

## Obsah přednášky

### *NTMF043: Termodynamika a statistická fyzika I*

Zimní semestr 2021/22

---

### Průběh zkoušky

- Zkouška je ústní. V případě nejasného hodnocení může být zadána jednoduchá výpočetní úloha.
- Zkoušení proběhne v předepsaných časových slotech o délce maximálně 60 minut. Předpokládá se 30 minut na přípravu a dalších maximálně 30 minut zkoušení.
- Student dostane dvě náhodně vylosované otázky/témata. Během přípravy není dovoleno používat poznámky ani jinou literaturu.
- Budu se snažit vypsát dostatek termínů i pro případné opakování zkoušky. Přednost zápisu mají studenti při svém prvním nebo druhém pokusu. Zápis na případný třetí pokus si proto prosím domluvte předem e-mailem. Po domluvě budu zkoušet také během letního semestru a dalšího zkouškového období.
- Zkoušení bude probíhat prezenčně.
- Distanční zkoušení bude umožněno individuálně pouze v odůvodněných případech, pokud nebude možné zkoušku přesunout do semestru.
  - Zkoušení bude probíhat přes Zoom.
  - Student musí mít po celou dobu zkoušky (vč. přípravy) zapnutý mikrofon a být vidět na kameře a umožnit tak kontrolu dodržování pravidel.
  - Kvalita obrazu musí umožňovat identifikaci studenta (vč. kontroly průkazky).
  - Je třeba mít k dispozici použitelnou technologii na psaní a přenos rovnic ke zkoušejícímu v reálném čase a v rozumné kvalitě. Jedná se zejména o:
    - \* psaní na sdílenou tabuli (tablet)
    - \* rychlé psaní a kompilaci latexu (doporučuji mít před zahájením zkoušení mít již otevřený dokument se všemi formalitami)
    - \* psaní na přenosnou tabuli/flipchart, je-li čitelné přes webkameru
    - \* psaní na papír pod webkamerou (ideálně druhé připojení na zoom z mobilu)

U všech alternativ si prosím s předstihem ověřte funkčnost a čitelnost. Nevymenované možnosti raději předem konzultujte – zodpovědnost za adekvátní technické zabezpečení na straně studenta nese student.

# Požadavky ke zkoušce

## Matematika

- úplné a neúplné diferenciály, integrační faktor
- řešení rovnic ve tvaru totálního diferenciálu
- derivování složených a implicitních funkcí
- Legendreovy transformace
- pravděpodobnost, hustota pravděpodobnosti, základní pravděpodobnostní rozdělení (binomické, Poissonovo, normální)

## Základní pojmy

- mikrostav, makrostav, stav termodynamické rovnováhy, empirická teplota
- intenzivní a extenzivní termodynamické proměnné, stavové rovnice
- stavové rovnice ideálního a van der Waalsova plynu
- práce, teplo, adiabatické a další děje, kvazistatické procesy, cyklické procesy

## Základní termodynamické zákony

- nultý zákon a existence teploty jako stavové proměnné
- první zákon a existence vnitřní energie jako stavové proměnné
- druhý zákon a důsledky
  - ekvivalence různých formulací
  - Carnotův teorém a absolutní TD teplota
  - Clausiova nerovnost a existence entropie jako stavové proměnné

## Entropie

- základní důsledky její existence - podmínky integrability stavových rovnic
- směr toku času – entropie v izolovaném systému neklesá
- extenzivita entropie, Eulerova rovnice, chemický potenciál, Gibbsův-Duhemův vztah
- ostatní vlastnosti entropie, postuláty termodynamiky
- teorém maximální práce

## Fundamentální rovnice a termodynamické potenciály

- entropická a energetická fundamentální rovnice
- vztah fundamentální a stavových rovnic
- principy extrémů entropie a vnitřní energie
- Legendreovy transformace a termodynamické potenciály
  - základní termodynamické potenciály a jejich fyzikální význam
  - principy extrémů pro termodynamické potenciály
- Maxwellovy relace
  - koeficienty lineární odezvy, postup redukce derivací
  - základní aplikace – Meyerův vztah, volná expanze, Joule-Thomsonův jev

## Podmínky rovnováhy a stability

- význam intenzivních parametrů
- podmínky stability pro entropii a termodynamické potenciály
- základní důsledky pro koeficienty lineární odezvy

## Fázové přechody

- oblasti nestability termodynamických potenciálů
- nestabilní izoterma van der Waalsova plynu, Maxwellova konstrukce
- křivka koexistence, latentní teplo, Clapeyronova rovnice, kritický bod
- fázový diagram, Gibbsovo pravidlo fází

## Rovnováha při chemických reakcích

- stoichiometrické koeficienty, podmínky rovnováhy
- teplo uvolněné během reakce
- ideální roztoky – zákon působících hmot

## Statistická fyzika

*Statistickou fyziku budu zkoušet na elementární úrovni – v zásadě stačí znát význam základních pojmů, Liouvilleův teorém a „praktickou kuchařku“ k základním probraným statistickým souborům. Podrobný rozbor Boltzmannovy entropie plynů má napomoci pochopení konceptu a spojitému navázání na fenomenologickou termodynamiku, není však třeba se ho ke zkoušce učit. Kvantovou statistickou mechaniku stačí znát pouze na odpřednesené úrovni – operátor hustoty a jeho základní vlastnosti, čistý stav vs. smíšený stav, pro samotný výpočet partiční sumy „integrál přes fázový prostor nahradíme sumou přes kvantové stavy“.*

- fázový prostor, mikrostav
  - statistický popis makrostavu, hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru
  - Liouvilleův teorém
  - mikrokanonický soubor – popis izolovaného systému
    - princip stejných pravděpodobností
    - objem fázového prostoru, Boltzmannova entropie
    - výpočet termodynamických veličin (fundamentální rovnice)
  - kanonický a grandkanonický soubor
    - fyzikální význam, rovnovážná hustota pravděpodobnosti
    - výpočet a význam partiční funkce
    - výpočet termodynamických veličin, variace termodynamických veličin
  - Gibbsova entropie
-

# Obsah přednášek

## Týden 1: 27.9.

- přednáška se nekoná

### *Cvičení: teorie*

1. Pfaffovy formy
2. Další matematika pro TD

## Týden 2: 4.10.

- mikroskopická a makroskopická pozorování, makroskopický prostor, mikrostavy a makrostavy
- *systém* a okolí – *adiabatické*, *diatermální*, *permeabilní* a jiné stěny
- *stav termodynamické rovnováhy*

*Každý izolovaný systém dospěje po dostatečně dlouhém čase do stavu TD rovnováhy, který již samovolně neopustí. – někdy také 1. postulát TD*

