_i$  představují **energie jednotlivých mikrostavů** a  $p_i$  pravděpodobnosti jednotlivých mikrostavů.

Proces maximalizace - počítání extrému fce více proměnných s vazbami:

- 1) Pomocná funkce

$$\tilde{S}(p_1, \dots, p_6) = -k_B \sum_{i=1}^6 p_i \ln p_i - \lambda_0 \left[ \sum_{i=1}^6 p_i - 1 \right] - \lambda_1 \left[ \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i p_i - u \right] \quad (8)$$

Lagrangeovy multiplifikátory spojm s vazbami

- 2) Nutná podmínka extrému:

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_i} = 0 \quad \forall i = 1, \dots, 6 \quad (9)$$

- 3) Vyjádření  $p_i$  pomocí multiplifikátorů:

$$p_i = \exp \left[ -1 - \frac{\lambda_0}{k_B} - \frac{\lambda_1}{k_B} \varepsilon_i \right] \quad (10)$$

- 4) Dosadím za  $p_i$  do vazebných podmínek  $\rightarrow$  vyloučení multiplifikátorů:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z(\beta)}, \quad \text{kde } \beta = \frac{\lambda_1}{k_B} \quad (11)$$

$$Z(\beta) = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (12)$$

Výraz (12) definuje **stavovou sumu**  $Z(\beta)$ . Dále definujeme tzv. **Boltzmannův faktor**:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{-\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (13)$$

<sup>1</sup>Zápisky z přednášek OFY031, V1.0, 16.1.2005. Chyby hlašte prosím na mail [bug@schovan.net](mailto:bug@schovan.net). Přepsala Jaroslava Schovancová

Dosazení (11) do (7):

$$\sum_{i=1}^6 p_i \varepsilon_i = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z(\beta)} = u \quad (14)$$

Inverzí získáme vztah  $\beta = \beta(u)$ .

**Závěr:**

$$p_i = \frac{e^{-\beta(u) \varepsilon_i}}{Z(\beta(u))} \quad (15)$$

Ne vždy se ukáže, že náš odhad souhlasí se skutečností, je to možné např. neznalostí nějaké vazby.

Zavedeme-li  $u$  jako

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \text{ a provedeme substituci } \omega = e^{-\beta}, \quad (16)$$

ukáže se, že

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln[\omega + \omega^2 + \dots + \omega^6] \quad (17)$$

Můžeme tedy řešit algebraickou rovnicí

$$\omega^6(6-u) + \omega^5(5-u) + \dots + \omega^1(1-u) = 0 \quad (18)$$

Z (16) plyne, že rovnice (18) nemá nulové řešení:  $\omega \neq 0$ . Tedy budu řešit rovnici 5. řádu. Ze závislosti  $\omega(u)$  pak získám závislost  $\beta(u)$ .

Pro entropii platí

$$S(p_1, \dots, p_6) = -k_B \sum_{i=1}^6 p_i(u) \ln p_i(u) \quad (19)$$

Podmínka pro vyloučení  $\beta$  lze zapsat jako

$$\beta = \frac{dS(u)}{du}, \quad (20)$$

tedy  $\beta$  je směrnice tečny k  $S(u)$  -  $\beta$  má význam převrácené teploty.

Pokud  $u = 3, 5$ , pak  $\beta = 0$ , a tedy teplota  $\nearrow \infty \rightarrow$  všechny hodnoty mají stejnou pravděpodobnost. Dle vztahu (20) mohou být i záporné absolutní teploty.

Máme-li výchozí parametr  $u, \beta, S$  (jeden dodatečně určuje stav)  $\rightarrow$  1D případ.

stav určen:

$$\begin{array}{ll} u & \beta(u), S(u) \\ \beta & S(\beta), u(\beta) \\ S & u(S), \beta(S) \end{array}$$

Ne všechny funkce jsou prosté  $\rightarrow$  inverze není jednoznačná.

Nyní přidáme další parametr  $V$  (objem) - tzv. **vnější parametr**. Nechť

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(V) = i\mu_0 V \quad (21)$$

Vnitřní energie  $u$  se může měnit dvěma způsoby:

$$u = \sum_{i=1}^6 \varepsilon_i(V) p_i \quad (22)$$

- 1) nemění se pravděpodobnost  $p_i$ , ale energie mikrostavů  $\varepsilon_i \rightarrow$  buď dostáváme práci, nebo kostka koná práci
- 2) fixují  $V$  (tedy i energii mikrostavů),  $p_i$  se mění  $\rightarrow$  výměna tepla

- $p_i(u, V) \Rightarrow S(u, V)$

Teď máme 5 stávajících veličin ( $\beta, S, u, V, p$ ), ale jen 2 nezávislé  $\Rightarrow$  2D případ.

Veličina  $p$  (tlak) má význam, jak se kostka brání proti změně objemu.

$$p = -\sum_{j=1}^6 \varepsilon_j'(V) p_j \quad (23)$$

## 1.2. Zákony ideálního plynu

### 1.2.1. Izotermický děj $T = \text{konst.}$

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

### 1.2.2. Izobarický děj $p = \text{konst.}$

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

### 1.2.3. Izochorický děj $V = \text{konst.}$

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

### 1.2.4. Obecně ideální plyn

$$pV = nRT \quad \dots \text{ stavová rovnice}$$

### 1.3. Termické koeficienty

- 1)  $p = \text{konst.}$

koeficient izobarické objemové roztažnosti

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (24)$$

kde  $V_0$  je objem při normálních podmínkách. Pro ideální plyn:

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}$$

- 2)  $T = \text{konst.}$  koeficient izotermické stlačitelnosti

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (25)$$

- 3)  $V = \text{konst.}$  koeficient izochorické rozpínivosti

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (26)$$

Platí

$$\alpha = p_0 \beta \kappa \quad (27)$$

$V = V(T, p)$  ... stavová rovnice

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (28)$$

**Pravidlo -1:**

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (29)$$

Z definic koeficientů a z věty o inverzní fci plyne

$$V_0 \alpha \frac{1}{p_0 \beta} \left( \frac{-1}{V_0 \kappa} \right) = 1$$

$$\frac{\alpha}{p_0 \beta \kappa} = 1$$

$$\alpha = p_0 \beta \kappa$$

### 1.4. Tepelné koeficienty

$$c_1 m_1 (T_1 - T) = c_2 m_2 (T - T_2) \quad \text{vyrovnávání teplot} \quad (30)$$

$c_i$  ... měrná tepelná kapacita,  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \right]$

$$C_i = c_i m_i \quad (31)$$

$C_i$  ... tepelná kapacita,  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$

Tepelná kapacita je teplo, které musím dodat systému, aby se ohřál o 1 stupeň:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (32)$$

Při konstantním tlaku:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \quad (33)$$

Při konstantním objemu:

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} \quad (34)$$

## 2. Tři termodynamické zákony

### 2.1. První věta termodynamická

Teplo dodané systémem se přemění na vnitřní energii a vykonanou práci:

$$\boxed{dQ = dU + dW} \quad (35)$$

Dodané teplo  $\oplus$ , odebrané teplo  $\ominus$

Práce systému  $\oplus$ , práce vnějších sil na systému  $\ominus$   
 Symboly  $dQ$  a  $dW$  značí, že  $Q$  a  $W$  nejsou stavové veličiny. Kdyby bylo teplo stavovou veličinou, šlo by napsat  $Q(T, p)$ :

$$dQ = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T dp \rightarrow \text{to nelze}$$

Oproti tomu  $dW = pdV$ . Veličiny  $p$  a  $V$  už jsou stavové veličiny, není velký problém nahradit nestavové  $dW$  stavovými veličinami:

$$Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (36)$$

kam jsme dosadili  $U(V, T)$  a  $p(V, T)$ .

- $V = \text{konst.}$

$$dV = 0$$

$$dQ_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT}$$

Při konstantním objemu můžu nahradit teplo vnitřní energií, to už je stavová veličina:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (37)$$

- $p = \text{konst.}$

$$dQ_p = dU + pdV + Vdp = d\underbrace{U + pV}_H = dH,$$

kde

$$H = U + pV \text{ je entalpie, nechť } H(T, p) \quad (38)$$

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ dQ_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \\ C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (39)$$

- $T = \text{konst.}$

$$dQ_T = dU + pdV, \text{ kde } U(T, V)$$

$$dQ_T = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

## 2.2. Cyklický děj

Stavová veličina - její integrál nezávisí na dráze:  
 $\oint dU = 0$

$$\Delta Q = \oint dQ = \oint dW = \Delta W$$

Tedy  $\Delta Q = \Delta W$  za cyklus

Jak vypadá  $C_p - C_V$ ?

$$dQ = dU + pdV$$

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

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \rightarrow \text{potřebuji si zapsat } U = U(T, V)$$

$$dQ = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$$

Nechť  $V(T, p)$ :

$$\begin{aligned} dQ &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \\ & p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

Abychom dostali  $C_p$ , potřebujeme  $p = \text{konst.}$ :

$$dQ = dH$$

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT$$

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \quad (40)$$

## 2.3. Jouleův pokus

Máme 2 nádoby, probíhá adiabatický děj ( $dQ = 0$ ). Na začátku je plyn v 1 z nádob, potom otevřeme kohoutek a plyn pronikne i do 2. nádoby. Systém ani vnější síly nekonají práci:  $dW = 0$ . Teplota s nezměnila:  $dT = 0$ , ale změnil se objem:  $dV \neq 0 \rightarrow$  popisují 2 rovnovážné stavy, nikoli to, co se stalo mezi tím.

$$dQ = dU + pdV, \text{ jelikož } dU = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ pro id.plyn}$$

Takto získáme **Mayerův vztah** pro ideální plyn

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R \quad (41)$$

Ze stavové rovnice pro 1 mol id. plynu získáme

$$V = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

Člen  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ : vnitřní energie se s objemem při konstantní teplotě u ideálního plynu nemění.

Jak vypadá  $\Delta Q$  pro ideální plyn? Nechť  $T = \text{konst.}$ , přechod  $V_1 \rightarrow V_2$ :

$$dQ = dU + pdV$$

$$dQ = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{=0} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV + pdV$$

$$dQ = pdV$$

$$\Delta Q = \int_1^2 pdV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (42)$$

Pro přechod  $p_1 \rightarrow p_2$  je  $\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ . Tedy pro u přechodu 0,1 MPa  $\rightarrow$  1 MPa a u přechodu 10 MPa  $\rightarrow$  100 MPa konám stejnou práci (u ideálního plynu).

## 2.4. Ideální plyn

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$pV = RT$  ... termická stavová rovnice

$U(T, V)$   $U(T, p)$  ... kalorická stavová rovnice

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V(T)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV \quad (43)$$

tedy  $C_V \neq f(V)$ , rovnici (43) zjednodušíme na

$$dU = C_V dT \quad (44)$$

Integrací dostáváme

$$U = C_V dT + C_0, \quad (45)$$

což je pro  $C_V$  nezávislé na  $T$  **kalorická stavová rovnice**.

## 2.5. Adiabatický děj s ideálním plynem

$$dQ = 0$$

$$dQ = dU + pdV$$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V(T)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV = C_V dT$$

$$C_V dT + pdV = 0$$

dosadíme  $p = \frac{RT}{V}$ :

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

Umíme řešit exaktní rovnici  $\rightarrow$  násobením integračním faktorem - členy musí splňovat Cauchy-Riemannovy podmínky:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = 0$$

Tedy

$$C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV = 0 / \int dT$$

Označme

$$f = C_V \ln T + K(V)$$

Potom

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = K'(V) = \frac{R}{V}, \quad \text{kde } K(V) = R \ln V$$

$$C_V \ln T + R \ln V = 0 \Rightarrow T^{C_V} V^R = K$$

Jelikož  $T = \frac{pV}{R}$ , pak také

$$p^{C_V} V^{C_V+R} = K_2$$

Jelikož  $C_p - C_V = R$ , tak

$$pV^{\frac{C_p}{C_V}} = K_3$$

Dále  $\frac{C_p}{C_V} = \kappa > 1$ , tedy

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

Jak vypadá práce id. plynu při adiabatickém ději?  $C_V = \text{konst.}$ , přechod  $T_1 \rightarrow T_2$ :

$$0 = dQ = dW + dU$$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V(T)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV = C_V dT$$

Tedy

$$dW = -C_V dT = -C_V(T_2 - T_1) \quad (46)$$

## 2.6. Barometrická formule

Mějme kvádr vzduchu:

$$dm = \rho dV = \rho S dz$$

$$dG = -g \rho S dz$$

$$dp = \frac{dG}{S} = -\rho g dz \quad \dots \text{ rce rovnováhy kontinua}$$

Jak vypadá závislost  $p(z)$ ? Potřebujeme přiblížení (izotermické nebo adiabatické): nechť je adiabatické přiblížení:

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \quad \text{odtud } \rho(p) \rightarrow p(z)$$

Máme normovací podmínky  $p_0, V_0, \rho_0$ :

$$pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa, \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}. \quad (47)$$

Platí  $\rho = \frac{m}{V}$ , dosadíme do rovnice (47) a dostaneme

$$p \left(\frac{m}{\rho}\right)^\kappa = p_0 \left(\frac{m}{\rho_0}\right)^\kappa \Rightarrow \frac{p}{\rho^\kappa} = \frac{p_0}{\rho_0^\kappa}$$

$$\text{Rovnice rovnováhy: } dp = -\rho_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\kappa-1} g dz \quad (48)$$

$$\frac{dp}{p^{\kappa-1}} = -\rho_0 p_0^{\kappa-1} g dz$$

$$p^{-\kappa-1} dp = -\rho_0 p_0^{-\kappa-1} g dz$$

$$\frac{\kappa}{\kappa-1} p^{1-\kappa-1} + C = -\rho_0 p_0^{-\kappa-1} g z$$

$$p^{1-\kappa-1} = \left(\frac{1}{\kappa} - 1\right) \rho_0 p_0^{-\kappa-1} g z + K,$$

kde  $p_0^{1-\kappa-1} = K$ . Aplikujeme počáteční podmínky ( $z = 0, p = p_0$ ):

$$p^{1-\kappa-1} = p_0^{1-\kappa-1} \left[ \left(\frac{1}{\kappa} - 1\right) \rho_0 p_0^{-1} g z + 1 \right]$$

**Barometrická rovnice** tedy vypadá

$$p = p_0 \left( \frac{1-\kappa}{\kappa} \frac{\rho_0}{p_0} g z + 1 \right)^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} \quad (49)$$

## 2.7. Polytropické děje

Nechť platí  $dQ = CdT$ , kde  $C$  je **polytropická tepelná kapacita**. Obecně: diferenciální rovnice polytropy v proměnných  $T, V$ :

$$a dT + b dV = 0$$

$$dQ = dU + p dV$$

$$0 = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV - C dT$$

$$C_p - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{- viz minule}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = \frac{C_p - C_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

$$0 = (C_V - C) dT + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (50)$$

Rovnice (50) představuje **rovnici polytropy** (jakýkoliv systém - nejde jen o ideální plyn).

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p - C_V}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (51)$$

Zavedeme **polytropický koeficient**:

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} + 1 = \frac{C_p - C_V + C_V - C}{C_V - C} = \frac{C_p - C}{C_V - C} = \nu \quad (52)$$

Rovnici (51) můžeme tedy přepsat na

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p - C}{C_V - C} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0 \quad (53)$$

Pro ideální plyn:  $pV = RT \rightarrow T = \frac{pV}{R}$

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

$$V dp + \nu p dV = 0$$

$$\frac{dp}{p} = -\nu \frac{dV}{V}$$

$$\ln p = -\nu \ln V + C$$

Dostáváme **rovnici polytropy pro id. plyn**

$$pV^\nu = \text{konst.} \quad (54)$$

**Pozn.** Mezi izotermou a adiabatou jsou reálné děje. Koeficient  $\nu$  může být i záporný.

Ideální plyn - polytropické děje			
$\nu$	křivka	rovnice	$C$
0	izobara	$p = \text{konst.}$	$C_p$
1	izoterma	$pV = \text{konst.}$	$\infty$
$\kappa$	adiabata	$pV^\kappa = \text{konst.}$	0
$\infty$	izochora	$V = \text{konst.}$	$C_V$

## 2.8. Entropie

$$S(A) = -k \sum_{i=1}^{W(A)} p_i \ln p_i, \quad (55)$$

kde  $W(A)$  je počet možných realizací.

$S(A) = k \ln W(A) \rightarrow k$  určuje jednotku entropie

- 1)  $k = \frac{1}{\ln 2}$ ,  $S(A) = \log_2 W(A)$  - informace uvedená v bitech (binární možnosti)
- 2)  $k = \frac{1}{8 \ln 2}$ ,  $S(A) = \frac{1}{8} \log_2 W(A)$ : 1 byte = 8 bitů, 32 Mbyte  $\rightarrow$  počet realizací  $W(A) = 256^{32 \cdot 10^6}$
- 3)  $k = 1$ ,  $S(A) = \ln W(A)$  natt
- 4)  $k = k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$$W(U) = \left(\frac{U}{U_0}\right)^{\nu N/2} \dots \text{mocninný zákon}$$

$$S(U) = \nu \frac{N}{2} k_B (\ln U - \ln U_0)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU} = \nu k_B N \frac{1}{2U} \Rightarrow$$

$$\frac{U}{N} = \frac{\nu}{2} k_B T, \quad (56)$$

kde  $\frac{U}{N}$  je energie 1 částice a  $\nu$  je počet stupňů volnosti.

