

TD & SF - ÚVOD

• např.: popis makroskopických systémů

SF: vlastnosti makroskop. objektů vyvozuje z mikroskopických vlastností složek (atomů, ...)

TD: makroskopické vlastnosti popisuje (fenomenologicky - nevyvozuje) na základě makroskopických experimentů

• TD se zabývá rovnováhou, užitím energie, procesy spojenými s přenosem tepla

- přináší pojem teploty - pocit tepla a chladu není subjektivní, mnohé fyzikální vlastnosti látek na "teplotě" závisí (např. el. odpor, moduly pružnosti, ...)

- "opracuje" zákon zach. energie v přítomnosti nekonzervativních sil

- na rozdíl od SF se nezabývá mikroskopickou strukt. látky, přináší zcela obecně poznatky platné nezávisle na podstatě látky - stejně např.

pro plyn jako el. pole nebo i prostorčas (?)

- ke stejnému důvodu nicméně nemusí poskytnout odlišná k mikroskopické interpretaci pozorování

- popis konkrétních systémů je možný jen na základě stanovení rovnice odvozených jinou teorií

• SF - vyvozuje makroskopické vlastnosti z mikroskopického modelu na základě teorie pravděpodobnosti

- umožňuje jak popis konkrétních systémů tak vyvození obecných závěrů

- přesto nemůže TD zcela nahradit; minimálně jsou základní východiska SF lépe pochopitelná v kontextu poznatků TD

- stav. kinetická teorie plynů

Makroskopická a mikroskopická pozorování

• makro - dostupné lidským smyslu (čebate nejlepšíu technologii)

- makroskopické škály lze kdy definovat např. na základě viditelného světla (ě mikroskop již nelze považovat za prodloužení smylo...?)

$$\boxed{d_M \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} \quad (\lambda = 390 - 760 \text{ nm})$$

- časové škály: $\boxed{\tau_M \sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ s}}$

• mikro - 1 mol plynu za normálních podmínek: $V = 22,4 \text{ l}$

- 1 mol: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{d_\mu \sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}} \quad (\text{Angström})$$

- čas. škály: $\boxed{\tau_\mu \sim 1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}}$

(vibrae atomů - 10-100 fs, pohyb ě - sub-femto)

\Rightarrow "makroskopického" objemu odpovídajícímu d_M je přibližně 10^9 částic

\Rightarrow makroskopicky pozorujeme děje, které jsou na mikroskopické škále časově středované \Rightarrow statické
(srov. úplná sada pozorovatelných komutujících s hamiltoniámem v QM)

\Rightarrow makroskopicky dostupných/měřitelných veličin je jen velmi málo v srovnání s typ. $6N_A$ mikro. stupňů volnosti

• i kdybychom uměli N_A pohybujících seovic využít, výsledek by máu k ničemu nebyl

\Rightarrow makroskopickému stavu systému - makrostavu - kdy zjevně odpovídá mnoho různých mikrostavů, které jsou charakterizovány znalostí \neq mikroskopických stupňů volnosti

- komovažná TD - popisuje stavy, ve kterých se makroskopické veličiny v čase nemění a jsou rovny svým (časově) středním hodnotám
- kvazistatické procesy (viz dále)

Stav termodynamické rovnováhy

Makroskopický systém je ve stavu termodynamické rovnováhy, pokud se žádné makroskopické veličiny v čase nemění.

- v TD postulujeme, že každý izolovaný systém dospěje po dostatečně dlouhém čase do stavu, ve kterém se již makroskopicky nemění a tento stav je určen jen vnitřními faktory, nikoli vnějšími působícími smějsími silami

⇒ ve stavu TD rovnováhy si systém nepamätuje svoji historii

- fyzikální systémy obecně pamět mají - jejich vývoj je odezva na minulou interakci s okolím
⇒ již zde předjímáme, že vývoj systému směrem ke rovnováze je ne vratný, v kontrastu se symetrií mikroskopických rovnic

Popis komovažného stavu

- stavové veličiny - makroskopicky měřitelné
- $p, V, N, \vec{E}, \vec{P}, \vec{H}, \vec{M}, \sigma$ (postrchové napětí), viskozita, el. vodivost, ...
- T, U ... intuitivně chápeme, ale striktně vzato budeme teprve definovat
- ve všech jsou nezávislé - ze znalosti několika málo je možné ostatní odvodit, ať už ze znalosti stavových rovnic nebo obecných vztahů, které nám TD poskytne

⇒ nezávislé stav. veličiny \equiv stavové proměnné
definují stavový prostor

- každý bod stav. prostoru odpovídá jednomu možnému rovnovážnému stavu systému
 - volba mez. stav. proměnných je do značné míry libovolná a závisí na konkrétním problému, který chceme řešit
 - ostatní (závislé) veličiny můžeme nazývat stavovými funkcemi (jsou to funkce na stav. prostoru)
- počet mez. stav. proměnných definuje dimenzi stav. prostoru

- závisí na charakteru systému (izolovaný, uzavřený, ...)
- závisí také na typu a přesnosti dostupných měření

Př: • jednodimenzní plyn - P, V (nebo T, V či T, P)

• charakter TD veličin:

extenzivní - jsou úměrné "velikosti" systému
(počet částic/kmoutnosti)

- aditivní pro nezávislé podsystemy
- N, V, U, M, P, \dots

intenzivní - nezávislé na množství látky

- mají stejnou hodnotu ve všech částech systému
- $T, P, \vec{H}, \vec{E}, \dots$

Vzájemná TD rovnováha - dva systémy, které se nacházejí v rovnovážných stavech, jsou ve vzájemné rovnováze, pokud po uvedení do vzájemného kontaktu nedojde k žádné změně makroskopických TD veličin

Malý termodynamický princip - vztah vzájemné rovnováhy je tranzitivní.