- popis rovnovážných stavů – *stavové proměnné (intenzivní, extenzivní, vnější, vnitřní), stavový prostor*
- (adiabatická) *práce a vnitřní energie* jako stavová veličina, *kalorická* stavová rovnice
- *teplo*:  $Q \equiv \Delta U - W$
- *kvazistatické procesy*
- úplné a neúplné diferenciály na stavovém prostoru – vnitřní energie je stavová veličina, práce a teplo jen formy přenosu energie
- *první termodynamický zákon* pro kvazistatické procesy

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \sum_i y_i dX_i$$

- *nultý termodynamický zákon* – tranzitivnost vzájemné tepelné rovnováhy
- *empirická teplota* – princip teploměru, termická stavová rovnice

*Poznámky:*

1. Úvod, první a nultý termodynamický zákon

*Cvičení: práce a teplo*

1. (\*) rovnice adiabaty pro plyn popsáný stavovou rovnicí  $U = cpV + \alpha$
2. polytropický proces (konstantní tepelná kapacita) – vdW plyn
3. (\*) Určete práci a teplo podél libovolné trajektorie mezi dvěma body ve stavovém prostoru, ležícími na téže adiabatě. Rovnice adiabaty systému je  $p^3V^5 = \text{konst.}$  [Callen str. 21, cv. 1]
4. [Callen str. 24, prob. 1.8-3]
5. odvoďte Meyerův vztah mezi tepelnými kapacitami při konstantním objemu a konstantním tlaku pro obecný jednoduchý systém (viz [text](#) – dobře definovat tepelnou kapacitu, zdůraznit charakter různých veličin a jejich derivací z pohledu analýzy funkcí více proměnných)

### Týden 3: 11.10.

- *cyklické procesy*, termodynamické stroje
- *Druhý termodynamický zákon* – teplo teče samovolně z teplejšího na studenější, nikdy obráceně (Rudolf Clausius)
- *vratný proces* jako rovnovážná kvazistatická limita samovolně probíhajících nevratných dějů
- *Carnotův teorem* – všechny vratné stroje mezi danými dvěma lázněmi mají stejnou účinnost, větší než libovolný nevratný stroj
- realizace vratného stroje – Carnotův cyklus
- účinnost  $\eta_R(\theta_1, \theta_2)$  všech vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je stejná  $\Rightarrow$  *absolutní termodynamická teplota*

$$T \equiv T_0(1 - \eta_R(\theta \sim T, \theta_0 \sim T_0))$$

– existence absolutní nuly – lázeň, ze které již nelze čerpat další teplo

- *Clausiova nerovnost*

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0$$

- platí pro všechny (i nevratné a nekvazistatické) cyklické procesy
- $T'$  je teplota okolí, se kterým systém interaguje; teplota systému nemusí být vůbec definována
- pro vratné cyklické procesy platí rovnost (zde  $T$  je již teplota systému, neboť je ve vratném procesu definována a nutně stejná jako teplota okolí)

$$\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$$

*Poznámky:*

2. [Druhý termodynamický zákon, Clausiova nerovnost](#)

*Cvičení: cykly*

1. (\*) Ideální účinnost motoru, chladničky a tepelného čerpadla
2. (\*) ekvivalence Clausiovy a Kelvinovy formulace druhého zákona

3. (\*) Carnotův cyklus (izoterma  $\theta = \theta_h \rightarrow$  adiabat  $\rightarrow$  izoterma  $\theta = \theta_c \rightarrow$  adiabat) s ideálním plynem jako pracovní látkou

- předpokládejte, že znáte termickou stavovou rovnici  $pV \propto N\theta$  a víte, že vnitřní energie závisí pouze na teplotě,  $U = U(\theta)$
- ukažte, empirická teplota  $\theta$  v termické rovnici je přímo absolutní teplota (při vhodně zvolené konstantě úměrnosti)
- rozmyslete, že cyklus má ideální účinnost bez ohledu na pracovní látku a hodnotu libovolných parametrů jiných než  $T$  (toto obzvláště v  $p-V$  diagramu není zřejmé – namalujte dva Carnotovy cykly mezi společnými izotermami ale jeden v oblasti vysokých a druhý v oblasti nízkých tlaků) – *zde se hodí entropie, budeme diskutovat na příští přednášce*

4. Carnotův cyklus s elektromagnetickým zářením jako pracovní látkou:

$$U = bVT^4, \quad p = \frac{U}{3V},$$

5. postup výpočtu účinnosti obecného cyklu

- dopočítat relevantní termodynamické veličiny ve všech vrcholech ( $T, U, V, p, \dots, S$ )
- určit teplo vyměněné v jednotlivých úsecích:  $Q_{in} = \sum_{Q_i > 0} Q_i, Q_{out} = \sum_{Q_i < 0} Q_i$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}}$$

- alternativně určit teplo dovnitř a celkovou práci  $W = \sum_i W_i$

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{in}}$$

- dodržujte zvolenou znaménkovou konvenci
  - snažte se práci i teplo počítat z rozdílu stavových veličin: po izobare platí  $W = p\Delta V$ , po izotermě  $Q = T\Delta S, \dots$ ; integrály po konkrétní trajektorii jsou až poslední možnost
6. pro Ottův cyklus (model zážehového motoru: adiabatické stlačení  $\rightarrow$  izochorické zahřátí (hoření)  $\rightarrow$  adiabatické roztažení  $\rightarrow$  izochorické ochlazení) s jedním molem ideálního plynu jako pracovní látkou najděte účinnost jako funkci kompresního poměru
7. Endoreverzibilní cyklické procesy [Callen, str. 125-127]

### Domácí úkol

- Chladicí vůz – Dieslův cyklus



## Týden 4: 18.10.

- *Entropie*

- Clausiova nerovnost pro vratné cykly  $\implies$  *entropie*

$$S(A) - S(O) = \int_O^A \frac{dQ}{T}$$

- první a druhý termodynamický zákon pro vratné kvazistatické procesy:

$$dU = TdS + \sum_j y_j dX_j$$

- *entropie neklesá* – v libovolném procesu v izolovaném systému platí  $\Delta S \geq 0$

- Vztah mezi kalorickou a termickými stavovými rovnicemi

$$\frac{dQ}{T} \text{ je úplný diferenciál} \implies \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} = y_i - T \left( \frac{\partial y_i}{\partial T} \right)_{X_1, \dots, X_k}$$

- Entropie otevřených systémů

- entropie ideálního plynu pro uzavřený systém
- *extenzivita entropie* otevřených systémů jako dodatečný postulát
  - \* Gibbsův paradox a podmínky rovnováhy při výměně částic jako motivace pro extenzivitu entropie
- diferenciál vnitřní energie a entropie pro otevřené systémy
- *chemický potenciál*

*Poznámky:*

3. [Entropie](#)