## 2.9. Axiomy entropie

- 1)  $S \geq 0$
- 2)  $S_M(0, 0, \dots, 0, 1, 0, \dots) = 0$  -  $M$  výsledků, z nichž 1 padne s jistotou
- 3)  $S_{max} \underbrace{\frac{1}{M}, \frac{1}{M}, \dots}_M = k \ln M$  - stejná pravděpo-

dobnost všech výsledků  $\rightarrow S_{max}$

- 4)  $S_{max}$  rostoucí funkce  $M$
- 5) nezávislé jevy  $p_{mm'} = p_m \cdot p_{m'}$   $\xrightarrow{\text{požadují}}$  aditivita entropie  $S = S(A) + S(B)$
- 6) požadavek konzistence: (předpokládám) 2 možné výsledky - ukáže se, že jsou 3

$$S_2(p_1, \underbrace{q}_{1-p_1}) + qS_2\left(\frac{p_2}{q}, \frac{p_3}{q}\right) = S_3(p_1, p_2, p_3)$$

DŮ: Ukažte, že entropie je mírou středního počtu binárních otázek, které musíme položit, abychom zjistili výsledek experimentu. Myslím si číslo, někdo ho hádá - dělení intervalů.

## 2.10. Formální struktura - max& metoda

1)

$$S(\beta, X) = -k_B \sum_j p_j(\beta, X) \ln p_j(\beta, X) \quad (57)$$

po respektování 1. vazbové podmínky ( $\sum_i p_i = 1$ ) je

$$p_j = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j(X)}}{\sum_k e^{-\beta \varepsilon_k(X)}}, \quad (58)$$

kde  $Z(\beta, X) = \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k(X)}$  je **stavová suma**.

2)

$$U(\beta, X) = \sum_j \varepsilon_j(X) p_j(\beta, X) = \langle H(X) \rangle \quad (59)$$

moment energie  $H(X)$

3)

$$Y(\beta, X) = -\left\langle \frac{d}{dX} H(X) \right\rangle = -\sum_j \varepsilon'_j(X) p_j(\beta, X) \quad (60)$$

**Věta 1:**

$$\frac{1}{k_B} S(\beta, X) = \left[ 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right] \ln Z(\beta, X) \quad (61)$$

**Věta 2:**

$$U(\beta, X) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, X) \quad (62)$$

Dk.:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, X) &= -\frac{1}{Z(\beta, X)} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j(X)} \right) = \\ &= -\frac{1}{Z(\beta, X)} \cdot \sum_j -\varepsilon_j(X) e^{-\beta \varepsilon_j(X)} = \sum_j \varepsilon_j(X) p_j(\beta, X) \end{aligned}$$

**Věta 3:**

$$Y(\beta, X) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial X} \ln Z(\beta, X) \quad (63)$$

**Věta 4:**

$$\frac{1}{k_B} S(U, X) = \ln Z(U, X) + U\beta(U, X) \quad (64)$$

Ve Ličiny  $S, U, \beta, X, Y$  - 2 pevně zvolím, ostatní 3 z definičních vztahů  $\rightarrow$  2D

**Základní TD relace** - znalost  $S(U, X)$  umožňuje dopočítat ostatní pomocí  $\frac{\partial}{\partial \dots}$  **Věta 5:**

$$k_B \beta(U, X) = \frac{\partial S(U, X)}{\partial U} \Rightarrow U(\beta, X) \quad (65)$$

**Věta 6:**

$$k_B \beta Y(\beta, X) \Big|_{\beta=\beta(U, X)} = \frac{\partial S(U, X)}{\partial X} \quad (66)$$

**Věta 7: 1. věta TD**

$$\begin{aligned} dS(U, X) &= k_B \beta(U, X) dU + \\ &+ k_B \beta(U, X) Y(\beta(U, X), X) dX \end{aligned} \quad (67)$$

**Věta 8:**

$$dU(S, X) = \frac{1}{k_B \beta(U, X)} dS - Y(S, X) dX \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle H^2(X) \rangle - \langle H(X) \rangle^2}_{\text{variance} \geq 0} &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, X) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} U(\beta, X) \geq 0 \end{aligned}$$

$U$  je rostoucí funkce teploty

$U$	$S$	$X$	základní závislost
$U$	$S$	$\beta$	
$U$	$S$	$Y$	
$U$	$X$	$\beta$	lehký (def.) - kalorická stav. rce
$U$	$X$	$Y$	
$U$	$\beta$	$Y$	
$S$	$X$	$\beta$	$S(X, \beta) = \text{def.}$
$S$	$X$	$Y$	
$S$	$\beta$	$Y$	
$X$	$\beta$	$Y$	termická stav. rce, def. $Y = \dots$

**Př.: ideální plyn Věta:** Pro ideální plyn má základní TD relace tvar

$$\frac{S(U, V)}{k_B} = N \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left[ \frac{U}{N} \left( \frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{2\pi m}{3h^2} \right] \right\}, \quad (69)$$

kde  $m$  je molekulová hmotnost a  $N$  je počet částic.

Stavová suma

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

Problém nerozlišitelnosti mikrostavů.

$Z(\beta, L)$  1D, 1 částice,  $L$  šířka jámy

$$Z(\beta, L) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i(L)}, \quad (70)$$

$$\text{kde } \varepsilon_i(L) = \frac{h^2}{8mL^2} i^2 \quad \text{závěr z QM}$$

• 1)

$$Z(\beta, L) = \int_0^{\infty} dX e^{-\beta \frac{h^2}{8mL^2} X^2} = \frac{L}{\lambda},$$

$$\text{kde } \lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}$$

od sumy přejdu k integraci

• 2) přechod do 3D

$$Z_3(\beta, L) = \frac{V}{\lambda^3} \quad (71)$$

• 3) střední energie 1 částice:

$$u = \frac{U}{N} = u(\beta, V) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \Rightarrow \quad (72)$$

$$\Rightarrow \beta(u, V) = \frac{3}{2} \frac{1}{u}$$

Vnitřní energie id. plynu nezávisí na objemu - mezi molekulami nejsou interakce

• 4)

$$Z(u, V) = Z(\beta(u, V), V)$$

$$\frac{S(u, V)}{k_B} = \ln Z(u, V) + \beta(u, V) u = \frac{3}{2} + \ln \left[ V \left( \frac{2\pi u}{3h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Uvažujeme  $N$  částic  $\rightarrow$  umocnění stavové sumy na  $N$   
 $\rightarrow$  musím uvažovat nerozlišitelnost mikrostavů faktorem  $\frac{1}{N!}$

• 5)

$$Z(U, V) = \frac{[Z_3(u, V)]^N}{N!} = \frac{[Z_3(\frac{U}{N}, V)]^N}{N!}$$

$$\ln N! \sim N \ln N - N$$

a)  $U(\beta, V) = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta}$  kalorická stavová rovnice, ekvipartiční teorém ( $\beta(U, V) = \frac{3}{2} \frac{N}{U}$ )

b)  $p(\beta, V) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z(\beta, V) = N \frac{1}{\beta V}$  stavová rovnice ideálního plynu

Vypočtete  $S(U, X)$  pro  $N$  částic - každá se může nacházet ve stavech s energií 0,1. Střední energie systému byla  $U$ .

## 2.11. Myš v bludišti

Máme 9 komůrek:

1	5	2
8	9	6
4	7	3

sousední komůrky propojeny dveřmi. V místnosti si myš vybere všechny dveře se stejnou pravděpodobností.

**Časový průběh:** pravděpodobnost v čase  $n$

$$p(n) = \begin{bmatrix} p_1(n) \\ p_2(n) \\ \vdots \\ p_9(n) \end{bmatrix} \quad (73)$$

$p_1(n)$  je pravděpodobnost, že myš je v čase  $n$  v 1. komoře. Pokud  $n \rightarrow \infty$ , potom  $p(n)$  má limitu (rovnovážný stav).

Stejně pravděpodobnosti v rozích; středech stran; středu  $\rightarrow$  3 neznámé.

Tok pravděpodobnosti - rovnovážná pravděpodobnost, že je myš v komůrce  $x$  krát pravděpodobnost průchodu do místnosti  $y$

Komůrky v různé výšce  $\rightarrow$  rozdělení energií (rohové nejvyšší, ve středu nejnižší)

$\downarrow$

Nová pravidla pohybu  $\rightarrow$  vzniku rovnovážného stavu - vývoj ke Gibbsovské rovnováze.

### 2.11.1. Princip detailní rovnováhy

Je větší pravděpodobnost, že půjde myš s kopce, než do kopce - stanovíme takto:

$$\frac{p_{8 \rightarrow 9}}{p_{9 \rightarrow 8}} = e^{-\beta(\varepsilon_9 - \varepsilon_8)}$$

Tato pravidla pro krok mi garantují Gibbsovu rovnováhu.

a) Studujte nejprve rovnováhu, střední hodnota energie  $U \rightarrow$  určete základní TD relaci (nezávisí na  $V$ )



b) Dospějeme do rovnováhy a začneme měnit energie  $\varepsilon_i$  velmi pomalu (vnější parametry) - systém vždy stihne ustanovit novou rovnováhu  $\rightarrow$  **rovnovážný (reversibilní) děj**

**Matice přechodů**  $W$  (pravděpodobnost přechodu z  $j$ -té (sloupec) do  $i$ -té (řádek) komory)

- $\sum$  celého sloupce je 1
- $p(0) = p_0$

$$p(1) = Wp(0) \quad \vdots \quad p(n) = W^n p(0)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p(n) = p_{eq} \quad - \text{rovnováha} \quad Wp_{eq} = p_{eq}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} W^n p(0) = p_{eq}$$

pro libovolné  $p(0) \rightarrow$  všechny sloupce stejné Po  $n$  krocích nastane rovnováha:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} W^n p(0) = p_{eq} = \begin{matrix} & \text{komora}_i & [p_i] \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \end{matrix} & \left[ \begin{matrix} \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} \end{matrix} \right] & \end{matrix} \quad (74)$$

Nový problém myši: myš si vybere světovou stranu a pak se podívá, jestli tam jsou dveře. Pro rovnovážnou pravděpodobnost platí

$$p_{eq} = \left( \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{1}{9} \right)^T$$

Pravidla pro **Gibbsovu rovnováhu**:

Přidám komůrkám energii:

$$p_{eq,i} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z(\beta)} \rightarrow \text{Gibbsova rovnováha} \quad (75)$$

Podmínka **detailní rovnováhy**:

$$p_C^{eq} W(C \rightarrow C') = p_{C'}^{eq} W(C' \rightarrow C) \quad (76)$$

- v rovnováze se toky v sousedních komorách vyrovnají:

$$\frac{W(C \rightarrow C')}{W(C' \rightarrow C)} = e^{-\beta(\varepsilon_{C'} - \varepsilon_C)}$$

Předchozí vztah neurčuje jednoznačnost, ale dává podmínky pro Gibbsovu rovnováhu.

**Souborové středování** - od začátku počítám s pravděpodobnostmi

**Časové středování** - počet pokusů / počet úspěchů

Každá komůrka má hodnotu  $X_i$ . Chci rovnovážnou hodnotu  $X_i \rightarrow$  sečtu a dělím počtem kroků

### 2.11.2. Metropolis algoritmus

Myš v komoře  $c$ , uvažujeme, že půjde do  $c'$ :

$$\begin{cases} E_c > E_{c'} & \text{krok uskutečníme (} p = 1) \\ & W(c \rightarrow c') = 1 \\ E_{c'} \geq E_c & \text{přesuneme se s pravděpodobností} \\ & e^{-\beta(E_{c'} - E_c)} \end{cases}$$

$\rightarrow$  splňuje podmínky detailní rovnováhy

	$E_c > E_{c'}$	$E_c \leq E_{c'}$
$W(c \rightarrow c')$		
$p_c^{eq} W(c \rightarrow c')$		
$W(c' \rightarrow c)$		
$p_{c'}^{eq} W(c' \rightarrow c)$		

Pokud se rovná 2. a 4. řádek  $\rightarrow$  splněna podmínka detailní rovnováhy

**Markovovo pravidlo** - budoucí krok je zcela nezávislý na minulosti

Vnitřní energie  $\rightarrow$  také jde do rovnováhy

$$U(n) = \sum_{i=1}^9 \varepsilon_i p_i(n) \quad n - \text{čas}$$

Entropie  $\rightarrow$  s počtem kroků roste - nabývá maxima

$$S(n) = -k_B \sum_i p_i(n) \ln p_i(n)$$

Př.: rovnovážná vnitřní energie je 1J, vypočtete rovnovážnou entropii, rovnovážné fundamentální obsazení pravděpodobnostního stavu, představa termodynamické relace.

### 2.12. Ehrenfestův model

Máme klobouk, v něm jsou čísla 1 až  $2R$ . Máme 2 nádoby s koulemi (rozlišitelné, očíslované), koulí je  $2R$ . Na začátku jsou všechny koule např. vpravo. Kroky:

vylovím číslo z klobouku, číslo pamatuji a vrátím do klobouku

najdu kouli s číslem z klobouku a dám ji do vedlejší nádoby (pohyb koulí sem a tam)

$$N(k) = \frac{N_p(k) - N_2(k)}{2}$$

$\rightarrow$  zavedu si  $\frac{1}{2}$  rozdíl počtu koulí vpravo a vlevo (makroskopická proměnná)

$N(k)$  klesá a potom osciluje kolem 0 počet mikrostavů je  $2^{2R}$

střední hodnota  $N(k)$  konverguje k 0 jako geometrická řada;  $k$  udává časový průběh  
 $N(k)$  nabývá hodnot  $R, R-1, \dots, -R+1, -R \rightarrow 2R$  stavů

$$p(k) = [p_R(k) \dots p_{-R}(k)]$$

$$\langle N(k) \rangle = \sum_{i=R}^{-R} i p_i(k) = \sigma(k)$$

kde  $\sigma(k)$  je označení čísla  $\rightarrow$  makroskopický pohled

$$\sigma(k) = R \left(1 - \frac{1}{R}\right)^k$$

$k = 0, 1, \dots$ , relaxace k rovnováze Mikroskopický pohled - časový vývoj pravděpodobnosti  
Množina realizací - statistika  
Nedojde k návratu počátečních podmínek (mám teplý čaj, už se mi na stole znovu neohřeje)  
Reverzibilita má velmi malou pravděpodobnost - z mikroskopického hlediska - strašně dlouhá doba potřebná k návratu (delší než je stáří vesmíru)

### 2.13. Langevinova rovnice

Koule v kapalině s rychlostí  $v \rightarrow$  časem se zastaví (zezadu do ní narazí méně částic než zepředu)  
Makroskopický pohled:

$$M \frac{d}{dt} v(t) = -\gamma v(t) \quad (77)$$

$\gamma$  je makroskopická veličina, vystihuje dění mikrosvěta, koeficient tření

$$\gamma = 6\pi\eta a$$

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}$$

mikroskopický pohled -  $v(t)$  je fluktuující křivka, osciluje kolem 0 (předávání impulsů)  
rovnice pro všechny částice - ty pak parciálně nějaké odstraním, nebo  $\sum$  nahradím  $\int$   
mezoskopický popis - částice nepopisují už jednotlivě hamiltoniánem  
přibírám sílu  $F(t)$  - šum (fluktuuje)

$$M \frac{d}{dt} V(t) = -\gamma V(t) + F(t) \quad (78)$$

**Langevinova rovnice**  $\rightarrow$  pak také  $V(t)$  musí fluktuovat  
makroskopicky  $v(t) = \langle V(t) \rangle$

## 3. Praktická termodynamika

### 3.1. Diskuse základních pojmů

**1. postulát** Každý makroskopický systém bez vnějších zásahů dojde do rovnováhy, ve které zůstane.

**relaxační doba** - čas, za jaký dojde systém do rovnováhy vymezuje použití termodynamiky - např. neplatí v mikrosystému, živé organismy

**2. postulát** (zavedení empirické teploty) Vlastnost být v rovnováze je ekvivalence na množině termodynamických systémů.

Teplená výměna mezi systémy A, B. Rovnováha systému  $A+B \rightarrow$  makroskopické veličiny už nezávisí na čase, nedochází k časově nezávislým tokům  
**teplo** - souhrn mikroskopických aktů předávání energie (může probíhat oběma směry) mezi systémy  $\rightarrow$  typ změny vnitřní energie

**empirická teplota** - odkud jde teplo, to je teplejší  
2 systémy v rovnováze - stejná teplota

Důkaz ekvivalence:

$A \approx B$  (rovnováha) - symetrická relace

$A \approx A$  - reflexivní relace

$A \approx B \& B \approx C \Rightarrow A \approx C$  (rovnováha) - tranzitivní relace

V rovnováze je stav systému popsán mechanickými parametry + 1 navíc (empirická teplota)

Existuje funkce  $\theta = \theta(p, V)$ , která je společná pro všechny rovnovážné stavy.

Druhý postulát implikuje empirickou teplotu. Můžu seřadit všechny systémy podle teploty, ale empirická teplota nemá kvalitativní charakter.

Označení:  $\theta$  empirická teplota,  $T$  absolutní teplota  
V rovnováze jsou vnitřní parametry ( $Y$ ) zadány vnějšími parametry ( $X$ ) a teplotou  $T$ .

$$Y = Y(X, T)$$

Vnější parametry - vstupují do  $H$ , poloha, objem, ...

Vnitřní parametry - dány vlastnostmi daného systému, středování, např. vnitřní energie  $U = U(X, T)$  - kalorická stavová rovnice

Práce konaná systémem  $\oplus$ , systém přijímá teplo  $\oplus$ .  
Teplo a práce nejsou stavové veličiny, závisí na procesu (jde o proces, změnu stavu).

**Stavové rovnice platí pouze v rovnováze!**  
Pouze pro rovnovážný proces. Přechod mezi rovnovážnými stavy

- **rovnovážný děj** - můžu nakreslit čáru v diagramu
- **nerovnovážný děj** - čára nemá smysl

$p, V$  diagram  $\rightarrow$  práce

$T, SV$  diagram  $\rightarrow$  teplo

Práci můžu lehce určit i při nerovnovážném ději - nepozorují systém, ale vnější změny.