Je-li systém A v rovnováze s B a zároveň s C, potom i B je v rovnováze s C.

Empirická teplota

- princip teploměru je založen na malém principu: teploměr (A) uvede do rovnováhy s B; následně je A uvedeno do kontaktu s C a pokud nedojde k žádné makroskopické změně, potom je B v rovnováze s C (předpokládáme $A \ll B, C \Rightarrow$ stav B se v prvním kroku nemění)

stavová rovnice

- uvažujeme jednočásticový plyn, jejíž stav je charakterizovaný dvojicí p, V
- jestliže A, B jsou v rovnováze, potom p_A, V_A, p_B, V_B nemohou být \neq nezávislé $\Rightarrow \exists$ vztah

$$A \sim B \Rightarrow F_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \Rightarrow p_A = f_{AB}(V_A, p_B, V_B)$$

- analogicky

$$A \sim C \Rightarrow F_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \Rightarrow p_A = f_{AC}(V_A, p_C, V_C)$$

- tranzitivnost $\Rightarrow B \sim C \Rightarrow F_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$

• dostáváme tedy implikaci

$$f_{AB}(V_A, P_B, V_B) = f_{AC}(V_A, P_C, V_C) \Rightarrow F_{BC}(P_B, V_B, P_C, V_C) = 0$$

• F_{BC} nezávisí na $V_A \Rightarrow$ závislost na V_A na levé straně implikace musí vypadnout \Rightarrow

$$\begin{aligned} f_{AB} &= \phi_B(P_B, V_B) \alpha(V_A) + \beta(V_A) \\ f_{AC} &= \phi_C(P_C, V_C) \alpha(V_A) + \beta(V_A) \end{aligned} \Rightarrow \phi_B(P_B, V_B) = \phi_C(P_C, V_C)$$

• prohozením roli $A \leftrightarrow B$ dostáváme i

$$\phi_A(P_A, V_A) = \phi_B(P_B, V_B) = \phi_C(P_C, V_C) = \mathcal{Q}$$

• $\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_i(P_i, V_i)$ je termická stavová rovnice pro syst. 'i'

$\Rightarrow \mathcal{Q}$... empirická tepota

• tepota je charakteristika rovnovážného stavu, nemá to vlastnost mikroskopických částic látky (srov. kin. teorie plynů a $T \leftrightarrow \langle E_k \rangle$... TD rovnice je mnohem obecnější)

• vzájemná rovnováha je charakterizována stejnou teplotou \mathcal{Q}

• \mathcal{Q} je empirická - je určena vlastnostmi konkrétní látky, kterou použijeme jako teplo měr, a konkrétní charakteristikou, kterou měříme (výška sloupce = objem)

• postup lze opakovat i pro složitější systémový charakt. pomocí k proměnných x_1, \dots, x_k
 \Rightarrow dostaneme opět $\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_i(x_1, \dots, x_k)$

• izoterma: $\mathcal{Q}(x_1, \dots, x_k) = \mathcal{Q}_0$... nadplocha ve stav. prostoru

• tepota je intenzivní veličina - systém můžeme nejlépe rozdělit na podsystemy, které jsou samostatné v rovn. $\Rightarrow \mathcal{Q}$ stejná ve všech systémech

⇒ Nulový zákon implikuje existenci teploty jako charakt. rovnovážného stavu a také stavové rovnice - funkčního vztahu mezi stavovými parametry.

Stavové rovnice konkrétních systémů

1) ideální plyn

• idealizovaný model reáln. částic, stav char. z proměnnými

$$p = \frac{pV}{Nk_B} (=T) \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{ještě "nemáme", co je } k \dots)$$

2) van der Waalsův plyn

$$p = \frac{Nk_B T}{(V - Nb)} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

$b > 0$ - korekce na kon. objem částic

$a > 0$ - efekt přitažlivé interakce mezi částicemi

- pokud tlak závisí na objemu interakce je úměrný proti interakce dvou částic \propto kvadrat hustoty

3) virialový rozvoj - obecnější popis velkých od id. plynu

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \left(\frac{N}{V}\right) B_2(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 B_3(T) + \dots \right]$$

$$(\text{vdW: } B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}, \quad B_{i>2}(T) = b^{i-1})$$

4) ideální paramagnet

$$M = Nm \mathcal{L} \left(\frac{\mu_0 m H}{k_B T} \right)$$

m ... mg. moment částice

H ... int. mg. pole

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad \text{Langevinova funkce}$$

$$-T \nearrow \Rightarrow \mathcal{L}(x) \sim \frac{x}{3} \Rightarrow \boxed{M = \frac{C}{T} H} \quad \text{Curieho zákon}$$