4. [Entropie v otevřených systémech](#)

*Cvičení: Integrace stavových rovnic – fundamentální rovnice*

1. (*bylo na přednášce*)

Odvoďte entropickou fundamentální rovnici  $S = S(U, V, N)$  s diferenciálem

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

pro jedno-komponentní ideální plyn se stavovými rovnicemi

$$pV = NRT \quad U = cNRT.$$

Chybějící stavovou rovnici pro chemický potenciál  $\mu$  nahraďte požadavkem na homogenitu entropie

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N).$$

2. (\*) Odvoďte obecnou podmínku integrability mezi termickou a kalorickou stavovou rovnicí

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \quad (1)$$

Využijte záměnnosti smíšených druhých derivací podle  $T$  a  $V$  funkce

$$S(T, V, N) = S(U(T, V, N), V, N).$$

3. (\*) Najděte (molární) entropickou fundamentální rovnici  $s = s(u, v)$  van der Waalsova plynu s termickou stavovou rovnicí

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

kde  $u$  a  $v$  jsou molární vnitřní energie a objem. Chybějící kalorickou stavovou rovnici najděte z podmínky integrability (1) ve tvaru, který je co nejjednodušším zobecněním kalorické rovnice ideálního plynu.

- Diskutujte význam parametrů  $b$  a  $a$ , případně také viriálový rozvoj a jeho vztah k vdW rovnici (viz [poznámky k první přednášce na konci](#)).
4. Najděte entropickou fundamentální rovnici pro elektromagnetické záření – fotonový plyn – se stavovými rovnicemi

$$U = bVT^4 \quad 3pV = U.$$

- Diskutujte, proč entropie nezávisí na počtu částic (jak zdánlivě plyne z požadavku na extenzivitu). Často se interpretuje jako nulový chemický potenciál, ve skutečnosti ale počet částic není termodynamickou proměnnou, neboť se nezachovává (na kvantové úrovni platí  $[\hat{H}, \hat{N}] \neq 0$ ).
5. (\*) *(nemusí se nutně stihnout tento týden, lze i jako samostudium)*  
Najděte entropickou fundamentální rovnici vícesložkového ideálního plynu a identifikujte směšovací entropii. Ukažte, že tlak plynu lze vyjádřit jako součet parciálních tlaků složek,  $p = \sum_i p_i$

- Ukažte, že chemický potenciál  $i$ -té složky lze vyjádřit jako

$$\mu_i(T, p_i) = k_B T \log p_i + f(T).$$

6. Diskutujte přípustnost různých kandidátů na fundamentální rovnici z hlediska požadavků na entropii. [Callen str. 32, prob. 1.10-1] (*Může být vhodnější až po další přednášce a reformulaci postulátů termodynamiky.*)

## Týden 5: 25.10.

- *Druhý termodynamický zákon (Carathéodory):* „V okolí libovolného bodu stavového prostoru existují body adiabaticky nedosažitelné.“  $\Leftrightarrow dQ$  je holonomní
  - implikuje existenci (inverzní) absolutní teploty jako integračního faktoru k  $dQ$
- *Teorém maximální práce*
  - maximální výtěžnosti práce je dosaženo ve vratném procesu
- *Axiomatická termodynamika*
  1. Existují rovnovážné stavy charakterizovatelné malým počtem extenzivních termodynamických parametrů.
  2. Existuje entropie jako stavová funkce  $S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ , která v rovnovážném stavu nabývá maxima. Entropii jako funkci extenzivních parametrů z postulátu 1 nazýváme *fundamentální rovnicí*.
  3. Entropie složeného systému je aditivní přes podsystemy.
  4. Entropie je spojitá diferencovatelná funkce všech proměnných, je monotónní funkcí  $U$ .
  5. Změna entropie mezi rovnovážnými stavy spojená s izotermickým procesem je v limitě  $T \rightarrow 0$  nulová (3. termodynamický zákon).

*Poznámky:*

5. [Druhý termodynamický zákon podle Carathéodoryho](#)
6. [Teorém maximální práce](#)
7. [Postuláty termodynamiky](#)

*Cvičení: Teorém maximální práce (video 2020)*

1. Uvažte dva systémy s konstantními tepelnými kapacitami  $C_1, C_2$  a počátečními teplotami  $T_1$  a  $T_2$ . Systémy uvedeme do tepelného kontaktu a tok tepla využijeme k produkci práce.
  - Jaký objem práce můžeme maximálně v procesu získat?
  - V jakém rozsahu teplot se může ustavit konečná rovnováha?
  - $T_f^{max}$  je maximální konečná teplota, nalezená v předchozí podúloze. Ukažte, že celková změna entropie

$$\Delta S = C_1 \log \frac{T_f^{max}}{T_1} + C_2 \log \frac{T_f^{max}}{T_2}$$

je nutně kladná.

2. Uvažte tři stejná tělesa s konstantními tepelnými kapacitami  $C_i = C$  a počátečními teplotami  $T_1 < T_2 < T_3$ . Koncový stav je charakterizován požadavkem, aby jedno z těles skončilo na nejvyšší možné teplotě. Jaká je tato maximální teplota?
3. Jeden mol 1-atomového ideálního plynu je uzavřen v nádobě o objemu  $V_i$  a jeho teplota je  $T_i$ . Plyn je uveden do kontaktu s konečným zdrojem tepla s tepelnou kapacitou  $C_L = R(2 + aT)$  ( $a \ll 1$ ), jehož počáteční teplota je  $T_l$ . Plyn přejde do konečného stavu definovaného parametry  $V_f = 2V_i$  a  $T_f = T_i$  (rovnováha mezi plynem a zdrojem tepla v konečném stavu nutně nenastává). Jakou maximální práci můžeme z procesu vytěžit?