Bazén s vodou  $\rightarrow$  objem se mění; přítok, odtok, prší, vypařuje se; zabezpečí vypařování a pršení, souhlasí přítok a odtok (práce je stavová veličina pouze za těchto podmínek!!!)

podobně: zavřu přítok a odtok  $\rightarrow$  teplo stavová veličina

Pohyblivá stěna, adiabaticky izolovaný systém velmi pomalý pohyb - nevznikají víry  
vodorovná hladina - jaká je práce? Jde o maximální práci - úbytek potenciální energie vody při rychlém (nevratném) ději - za stěnou nižší hladina vody než dále  $\rightarrow$  menší hydrostatický tlak  $\rightarrow$  menší práce  
změna vnitřní energie (stavová veličina) je různá - koncové stavy nejsou stejné (různá teplota)

### 3.2. Gibbsův paradox

Máme 2 nádoby se stejným plynem  $p, V, T, n$   
Měrná kapacita na 1 mol:

$$c_V = \frac{C_V}{n}$$

Předpokládám  $S_0(n) = 0$

$$S_1 = n(c_V \ln T + R \ln V)$$

$$S_2 = n(c_V \ln T + R \ln V)$$

$$\text{celková entropie } S_{12} = 2n(c_V \ln T + R \ln V)$$

V případě odstranění přepážky

$$S^{12} = 2n(c_V \ln T + R \ln 2V)$$

$p, 2V, T, 2n$ :  $\Delta S = 2nR \ln 2 \rightarrow$  přitom se nic fyzikálně nestalo

pokud mám 2 různé plyny - správně

**Směšovací entropie**

$$\Delta S = 2nR \ln 2 \quad (79)$$

V případě stejných plynů chyba v zanedbání konst.  $S_0$ .

### 3.3. Termodynamické potenciály

- $U$  - vnitřní energie
- $H$  - entalpie
- $F$  - volná energie
- $G$  - Gibbsův potenciál

Stavové veličiny (mají totální diferenciál), jsou aditivní, důležité při určování podmínek rovnováhy - hledám extrém daného potenciálu

$F$  - důležité ve statistické fyzice

$G$  - důležité pro otevřené systémy (mění se počet částic), změny skupenství

přirozené proměnné:

- $U(S, V) \rightarrow$  kompletní informace o systému
- $H(p, S)$
- $F(V, p)$
- $G(T, p)$

$$dU = TdS - pdV \rightarrow U(S, V) \quad (80)$$

- $p = \text{konst.}$  :

$$TdS = dU + pdV + Vdp = d(U + pV) = dH$$

- $p \neq \text{konst.}$  :

$$TdS = dH - Vdp \Rightarrow dH = \dots \rightarrow H(S, p)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (81)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (82)$$

$$dG = vdp - SdT \quad (83)$$

$$dH = TdS + Vdp$$

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

Cauchyho podmínky  $\rightarrow$  **Maxwellovy vztahy** (z  $dU, dH, dF, dG$ )

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

### 3.4. Druhá věta termodynamická

#### 3.4.1. Formulace druhé věty termodynamické

**Carnotův cyklus:** cyklický, rovnovážný proces

- 1] Vratná izotermická expanze  
 $U$  se nemění u id. plynu, obecně ne
- 2] Adiobatická expanze
- 3] Vratná izotermická komprese
- 4] Adiobatická komprese

$TdS = \delta Q =$  plocha pod křivkou;  $U$  rostoucí funkce  $T$

Máme diferenciální rovnici

$$f(x, y, z)dx + g(x, y, z)dy + h(x, y, z)dz = 0.$$

Konstrukce potenciálu možná pouze pokud existuje integrační faktor (ve 2 proměnných má vždy, pro 3 proměnné: holonomní (mají int. faktor)  $\times$  anholonomní (nemají int. faktor))

Pokud  $\delta Q = 0 \Rightarrow$  adiobatický proces

**Caratheodoryho formulace:** Přírůstek tepla pro fyzikální systém, pak musí být forma holonomní.

Integrační faktor je absolutní teplota.

**Clausiova formulace** Teplo nemůže samovolně přecházet ze soustavy o teplotě  $T'$  do soustavy o teplotě  $T$ , kde  $T > T'$ .

**Thomsonova formulace** Nelze transformovat  $W \leftarrow Q$  pouze tím, že by docházelo k ochlazení tělesa

**Carnotova formulace** Nejvyšší možná účinnost tepelného stroje je určena výhradně teplotami  $T_1$  a  $T_2$  a není závislá na látkové výplni, uspořádání soustavy, povaze probíhajících dějů- Tuto nejvyšší účinnost má soustava pracující vratně.

redukovaná tepla jsou stejná - nezávisle při jaké teplotě je izoterma vedena  
zavedení entropie  
obecný vratný cyklický proces  
redukovaná tepla

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (84)$$

$\delta Q$  adiobata = 0

$\delta Q$  izoterma, vedlejší izoterma  $-\delta Q \rightarrow$  sečte se na nulu

Při libovolném rovnovážném procesu je součet redukovaných tepel nula. Nová stavová funkce **entropie** - při přechodu z bodu 1 do bodu 2 je rozdíl

entropií stálý (při rovnovážném i nerovnovážném ději stavová funkce) - při rovnovážném ději

$$S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (85)$$

při rovnovážném ději to neplatí.

Totální diferenciál

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (86)$$

kde  $1/T$  je integrační faktor pro  $\delta Q$ .

$$\delta Q = dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

je holonomní Pfaffova forma.

**Caratheodóry:** Následující podmínky jsou ekvivalentní:

- $\delta Q$  je holonomní
- v libovolném okolí libovolného bodu existují adiobaticky nedosažitelné stavy (fyzikálně zaručeno)  $\rightarrow$  V libovolném okolí libovolného stavu termodynamického systému existují adiobaticky nedosažitelné stavy.

#### 3.4.2. Konstrukce absolutní teploty

$U = U(p, V)$  - znám tu závislost (adiobaticky přecházím mezi stavy, měřím práci)

$\theta = \theta(p, V)$  - empirická teplota - charakteristika pro daný systém

primitivní specifikace TD systému - závislosti  $U$  a  $\theta$  vypočítat libovolnou stavovou veličinu na základě znalosti  $U$  a  $\theta$  nemusí být jednoznačné

**absolutní teplota**  $T(\theta)$  - nezávisí na roztažnosti apod., nepoznávám pomocí tepelné výměny, stejná pro všechny systémy, zavedení přes Carnotův cyklus - účinnost závisí pouze na teplotách rezervoárů (ne na náplni)

pro ideální plyn  $T(\theta) = C\theta$ ,  $C = \text{konst.}$

**termální záření** - empirickou teplotu měřím tlakem  $\psi = p \rightarrow T(\psi) = \sqrt[4]{\psi}$

$T(\theta) = f(\theta) \rightarrow U = U(T, V)$  (kalorická stavová rovnice),  $p = p(T, V)$  (termická stavová rovnice)  
entropie - spojím body 1 a 2 vratným dějem

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

nevratná adiobatická expanze

$$S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- entropie stoupá  
adiabatický + izotermický děj nevratná adiabatická komprese

$$S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- entropie opět stoupá  
adiabatický + izotermický děj

• **Pro vratné procesy** - existuje stavová veličina  $S$ , dá se určit  $\oint \frac{dQ}{T}$

• **Pro nevratné procesy** - existuje stavová funkce entropie, už ji neurčuje  $\int \frac{dQ}{T}$ , entropie při nevratných dějích vždy roste.

### Clausiusův vztah

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (87)$$

rovnost platí pro vratné děje

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (88)$$

$T \dots$  u nevratných dějů teplota rezervoáru (v systému ani nemusí teplota existovat)

$dQ = dU + dW \dots$  1. věta TD - platí pro vratné i nevratné děje

$dW = pdV$  obecně neplatí, pouze při vratném ději

$dQ = TdS$  pouze pro vratné děje

$dQ = dU + pdV$  pouze pro vratné děje

$TdS = dU + pdV$  správná rovnice pro vratné i nevratné děje, nevyskytují se to veličiny vztahující se k průběhu, pouze stavové veličiny

$TdS - dQ = pdV - dW$  odečtu 1. rci od předchozí  $\rightarrow$  správná obecně

$TdS > dQ$  nevratný děj  $\rightarrow pdV - dQ > 0$  (tedy  $dW < pdV$ )  $\rightarrow$  maximalizace práce - vratný děj

### 3.5. Redukce k přirozeným proměnným

$U, S, T, V, p$  - znám 2 hodnoty veličin pro bod - dopočtu číselně ostatní

$U(T, V) \rightarrow$  získám z toho i ostatní závislosti

$U(S, V)$  základní termodynamický relace  $\rightarrow$  umožňuje konstrukci všech ostatních závislostí (úplná TD informace)

Mechanický problém - parabolický potenciál

$$V(x, y) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)$$

$$F_x(x, y) = -\frac{\partial V(x, y)}{\partial x} = -kx$$

$$F_y(x, y) = -\frac{\partial V(x, y)}{\partial y}$$

$V, x, y$  je mechanická analogie  $U, S, V$   
 $U(S, V) \rightarrow$  mám tam přirozené proměnné

$$dU = TdS - pdV$$

$$F_x = T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = T(S, V)$$

ostatní dostanu vyloučením proměnných

$$F_y = p = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = p(S, V)$$

mechanika: stav systému chci charakterizovat  $V(F_x, y)$ :

$$V(F_x, y) = \frac{1}{2}k \left[ \left( \frac{F_x}{k} \right)^2 + y^2 \right]$$

Ztratila se tímto nějaká informace? ano.

$$V(F_x(x, y), y) = \frac{1}{2}k \left[ -\frac{\partial V(x, y)}{\partial x} \right]^2 + \frac{1}{2}ky^2$$

nutno chápat jako diferenciální rovnici. Její řešení je  $V(x, y)$ .

Pro potenciál tvaru

$$V(x, y) = \frac{1}{2}k[x - \varphi(y)]^2 + y^2\varphi$$

dostanu tu samou diferenciální rovnici.

$V(F_x, y)$  nepřirozené proměnné.

$$\text{Př.: } U(S, V) = V^{1-\delta} e^{\frac{\gamma-1}{R}S} + KS,$$

kde  $R, S, K, \gamma = \text{konst.}$ , určete úplnou TD informaci

### 3.6. U-formulace

přirozené proměnné  $S, V$

vnitřní energii chápu jako fce  $S, V: U(S, V)$

$U_S, U_V$  značí parciální derivace

$U_{SS}, U_{SV}, U_{VV}$  značí 2. parciální derivace (záměnnost)

pro ostatní parciální derivace použiji zápis  $\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C$ ,

kde  $A, B, C$  je libovolná trojice z 5 stavových veličin, popisující vlastnosti systému

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_X \quad \text{systém preferovaných proměnných}$$

$$\left(\frac{\partial A(B, C)}{\partial B}\right)_X \quad \rightarrow \text{problém: pokud chci udržet}$$

konstantní  $X$ , musím měnit  $B, C$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C : \begin{aligned} A &= A(S, V) \\ B &= B(S, V) \\ C &= C(S, V) \end{aligned}$$

$S_0 = (S_0, V_0)$  počáteční podmínky

Derivace ve směru:

$$\lim_{(dS)_C} \frac{A(S_0 + (dS)_C, V_0 + (dV)_C) - A(S_0, V_0)}{B(S_0 + (dS)_C, V_0 + (dV)_C) - B(S_0, V_0)} \quad (89)$$

### 3.7. Technika výpočtu derivací

- 1) Všechny veličiny vyjádřím v  $U$  formulaci

$$A(S, V), \quad B(S, V), \quad C(S, V)$$

$$dA = a_1 dS + a_2 dV, \quad \text{kde } a_1 = \frac{\partial A}{\partial S} \text{ atd.}$$

$$dB = b_1 dS + b_2 dV$$

$$dC = c_1 dS + c_2 dV$$

- 2) Uplatním  $C = \text{konst.}$ :  $dC = 0$

$$(dA)_C = a_1 (dS)_C + a_2 (dV)_C$$

$$(dB)_C = b_1 (dS)_C + b_2 (dV)_C$$

$$0 = c_1 (dS)_C + c_2 (dV)_C$$

$$(dS)_C = -\frac{c_2}{c_1} (dV)_C$$

- 3)

$$\frac{(dA)_C}{(dB)_C} = \frac{(-a_1 \frac{c_2}{c_1} + a_2) (dV)_C}{(-b_1 \frac{c_2}{c_1} + b_2) (dV)_C} = \frac{-a_1 c_2 + a_2 c_1}{-b_1 c_2 + b_2 c_1}$$

$$\frac{(dA)_C}{(dB)_C} = \frac{-a_1 c_2 + a_2 c_1}{-b_1 c_2 + b_2 c_1} \quad (90)$$

**Př.:**

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_U \Big|_{U\text{-formulace}} = \frac{U_{SV} U_V - U_{VV} U_S}{U_{SV} U_S - U_{SS} U_V}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Big|_{U\text{-formulace}} = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Big|_{U\text{-formulace}} = U_V - U_S \frac{U_{SV}}{U_{SS}}$$

Důležitá třída  $\rightarrow$  **termodynamické koeficienty**

$$\{A, B, C\} = \{S, V, p, T\}$$

Tedy výraz  $\left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C$  představuje 24 koeficientů. Ale:  $\left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C$  a  $\left( \frac{\partial B}{\partial A} \right)_C$  jsou jen převrácené hodnoty, tedy koeficientů stačí pouze 12:

Vyjádřete v  $U$ -formulaci:

$$\begin{pmatrix} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T & \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \\ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V & \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S & \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \\ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p & \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S & \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_T \\ \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S & \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V & \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \end{pmatrix} \quad (91)$$

[ht]

Pokud  $S = \text{konst.}$   $\Rightarrow$  adiabatický děj (vratné děje)

**izobarický teplotní koeficient objemové roztažnosti**

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (92)$$

$$\alpha_p = \alpha_p(S, V)$$

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \quad (93)$$

### 3.8. Termodynamické identity

Každá informace o TD systému představuje podmínku pro  $U(S, V)$ :

$$\left( \frac{\partial A}{\partial B} \right)_C = \Psi \left[ \left( \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{B}} \right)_C \right] \quad (94)$$

Toto zjistím experimentálně, pokud obě vlastnosti vyjádřím v  $U$ -formulaci:

$\rightarrow$  1) dostanu identitu (rovnost platná pro libovolný systém)

příklad TD identity: **rovnice 90% TD**

$\rightarrow$  2) dostanu diferenciální rovnici pro  $U$

$\rightarrow$  3) získám rozporuplný vztah  $\rightarrow$  chyba experimentátora - neexistuje systém, kde by to platilo

**Př.:** Dokažte TD identitu

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S - p \quad (95)$$

Vyjádřime v  $U$ -formulaci - přenecháno jako cvičení pro čtenáře.

Konstantní tlak - volný píst zatížený závažím.

**Př.:** Pravidlo -1 - viz (29) - důkaz: vyjádření v  $U$ -formulaci

TABULKA 1  
TERMDYNAMICKÉ KOEFICIENTY V  $U$ -FORMULACI

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{U_{SS}}{U_{SV}^2 - U_{SS}U_{VV}}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{U_{SV}}{U_{SS}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2}{U_{SV}}$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{U_{SS}}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = U_{SV}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -\frac{U_{SS}}{U_{SV}}$
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{U_{VV}}{U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2}$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{U_{SV}}{U_{VV}}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = \frac{U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2}{U_{SV}}$
$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{U_{VV}}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -U_{SV}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\frac{U_{VV}}{U_{SV}}$

### 3.9. Modifikované termodynamické koeficienty

**Teplotní součinitel objemové roztažnosti**

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \alpha_S \quad (96)$$

- v  $U$ -formulaci pouze 2. parciální derivace, závislost na  $V$ . Pokud v  $\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C$  není  $U \rightarrow$  dostanu jen 2. derivace.

**Teplotní součinitel rozpínavosti**

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \beta_S \quad (97)$$

**Součinitel stlačitelnosti**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa_S \quad (98)$$

**Měrná tepla**

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (99)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (100)$$

**Teplu při změně tlaku (latentní teplo)**

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad (101)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (102)$$

Obecný vztah (103) upravíme do  $U$ -formulace

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = \Phi \left[ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \right] \quad (103)$$

a získáme

- 1) vztah tvaru identity (např. rovnice 90%)
- 2) diferenciální rovnice pro  $U(S, V)$  - konkrétní tvar  $U$  daného systému
- 3) neplatný vztah - chyba experimentátora

### 3.10. Integrace stavových rovnic

Máme dvě experimentální závislosti:

- $U = 3g = fX$ , kde  $f \dots p$  a  $x \dots V$
  - $\theta(T) = f \dots$  empirická teplota
- $\rightarrow$  chceme zkonstruovat  $U(S, X)$

- 1) zápis experimentální závislosti v  $U$ -formulaci

$$U = -3U_X \cdot X = -3XU_X$$

tato rovnice  $U$  dostatečně neurčuje, konstrukce závislá na proměnné  $S$ )

$$\theta U_S = -U_X$$

2 rovnice už můžou  $U$  přeúčít - pak nemá úkol řešení

- 2) řešíme rovnice

$$\frac{U_X}{U} = -\frac{1}{3X} \Rightarrow \ln U = -\frac{1}{3} \ln X + \xi(S)$$

$$U(S, X) = X^{-\frac{1}{3}} \eta(S)$$

- 3)

$$U_X = -\frac{1}{3} x^{-\frac{4}{3}} \eta(S)$$

$$U_S = x^{-\frac{1}{3}} \eta'(S)$$

$$\frac{1}{3} x^{-\frac{4}{3}} \eta(S) = \theta \left( x^{-\frac{1}{3}} \eta(S) \right) \rightarrow$$

$$\theta(y) \sim y^4$$

ne každá funkce  $\theta$  řeší náš problém

- 4)  $f = \sigma T^4$   
pro  $\theta(T)$ :

$$\frac{1}{3} x^{-\frac{4}{3}} \eta(S) = \sigma x^{-\frac{4}{3}} [\eta'(S)]^4$$

Nechť  $T = x^{-\frac{1}{3}} [\eta'(S)] \rightarrow$  řešení diferenciální rovnice

$$\frac{4}{3} \eta^{\frac{4}{3}} = \frac{1}{3\sigma^{\frac{1}{4}}} (S - S_0)$$

- 5)

$$U(S, X) = 3 \cdot 4^{-\frac{4}{3}} \sigma^{-\frac{1}{3}} (S - S_0)^{\frac{4}{3}}$$

**Př.:**

$$U = 3fX, \quad \theta = Af + BX$$

$\Rightarrow$  nelze splnit stavové rovnice  $\rightarrow$  empirická teplota nemůže mít tento tvar

Řešením  $U = 3fX$  dostat nejobecnější tvar  $\theta$ .