### Domácí úkol

- Extrakce kyslíku ze vzduchu

## Týden 6: 1.11.

- *Podmínky rovnováhy a intenzivní parametry*

- *definice* intenzivních parametrů ( $1/T, p/T, \dots$ ) jako parciálních derivací fundamentální rovnice  $S = S(U, X_1, \dots, X_k)$  – *stavové rovnice*

$$dS = \frac{1}{T}dU - \sum_{i=1}^k \frac{y_i}{T}dX_i$$

- význam intenzivních parametrů jako veličin definujících různé formy rovnováhy mezi podsystémy
- energetická reprezentace –  $U = U(S, X_1, \dots, X_k)$  je také fundamentální rovnice

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^k y_i dX_i$$

- intenzivní parametry lze ekvivalentně definovat jako

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_i} \quad y_i = \left( \frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}}$$

- *Důsledky extenzivity entropie*

- pro dostatečně velké systémy (se zanedbatelnými jevy spojenými s rozhraním)

$$S(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_k) = \lambda S(U, X_1, \dots, X_k)$$

- *Eulerova rovnice*

$$TS = U - \sum_i y_i X_i$$

kde intenzivní parametry  $T, y_i$  je třeba chápat jako funkce extenzivních proměnných  $\{U, X_1, \dots, X_k\}$

- *Gibbsův-Duhemův vztah* pro  $l$ -komponentní systém

$$\sum_{j=1}^l N_j d\mu_j = -SdT + Vdp,$$

sníží počet nezávislých intenzivních parametrů o jeden

- Ekvivalence principů maxima entropie a minima energie

$$[dS]_{U, X_i} \geq 0 \Leftrightarrow [dU]_{S, X_i} \leq 0$$

*J. W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, Vol. III, 1875-1878*

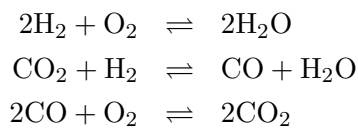
- i) For the equilibrium of any isolated system it is necessary and sufficient that in all possible variations of the state of the system which do not alter its energy, the variation of its entropy shall either vanish or be negative.*
- ii) For the equilibrium of any isolated system it is necessary and sufficient that in all possible variations in the state of the system which do not alter its entropy, the variation of its energy shall either vanish or be positive.*

*Poznámky:*

8. Podmínky rovnováhy, Eulerova rovnice

*Cvičení: Podmínky rovnováhy*

1. [Callen] Problem 2.7-1 (str. 53)
2. (\*)[Callen] Problem 2.7-3 (str. 53)
3. [Callen] Problem 2.8-1 (str. 55)
4. Studujte podmínky rovnováhy směsi H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>, mohou-li probíhat reakce



Ukažte, že spolu s vazbami na celkové počty jednotlivých atomů dostáváte správný počet rovnic pro neznámé koncentrace všech zastoupených molekul.

5. [Callen] Problem 2.9-1 (str. 58)

## Týden 7: 8.11.

- *Legendreovy transformace* – jednoznačné určení funkce pomocí obálky tečen

$$Y = Y(X, Z), \quad p(X, Z) \equiv \left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \implies \Psi(p, Z) = Y(X(p, Z), Z) - pX(p, Z)$$

- *Termodynamické potenciály* jako LT vnitřní energie

– *Helmholtzova volná energie*

- \*  $U[T] = F(T, X_1, \dots, X_k) = U(T, X_1, \dots, X_k) - TS(T, X_1, \dots, X_k)$

- \* popisuje systém v rovnováze s lázní o teplotě  $T$

- \*  $dF = -SdT + \sum_i y_i(T, X_1, \dots, X_k) dX_i$

- \* princip minima pro  $F$  při konstantní teplotě:  $[dF]_{T, X_i} \leq 0$

- \* fyzikální význam – práce dostupná v izotermickém procesu:  $[dF]_T = dW$

– entalpie

- \*  $H(S, p, N) = U(S, p, N) + pV(S, p, N)$

- \*  $dH = TdS + Vdp + \mu dN$

- \* teplo uvolněné v izobarickém procesu:  $[dH]_{p, N_i} = dQ$

– Gibbsův potenciál

- \*  $G(T, p, N) = U(T, p, N) - TS(T, p, N) + pV(T, p, N)$

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

– velký (grand-) potenciál

- \*  $\Omega(T, V, \mu) = U(T, V, \mu) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$

- \*  $d\Omega = -SdT - pdV - \mu dN$

– tyto a další potenciály (vyjádřeny ve svých přirozených proměnných) jsou stejně dobré fundamentální rovnice jako  $U = U(S, V, N)$  – splňují příslušný princip minima, obsahují všechny stavové rovnice

- *Funkce Massieu* jako LT entropické fundamentální rovnice

– systém v kontaktu s tepelnou lázní (odpovídá volné energii)

$$S \left[ \frac{1}{T} \right] = S(1/T, V, N) - \frac{U(T, V, N)}{T} = \frac{-F(T, V, N)}{T}$$

$$dS \left[ \frac{1}{T} \right] = -Ud \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

– další funkce Massieu analogicky, méně triviální je např.  $S[p/T]$

- Koefficienty lineární odezvy

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z dX \equiv \chi_Z dX$$

– druhé derivace Gibbsova potenciálu:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

• *Maxwellovy relace*

– vztahy (zejména mezi koeficienty lin. odezvy) plynoucí ze záměnnosti druhých derivací termodynamických potenciálů

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

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

– analogické relace plynoucí z dalších potenciálů

*Poznámky:*

9. [Termodynamické potenciály](#)

10. [Koeficienty lineární odezvy, Maxwellovy relace](#)

*Cvičení:* [Termodynamické potenciály](#)

1. Najděte Legendreov transformaci funkce  $y(x) = Ae^{Bx}$
2. (\*) Pro jednodokomponentní ideální plyn najděte fundamentální rovnice  $U(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ ,  $G(T, p, N)$  a  $H(S, p, N)$ 3V.
3. (\*) Ukažte, že pro multikomponentní ideální plyn je Helmholtzova volná energie aditivní přes komponenty,

$$F(T, V, N_1, \dots, N_l) = \sum_{i=1}^l F(T, V, N_i),$$

a že podobná aditivita neplatí pro ostatní termodynamické potenciály.

4. Pro fotonový plyn se stavovými rovnicemi  $U = bVT^4$  a  $p = \frac{U}{3V}$  najděte fundamentální rovnice  $U(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ ,  $G(T, p, N)$  a  $H(S, p, N)$ 3V.
5. Pokuste se najít termodynamické potenciály pro van der Waalsův plyn.



## Týden 8: 15.11.

- *Maxwellovy relace*

- vztahy (zejména mezi koeficienty lin. odezvy) plynoucí ze záměnnosti druhých derivací termodynamických potenciálů
- postup *redukce derivací* – vyjádření termodynamických veličin pomocí  $\alpha$ ,  $\kappa_T$ ,  $C_p$  a stavových proměnných
- aplikace: Meyerův vztah, sklon adiabaty a izotermy, volná expanze do vakua

- *Podmínky stability*

- stabilní rovnováha:

$$dS = 0 \ \& \ d^2S \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad dU = 0 \ \& \ d^2U \geq 0$$

pro fundamentální rovnice  $S = S(U, V, N)$  resp.  $U = U(S, V, N)$

- analogicky pro další termodynamické potenciály  $U[\dots](\dots)$  – konvexita v extenzivních proměnných, konkávnost v intenzivních
- základní důsledky – podmínky na stavové rovnice:

$$C_p \geq 0, \quad C_V \geq 0, \quad \kappa_T \geq 0, \quad \kappa_S \geq 0$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \geq 0, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \geq 0$$

- podmínku stability lze přeformulovat pomocí variace entropie v důsledku fluktuací termodynamických veličin:

$$\delta^2 S \leq 0 \Rightarrow \delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N \geq 0$$

(Jen 3 variace jsou nezávislé!)

*Poznámky:*

### 11. Podmínky stability

*Cvičení: Aplikace termodynamických potenciálů*

#### 1. (\*) *Izotermická práce* [Callen 6.2-3 (str. 160)]

Dva podsystémy jsou uzavřeny v nádobě a odděleny pístem. Každý podsystém je směsí jednoho molu He a jednoho molu Ne a je možné ho popisovat jako směs ideálních plynů. Píst je propustný pro He, ale ne pro Ne. Oba podsystémy jsou navíc přes diatermální stěnu v rovnováze s rezervoárem o teplotě  $T$ . Na počátku zabírá každý z podsystémů stejný objem  $V_0$ . Kolik práce je třeba vynaložit k posunutí pístu tak, aby v konečném stavu podsystémy zabíraly objemy  $V_1 = 0.5V_0$  respektive  $V_2 = 1.5V_0$ ?

2. [Callen 6.2-2 (str. 160)]V nádobě rozdělené pístem se nachází v každé komoře 1 mol van der Waalsova plynu. Oba plyny mají stejnou tepelnou kapacitu  $c$  a „velikost molekul“  $b$ , ale různé „interakční konstanty“  $a_i$ :

$$p_i = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_i}{v^2}, \quad u = cRT - \frac{a_i}{v} \quad (i = 1, 2).$$

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

3. (\*) **Joule-Thomsonův jev** (*celé od začátku, na přednášce nebylo*)

- Odvoďte obecně Jouleův-Thomsonův koeficient  $\mu_{JT}$ ,
- diskutujte chování  $\alpha(T)$  pro reálné plyny a teplotu inverze,
- Určete teplotu inverze pro **van der Waalsův plyn**

4. **Maxwellovy relace**

### Domácí úkol

- Tlak směsi ideálních plynů
- Redukce derivace

## Týden 9: 22.11.

- *Podmínky stability*

$$\delta^2 S \leq 0 \Rightarrow \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i \geq 0$$

- definitnost kvadratické formy a Sylvesterovo pravidlo
- $T, p, N$  nezávislé fluktuace  $\Rightarrow C_p \geq 0, \kappa_T \geq 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,p} \geq 0$
- $T, V, N$  nezávislé  $\Rightarrow C_V \geq 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0, \kappa_S \geq 0$

- Le-Chatelierův–Braunův princip – *nehomogenity v termodynamických systémech indukují odezvy, které směřují ke kompenzaci těchto nehomogenit*

- fenomenologická formulace stability rovnovážného stavu; srovnajte Lenzův zákon

- *Rovnováha při chemických reakcích*

- stoichiometrické koeficienty, reakční souřadnice, stupeň reakce
- chemická afinita a podmínky rovnováhy
- teplo uvolněné během reakce
- ideální roztoky a zákon působících hmot
- Ostwaldův zákon a rovnováha zředěných elektrolytů

*Poznámky:*

### 12. Chemické reakce

*Cvičení:*

#### Aplikace Maxwellových rovnic

1. (\*) Jeden mol plynu přejde ze stavu  $\{p_A, v_A, T_A\}$  do stavu  $\{p_D < p_A, v_D > v_A, T_D = ?\}$  ( $T_D$  je jediná neznámá hodnota). Je přitom v kontaktu s nekonečným rezervoárem o teplotě  $T_0 < T_A$ . Jakou maximální práci můžeme během tohoto procesu získat? Známe rovnici adiabaty plynu ve tvaru  $pv^2 = \text{konst.}$  a dále víme, že při konstantním tlaku  $p = p_A$  platí pro tepelnou kapacitu  $c_p = Bv^{3/2}$  a pro koeficient tepelné roztažnosti  $\alpha = 3/T$ .

#### Podmínky stability

1. Která z následujících fundamentálních rovnic neodpovídá stabilnímu termodynamickému systému? ( $A, B, C, D > 0$ )

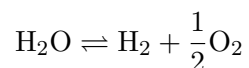
$$F = A \left( \frac{N^5 T}{V^3} \right)^{1/2} \quad G = BT^{1/q} p^2 N$$
$$H = \frac{CS^2 p^{1/2}}{N} \quad U = D \left( \frac{S^3 V^4}{N^5} \right)^{1/2}$$

2. Pro paramagnetický systém s diferenciálem práce  $dW = HdM$  odvoďte (magnetická susceptibilita je definována  $\chi_X = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_X$ )

$$C_H > C_M > 0 \quad \text{a} \quad \chi_T > \chi_S > 0$$

Chemická rovnováha

1. [Callen, str. 295] Dva moly  $\text{H}_2\text{O}$  jsou uzavřeny v nádobě a zahřáty na teplotu 2000 K a tlak 1 MPa. Konstanta rovnováhy pro reakci



- má hodnotu  $K(T = 2000) = 0.0877 \text{ Pa}^{1/2}$ . Jaké je rovnovážné složení směsi? Jak se toto složení změní, pokud teplota zůstane stejná, ale tlak klesne na  $10^4 \text{ Pa}$ ? Jak se změní konstanta rovnováhy, pokud bychom rovnici reakce zapsali s dvojnásobnými stoichiometrickými koeficienty?
2. Jaké by bylo rovnovážné složení směsi z úlohy výše při tlaku 1 kPa, pokud by nádoba kromě dvou molů vody obsahovala navíc ještě jeden mol  $\text{O}_2$ ?

## Týden 10: 29.11.

- *Fázové přechody I. druhu*
  - van der Waalsův plyn
    - \* Gibbsův potenciál a jeho dvě minima odpovídající plynné a kapalně fázi
    - \* nestabilní izoterma vdW plynu, kritická teplota
    - \* koexistence fází – Maxwellova konstrukce, pákové pravidlo
  - křivka koexistence, Clapeyronova rovnice
  - latentní teplo, Kirchhoffova rovnice
  - fázový diagram

*Poznámky:*

### 13. Fázové přechody I. druhu

*Cvičení:*

#### Fázové přechody

1. Najděte kritický bod van der Waalsovy izotermy ( $T_c, v_c, p_c$ ) a vyjádřete stavovou rovnici  $p = p(T, v)$  a hustotu volné energie  $f = f(T, v)$  v redukovaných proměnných  $\tau = T/T_c, \nu = v/v_c$  a  $\tilde{p} = p/p_c$ .
2. Ukažte, že Gibbsův potenciál pro modelový systém z přednášky (dvě komory s jedním molem ideálního resp. van der Waalsova plynu v kontaktu s rezervoárem  $T, p$ ) lze v redukovaných proměnných vyjádřit ve tvaru

$$g(\tau, \tilde{p}, \nu_1) = \frac{a}{9b} \tilde{g}(\tau, \tilde{p}, \nu_1)$$

$$\tilde{g}(\tau, \tilde{p}, \nu_1) = \frac{8\tau}{3} + \nu_1 \tilde{p} - \frac{3}{\nu_1} - \frac{8}{3} \tau \log [\tau^{2c+1} (3\nu_1 - 1) / \tilde{p}] + \tau \tilde{g}_0$$

*Na doma:* Studujte chování  $\tilde{g}$  jako funkce  $\nu_1$  pro různé kombinace  $\tau, \tilde{p}$  pod i nad kritickou teplotou  $\tau = 1$ .