### 3.11. Termodynamické potenciály II

#### 3.11.1. Volná energie $F$

$$dU = TdS - pdV$$

$$d\left( \underbrace{TS}_{\text{stavová funkce}} \right) = TdS + SdT$$

odečtu:

$$d(U - TS) = -pdV - SdT, \quad (104)$$

kde  $F = U - TS$  je **volná energie** (funkce práce, Helmholtzova volná energie)

$F$  je stavová funkce

$$dF = -SdT - pdV \quad (105)$$

**Stavová funkce** - systém přejde ze stavu 1 do stavu 2 - rozdíl stavové funkce závisí jen na počáteční a koncové hodnotě, nezávisí na způsobu přechodu  
Přirozené proměnné:  $F(T, V)$ :

$$dF(T, V) = -S(T, V)dT - p(T, V)dV$$

#### 3.12. $F$ -formulace

Znalost  $F(T, V)$  znamená úplnou termodynamickou znalost

$$F, F_T = -S, F_V = -p, T, V$$

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

termodynamické identity - lze dokazovat v  $F$ -formulaci

identita

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S - p \quad (106)$$

$$U = F + TS$$

$$dU = dF + T \underbrace{dS}_{-F_{TV} - F_{TT}} + S \underbrace{dT}_{-F_T} \rightarrow$$

$$U(T, V) = F(T, V) + TS(T, V)$$

dostanu  $U$  v jiných proměnných, nahrazením  $T = U_S$  lze získat  $U(S, V)$

$$dF = -SdT - pdV$$

$\rightarrow$  při izotermických dějích - práce stavovou funkcí  
Při **rovnovážných izotermických dějích** úbytek volné energie je vykonaná práce

$$-(F_B - F_A) = (W_{A \rightarrow B})_{\text{izotermický, reverzibilní}} \quad (107)$$

**Ne vratný děj** - vykonaná práce je menší než úbytek  $F$  při izotermickém ději

$$-(F_B - F_A) > (W_{A \rightarrow B})_{\text{izotermický, ne vratný}} \quad (108)$$

Při izotermickém ději se nejvíce práce vykonává, pokud děj je vratný.

Jiné zavedení  $F$ : definuji

$$F(S, V) \equiv U(S, V) - S \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \quad (109)$$

Jelikož  $T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \Rightarrow S(T, V)$

$$F(S(T, V), V) = U(S(T, V), V) - S(T, V) \underbrace{\frac{\partial U(S, V)}{\partial S}}_{T(S, V)} \Bigg|_{S(T, V)}$$



$$F(T, V) = U(T, V) - S(T, V)T$$

**Lemma:** dokažte

$$\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = -S(T, V) \quad (110)$$

$$\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \Big|_{S=S(T, V)} \quad (111)$$

Geometrický význam: **Legendrova transformace**

Diagram  $U(S)$

Pro  $S = \frac{1}{2}$  zkonstruuji tečnu  $\rightarrow$  na ose  $U$  vytíná úsek délky  $\frac{3}{4}$   $\rightarrow$  má význam  $S$   
směrnice tečny  $\tan \alpha = T$ ,  $T = 1$   
můžu zadat buď  $S$  nebo směrnice  $T$  nebo  $F$   $\rightarrow$  jednoznačné určení stavu

Diagram  $F(T)$

pro  $T = 1$  je  $F = \frac{3}{4}$

3.12.1. *Vratná adiabatická expanze pro Van der Waalsův plyn*

$$W(1 \rightarrow 2) = -(F_2 - F_1) \text{ vratný děj}$$

$$\text{vratný děj } RT_R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) > 0 \quad (112)$$

$T_R$  značí teplotu rezervoáru

Izoterma W.d.V. plynu (derivace vždy  $< 0$ )

$$Q(1 \rightarrow 2) = RT_R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} > 0 \quad (113)$$

Soustava nasála víc tepla než vykonala práce, zbytek tepla způsobil zvýšení energie

**expanze** - částice dál od sebe (pružinky)  $\rightarrow$  zvětšení  $U$

$U_2 - U_1$  - teplo, co zůstalo systému

$F_2 - F_1$  - vykonaná práce

**Př.:** Vypočti  $S$  W.d.V. plynu:

$$S(T, V) = S_0 + C \ln T_R + R \ln(V - b)$$

entropie - nasáté teplo - při vratném ději

nevratné provedení:  $\frac{dQ}{T} < dS$

Platí obecně pro izotermický děj (vratný i nevratný):

$$\begin{aligned} F_1 - F_2 &= (U_1 - T_1 S_1) - (U_2 - T_2 S_2) \\ &= U_1 - U_2 - T_R(S_1 - S_2) \\ &= W_{1 \rightarrow 2} - Q_{1 \rightarrow 2} - T_R(S_1 - S_2) \end{aligned} \quad (114)$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = F_1 - F_2 + \underbrace{[Q_{1 \rightarrow 2} - T_R(S_2 - S_1)]}_{(*)} \quad (115)$$

**Clausiova nerovnost**

$$(*) \begin{cases} = 0 & \text{vratný děj} \\ < 0 & \text{nevratný děj} \end{cases}$$

Při vratném izotermickém ději je vykonána maximální práce.

**Př.:** Vypočtete vykonanou práci při nevratné izotermické expanzi s ideálním plynem.

Nevratné provedení - jednu cihlu odstraním

$p_1, V_1$  - 2 cihly

skoková změna tlaku na  $p_2$   $\rightarrow$  nerovnovážná expanze

rovnovážný děj

nerovnovážný děj  $\rightarrow$  menší práce

popisek k budoucímu obrázku:

$$W_{irev} = nRT_R \left( 1 - \frac{V_1}{V_2} \right) > 0 \quad (116)$$

$$W_{rev} = nRT_R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad (117)$$

### 3.13. Termodynamické potenciály III

entalpie  $H = U + pV$

Gibbsův potenciál - při izobaricko-izotermických procesech se nemění

**Př.:** Dokažte následující identitu ve všech 4 formulacích ( $U, F, H, G$ ):

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p} \quad (118)$$

[ht]

### 3.14. Práce a teplo v magnetickém a elektrickém poli

**Práce magnetického pole** (paramagnetikum)

$$dQ = -HdM \quad (119)$$

**Práce elektrického pole**

$$dQ = -EdP \quad (120)$$

**Teplo**

$$dQ = dU + pdV$$

**Teplo paramagnetického pole**

$$dQ = dU - HdM \quad (121)$$

TABULKA 2  
JINÉ TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY

	Vnitřní energie $U$ -formulace	Volná energie $F$ -formulace	Entalpie $H$ -formulace	Gibbsův potenciál $G$ -formulace
Přirozené proměnné	$S, V$	$T, V$	$S, p$	$T, p$
Totální diferenciál	$dU = TdS - pdV$	$dF = -SdT - pdV$	$dH = TdS + Vdp$	$dG = -SdT + Vdp$
Parciální derivace	$T = U_S, p = -U_V$	$S = -F_T, p = -F_V$	$T = H_S, V = H_p$	
$U$	$U$	$U = F - TF_T$	$U = H - pH_p$	$U = G - GT_T - G_p p$
$F$	$F = U - SU_S$	$F$	$F = H - pH_p - SH_S$	$G - pG_p$
$H$	$H = U - VU_V$	$H = F - TF_T - VF_V$	$H$	$H = T - TG_T$
$G$	$G = U - SU_S - VU_V$	$G = F - VF_V$	$G = H - SH_S$	$G$

$H, M$  jsou stavové proměnné  
Pro ideální paramagnetikum platí

$$M = \alpha \frac{H}{T} \quad \dots \text{stavová rovnice} \quad (122)$$

$C_p - C_V, C_H - C_M$

Obecně:  $a, A$ , nechť  $dW = Ada$

**Rovnice 90%**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \quad (123)$$

**Rovnice adiabaty**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \frac{C_A}{C_a} \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0 \quad (124)$$

$$C_A - C_a = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \quad (125)$$

### 3.15. Otevřené systémy

Změna počtu částic o  $dN$  molů  $\rightarrow$  změna vnitřní energie o  $\mu dN$ , kde  $\mu$  je **chemický potenciál**

$$dU = +TdS - pdV + \mu dN \quad (126)$$

$$dH = +TdS + Vdp + \mu dN \quad (127)$$

$$dF = +SdT - pdV + \mu dN \quad (128)$$

$$dG = -SdT + pdV + \mu dN \quad (129)$$

$N$  značí počet molů. Z rovnice (129) plyne

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (130)$$

Označme

$$u = \frac{U}{N}, \quad (131)$$

$$h = \frac{H}{N}, \quad (132)$$

$$f = \frac{F}{N}, \quad (133)$$

$$g = \frac{G}{N}. \quad (134)$$

Můžeme napsat

$$G(p, T, N) = N \cdot g(T, p),$$

neboť  $p, T$  jsou intenzivní veličiny (nezávisí na  $N$ )  
 $\Rightarrow$

$$g = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (135)$$

Tedy platí  $g = \mu s$ . Dále můžeme napsat

$$U = Nu(v, s), \quad \text{kde } v = \frac{V}{N} \text{ a } s = \frac{S}{N}$$

#### 3.15.1. Chemický potenciál ideálního plynu

$$G = C_p T(1 - \ln T) + NRT \ln p - TS_0 + U_0 \quad (136)$$

Označme

$$\frac{C_p}{N} = c_p, \quad (137)$$

$$\frac{S_0}{N} = s_0, \quad (138)$$

$$\frac{U_0}{N} = u_0. \quad (139)$$

Potom

$$\mu = \frac{G}{N} = c_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - Ts_0 + u_0 = \mu(T, p) \quad (140)$$

### 3.16. Podmínky Gibbsovy rovnováhy

Termodynamický potenciál  $G$  má přirozené proměnné konstanty  $T, p = \text{konst.}$ . V rovnováze platí  $dG = 0$ :

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{=0} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_{=0} dp = 0$$

#### 3.16.1. Dva systémy spojené pohyblivou přepážkou

Celý systém je charakterizován  $T, V$ . Platí  $T, V = \text{konst.}$  → uvažují potenciál s přirozenými proměnnými  $T, V$ . Podmínky rovnováhy ( $dF = 0$ )?

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dT = 0, \quad dT_1 = dT_2 = 0$$

$$dV = 0, \quad dV_1 = -dV_2$$

V rovnováze:

$$dF = dF_1 + dF_2 = 0 :$$

$$-p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = 0$$

Podmínka rovnováhy:

$$p_1 = p_2$$

#### 3.16.2. Systém kapalina a její pára

Celý systém je charakterizován  $T, p$ . Platí  $T, p = \text{konst.}$  → uvažují potenciál s přirozenými proměnnými  $T, p$ .

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

$$dT = 0, \quad dT_1 = dT_2 = 0, \quad dG_1 = \mu dN_1$$

$$dp = 0, \quad dp_1 = dp_2 = 0, \quad dG_2 = \mu dN_2$$

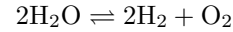
$$dN_1 = -dN_2$$

$$dG = dG_1 + dG_2$$

Podmínka rovnováhy:

$$\mu_1 = \mu_2$$

#### 3.16.3. Podmínky rovnováhy pro chemickou rovnici



Rovnici převedeme do tvaru

$$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$$

$$\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \quad \nu_{\text{H}_2} = -2, \quad \nu_{\text{O}_2} = -2$$

**Stupeň reakce** - konstanta pro danou reakci:

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{dN_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}}} = \frac{dN_{\text{O}_2}}{\nu_{\text{O}}} = d\xi \quad (141)$$

Když  $T, p = \text{konst.}$ , jak vypadají podmínky rovnováhy?

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

V rovnováze

$$dG = \mu dN = \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Substituce:

$$dN_i = \nu_i d\xi \quad \Rightarrow \quad \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (142)$$

### 3.17. Entalpie, Joule-Thomsonův jev

Mám nádobu rozdělenou na dvě části ( $V_1, p_1$  a  $V_2, p_2$ ) pomocí propustné přepážky. Přetlačuji plyn, dostávám koncový stav  $V_2, p_2$ . Lze takto snižovat teplotu?

$$Q = 0 = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

Dostáváme **izoentalpický jev**:

$$H_1 = H_2$$

Mám soustavu  $p_1$  a  $p_2$  oddělenou uzavřeným kohoutem. Otevřu kohout a nastane nerovnovážný izoentalpický děj. Pro koeficient  $\mu$  platí

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Chci, aby docházelo ke snižování teploty  $\Delta p < 0, \Delta T < 0 \Rightarrow \mu > 0$ .

Metoda reprezentujících procesů - změny teploty a tlaku - rozdíl teplot a tlaků v rovnovážných stavech, je nám jedno, jakým způsobem jsme se tam dostali.

### 3.17.1. Reálný proces - nerovnovážený

adiabatický

$$dS > 0, \quad dS \neq \frac{dQ}{T}$$

$H = \text{konst.} \dots$  izoentalpický

### 3.17.2. Reprezentující proces - rovnovážný

nadiabatický

$$dQ \neq 0, dS \neq 0, \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$H = \text{konst.} \dots$  izoentalpický

### 3.18. Expanze do vakua

Snížená teplota (ne pro ideální plyn), jak se teplota mění? Děj nerovnovážený, adiabatický,  $dS > 0$ ,  $U = \text{konst.}$

Reprezentující proces - rovnovážný

$$dQ \neq 0$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$U = \text{konst.}$

Potřebujeme vyjádřit  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ . Pro ideální plyn je tento koeficient roven nule (dokažte). Pro V.d.W. plyn - zvětšení  $V$ .

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}$$

Dokažte tuto identitu:

$$S = \frac{T}{???} \left[ \frac{p}{T} - \left( \frac{\partial p}{\partial ???} \right)_{???} \right] \quad (143)$$

### 3.19. Joule-Thomsonův jev

Křivka entalpie  $H = \text{konst.}$  má v  $T, p$  diagramu maximum

my chceme  $\Delta T < 0$

Izobary v  $T, S$  diagramu

přejdu z izobary  $p_1$  na  $p_2$  izoentalpický - nasání tepla, zvýšení entropie

$$\begin{cases} \text{pokles teploty} & A_2 \rightarrow B_2 \\ \text{zvýšení teploty} & A_1 \rightarrow B_1 \end{cases}$$

Izobara = vlnka - u W.d.V. plynu nahrazujeme úsečkou

Izoentropa v  $p, V$  - vlnka se nahrazuje úsečkou (V.d.W. plyn)

### 3.20. Gibbsův potenciál

Změna objemu při fázovém přechodu:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \infty, \quad \frac{1}{\frac{\partial F}{\partial V}} = 0 \rightarrow$$

lineární spojení bodů  $[F_l, V_l]$  a  $[F_g, V_g]$

$V(p), p$  diagram

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$\rightarrow$  derivací  $G$  v  $G, p$  diagramu  $p(V), V$  diagram

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$\rightarrow$  ze závislosti  $F(T, V)$

Fázový přechod:  $T_2 < T_C$

**Fázové přechody 1. druhu** - Gibbsův potenciál má v tomto bodě nespojitost 1. derivace podle  $p$

**Křivka koexistence** - průsečík  $G_k$  kapaliny a  $G_p$  plynu. Koexistence 2 skupenství -  $G_k = G_p$

**trojný bod**

**kritický bod** - koexistence plynu a kapaliny

Při teplotě  $T_p$  se zvyšuje tlak // Přechod z bodu  $A$  do bodu  $B$  - obejdou kritický bod, změna plynu na kapalinu

Musím obejít kopec odpovídající měnící se teplotě  $T$

Změna počtu částic - při chemických reakcích, fázové přechody

Sdílení veličin a počet částic - rozdělí se tak, aby byla entropie maximální (kapalina, plyn)  $\rightarrow$  rovnost chemických potenciálů

Podmínka rovnováhy pro intenzivní veličiny  $T, p, \mu$ :

- vyrovnaní teploty (tok tepla = různé teploty),
- vyrovnaní tlaku (různý tlak - tok objemu),
- vyrovnaní chemických potenciálů (různé chemické potenciály - tok částic)

Tok částic při difúzních procesech (příčina: nehomogenní chemické potenciály)

Fázový přechod obejitím kritického bodu - spojitá změna vlastností kapaliny na plyn

Kritická izoterma  $\rightarrow$  prodleva objemu vymizí (sm-skne se do jednoho bodu)

Magnetizace - všechny spiny orientovány stejně - minimální energie, ale i minimální entropie, při  $T = \text{konst.}$  musíme sledovat volnou energii  $F \rightarrow$  spontánní magnetizace

### 3.21. Třetí věta termodynamická

Vratná izoterma při nulové teplotě je zároveň vratná adiabata.

Motivace - adiabatická komprese

Nulová izoterma = adiabata

Při vyšších teplotách vždy 1 průsečík izotermy a adiabaty

Adiabatická komprese - nárazy pístu a molekul - zvýšení střední kinetické energie molekul → zvýšení teploty

Při  $T = 0$  molekuly stojí → nemůže vzrůstat teplota → izotermický děj

**Nernstova klasifikace:** Při  $T \rightarrow 0+$  nezávisí entropie izotermických dějů na stavových parametrech

$$\lim_{T \rightarrow 0+} S(T, a_1, \dots, a'_n, a_{n+1}, \dots, a_N) - S(T, a_1, \dots, a''_n, a_{n+1}, \dots, a_N) = 0 \quad (144)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0+} \left( \frac{\partial S(T, a)}{\partial a_n} \right)_{T, a_1, \dots, a_{n-1}, a_{n+1}, \dots, a_N} = 0 \quad (145)$$

Nedosažitelnost absolutní nuly teploty: Izochory se u  $T \rightarrow 0$  svažují. Nemožnost procesu  $1 \rightarrow 2$  (šlo by o  $T = 0$ ).

Entropie  $S$  při  $T = 0$  můžu přiřadit hodnotu 0. U nízkých teplot entropie přestává záviset na vnějších parametrech **Termické koeficienty:**

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial a_i} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i} = 0 \quad (146)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_T = - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{A_i} = 0 \quad (147)$$

### 3.22. Tepelná roztažnost

Interakce částic v látce

Středování kmitů v atomu -  $r_0$  při nízké energii

Větší energie → větší rozkmit - středování  $r > r_0$

potenciál nemá parabolický průběh

Nízká teplota - malé kmity - aproximace parabolického potenciálu

Je dostatečné a vhodné → roztažnost vymizí

### 3.23. Tepelné kapacity

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{C_V}{T} dT + \int_1^2 \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (148)$$

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V(T, V)}{T} dT \quad (149)$$

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p(T, p)}{T} dT \quad (150)$$

v okolí 0: chci entropii v bodě 1

adiabata (při 0 zároveň izoterma) - neměním entropii - dojdou na  $p_1$

izobarická expanze (ted' uz zvyšují telotu)

Rovnice (149) - podmínky pro integraci integrandu → podmínky pro  $C_V$  u 0:

$$C_V \approx T^\nu, \quad \nu > 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0+} C_V(T, V) = 0 \quad (151)$$

Dulong - Petit × Einstein

Rayleigh - Jeans × Planck (záření AČT)

špatný popis (nepřihlíží ke kvantovým vlastnostem,  $C_V \neq 0$  pro  $T \rightarrow 0$ )

elektronový plyn  $C_V \sim T$

kmity krystalové mřížky  $C_V \sim T^3$

### 3.24. Nerovnovážná termodynamika

Fázový přechod - rovnovážný děj

Nerovnovážná termodynamika - koeficient vodivosti

Gradienty teploty → toky tepla (nelineární závislost)

Gradient chemického potenciálu → tok hmoty

Gradient → tok

V prvním přiblížení předpokládáme lineární vztahy

$$j = D \text{ grad } \mu(X)$$

$$j(x, t) = \kappa \text{ grad } T(x, t)$$

### 4. Statistická fyzika

**mikrostav** - zadám souřadnice a hybnosti všech částic

**Fázový prostor**

- $6N$ -rozměrný prostor  $(q_i, p_i)$  pro  $N$  částic

- bodem ve fázovém prostoru zadám mikrostav

Obvykle nemám úplnou informaci

**Čistý stav** - znám bod ve fázovém prostoru

**Smíšený stav** - znám rozdělení pravděpodobností výskytu  $\rho$ , zobrazím jako obláček (různě husté tečky) ve fázovém prostoru nebo graf  $\rho(p, q)$

relativní počty v určitých stavech × pravděpodobnost, že nějaký student má danou vlastnost

při velkém počtu pokusů se relativní četnosti shodují s pravděpodobností

$$\rho(p^*, q^*) dpdq =$$

$$= \text{Prob} \{ Q \in (q^*, q^* + dq) \ \& \ P \in (p^*, p^* + dp) \} \quad (152)$$

$\rho$  je **rozdělovací (distribuční funkce)** - rozměr  $\frac{1}{(\text{m.kg.ms}^{-1})^{3N}}$

### V kvantové mechanice: stav

- nejpodrobnější získatelná informace
- paprsek v Hilbertově prostoru

**informace** - střední hodnoty při znalosti vlnové funkce

**smíšený stav** - s jistou pravděpodobností je systém v určitém čistém stavu **matice hustoty**

$$\hat{\rho} = \sum_{i=6}^N p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (153)$$

reprezentuje kvantový systém

**V klasické mechanice:** chci znát  $E$  daného stavu

**čistý stav:**  $E = H(p^*, q^*)$

**smíšený stav** - pravděpodobnostní středování

$$E = \int H(p, q) \rho(p, q) dp dq$$

$$U = \langle H \rangle = \int H(p, q) \rho(p, q) dp dq$$

neznáme  $\rho(p, q)$  pro rovnovážný stav

$U(V)$  - kde se vzalo  $V$  - z integrace (bariéra  $V$ ), případně v  $H$

kvantová mechanika:  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$  i v čistém stavu střední hodnota. Smíšený stav:  $E = \text{tr}(\hat{H}\hat{\rho})$

### 4.1. Časový vývoj

Newton, Lagrange, Hamilton, ...

Newton:  $q(0) = q_0, p(0) = p_0$  počáteční podmínky  
spojitá křivka ve fázovém prostoru  $\rightarrow$  trajektorie  
dvě fázové trajektorie se nemohou protínat (nejednoznačnost řešení)

smíšený stav - počáteční podmínky mají tvar obláčku

pohyb bodů tvořících obláček po svých fázových trajektoriích  $\rightarrow$  změna tvaru obláčku, obsah obláčku se zachovává!!! (pohyb nestlačitelné tekutiny)

### 4.2. Liouvilleův teorém

Distribuční funkce je konstantní podél fázové trajektorie:

$$\rho(q(t), p(t), t) : \frac{d\rho(q(t), p(t), t)}{dt} = 0 \quad (154)$$

**Důkaz:** počet bodů v dané oblasti (obláčku) se nemůže měnit

objem obláčku se nemůže měnit (objem fázového

prostoru se kanonickými transformacemi nemění)  
 $\rightarrow$  nemění se hustota

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho(q(t), p(t), t) &= 0 : \\ \frac{\partial \rho}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} &= 0, \end{aligned}$$

za  $\frac{\partial p}{\partial t}, \frac{\partial q}{\partial t}$  dosadíme z Hamiltonových kanonických rovnic

$$\begin{aligned} \{H(p, q), \rho(p, q, t)\} &= \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ \{H, \rho\} &= -\text{div}(\rho \vec{v}), \end{aligned}$$

kde  $\vec{v}$  je rychlost reprezentujícího bodu,  $\vec{R} = [p, q]$ ,  $\vec{v} = [\dot{p}, \dot{q}]$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q, t) = -\text{div}_{p,q}(\rho \vec{v}),$$

což je rovnice pro hustotu nestlačitelné tekutiny. Stacionární soubor je definován požadavkem  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow$  střední hodnoty nezávisí explicitně na čase - reprezentují rovnovážné soubory

#### Příklady:

- 1) volná částice - deformace elipsy
- 2) dám tam překážku:  $p \leftrightarrow -p$ , časem se obláček rozplizne mezi  $p_1, p_2$  a  $-p_1, -p_2$
- 3) tření

$$\ddot{q} + \gamma \dot{q} = 0$$

$$q(t) = q_0 + \frac{p_0}{\gamma} \left[ p e^{-\frac{\gamma}{m} t} \right]$$

$$p(t) = p_0 e^{-\frac{\gamma}{m} t}$$

neplatí Liouvilleův teorém (kvůli tření)

dk: Liouville: rovnoměrný pohyb  $\rightarrow$  plocha se zachovává  
přítomnost sil

$$\dot{p}(q) = F(q)$$

pohyb pouze ve vertikálním směru (Taylor)  
obecný pohyb - složení předchozích dvou

**Př.:** volná částice  
distribuční funkce tvaru

$$\sigma(p, q) = \frac{1}{Q} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \theta \left( 1 - \frac{4q^2}{s^2} \right)$$

ve směru  $p$  Gaussův klobouk  
lokalizace pouze mezi  $(-\frac{s}{2}, \frac{s}{2})$  ( $\leftarrow \theta$ -funkce)  
stacionární stav  
středování: rozdělení  $q$

$$\sigma(q) = \int_{\mathbb{R}} dp \sigma(p, q) = \frac{1}{s} \theta \left( 1 - \frac{4q^2}{s^2} \right)$$

- homogenní

$$\sigma(q) = \int_{\mathbb{R}} dq \sigma(p, q) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

$$\langle q^{2n+1} \rangle = 0, \quad \langle p^{2n+1} \rangle = 0$$

$$\langle q^{2n} \rangle = \left(\frac{s}{2}\right)^{2n}, \quad \langle p^{2n} \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\dots}$$

hustota přes energie? kde leží body, které mají energii v určitém pásečku - pásy  $p$

$$\sigma(H) = \frac{2}{m} \cdot 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \underbrace{e^{-\beta H}}_{\text{klesá}} \cdot \underbrace{\sqrt{H}}_{\text{roste}}$$

**Př.:** Jaká je střední doba (počet bodů), aby padla 6?

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$$

rovnice pro výpočet  $\rho!!! \rightarrow$  pak už můžu středovat vývoj v QM:

Schrödingerova rovnice:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -i\hbar H |\psi(t)\rangle$$

smíšený stav - opět podle Sch.čas.rce (důsledek)

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]$$

počáteční podmínky  $\hat{\rho}(t=0)$

neznámý operátor  $\hat{\rho}(t)$

platí i pro  $\hat{H}$  závislý na čase (explicitně)

#### 4.2.1. Harmonický oscilátor v 1D

$$p(t=0) = p_0, \quad q(t=0) = q_0$$

čistý stav:

$$\rho(p, q, t) = \delta(p - \tilde{p}(t)) \delta(q - \tilde{q}(t))$$

$\rightarrow$  běhá po elipse,  $\tilde{p}, \tilde{q}$  řešení pohybových rovnic v čase  $t=0$  mám obláček  $\rightarrow$  v čase  $t \neq 0$  se obláček roztahuje a zplošťuje  $\sim$  dýchá

**stacionární soubor**  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  - stojím v 1 bodě a hustota teček kolem mě se nemění

v případě obláčku harm. oscilátorů nejde o stacionární soubor

**mikrokanonický soubor** - energetická nadplocha je obsazena rovnoměrně (na dané elipse  $\rho(p, q)$   $\delta$ -funkce za sebou)

**kanonický soubor:**

$$\rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{\underbrace{Z(\beta)}_{\text{normální konstanta}}}$$

v okolí počátku má  $\rho(p, q)$  maximální hodnotu, na plochách  $H = \text{konst.}$  je  $\rho = \text{konst.}$

stacionární soubor

cvičení:

- vypočtete střední hodnotu souřadnice v tomto souboru

$$\langle q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} q \rho(p, q) dp dq = 0$$

- vypočtete střední hodnotu impulsu v tomto souboru

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p \rho(p, q) dp dq = 0$$

- vypočtete střední kvadratickou fluktuaci souřadnice

$$\sqrt{\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2} = \Delta q$$

- vypočtete střední kvadratickou fluktuaci impulsu
- vypočtete energii + střední kvadratickou fluktuaci energie

#### 4.2.2. Dvojhladinový systém

stavy systému:

- $|\mu_1\rangle$  systém v místě 1
- $|\mu_2\rangle$  systém v místě 2
- $|\mu_1\rangle, |\mu_2\rangle$  ortogonální
- přeskok mezi  $|\mu_1\rangle, |\mu_2\rangle$

$$H = \hbar\Delta [|\mu_1\rangle\langle\mu_2| + |\mu_2\rangle\langle\mu_1|] = \hbar\Delta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

báze  $\{|\mu_1\rangle, |\mu_2\rangle\}$ ,  $H$  je v této bázi nedidiagonální

- 1) řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice
- 2) řešení časové Schrödingerovy rovnice
- 3) řešení Liouvilleovy rovnice

- ad 1)

$$H|\alpha_k\rangle = E_k|\alpha_k\rangle$$

$(H - E_k)|\alpha_k\rangle = 0 \rightarrow$  netriviální řešení  $\det(H - E_k) \rightarrow E_2 = 2\hbar\Delta \cos \frac{\pi}{3}, E_1 = 2\hbar\Delta \cos \frac{2\pi}{3}$

$$|\alpha_k\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

neznámé  $\alpha_1, \alpha_2, E$

$$\hbar\Delta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[ \sin \frac{\pi}{3} |\mu_1\rangle + \sin \frac{2\pi}{3} |\mu_2\rangle \right]$$

• ad 2)

$$|\psi(t=0)\rangle = a|\mu_1\rangle + b|\mu_2\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right\}}_{U(t)} |\psi(0)\rangle$$

$$U(t) = \begin{pmatrix} \cos \Delta t & -i \sin \Delta t \\ i \sin \Delta t & \cos \Delta t \end{pmatrix}$$

buď vyjádřím Taylorem exponenciálu z  $\hat{H}$  v původní bázi nebo použiji stacionární bázi (přechod do stacionární a nazpět do nestacionární báze):

$$e \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^\alpha & 0 \\ 0 & e^\beta \end{pmatrix}$$

nebo

$$e^{-tA} \xrightarrow{\text{L. transf.}} \frac{1}{Z+A} = (Z+A)^{-1}$$

inverze matice

$$\begin{pmatrix} p & q \\ s & q \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{pq-rs} \begin{pmatrix} q & -r \\ -s & p \end{pmatrix}$$

střední hodnota  $A$ :

$$\langle A(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$$

střední hodnota energie:

$$\langle \hat{H}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle$$

ve stacionární bázi  $\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle\}$

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{E}_2 t} \end{pmatrix}$$

• ad 3) smíšené stavy - dynamika matice hustoty

$$\rho = \sum_n w_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}$$

nediagonální členy - koherence

součet prvků na diagonále je 1: ( $\rho_{kk} = \text{Prob}\{\dots\}$ )

$\rightarrow \text{Tr} \rho = 1$

hermitovská matice  $\rho = \rho^\dagger$

stopu můžu počítat v libovolné bázi  $\text{Tr} \rho^2 \leq$

$$(\text{Tr} \rho)^2 = 1$$

středování  $q(t) = \text{Tr}(\rho(t)Q) \dots$  Schrödingerův obraz čistý stav  $\rho = \langle \psi | \psi \rangle$ ,  $\text{Tr} \rho = 1$

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)], \quad \rho(t_0) = \rho_0 \dots \text{Liouvilleova rovnice}$$

upravíme na

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i \mathcal{L} \rho(t), \quad \mathcal{L} = \frac{i}{\hbar} [H, \cdot]$$

formální řešení:

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \rho_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \text{Tr}(\rho(t)Q) = \text{Tr} \left( e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \rho_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} Q \right) = \\ &= \text{Tr} \left( \rho_0 e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} Q e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \right) = \text{Tr}(q_0 Q(t)) \end{aligned}$$

$\dots$  Heisenbergův obraz

**Cvičení:** Necht počáteční stav byl čistý:

$$|\mu_1\rangle \rightarrow \rho_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dokažte, že

$$\begin{aligned} \rho(t) &= U(t) \rho_0 U^\dagger(t) = \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos \Delta t) & i \sin \Delta t \\ -i \sin \Delta t & \frac{1}{2}(1 - \cos \Delta t) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

oscilace pravděpodobností s frekvencí  $\Delta \rightarrow$  nevzniká rovnováha

### 4.3. Relaxace do rovnovážného stavu

Počáteční podmínky:  $\rho_0 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \rho_E$   
rovnovážná matice hustoty má tvar

$$\rho_E = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}}$$

**(Gibbsův kanonický soubor)**

v bázi  $\{|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle\}$ :

$$Z(\beta) = \text{Tr} e^{-\beta H} = \text{Tr} \begin{pmatrix} e^{-\beta E_1} & 0 \\ 0 & e^{-\beta E_2} \end{pmatrix} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}$$

$$\rho_E = \begin{pmatrix} \pi_1 & 0 \\ 0 & \pi_2 \end{pmatrix} \quad E_1 = -\hbar\Delta \quad E_2 = \hbar\Delta$$

$$\pi_1 + \pi_2 = 1$$

$$\frac{\pi_2}{\pi_1} = e^{-\frac{1}{k_B T}(E_2 - E_1)}$$



při nízkých teplotách  $\pi_2$  malá pravděpodobnost  $\pi_2 < \pi_1$   
vypočtete střední hodnotu energie

$$\langle H \rangle = \text{Tr}(H\rho_E) = \text{Tr} \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_1 & 0 \\ 0 & \pi_2 \end{pmatrix} =$$

$$\text{Tr} \begin{pmatrix} E_1\pi_1 & 0 \\ 0 & E_2\pi_2 \end{pmatrix} = E_1\pi_1 + E_2\pi_2 < 0$$

$$= -\hbar\Delta \text{tgh} \left( \frac{\beta\hbar\Delta}{2m} \right)$$

průběh relaxace: přidám tlumicí členy

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho(t)] + \kappa\rho(t)$$

pro libovolnou počáteční podmínky se utlumí nediagonální elementy a interakce s rezervoárem diagonáln prvky  $\rightarrow \pi_1, \pi_2$

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11}(0) & \rho_{12}(0) \\ \rho_{21}(0) & \rho_{22}(0) \end{pmatrix}$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = 0 - \gamma_{\parallel}(\rho_{11}(t) - \underbrace{\rho_{11}^{(E)}}_{\pi_1})$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) = 0 - \gamma_{\parallel}(\rho_{22}(t) - \underbrace{\rho_{22}^{(E)}}_{\pi_2})$$

$$\dot{\rho}_{12}(t) = i\lambda\rho_{12}(t) - \gamma_{\perp}\rho_{12}(t) \rightarrow 0$$

$$\dot{\rho}_{21}(t) = -i\lambda\rho_{21}(t) - \gamma_{\perp}\rho_{21}(t) \rightarrow 0$$

Máme soustavu rezervoár - dvojhladinový systém - vnější pole  
Do kvantového popisu nezahrnu rezervoár, zůstanu v  $\kappa$  dvojhladinového systému a doplním relaxační člen

vnější pole přiberu jako poruchu hamiltoniánu  $H_S = H_0 + H_p(t)$   
střední hodnota