3. Vysoká, nahoře otevřená nádoba je částečně naplněna kapalinou a ochlazená na  $-5^\circ\text{C}$ . Při této teplotě látka u dna stuhne až do výšky  $h$  a nad touto úrovní zůstane v kapalně fázi. Pokud teplotu dále snížíme na  $-5.2^\circ\text{C}$ , rozhraní pevná fáze-kapalina se zvedne o  $\Delta h = 40$  cm. Latentní teplo tání je  $l = 2$  cal/g a hustota kapalně fáze je  $1$  g/cm<sup>3</sup>. Jaká je hustota pevně fáze? Teplotní roztažnost obou fází zanedbejte.
4. V blízkosti trojného bodu NH<sub>3</sub> je tlak nasycené páry na kapalnou fázi popsán rovnicí ( $p$  v Pa)

$$\log p = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

a nad pevnou fází rovnicí

$$\log p = 27,92 - \frac{3754}{T}.$$

Najděte trojný bod  $(T, p)$ . Jaká jsou latentní tepla sublimace a varu? Jaké je latentní teplo tání v blízkosti trojného bodu?

### Týden 11: 6.12.

- *Fázové přechody I. druhu*
  - multikomponentní systémy - Gibbsovo pravidlo fází
- *Spojité fázové přechody a kritické jevy*
  - koexistence fází při spojitém fázovém přechodu, Ehrenfestovy rovnice
  - divergence  $\kappa_T$  v kritickém bodě vdW plynu a extrémní fluktuace hustoty
  - kritické exponenty, parametr uspořádání, Landauova teorie

*Poznámky:*

#### 14. [Spojité fázové přechody, kritické jevy](#)

*Cvičení:*

1. [Callen 9.7-1,2] Uvažujme fázový diagram dvousložkového systému. Pro konkrétní tlak je v  $(T, c_1)$  reprezentaci oblast koexistence plynné a kapalně fáze ohraničena funkcemi

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)c_1^2$$

a

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)c_1(2 - c_1),$$

kde  $c_1$  je koncentrace „první“ složky. Kapalina se nachází hluboko pod teplotou varu a počáteční koncentrace je  $c_1 = 1/2$ .

- a) Směs uvedeme za konstantního tlaku k varu. Jaká bude koncentrace  $c_1$  v páře ve chvíli, kdy se směs právě začne vařit?
- b) Je-li  $(-\frac{dN}{N}) > 0$  úbytek látky v kapalném skupenství, ukažte, že

$$dc_1 = -[(2c_1 - c_1^2)^{1/2} - c_1] \left( -\frac{dN}{N} \right)$$

je změna koncentrace první složky v kapalině.

- c) S ohledem na zmatky v interpretaci na přednášce popište na tomto diagramu celý proces vypařování a vysvětlete, proč nelze v procesu destilace získat ani minimální množství čisté složky 1 nebo 2 ani v plynném, ani v kapalném skupenství.

### Magnetické chlazení

1. Paramagnetická látka [ $M(T, H = 0) = 0, dW = HdM$ ] je charakterizována kalorickou stavovou rovnicí  $U = BT^4$  a izotermickou susceptibilitou  $\chi_T = A/T$  ( $A > 0$ ).
  - a) Kolik tepla přiteče do systému, pokud izotermicky zapneme pole z hodnoty  $H = 0$  na hodnotu  $H = H_0$ ?
  - b) Jak se změní teplota, pokud následně magnetické pole adiabaticky vypneme?

### Základy teorie pravděpodobnosti

- pravděpodobnost, hustota pravděpodobnosti
- podmíněná pravděpodobnost, nezávislé jevy/proměnné
- binomické a normální pravděpodobnostní rozdělení
  - význam
  - momenty, centrální momenty – střední hodnota, rozptyl
- centrální limitní věta

## Týden 12: 13.12.

### ÚVOD DO STATISTICKÉ FYZIKY

- mikroskopický model: fázový prostor, hamiltonián, Hamiltonovy pohybové rovnice
- mikrostavy  $\mu = \mu(\{p_i, q_i\}_{i=1}^{3N})$  vs. makrostavy  $M = M(U, X_1, \dots, X_k)$
- pravděpodobnostní popis, časové střední hodnoty vs. střední hodnoty přes stavový prostor; ergodická hypotéza
- *Liouvilleův teorém*

- statistický soubor, hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{d\mathcal{N}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\mathcal{N}}$$

- časový vývoj hustoty pravděpodobnosti (Liouville)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \{H, w\} \Rightarrow \frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot (w\mathbf{v}) = 0$$

- časový vývoj střední hodnoty pozorovatelné  $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \int d\tau_N \frac{\partial w(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)}{\partial t} F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int d\tau_N \{H, w\} F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \langle \{F, H\} \rangle$$

- v rovnováze  $\frac{d}{dt} \langle F \rangle = 0$ , rovnovážná hustota pravděpodobnosti tedy může záviset pouze na integrálech pohybu (spec.  $w = w(E, V, N)$  pro izolovaný systém)

- **Princip stejných pravděpodobností:** všechny mikrostavy realizující daný makrostav jsou stejně pravděpodobné
- *Boltzmannova entropie ideálního plynu*
  - binomické a normální rozdělení, centrální limitní věta, Stirlingova formule
  - entropie složeného systému: *konfigurační entropie a příspěvek od hybností/energie*
  - Boltzmannova entropie:

$$S = k \log W(U, V, N)$$

- \*  $W$  je míra pravděpodobnosti daného makrostavu (permutabilita, „počet odpovídajících mikrostavů“)



- entropie složeného systému je součtem entropií podsystémů

$$S(\{E_j, V_j, N_j\}_{j=1}^l) = \sum_j S_j(E_j, V_j, N_j)$$

$$S_j(E_j, V_j, N_j) = k \log \Sigma(E_j, V_j, N_j)$$

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q})=E} d\mathbf{p}^{3N} d\mathbf{q}^{3N} \propto \frac{V^N E^{3N/2-1}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