**Schrödingerův obraz**

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho(t)A) \rightarrow \text{úhel mezi } \rho(t) \text{ a } A$$

**Heisenbergův obraz**

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho_0 A(t)) \rightarrow \text{úhel mezi } \rho_0 \text{ a } A(t)$$

**Diracův obraz:** opět  $\langle A \rangle$  úhel mezi  $\rho(t)$  a  $A(t)$

#### 4.4. Pauliho rovnice

$$\rho(t) = \begin{bmatrix} \pi_1(t) & r(t) \\ r^*(t) & \pi_2(t) \end{bmatrix} \quad (155)$$

Soustava přechází mezi stavy, pravděpodobnosti obsazení stavů funkce času

Rychlost změny pravděpodobnosti stavu  $w$  z důvodu přílivu ze stavu  $n = 1, \dots, N$

$$\frac{d}{dt}p_n(t) = \sum_{n'(\neq n)} \lambda_{nn'}p_{n'}(t) - \sum_{n'(\neq n)} \lambda_{n'n}p_n(t)$$

Počáteční podmínky  $\pi_1(0) = 1, \pi_2(0) = 0$

Vyřešte tuto rovnici:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \pi_1(t) \\ \pi_2(t) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \lambda_1 & -\lambda_2 \\ -\lambda_1 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_1(t) \\ \pi_2(t) \end{pmatrix}$$

$\dot{\pi}_1(t) = -\lambda_1\pi_1(t) + \lambda_2\pi_2(t)$

... úbytek pravděpodobnosti stavu 1, přárůstek pravděpodobnosti stavu 2

#### 4.5. Gibbsovy statistické soubory

Metoda mikrokanonického souboru

$H(p, q) = E$  izolovaný systém

$H \rightarrow 1$  podmínka  $\rightarrow$  plocha  $6N - 1$  energetická nadplocha

za velmi dlouhou dobu trajektorie pokryje celou plochu se stejnou hustotou

časové středování  $\rightarrow$  souborové středování (ztotožnění)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(p(t), q(t)) = \int dpdq A(p, q) \rho_E(p, q)$$

$\rho_E$  vhodně volená distribuční funkce

Pokud vím o souboru pouze to, jakou má energii, musím předpokládat stejnou pravděpodobnost pro všechny body

**harmonický oscilátor:**

plocha homogenně vyplněna obláčkem  $dE$  - energetická vrstva

počet mikrostavů v ploše - z Heisenbergova principu, pokryji elementárními celami o straně  $h$  (neurčitost  $q$  a  $p$ )  $\sim h^{3N}$

nerozlišitelnost částic - musím vydělit  $(N!)$

entropie

$$S(E, N, V) = k_B \ln W(E, N, V) =$$

$$= k_B \ln \frac{1}{N!h^{3N}} [\Gamma_0(E + dE) - \Gamma_0(E)]$$

Pravděpodobnost počtu mikrostavů, realizací makrostavu  $\Gamma_0(E)$  - obsah plochy úpd nadplochou  $E$

**Váza** - zvýšení hladiny o  $dE$ , čím jsem výš, tím víc vody musím dolít.

Při zvýšení hladiny o  $dE$  musím dolít tolik vody, že je vody pod hladinou zanedbatelné množství  $\rightarrow$  objem  $dE$  stejný, jako objem od 0 do  $E + dE$  můžu integrovat přes celý prostor:

$$\Gamma_0(E, N, V) = \int dx \theta(E - H(x)) \quad (156)$$

počet mikrostavů od energie 0 do energie  $E + dE$ :

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \Gamma_0(E, N, V) \quad (157)$$

hustota stavů na energii  $E$ :

$$\Omega(E, N, V) = \frac{\partial \Omega_0}{\partial E} \quad (158)$$

Entropie:

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= k_B \ln W(E, dE, N, V) = \\ &= k_B \ln[\Omega(E, N, V) dE] \stackrel{\text{viz váza}}{=} k_B \ln[\Omega_0(E, N, V)] \end{aligned} \quad (159)$$

Z termodynamiky:

$$dS = \frac{dE}{T} + pdV + \frac{\mu}{T} dN$$

#### 4.6. Výpočet entropie ideálního plynu

Znalost hustoty stavů  $\Omega(E)$  určuje makroskopické veličiny. **Partiční funkce** je Laplaceova transformace funkce  $\Omega$  v proměnné  $E$ :

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E)$$

$$H = \sum_i \left[ \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} + V_E(x_i, y_i, z_i) \right]$$

• 1) podle definice (157):

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot (\oplus) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} N + 1)},$$

kde  $\oplus$  je objem  $3N$ -rozměrné koule o poloměru  $\sqrt{2mE}$

$$\Omega_0(E, N, V) = A \cdot V^N E^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} N + 1)}$$

$$\Omega(E, N, V) = A \cdot V^N \cdot \frac{3}{2} N \frac{E^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} N + 1)} = AV^N \frac{E}{\Gamma(\frac{3N}{2} N)}$$

• 2) přes stavovou funkci:

$$Z(\beta) = \left[ \underbrace{r(\beta)}_{\text{pro 1 částici}} \right]^N \cdot \frac{1}{N h^{3N}} = V^N \cdot \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{1}{N h^{3N}}$$

- funkce má v počátku pól násobnosti  $\frac{3}{2}N$

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\varepsilon}^{i\infty+\varepsilon} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta$$

$$\frac{1}{2\pi i} \int \frac{f(z) dz}{(z-a)^n} = \frac{1}{(n-1)!} \left. \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} f(z) \right|_{z=a}$$

**Př. 1:** Jaké musí být  $\varepsilon$ , aby integrál ve vrstvě byl roven  $\frac{1}{2}$  celého objemu?

$$\Omega_0(E) = A \frac{1}{N} E^N$$

$$\Omega(E) = A E^{N-1}$$

$$E' \in (E - \varepsilon, E)$$

$$\int_{E-\varepsilon}^E dE' d\Omega(E') = \frac{1}{2} \Omega_0(E)$$

$$\frac{1}{N} A [E'^N]_{E-\varepsilon}^E = \frac{1}{2} A \frac{1}{N} E^N$$

$$E^N - (E - \varepsilon)^N = \frac{1}{2} E^N \rightarrow N E^{N-1} \varepsilon \sim \frac{1}{2} E^N$$

$$\varepsilon \sim \frac{1}{2} \frac{E}{N}$$

Relativní tloušťka

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{1}{2 \cdot 10^{24}}$$

**Př. 2:** Necht  $\varepsilon = \frac{E}{\sqrt{N}} = 10^{-12} E$ , jaký je objem fázového prostoru mezi energetickými nadplochami  $E - \varepsilon$  a  $E$ ?

$$\begin{aligned} \int_{E-\varepsilon}^E \Omega(E') dE' &= A \frac{1}{N} E^N \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\varepsilon}{E} \right)^N \right] = \\ &= \Omega_0(E) \left( 1 - e^{-\sqrt{N}} \right) \end{aligned}$$

Pod touto plochou pouze  $\Omega_0(E) \cdot 10^{-4,3 \cdot 10^{11}}$

#### 4.7. Vztah k termodynamice

systém:

- $A: \Omega_1(E_1) = A_1 \cdot E_1^{N_1}$
- $B: \Omega_2(E_2) = A_2 \cdot E_2^{N_2}$   $E = E_1 + E_2$  mikrokanonický je sumární systém jaká je hustota stavů po spojení systému  $A$  a  $B$

**Věta:** Hustota sumárního stavu je rovna konvoluci jednotlivých stavů.

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$$

součet vylučujících se možností od 0 do  $E$ , v pravděpodobnosti součet nezávislých jevů  
Nárůst/pokles je nesmírně rychlý  $\rightarrow$  dostanu peak.  
Integrovaná funkce  $I(E_1) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$  - ostré maximum v  $E_1^*$   
Podmínka maxima s  $E_1^*, E_2^* = E - E_1^*$ :

$$\frac{d}{dE_1} \ln \Omega_1(E_1) = \frac{d}{dE_2} \ln \Omega_2(E_2)$$

**Př.1:** 84% integrálu  $\Omega(E)$  je tvořeno příspěvkem z intervalu

$$E_1 \in \left( E_1^* - \frac{E_1^*}{\sqrt{N}}, E_1^* + \frac{E_1^*}{\sqrt{N}} \right)$$

malinká oblast s relativní šířkou  $\frac{2}{10^{+12}}$   $\rightarrow$  peak strašně uzounký, ostrý

**Př.2:** 99,998% integrálu  $\Omega(E)$  je tvořeno oblastí 3x širší -  $I$  rychle klesá od peaku.

**Př.3:** Mějme

$$E_1 \in \left( E_1^* - \frac{E_1^*}{10^6}, E_1^* + \frac{E_1^*}{10^6} \right).$$

Jak velkou část integrálu tvoří integrace přes tuto oblast  $\Sigma(E_1^*)$ ?

$$\Sigma(E_1^*) = \Omega(E) \cdot 10^{-4,3 \cdot 10^{11}}$$

Řešení:

- 1) úprava podmínek pro maximum
- 2) vyjádřete  $\ln I(E_1) = L(E_1)$
- 3) rozviňte  $L(E_1)$  do Taylorovy řady kolem bodu  $E_1^*$ :

$$\begin{aligned} L(E_1) &= L(E_1^* + \underbrace{(E_1 - E_1^*)}_{\text{Taylorův přírůstek}}) = \\ &= L(E_1^*) - N_1 \left( 1 + \frac{N_1}{N_2} \right) \left( \frac{E_1 - E_1^*}{E_1^*} \right)^2 + \dots \end{aligned}$$

- 4) přejdeme od  $L$  k  $I$  zpátky:

$$I(E_1) = \Omega_1(E_1^*) \Omega_2(E - E_1^*) \cdot e^{N_1 \left( 1 + \frac{N_1}{N_2} \right) \left( \frac{E_1 - E_1^*}{E_1^*} \right)^2},$$

kde  $e^{\dots}$  je Gaussovka, v exponentu  $-N_1 \dots$  obrovské číslo  $\rightarrow$  rychlý pokles

**Př.:** Povrch Země ( $\Omega(E)dE$ ) je nabarven červenou barvou, ale  $1 \text{ cm}^2$  je nabarven modře. Stavý kompozitního systému, kde se liší  $E_1$  od  $E_1^*$  o více než 1 milióntinu.

Dva systémy interagují, dospějí do rovnovážného stavu - pravděpodobnost, že  $E_1$  je strašně blízka  $E_1^*$ , je obrovská  $\rightarrow$  reprodukovatelnost experimentů.

Přirovnání k obarvené Zemi je pořád ještě málo: je to  $10^{-34} \gg 10^{-4,3 \cdot 10^{11}}$

Pokud budu mít třeba jenom 100 částic, dostanu gaussovku, ta bude ale širší  $\rightarrow$  větší rozmazání  $E_1$ .

#### 4.8. Mikrokanonický soubor pro kvantový systém

Kostka:

$$Z(\beta) = e^{-\beta E_1} + \dots + e^{-\beta E_6}$$

$$\Omega(E) = \delta(E - E_1) + \dots + \delta(E - E_6)$$

Z Laplaceovy transformace:

$$\int_0^\infty dt e^{-2t} \delta(t - t^*) = e^{-2t^*}$$

Les  $\delta$ -fcí, pokud tam mám hodně  $E \rightarrow$  sleje se to

$N = 4 \dots 2^4$  mikrostavů

zadáni celkové energie  $E$  neurčuje konkrétní mikrostav

$N = 5$  rozdělím na  $3 + 2$

podsystem, co mě zajímá - rozmazaná energie

jako celek energie rozdělena mikrokanonicky

Máme rezervoár  $R$ , jeho podmnožinou je systém  $S$  - makroskopické.

Energie (mikrokanonické)

$$E_S + E_R = E$$

Distribuční funkce pro systém:

$$\rho_S(p, q) = \frac{e^{-\beta H_S(p, q)}}{\int e^{-\beta H_S(p, q)}} = \frac{e^{-\beta H_S(p, q)}}{Z(\beta)}$$

... kanonický soubor

Energie podsystemu už není rozdělena mikrokanonicky, ale přes distribuční funkci  $\rho_S$

Kvantový analog:

$$\hat{\rho}_S = \frac{e^{-\beta \hat{H}_S}}{\text{Tr}_S e^{-\beta \hat{H}_S}}$$

Kanonický soubor:

$$a(\beta, N, V) = \langle A_S(p, q) \rangle_{EQ} = \int A(p, q) \frac{e^{-\beta H_S(p, q)}}{Z(\beta)} dpdq$$

V QM:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \left( \hat{A} \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} = \frac{1}{Z(\beta)} \text{Tr} A e^{-\beta H} \right)$$

Chci dokázat, že pokud mám systém v mikrokanonickém rozdělení, potom jeho podsystém už patří do kanonického rozdělení s  $\rho_S$ :

$$\rho_{S+R} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)dE} & E \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}$$

$$\rho_S = \sum_R \rho_{S+R} = A E^2 e^{-\beta H_S}$$

$$\sum \rho_S = 1 \Rightarrow \rho_S = \frac{e^{-\beta H}}{\sum e^{-\beta H}}$$

#### 4.9. Stavová suma

Znalost stavové sumy  $Z$  určuje všechny termodynamické veličiny

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dp$$

$$Z(\beta) = \sum e^{-\beta H} = \sum_{l, m} \langle l, m | e^{-\beta H} | l, m \rangle$$

$|l, m\rangle$  vlastní vektory  $H$

Degenerované spektrum:

$$H|l, m\rangle = E_l|l, m\rangle$$

$$e^{-\beta H} = 1 + \beta H + \frac{1}{2}(\beta H)^2$$

$$e^{-\beta H}|l, m\rangle = (1 + \beta H + \dots)|l, m\rangle = |l, m\rangle + \beta H|l, m\rangle + \dots = e^{-\beta E_l}|l, m\rangle$$

$$Z(\beta) = \sum_{l, m} e^{-\beta E_l} = \sum_l g_l e^{-\beta H_l}$$

**degenerační faktor**  $g_l$  - dáno degenerací hladin

$$\Omega(E) = \sum_l g_l \delta(E - E_l)$$

$$Z(\beta) = \sum_l e^{-\beta E_l} g_l = \int_0^\infty dE \Omega(E) e^{-\beta H}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\beta H} \cdot E \cdot \Omega(E) dE$$

hustota pravděpodobnosti pro energii

$$w(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega(E)}{Z(\beta)}$$

#### 4.10. Shrnutí Gibbsových souborů

##### 4.10.1. Gibbsův mikrokanonický soubor

Přesně nastaveny (fixovány)  $V, N, E$   
Pravděpodobnost každého mikrostavu pro tyto makroskopické parametry je stejná  
Na makroskopickou úroveň se dostanu

$$S(E, V, N) = k \ln[\Omega(E, V, N) \delta E] = k \ln[\Omega_0(E, V, N)]$$

**Př.:**  $N \dots$  počet částic  
spin nahoru dolů

$$E = \varepsilon_0 N_+ - \varepsilon_0 N_- = \varepsilon_0 (N_+ - N_-) = \varepsilon_0 M$$

$E$  fixují

kolik je mikrostavů, které reprezentují  $E$ ,  $w(M) = ?$

$$w(M) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N-M)\right]! \left[\frac{1}{2}(N+M)\right]!}$$

$$S(E) = k_B \ln w(M) = -k \left\{ N_- \ln \frac{N_-}{N} + N_+ \ln \frac{N_+}{N} \right\}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial S(E)}{\partial M} = \frac{1}{2} \frac{k_B}{\varepsilon_0} \ln \frac{N-M}{N+M}$$

$$\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2\beta\varepsilon_0} \Rightarrow$$

$$\frac{N_-}{N} = \frac{e^{\beta\varepsilon_0}}{e^{\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_0}}$$

$$\frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{e^{\beta\varepsilon_0} + e^{-\beta\varepsilon_0}}$$

$$E = -(N_- - N_+) \varepsilon_0 = -N \varepsilon_0 \tanh \beta \varepsilon_0$$

$$\varepsilon = \frac{dE}{dT} = N k_B \frac{(\beta \varepsilon_0)^2}{\cosh^2(\beta \varepsilon_0)}$$

Objem fázového prostoru pod energetickou nadplochou:

$$\Gamma_0(E, N, V) = \int dx \theta(E - H(x))$$

Počet mikrostavů pod energetickou nadplochou:

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{1}{N! h^{3N}} \Gamma_0(E, N, V)$$

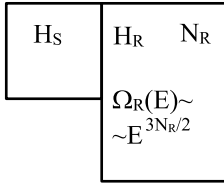
Hustota stavů (vznikne derivací  $\frac{d}{dE}$ ):

$$\Omega(E, N, V) = \frac{\partial \Omega_0}{\partial E}$$

Hustota pravděpodobnosti:

$$\rho(x; E, N, V) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma_0(E+dE, N, V) - \Gamma_0(E, N, V)} & x \in (E, E + dE) \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}$$

kde  $\Gamma_0(E+dE, N, V) - \Gamma_0(E, N, V)$  je počet mikrostavů ve sloji



Obr. 1.— Ke Gibbsově větě

#### 4.10.2. Gibbsův kanonický soubor

**Gibbsova věta** (platí pro malé i pro velké soubory): Nechtě  $H(p, q)$  je hamiltonián našeho systému, tento systém je delší dobu v kontaktu s rezervoárem  $R$  (energie rezervoáru  $E_R$ , počet částic v rezervoáru  $N_R$ ),  $R$  má nekonečný počet stupňů volnosti. Nechtě

$$\varepsilon_R = \frac{E_R}{N_R} \longrightarrow \varepsilon.$$

Potom rovnovážná distribuční funkce systému (systém značím indexem  $S$ )  $\rho_S(x; \beta, N_S, V_S)$  vypadá

$$\rho_S(x; \beta, N_S, V_S) = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta H_S(x; N_S, V)}}{Z(\beta, V, N)} \quad (160)$$

Máme také normovací podmínku

$$\int \rho_S(x) dx = 1$$

a stavovou sumu ve tvaru

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx e^{-\beta H_S(x)}. \quad (161)$$

Stavová suma je centrální veličina.

#### Důsledek 1:

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx \delta(E - H(x)) \quad (162)$$

Z předchozího víme, že hustota stavů  $\Omega$  je derivací počtu mikrostavů  $\Omega_0$  v energetické nadploše

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx \theta(E - H(x)) \quad (163)$$

Také můžu napsat

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) = \\ &= \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx \delta(E - H(x)) \end{aligned} \quad (164)$$

**Důsledek 2:** Hustota pravděpodobnosti pro energii v Gibbsově kanonickém souboru je

$$P_S(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega_S(E)}{Z(\beta, V, N)} \quad (165)$$

Střední hodnota energie Gibbsova souboru v rovnováze daná Gibbsovým rozdělením:

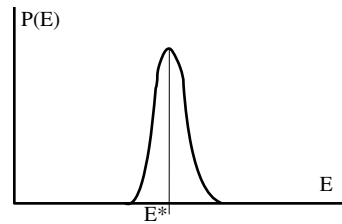
$$U(T, V, N) = \langle H_S \rangle = \int dx H_S(x) \rho_S(x) =$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx H_S(x) \frac{e^{-\beta E} \Omega_S(E)}{Z(\beta, V, N)} =$$

použijeme substituci  $E = H_S(x)$

$$\begin{aligned} &= \frac{\int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E)}{Z(\beta, V, N)} = \\ &= \frac{\int_0^\infty dE E P(E)}{Z(\beta, V, N)} \end{aligned} \quad (166)$$

Pozor! Energie není ostrá jako u mikrokanonického systému, ale je dána hustotou pravděpodobnosti (165).



Obr. 2.— Jakkoli veliký systém v kontaktu s rezervoárem

#### Důsledek 3:

$$\begin{aligned} U(\beta, N, V) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta, V, N) = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta)}{Z(\beta)} = \\ &= -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dE e^{-\beta H} \Omega(E)}{Z(\beta)} = \end{aligned}$$

stavová suma je laplaceovou transformací hustoty stavů

$$= \frac{\int_0^\infty dE e^{-\beta H} \Omega(E)}{Z(\beta)} \quad (167)$$

Gibbsova věta platí pro libovolný systém (libovolně veliký systém). Tento dodatek platí pro velké systémy.

**Důsledek 4:** Variance energie

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, N, V) = -\langle (H_S - \langle H_S \rangle)^2 \rangle \\ &= -\langle H_S^2 - 2H_S \langle H_S \rangle + \langle H_S \rangle^2 \rangle \\ &= -\{ \langle H_S^2 \rangle - 2\langle H_S \rangle \langle H_S \rangle + \langle H_S \rangle^2 \} \\ &= -\{ \langle H_S^2 \rangle - \langle H_S \rangle^2 \}\end{aligned}$$

**Důsledek 5:** Pro makroskopický systém

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle H_S \rangle}{\partial \beta} = -k_B T^2 C_V(T, V, N) \quad (168)$$

Výraz  $\frac{\text{variance } H_S}{T^2}$  je měrné teplo

**Důsledek 6:**

$$U = \langle H_S \rangle = \frac{3}{2} N_S k_B T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

má význam měrného tepla.

Střední kvadratická fluktuace  $\sigma_U$

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{\langle H_S^2 \rangle - \langle H_S \rangle^2}}{\langle H_S \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N_S}}, \quad (169)$$

kde  $\frac{\sigma_U}{U}$  je relativní střední fluktuace a  $N_S$  je počet částic systému. Platí jen pro ideální plyn; systém i rezervoár jsou ideální plyny. Velmi ostrý peak v  $P(E)$  diagramu.

**Důkaz Gibbsova teorému** Máme systém ( $H_S$ ) a rezervoár ( $H_R, N_R$ ). Celé je to rozděleno mikrokanonicky:

$$\rho(x, E) = \frac{1}{N! h^{3N}} [\theta(H(x) - E) - \theta(H - (E + dE))] / \Omega(E) dE$$

Pokud můžeme zanedbat povrchové jevy, platí  $E = H_S + H_R$ ,  $H(x) = H_S + H_R$ , kde  $H_S$  je pevné.

$$\rho_S = \sum_R \rho(x, E) = \frac{\Omega_R(E - H_S) dE}{\Omega(E) dE} =$$

Čítatel - sčítám jedničky (jednička  $\Leftrightarrow$  energie ve sloji, energie rezervoáru) přes možné stavy energie  $\rightarrow$  dá to  $\Omega_R(E - H_S) dE$  a je to celé ve slupce

$$= \frac{\Omega_R(E) \Omega_R(E - H_S)}{\Omega(E) \Omega_R(E)} =$$

je-li rezervoár tvořen  $N_R$  částicemi ideálního plynu, pak  $\Omega_R \sim E^{\frac{3N_R}{2}}$

$$= \frac{\Omega_R(E)}{\Omega(E)} \cdot \left(1 - \frac{H_S}{E}\right)^{\frac{3N_R}{2}} =$$

kde  $\beta = \frac{3}{2} \frac{N_R}{E}$

$$= \frac{\Omega_R(E)}{\Omega(E)} \cdot \left(1 - \frac{\beta H_S}{\frac{3}{2} N_R}\right)^{\frac{3N_R}{2}}$$

$$\lim_{N_R \rightarrow \infty} \rho_S = Z^{-1} e^{-\beta H_S}$$

$$Z = \int e^{-\beta H_S(x)} dx$$

$$\rho_S(x) = \frac{\frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(x)}}{\frac{1}{N! h^{3N}} \int dx e^{-\beta H_S(x)}}$$

q.e.d.

## 4.11. Stavová suma

### 4.11.1. Stavová suma kvantově

$Z(T, V, N)$ :

- $N$  - přes hamiltonián a to je suma přes částice
- $V$  - předpokládáme stěny

$$Z(T, V, N) = \sum_l e^{-\beta E_{Nl}} g_l = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}_N},$$

kde  $g_l$  je počet stavů s energií  $E$  (degenerační faktor)

$$\begin{aligned}Z(\beta) &= \sum_l e^{-\beta E_{Nl}} g_l = \sum_{l,k} \langle \varphi_{l,k} | e^{-\beta H_S} | \varphi_{l,k} \rangle \\ &= \sum_{l,k} e^{-\beta E_{l,k}} = \sum_l e^{-\beta E_l} \underbrace{\sum_{k(l)} 1}_{g_l} = \text{Tr } e^{-\beta H_S}\end{aligned}$$

### 4.11.2. Stavová suma pro neinteragující systémy

$$Z_{I+II} = Z_I \cdot Z_{II}$$

Př.: Paramagnetikum

Máme množinu dvojhladinových systémů:

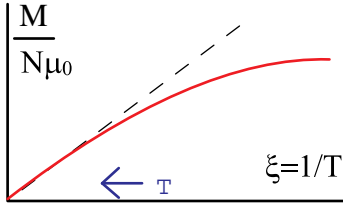
$$E_- = \mu H, \quad E_+ = -\mu H$$

$$Z = e^{\beta \mu_0 H} + e^{-\beta \mu_0 H}$$

$$Z = Z_1^N - [2 \cosh \xi], \quad \text{kde } \xi = \frac{\mu_0 H}{kT}$$

Dokažte, že se znalostí  $Z$  můžeme spočítat volnou energii systému  $F(\beta, V, N)$ :

$$F(\beta, V, N) = -k_B T \ln Z(\beta, V, N).$$



Obr. 3.— Velké teploty  $T$ : magnetizace  $M \sim \frac{1}{T}$ , malé  $T$ :  $M \neq M(T)$

$$F = U - T \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

Magnetizace:

$$M = - \frac{\partial F}{\partial H} = N \mu_0 \tanh \xi$$

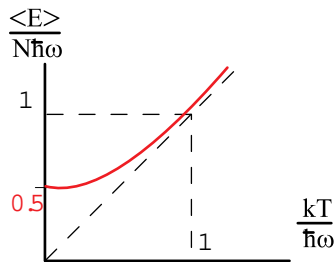
$$C_H = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = N k \xi^2 \frac{1}{\cosh^2 \xi}$$

#### 4.11.3. Harmonický oscilátor

Kvantový LHO je v kontaktu s rezervoárem.

$$\langle E \rangle = U = N \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right\},$$

kde  $U$  je střední energie z pravděpodobnostního hlediska pro 1 oscilátor. Pro  $N$  oscilátorů je to TD energie.



Obr. 4.— Energie pro malé teploty:  $E = \text{konst.}$  ( $C_V \rightarrow 0$ ). Energie pro velké teploty:  $E \sim T$  ( $C_V = \text{konst.}$ )

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

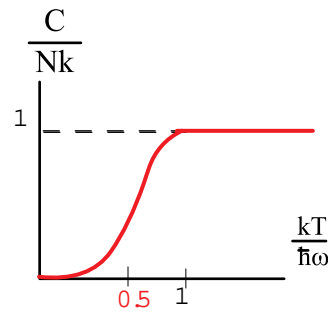
Jeden oscilátor:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)} \end{aligned}$$

$N$  oscilátorů se stejnými frekvencemi:

$$Z = Z_1^N = \left( \frac{1}{2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right)} \right)^N$$

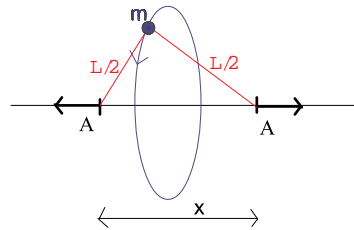
Měrné teplo:



Obr. 5.—  $C$  je úměrné počtu oscilátorů. Na každý oscilátor zbyde energie  $k_B T$ .

$$C = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = N k_B \xi^2 \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} - 1)^2}, \quad \text{kde } \xi = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

#### 4.11.4. Kulička na niti



Obr. 6.— Kulička na niti

$$H = \frac{p_{\varphi}^2}{2mr^2} = 2 \frac{p_{\varphi}^2}{m(L^2 - x^2)}$$

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{L^2 - x^2}$$

$$p_y = mr^2 \dot{\varphi},$$

kde  $\varphi$  je zobecněná souřadnice a  $\dot{\varphi}$  je zobecněná rychlost.

$$x = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{2x}{L^2 - x^2} \underbrace{\frac{p_{\varphi}^2}{2mr^2}}_{\frac{1}{2} k_B T}$$

Kulička dlouho v kontaktu s rezervoárem  $\rightarrow$  půjde do rovnováhy dané Gibbsovým kanonickým rozdělením

- $\Rightarrow$  směs modelů, z nichž každý se otáčí jinou rychlostí
  - $\Rightarrow$  vše s určitou pravděpodobností
- $\frac{e^{-\beta H}}{Z}$  - rozložení 1 bodu  $\Rightarrow$  s touto pravděpodobností

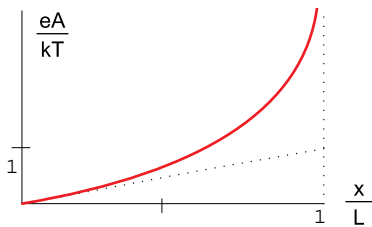
• můžeme pohnout s uchyceními

1)  $Z(\beta) \sim \sqrt{L^2 - x^2}$

Střední síla:

$$A = \langle x \rangle = -kT \frac{\partial}{\partial x} \ln Z = \dots = \frac{x}{L^2 - x^2} kT,$$

což je termická stavová rovnice



Obr. 7.— Hookův zákon

#### 4.12. Gibbsovy kanonické soubory - shrnutí

**Termodynamická limita:**

$$\lim_{\substack{N_S \rightarrow \infty \\ V_S \rightarrow \infty \\ \frac{V_S}{N_S} = v_S \rightarrow \text{konst.}}} \square(N_S, V_S, T)$$

Provedeme-li s něčím toto, provedli jsme TD limitu. Ekvivalentní pro mikrokanonický i makrokanonický soubor.

[ht]

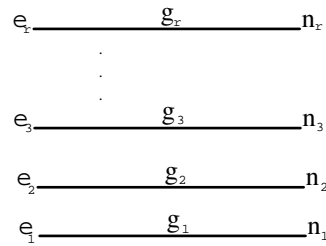
#### 4.13. Soubory neinteragujících částic

To, co dosud bylo řečeno, platilo pro obecný Gibbsův systém (i interagující). Platí

$$H = \sum_{i=1}^N H^{(i)} \quad (170)$$

$$H^{(i)} = T^{(i)} + V^{(i)}, \quad (171)$$

kde  $V^{(i)}$  je vnější pole. Tedy  $H^{(i)}$  závisí na proměnných  $i$ -té částice. Částice jsou odentické, tedy z funkcionálního



Obr. 8.— Jednočásticový hamiltonián neinteragujícího souboru

hlediska jsou genericky identické. V kvantovém systému platí

$$H^{(i)} |\psi_{k,l}\rangle = \varepsilon_k |\psi_{k,l}\rangle \quad (172)$$

U ketu  $|\psi_{k,l}\rangle$  se index  $(i)$  ztratil, neboť  $H$  jsou genericky identické, tedy máme **jednočásticový hamiltonián!!!**

Počet příhrádek je  $r$ . Počet podpříhrádek v  $i$ -té příhrádce je  $g_i$ , tedy celkový počet podpříhrádek je  $g_1 + \dots + g_r$ .

• **mikrostav:** předpis pro stav každé částice:

a) příhrádka  $\dots \varepsilon_i$

b) podpříhrádka

• **makrostav:**  $\{n_i\}_{i=1}^r$

kolik částic sedí na dané hladině, posloupnost obsazovacích čísel  $n_i$ .

Vazby:

$$\sum_{i=1}^N n_i = n$$

$$\sum_{k=1}^r \varepsilon_k n_k = E$$

1] Pro 1 makrostav vypočtu počet mikrostavů:

$$W(n_1, g_1; \dots; n_r, g_r) = \dots$$

A) částice kvantové, ale rozlišitelné  $\dots$  **Maxwell-Boltzmannovo rozdělení**

B) částice kvantové s celočíselným spinem, ale nerozlišitelné  $\dots$  **Bose-Einsteinovo rozdělení**

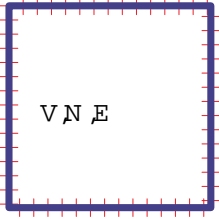
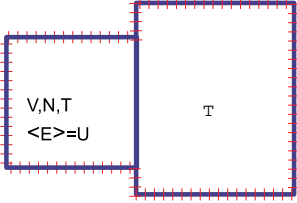
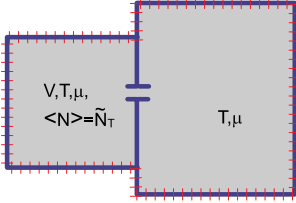
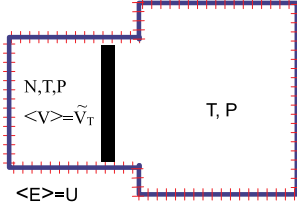
C) částice kvantové s poločíselným spinem, ale nerozlišitelné  $\dots$  **Fermi-Diracovo rozdělení**

2] Maximalizujeme funkci  $W$  pomocí hledání obsazovacích čísel  $n_i \rightarrow$  hledání  $n_i^*$

Známe-li  $n_i^*$ , umožní nám to odvodit všechny TD vlastnosti systému.



TABULKA 3  
PŘEHLED GIBBSOVÝCH SOUBORŮ

Mikrokanonický	Kanonický	Grandkanonický	$T - P$
			
Počet stavů: $\Omega(E, V, N)\delta E$ Pravděpodobnost daného mikrostavu: $= \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)\delta E} & \text{ve vrstvě} \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}$	$Z(T, V, N) = \sum_l e^{-\beta E_l(V, N)}$ $= \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E, V, N) dE$ $= \int_0^\infty e^{-\beta H(p, q)} dp dq \frac{1}{N! h^{3N}}$	$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^\infty e^{\beta N \mu} Z(T, V, N)$ $\text{Prob} \{N, d\Gamma\} = \frac{1}{Q(T, V, \mu)} \exp[-\beta(E(V, N) - N\mu)]$	$Y(T, P, N) = \int_0^\infty e^{-\beta PV} Z(T, V, N) dV$ $\text{Prob} \{dV, d\Gamma\} = \frac{1}{Y(T, P, N)} \exp[-\beta(E(V, N) + PV)]$
$S(E, V, N) = k \ln [\Omega(E, V, N)\delta E]$ $= k \ln [\Omega_0(E, V, N)]$	$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$ $F = U - TS$ $dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$\Omega_{\text{Termo}}(T, V, \mu) = F - G$ $= U - TS - \mu \tilde{N}$ $= -kT \ln Q(T, V, \mu)$ $d\Omega = -SdT - PdV - \tilde{N}d\mu$	$G(T, P, N) = -kT \ln Y(T, P, N)$ $G = U + PV - TS$ $dG = -SdT + \tilde{V}dP + \mu dN$

**Maxwell-Boltzmannovo rozdělení:** Máme  $n$  předmětů,  $r$  přihrádek.

$$W'_{MB}(n_1, \dots, n_r) = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_r!}$$

Vysčítáme přes všechna  $n_i$ :

$$\sum_{n_1=0}^n \cdot \sum_{n_2=0}^n \cdot \dots \cdot \sum_{n_r=0}^n W'_{MB}(n_1, \dots, n_r) = r^n \quad (173)$$

V případě rozlišitelných  $n$  částic máme

$$W_{MB}(n_1, g_1; \dots; n_r, g_r) = n! \prod_{j=1}^r \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (174)$$

**Bose-Einsteinovo rozdělení:** Tutéž úvahu pro bosony: výměnou 2 bosonů mezi přihrádkami nedostanu nový mikrostav  $\rightarrow$  výpočet mikrostavů pro 1 podpřihrádku:

$$W_{BE}(n_1, \dots, n_r) = \prod_{j=1}^r W_{BE}^{(j)}(n_j, g_j),$$

kde  $W_{BE}^{(j)}$  je počet různých způsobů, jakými můžete  $n_j$  předmětů rozmístit do  $g_j$  podpřihrádek.

$$W_{BE}(n_1, g_1; \dots; n_r, g_r) = \prod_{j=1}^r \frac{(g_j + n_j - 1)!}{n_j! (g_j - 1)!} \quad (175)$$

**Fermi-Diracovo rozdělení:** u F-D platí, že ne více než 1 částice v podpřihrádce:

$$W_{FD}(n_1, \dots, n_r) = \prod_{j=1}^r W_{FD}^{(j)}(n_j, g_j), \quad n_j \leq g_j$$

$$W_{FD}(n_1, g_1; \dots; n_r, g_r) = \prod_{j=1}^r \frac{g_j!}{n_j! (g_j - n_j)!} \quad (176)$$

**Vstup:**  $\varepsilon_i, g_i, N, E, i = 1, \dots, r$

**Výstup:**  $n_1^*, \dots, n_r^*$

Postup:

$$F(n_1, g_1; \dots) = \ln W(n_1, g_1; \dots)$$

Vazby:

$$\sum_{i=1}^r n_i - N = 0$$

$$\sum_{i=1}^r n_i \varepsilon_i - E = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \ln W + \alpha \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum n_i - N \right) + \beta \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum n_i \varepsilon_i - E \right) = 0$$

$$\text{MB} \quad n_i^* = g_i e^{\alpha + \beta \varepsilon_i}$$

$$\text{BE} \quad n_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$$

$$\text{FD} \quad n_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$$

$$\text{kde} \quad \alpha = \frac{\mu}{k_B T}, \quad \beta = -\frac{1}{k_B T}$$

Odvodili jsme rovnovážné hodnoty obsazení ( $n_i^*$ ):

$$n_{i \text{ MB}}^* = g_i \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_i - \mu)}} \quad (177)$$

$$n_{i \text{ BE}}^* = g_i \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (178)$$

$$n_{i \text{ FD}}^* = g_i \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_i - \mu)} + 1} \quad (179)$$

Pro **mikrokanonický** soubor získáme dosazením  $T = T(E, N)$ ,  $\mu = \mu(E, N)$ , kde  $E = \sum \varepsilon_i n_i + i^*$  a  $N = \sum n_i^*$ .