- přestože jsme uvažovali rozlišitelné částice, dostáváme extenzivní entropii

$$S_j(E_j, V_j, N_j) = kN_j \log \left[ \left( \frac{E_j}{N_j} \right)^{3/2} \left( \frac{V_j}{N_j} \right) \right] + N_j s_{0j} + O(\log N_j)$$

- konstantu  $k$  můžeme identifikovat s Boltzmannovou konstantou  $k_B$
- pravděpodobnostní rozdělení počtu částic a energie mezi podsystémy je extrémně úzké, střední hodnoty  $\langle X \rangle$  lze ztotožnit s mody  $\text{Mod}(X)$

$$\frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \propto N^{-1/2}, \quad X = E, N$$

- *Mikrokanonický soubor* obecně

- element fázového prostoru

$$d\tau_N \equiv \prod_{i=1}^{3N} \frac{dp_i dq_i}{h}$$

- popisuje izolovaný soubor v rovnovážném makrostavu definovaném konstantní energií  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$
- hustota pravděpodobnosti je konstantní na příslušném podprostoru fázového prostoru

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{q}; E, V, N) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E, V, N)} & H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E \\ 0 & H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \neq E \end{cases}$$

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q})=E} d\tau_N$$

- entropie mikrokanonického souboru je dána logaritmem *fázového povrchu*  $\Sigma$

$$S(E, V, N) = k_B \log \Sigma(E, V, N)$$

a představuje entropickou fundamentální rovnici

- intenzivní parametry ( $T, p, \mu, \dots$ ) jsou definovány příslušnými derivacemi entropie – stavovými rovnicemi (viz termodynamické identity)
- přítomnost  $1/N!$  v definici  $\Sigma$  závisí na konkrétním systému, obvykle lze vydedukovat s požadavku na extenzivitu entropie; blíže viz klasická limita kvantové statistické fyziky (souvisí s nerozlišitelností částic)

Poznámky:

15. Liouvilleův teorém, mikrokanonický soubor

Cvičení: Mikrokanonický soubor

1. (\*) Mikrokanonický popis ideálního plynu

Spočítejte znovu entropii ideálního plynu:

a) místo fázového povrchu  $\Sigma(E, V, N)$  spočítejte fázový objem

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E} d\tau_N$$

b) definujte entropii  $S_\Omega = k_B \log \Omega(E, V, N)$

c) najděte fázový povrch jako  $\Sigma(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V, N)$  (vysvětlete)

d) ukažte, že v termodynamické limitě rozdíl mezi  $S_\Sigma = k_B \log \Sigma(E, V, N)$  a  $S_\Omega$  vymizí:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_\Omega - S_\Sigma}{N} = 0$$

e) spočítejte tepelnou kapacitu ideálního plynu při konstantním objemu

2. Mikrokanonický popis dvouhladinového systému

a) (\*) Najděte entropickou fundamentální rovnici systému mnoha neinteragujících částic, z nichž každá se může nacházet pouze ve dvou stavech s energiemi  $e_0 = 0$  a  $e_1 = \epsilon$ . Jedná se o kvantovaný systém, fázový povrch  $\Sigma$  je v takovém případě nahrazen přímo počtem mnohačásticových stavů, které mohou realizovat makrostav s danou celkovou energií,

b) spočítejte tepelnou kapacitu systému a diskutujte tzv. Schottkyho anomálii a její původ

c) diskutujte problém záporných teplot a jejich souvislost s omezeností hamiltoniánu

3. Studujte systém neinteragujících 1D harmonických oscilátorů

(a) Najděte entropickou fundamentální rovnici pro klasický i kvantový systém,

(b) v obou případech spočítejte tepelnou kapacitu; pro klasický systém diskutujte v nejjednodušší formě ekvipartiční teorém, pro kvantový systém studujte limitu  $C(T \rightarrow 0)$

(c) Najděte klasickou limitu ( $\hbar \rightarrow 0$ ) entropie kvantového systému

## Týden 13: 20.12.

- *Kanonický soubor*

- popis (pod)systému v tepelné rovnováze s nekonečným rezervoárem tepla
- mikrokanonický popis složeného systému  $\implies$  hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru podsystému

$$w_C(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta, V, N) = \frac{1}{Z_C(\beta, V, N)} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad Z_C(\beta, V, N) = \int d\tau_N e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}$$

zde  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$  je inverzní teplota rezervoáru a tedy i systému

- hustota pravděpodobnosti na stavovém prostoru závisí pouze na energii

$$w_C(E, V, N; \beta) = \frac{1}{Z_C} \Sigma(E, V, N) e^{-\beta E}$$

$$Z_C(\beta, V, N) = \int_0^{\infty} dE \Sigma(E, V, N) e^{-\beta E}$$

- *kanonická partiční funkce*  $Z_C(\beta, V, N)$  je *Laplaceova transformace* „mikrokanonické partiční funkce“  $\Sigma(E, V, N)$
- termodynamickou fundamentální rovnici dostáváme ve formě Massieu funkce

$$k_B \log Z_C(T, V, N) = S(1/T, V, N) - \frac{E}{T} \equiv S[1/T](1/T, V, N) = -\frac{F(T, V, N)}{T}$$

nebo ekvivalentně volné energie

$$\implies F(T, V, N) = -k_B T \log Z_C(T, V, N)$$

- další TD parametry, stavové rovnice apod. dostáváme skrze odpovídající termodynamické definice a identity
- střední hodnotu a fluktuace (střední kvadratický rozptyl) energie lze určit přímo z partiční funkce

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \log Z_C}{\partial \beta} \quad \langle (\Delta H)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log Z_C}{\partial \beta^2}$$

- fluktuace energie jsou svázány s tepelnou kapacitou:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V \propto N$$

- kanonická hustota pravděpodobnosti je velmi úzká kolem střední hodnoty energie  $\implies$  kanonický a mikrokanonický popis jsou ekvivalentní

- *Gibbsova entropie*

- entropii v kanonickém (i mikrokanonickém) souboru lze vyjádřit přímo pomocí příslušné hustoty pravděpodobnosti na fázovém prostoru

$$S = -k_B \int d\tau_N w(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \log w(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

- tento vztah lze brát za obecnou definici entropie pro libovolnou hustotu pravděpodobnosti  $w(p, q)$  (tj. pro libovolný statistický soubor)

*Poznámky:*

16. [Kanonický soubor, Gibbsova entropie](#)

*Cvičení:* [Kanonický soubor](#)

1. (\*) *Kuchařka:*

- definice  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  a fázového prostoru  $(N, V, \dots)$
- partiční funkce

$$Z_C(\beta, V, N) = \int d\tau_N \exp(-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$$