Pro **kanonický** soubor:  $\mu = \sum \varepsilon_i n_i^* = U(T, N) = \mu(T, N)$

Př.: Jaká je pravděpodobnost toho, že se 6 kostkami uděláme 6 různých čísel?

$$p = \frac{6!}{6^6} = 0,0154$$

Počet jednočásticových stavů tak, že mají jednočásticovou energii v intervalu  $\in (\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon)$  hladiny degenerovány, degenerace dána degeneračním faktorem  $g_i$  (jednotka [1]), přejdeme ke spojitě funkci  $g(\varepsilon)$  (hustotě stavů, jednotka [1/J]):

$$g_1, g_2, \dots \rightarrow g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (180)$$

$$n_i^* = g_i f(\varepsilon_i) \rightarrow g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (181)$$

$$\sum_{i=1}^r n_i^* = N \rightarrow \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = N \quad (182)$$

$$\sum_{i=1}^r \varepsilon_i n_i^* = U \rightarrow \int d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot g(\varepsilon) f(\varepsilon) = U \quad (183)$$

**M-B pro rozlišitelné částice:**

$$g(\varepsilon) = \underbrace{V}_{\text{objem}} \cdot \overbrace{A}^{\text{konst.}} \cdot \sqrt{\varepsilon}$$

Částice v nekonečně hluboké potencionálové jámě:

$$p_x = \frac{n_x h}{L}$$

Jeden mikrostav v  $p_i$  prostoru zaujímá objem  $\frac{h^3}{V}$ .

$$\varepsilon_m = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (184)$$

Počet mikrostavů v kouli o poloměru  $\sqrt{2m\varepsilon}$

$$g_0(\varepsilon) = \frac{\overbrace{\frac{4}{3}\pi(2m\varepsilon)^{3/2}}^{\text{objem koule o poloměru } \sqrt{2m\varepsilon}}}{\underbrace{\frac{4}{3}\pi(h^3/V)^{3/2}}_{\text{objem na jeden mikrostav}}}$$

Počet mikrostavů s energií  $\varepsilon \in (\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon)$  je

$$g(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} g_0(\varepsilon) = A \cdot V \cdot \sqrt{\varepsilon} = V \cdot 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \quad (185)$$

Disperzní relace  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$ ; neboť (184) byl moc jednoduchý vztah pro energii.

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = g(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$n(\varepsilon(p)) \frac{\partial d\varepsilon(p)}{\partial dp} d \overbrace{p}^{\text{hybnost}} = \tilde{n}(p)dp$$

$$\tilde{n}(p)dp = \tilde{n}(p(V)) \cdot \frac{dp(V)}{dV} dV = \tilde{n}(V)dV$$

## Sylabus

### Termodynamika

#### 1. Základní pojmy

Stav termodynamického systému, vnitřní a vnější parametry, stavové funkce. Adiabatická izolace. Teplo, tepelná kapacita, specifické teplo, latentní teplo. Vzájemná tepelná rovnováha, empirická teplota. Termická a kalorická stavová rovnice, příklady stavových rovnic (ideální plyn, Van der Waalova stavová rovnice, ideální paramagnet, elastické kontinuum, rovnovážné záření). Vratnost a nevratnost, kvazistatické děje, polytropické procesy.

#### 2. Tři termodynamické zákony

Diferenciály stavových funkcí, Pfaffovy diferenciální formy, podmínky integrability. První

zákon termodynamiky, vnitřní energie. Formulace druhého zákona: Clausiova, Thomsonova, Carathéodoryho. Účinnost Carnotova cyklu. Absolutní teplota jako integrační faktor, entropie. Maximální práce. Nernstova-Planckova věta a její důsledky.

#### 3. Termodynamické potenciály a jejich praktické použití

Analytické formulace termodynamiky: potenciály, Legendreova transformace. Příklady výpočtu vnitřní energie, entropie, volné energie, entalpie a Gibbsova potenciálu. Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice. Maxwellovy relace. Vztah mezi termickou a kalorickou stavovou rovnicí. Rozpínání plynu do vakua, Joulův-Thomsonův jev. Entropie míšení, Gibbsův paradox. Souvislost měrných tepel při konstantním objemu a při konstantním tlaku.

#### 4. Fázové změny a chemická rovnováha

Podmínky rovnováhy a stability, termodynamické nerovnosti. Fázové změny a chemická rovnováha, klasifikace fázových přechodů. Chemický potenciál, jeho výpočet pro ideální plyn. Ehrenfestovy rovnice. Landauova teorie, lambda-přechody, kritické exponenty. Gibbsovo fázové pravidlo, aplikace na jednosložkový a dvousložkový systém. Chemická rovnováha, afinita, stechiometrické koeficienty. Reakční teplo, zákon působících hmot.

#### 5. Vybrané aplikace rovnovážné termodynamiky

Adiabatické ochlazování. Povrchové napětí, termodynamika mýdlové bubliny. Termodynamika elektromagnetického záření. Termodynamika dielektrik a magnetik, izotermická a adiabatická susceptibilita. Termodynamika elastických těles.

#### 6. Nerovnovážná termodynamika

Onsagerova teorie. Difúze, vedení tepla, Ohmův zákon. Fokker-Planckova rovnice. Termoelektrické jevy. Teorie lineární odezvy.

## Statistická fyzika

#### 1. Cíle a prostředky statistického popisu

Makroskopická, mezoskopická a mikroskopická úroveň popisu. Popis stavu systému, fázový prostor, teoretická mechanika a statistická fyzika. Rozdělovací funkce a matice hustoty, Liouvilleova rovnice, stacionární stav, popis relaxace. Řešení Liouvilleovy rovnice

pro klasický harmonický oscilátor a pro kvantový dvouhladinový systém. Ergodický princip. Pravděpodobnost, informace, statistická definice entropie.

## 2. Gibbsovy statistické soubory

Mikrokanonické rozdělení, rozdělovací funkce, hustota stavů, entropie. Kanonické rozdělení, stavová suma, volná energie. Grandkanonický soubor, stavová suma, grandkanonický potenciál. T-P rovnovážný soubor. Fluktuační teorie.

## 3. Klasický plyn

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení, ekvipartiční a viriálový teorém. Neideální plyn, viriálový rozvoj. Víceatomové molekuly, měrná tepla. Langevinův model paramagnetismu.

## 4. Kvantová statistická fyzika

Princip nerozlišitelnosti, Gibbsův paradox, Bose-Einsteinovo rozdělení, záření absolutně černého tělesa, měrná tepla pevných látek, příspěvek kmitů mříže. Fermiho-Diracovo rozdělení, Fermiho degenerovaný plyn.

## 5. Nerovnovážná statistická fyzika

Langevinova rovnice, Langevinova síla, náhodná bloudění, Brownův pohyb. Teorie lineární odezvy, odezвовá funkce, relaxační funkce, dynamická susceptibilita. Fluktučně-disipační teorém.

## LITERATURA

především poznámky z přednášek

[http://kmf.troja.mff.cuni.cz/chvosta/pedagogical\\_activity/](http://kmf.troja.mff.cuni.cz/chvosta/pedagogical_activity/)

<http://www.google.com/>

<http://www.schovan.net/tdsf>

## Obsah

<b>1 Úvod</b>	<b>1</b>
1.1 Tři ilustrační příklady . . . . .	1
1.1.1 Příklad první: Entropie hrací kostky . . . . .	1
1.2 Zákony ideálního plynu . . . . .	2

1.2.1 Izotermický děj $T = \text{konst.}$ . . . . .	2
1.2.2 Izobarický děj $p = \text{konst.}$ . . . . .	2
1.2.3 Izochorický děj $V = \text{konst.}$ . . . . .	2
1.2.4 Obecně ideální plyn . . . . .	2
1.3 Termické koeficienty . . . . .	3
1.4 Tepelné koeficienty . . . . .	3

## 2 Tři termodynamické zákony 3

2.1 První věta termodynamická . . . . .	3
2.2 Cyklický děj . . . . .	4
2.3 Jouleův pokus . . . . .	4
2.4 Ideální plyn . . . . .	5
2.5 Adiabatický děj s ideálním plynem . . . . .	5
2.6 Barometrická formule . . . . .	5
2.7 Polytropické děje . . . . .	6
2.8 Entropie . . . . .	6
2.9 Axiomy entropie . . . . .	7
2.10 Formální struktura - max& metoda . . . . .	7
2.11 Myš v bludišti . . . . .	8
2.11.1 Princip detailní rovnováhy . . . . .	8
2.11.2 Metropolis algoritmus . . . . .	9
2.12 Ehrenfestův model . . . . .	9
2.13 Langevinova rovnice . . . . .	10

## 3 Praktická termodynamika 10

3.1 Diskuse základních pojmů . . . . .	10
3.2 Gibbsův paradox . . . . .	11
3.3 Termodynamické potenciály . . . . .	11
3.4 Druhá věta termodynamická . . . . .	12
3.4.1 Formulace druhé věty termodynamické . . . . .	12
3.4.2 Konstrukce absolutní teploty . . . . .	12
3.5 Redukce k přirozeným proměnným . . . . .	13

This 2-column preprint was prepared with the AAS L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X macros v5.0.

3.6	$U$ -formulace . . . . .	13	4.1	Časový vývoj . . . . .	22
3.7	Technika výpočtu derivací . . . . .	14	4.2	Liouvillovův teorém . . . . .	22
3.8	Termodynamické identity . . . . .	14	4.2.1	Harmonický oscilátor v 1D . . . . .	23
3.9	Modifikované termodynamické koeficienty . . . . .	15	4.2.2	Dvojhladinový systém . . . . .	23
3.10	Integrace stavových rovnic . . . . .	15	4.3	Relaxace do rovnovážného stavu . . . . .	24
3.11	Termodynamické potenciály II . . . . .	16	4.4	Pauliho rovnice . . . . .	25
3.11.1	Volná energie $F$ . . . . .	16	4.5	Gibbsovy statistické soubory . . . . .	25
3.12	$F$ -formulace . . . . .	16	4.6	Výpočet entropie ideálního plynu . . . . .	26
3.12.1	Vratná adiabatická expanze pro Van der Waalsův plyn . . . . .	17	4.7	Vztah k termodynamice . . . . .	27
3.13	Termodynamické potenciály III . . . . .	17	4.8	Mikrokanonický soubor pro kvantový systém . . . . .	27
3.14	Práce a teplo v magnetickém a elektrickém poli . . . . .	17	4.9	Stavová suma . . . . .	28
3.15	Otevřené systémy . . . . .	18	4.10	Shrnutí Gibbsových souborů . . . . .	28
3.15.1	Chemický potenciál ideálního plynu . . . . .	18	4.10.1	Gibbsův mikrokanonický soubor . . . . .	28
3.16	Podmínky Gibbsovy rovnováhy . . . . .	19	4.10.2	Gibbsův kanonický soubor . . . . .	29
3.16.1	Dva systémy spojené pohyblivou přepážkou . . . . .	19	4.11	Stavová suma . . . . .	30
3.16.2	Systém kapalina a její pára . . . . .	19	4.11.1	Stavová suma kvantově . . . . .	30
3.16.3	Podmínky rovnováhy pro chemickou rovnici . . . . .	19	4.11.2	Stavová suma pro neinteragující systémy . . . . .	30
3.17	Entalpie, Joule-Thomsonův jev . . . . .	19	4.11.3	Harmonický oscilátor . . . . .	31
3.17.1	Reálný proces - nerovnovážný . . . . .	20	4.11.4	Kulička na niti . . . . .	31
3.17.2	Reprezentující proces - rovnovážný . . . . .	20	4.12	Gibbsovy kanonické soubory - shrnutí . . . . .	32
3.18	Expanze do vakua . . . . .	20	4.13	Soubory neinteragujících částic . . . . .	32
3.19	Joule-Thomsonův jev . . . . .	20			
3.20	Gibbsův potenciál . . . . .	20			
3.21	Třetí věta termodynamická . . . . .	20			
3.22	Tepelná roztážnost . . . . .	21			
3.23	Tepelné kapacity . . . . .	21			
3.24	Nerovnovážná termodynamika . . . . .	21			
<b>4</b>	<b>Statistická fyzika . . . . .</b>	<b>21</b>			

## Rejstřík

- algoritmus
  - Metropolis, 9
- bod
  - kritický, 20
  - trojný, 20
- Boltzmanův faktor, 1
- Carnotův cyklus, 12
- děj
  - nerovnovázný, 10
  - rovnovážný, 10
- energie
  - mikrostavu, 1
  - vnitřní, 1
  - volná, 16
- Entalpie, 19
- entalpie, 4
- entropie, 1, 12
  - informační, 1
  - směšovací, 11
- faktor
  - degenerační, 28
- funkce
  - distribuční, 21
  - partiční, 26
  - rozdělovací, 21
- jev
  - izoentalpický, 19
  - Joule-Thomsonův, 19, 20
- křivka
  - koexistence, 20
- kapacita
  - měrná tepelná, 3
  - polytropická tepelná, 6
  - tepelná, 3, 15
- koeficient
  - izobarické objemové roztažnosti, 3, 14, 15
  - izochorické rozpínavosti, 3, 15
  - izotermické stlačitelnosti, 3, 15
  - polytropický, 6
  - termodynamický, 14
  - termický, 21
- Liouvillův teorém, 22
- matice
  - přechodů, 9
- matice hustoty, 22
- Metropolis
  - algoritmus, 9
  - mikrostav, 21
- Nernstova klasifikace, 21
- nerovnost
  - Clausiova, 17
- přechody
  - fázové
    - 1.druhu, 20
- postuláty TD
  - 1., 10
  - 2., 10
- potenciál
  - chemický, 18
- práce
  - elektrického pole, 17
  - paramagnetického pole, 17
- pravidlo
  - Markovovo, 9
- pravidlo -1, 3, 14
- prostor
  - fázový, 21
- relaxační doba, 10
- rovnice
  - 90%, 18
  - 90% TD, 14
  - adiabaty, 18
  - barometrická, 6
  - Langevinova, 10
  - polytropie, 6
    - pro id. plyn, 6
  - stavová
    - id.plynu, 2
    - kalorická, 5, 10
    - termická, 5
- rovnováha
  - detailní, 9
  - Gibbsova, 9
- rozdělení
  - Bose-Einsteinovo, 32
  - Fermi-Diracovo, 32
  - Maxwell-Boltzmannovo, 32
- soubor
  - Gibbsův kanonický, 24
  - kanonický, 23, 27
  - mikrokanonický, 23
  - stacionární, 23
- středování
  - časové, 9
  - souborové, 9
- stav, 22

- čistý, 21, 22
- smíšený, 21, 22
- stavová
  - funkce, 1
  - suma, 1, 7
  - veličiny, 1
- stavová funkce, 16
- stavová suma
  - harmonický oscilátor, 31
  - kulička na niti, 31
  - kvantově, 30
  - neinteragující systémy, 30
- stupeň reakce, 19
  
- TD limita, 32
- teplo, 10, 17
  - latentní, 15
  - paramagnetického pole, 17
- teplota
  - absolutní, 12
  - empirická, 10
- termodynamické koeficienty, 14, 32
- termální záření, 12
- termodynamické potenciály, 17
- termodynamika, 1
  
- váza, 26
- věta
  - 1.TD, 3, 7
  - 2.TD, 12
    - Caratheodoryho formulace, 12
    - Carnotova formulace, 12
    - Clausiova formulace, 12
    - Thomsonova formulace, 12
  - 3.TD, 20
  - Gibbsova, 29
- vztah
  - Clausiův, 13
  - Mayerův, 4
- vztahy
  - Maxwellovy, 11
- základní relace TD, 7