- $d\tau_N$  v sobě zahrnuje případný faktor  $1/N!$  pro zajištění extenzivity volné energie  $F(T, V, N)$  (pro modely, které na kvantové úrovni popisujeme jako nerozlišitelné částice)
- partiční funkce se pro neinteragující částice (obecněji pro nezávislé stupně volnosti) *faktorizuje*:

$$Z_C = \frac{1}{N!} (Z_1)^N = \frac{1}{N!} \left( \int \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{q}}{h^3} e^{-\beta H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \right)^N$$

- volná energie (fundamentální rovnice)

$$F(T, V, N) = -k_B T \log Z_C \quad (\beta = (k_B T)^{-1}, V, N)$$

- stavové rovnice

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

- střední hodnota a rozptyl vnitřní energie

$$U \equiv \langle H \rangle = - \frac{\partial \log Z_C}{\partial \beta} \quad \langle (\Delta H)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log Z_C}{\partial \beta^2}$$

2. Aplikujte kanonický popis na dvouhladinový systém z minulého týdne a najděte entropii  $S = S(T, N)$  a tepelnou kapacitu  $C = C(T, N)$ . Proč zde „nevidíme“ záporné teploty?
3. Spočítejte entropii ideálního plynu  $S = S(T, V, N)$  v kanonickém souboru a porovnejte s mikrokanonickou entropií. Spočítejte rozptyl vnitřní energie a porovnejte s tepelnou kapacitou.
4. Spočítejte tepelnou kapacitu ideálního plynu v homogenním gravitačním poli. Diskutujte definici vnitřní energie a její vztah k hamiltoniánu systému v tomto případě. Jaký je rozptyl vnitřní energie?

### **Domácí úkol**

- Pravděpodobnostní rozložení rychlostí v ideálním plynu
- Relativistický ideální plyn

## Týden 14: 3.1.

- *Grandkanonický soubor*

- popisuje podsystem v tepelné rovnováze s nekonečným rezervoárem tepla a částic – stav systému definován teplotou a chemickým potenciálem, (vnitřní energie a počet částic určeny jen střední hodnotou
- hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru

$$w_G(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V, N, \beta, \alpha) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \alpha N} \quad \beta = 1/k_B T, \quad \alpha = \beta \mu$$

$$\begin{aligned} Z_G(\beta, V, \alpha) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\tau_N e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \alpha N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE \Sigma(E, V, N) e^{-\beta E + \alpha N} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_C^{(N)} e^{\alpha N} \end{aligned}$$

- termodynamickou fundamentální rovnicí dostáváme ve formě Massieu funkce

$$\begin{aligned} k_B \log Z_G(T, V, \mu) &= S(1/T, V, \mu) - \frac{E}{T} + \frac{\mu N}{T} \\ &\equiv S[1/T, \mu/T](1/T, V, \mu/T) = -\frac{\Phi(T, V, \mu)}{T} \end{aligned}$$

- $\Phi(T, V, \mu)$  je grandkanonický potenciál  $\Phi = E - TS - \mu N$
- další TD parametry, stavové rovnice apod. dostáváme skrze odpovídající termodynamické definice a identity
- střední hodnoty a fluktuace energie a počtu částic lze nalézt analogicky s kanonickým souborem derivováním  $\log Z_G$  podle parametrů  $\beta$  a  $\alpha$

- *Kvantová statistická fyzika*

- operátor hustoty, čistý stav, smíšený stav
- střední hodnota pozorovatelné ve stavu popsaném operátorem hustoty
- časový vývoj operátoru hustoty
- operátor hustoty podsystemu jako částečná stopa přes stavy rezervoáru
- (koherence, dekoherence)
- mikrokanonický a kanonický operátor hustoty, příslušné partiční funkce jako sumy přes stavy/energetické hladiny
- *zajímavé stručné odkazy:*
  - \* [MIT Course 22.51 \(2012\)](#)
  - \* [S. J. van Enk – poznámky ke Quantum mechanics II](#)

- *Nernstův postulát – 3. termodynamický zákon*

- Nernst:  $\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0$
- Planck:  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, X) = 0$
- nedosažitelnost absolutní nuly

*Poznámky:*

17. [Grandkanonický soubor](#)
18. [Kvantová statistická fyzika](#)

*Cvičení: Grandkanonický soubor*

1. (\*) *Kuchařka:*

- a) najděte  $N$ -částicovou kanonickou partiční funkci

$$Z_C^{(N)} = \int d\tau_N e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}$$

- b) spočítejte grandkanonickou partiční funkci

$$Z_G = \sum_N Z_C^{(N)} e^{\alpha N}$$

- pro neinteragující částice/nezávislé stupně volnosti je

$$Z_C^{(N)} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad \text{a} \quad Z_G = \exp(Z_1 e^\alpha)$$

- někdy je počet částic v systému striktně shora omezen (konečný počet pozic), potom se může hodit vztah

$$\sum_{N=0}^M \binom{M}{N} Z_1^N e^{\alpha N} = (1 + Z_1 e^\alpha)^M$$

- c)  $\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \log Z_G(\beta = 1/(k_B T), V, \alpha = \mu/(k_B T))$
- d) obvykle se ještě zbavíme chemického potenciálu a dostáváme výsledky ekvivalentní kanonickému popisu při relaci  $\langle N \rangle \leftrightarrow N$  (důsledek úzkého pravděpodobnostního rozdělení počtu částic)

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \implies \mu = \mu(T, V, \langle N \rangle)$$

2. (\*) Ukažte, že v grandkanonickém souboru platí obecně

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N k_B T \frac{\kappa_T}{v}$$

3. Grandkanonický popis ideálního plynu:

- a) najděte  $Z_G(\beta, V, \alpha)$  a  $\Phi(T, V, \mu)$
  - b) odvoďte stavové rovnice  $p = p(T, V, N)$  a  $U = U(T, V, N)$
  - c) najděte chemický potenciál  $\mu = \mu(T, V, N)$  a diskutujte jeho znaménko ve vztahu k hustotě plynu
  - d) porovnejte získaný vztah pro  $\mu$  s kanonickým výpočtem
  - e) najděte fluktuace energie a počtu částic
4. Ideální plyn v homogenním gravitačním poli
- a) najděte barometrickou formuli  $p = p(T, N, z)$
5. Vyjádřete kovarianci  $\langle \Delta H \Delta N \rangle$  pomocí prvních a druhých derivací  $\log Z_G$
6. Metodou Lagrangeových multiplikátorů odvoďte grandkanonickou hustotu pravděpodobnosti  $w_G$  maximalizací funkcionálu Gibbsovy entropie

$$S[w_G] = -k_B \sum_N \int d\tau_N w_G \log w_G$$

s vazbami

$$\langle H \rangle = E \quad \text{a} \quad \langle N \rangle = N$$