

# NTMF043: Termodynamika a statistická fyzika I

Zimní semestr 2022/23

---

## Obsah přednášek

### Týden 1: 29.9.

- mikroskopická a makroskopická pozorování, mikrostavy a makrostavy  
*A macroscopic state is not a property of a thermodynamic system; it is a description of a thermodynamic system based on macroscopic measurements. Due to the experimental uncertainty, a macroscopic state is consistent with an infinity (?) of microscopic states. Property is an exact characteristic of a system, description is something like an estimate of a property – something that is approximately true. Thermodynamics deals with descriptions, not true properties.* R. H. Swendsen
- systém a jeho interakce s okolím – 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.*
- popis rovnovážných stavů – stavové proměnné (intenzivní – extenzivní; vnější – vnitřní), stavový prostor
- (adiabatická) práce a vnitřní energie jako stavová veličina, kalorická stavová rovnice
- teplo:  $Q \equiv \Delta U - W$
- úplné a neúplné diferenciály na stavovém prostoru
- kvazistatické procesy, první termodynamický zákon v diferenciálním stavu
$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \sum_i y_i dX_i$$
- nultý termodynamický zákon – tepelná rovnováha je tranzitivní
- empirická teplota – princip teploměru, termická stavová rovnice

*Poznámky:*

1. [Úvod, první a nultý termodynamický zákon](#)

*Dodatky – matematika:*

1. [Pfaffovy formy](#)
2. [Další matematika pro TD](#)

## Cvičení:

### Práce a teplo

- 1.\* rovnice adiabaty pro plyn popsany 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. Plyn charakterizovaný kalorickou stavovou rovnicí  $U = cpV + \alpha$  projde „trojúhelníkový“ cyklus v  $pV$ -rovině, skládající se z izobary  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_1, V_2 > V_1)$ , bezejmenné úsečky  $(p_1, V_2) \rightarrow (p_2 > p_1, V_1)$  a izochory  $(p_2, V_1) \rightarrow (p_1, V_1)$ . Spočítejte  $Q$  a  $W$  pro všechny tři procesy a pokuste se určit účinnost cyklu. [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)
  6. Pro jednoduchý systém charakterizovaný parametry  $p, V, \theta$  najděte podmínky, za kterých adiabata splývá s izotermou
- 

## Týden 2: 7.10.

- cyklické procesy, termodynamické stroje
- Druhý termodynamický zákon  
*Pokud teplot přechází samovolně z tělesa A na těleso B, nelze realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla z B na A.*
- vratný proces – kvazistatická limita samovolně probíhajících nevratných dějů
- Carnotův teorém, Carnotův cyklus  
*Vratný stroj je ze všech strojů pracujících mezi stejnými lázněmi ten nejúčinnější.*
- důsledek: účinnost  $\eta_R(\theta_1, \theta_2)$  všech vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je stejná, 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 (nepožadujeme rovnováhu)
- pro vratné cyklické procesy platí rovnost (zde  $T$  je již teplota systému, neboť tato 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  $\theta = \theta_h \rightarrow$  adiabata  $\rightarrow$  izoterma  $\theta = \theta_c \rightarrow$  adiabata) 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
  - (a) dopočítat relevantní termodynamické veličiny ve všech vrcholech ( $T, U, V, p, \dots, S$ )

(b) určit teplo vyměněné v jednotlivých úsecích:  $Q_{in} = \sum_{Q_i > 0} Q_i$ ,  $Q_{out} = \sum_{Q_i < 0} Q_i$

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

(c) alternativně určit teplo dovnitř a celkovou práci  $W = \sum_i W_i$

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

(d) dodržujte zvolenou znaménkovou konvenci

(e) snažte se práci i teplo počítat z rozdílů stavových veličin: po izobaře platí  $W = p\Delta V$ , po izotermě  $Q = T\Delta S$ , ...; 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 3: 14.10.

- *Entropie*

– Clausiova nerovnost pro vratné cykly  $\implies$  definice *entropie*

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

– 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

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

- 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
5. Druhý termodynamický zákon podle Carathéodoryho (dodatek)

**Cvičení:**

Entropická 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 vícesložkového ideálního plynu a identifikujte směšovací entropii, viz [doplňkový text](#).

- 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

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

5. 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  $[\hat{H}, \hat{N}] \neq 0$ ).
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 4: 21.10.

- *Axiomatická termodynamika*

1. Existují rovnovážné stavy makroskopických systémů, které jsou charakterizovány hodnotou vnitřní energie a malým počtem  $k$  extenzivních parametrů.
2. Existuje entropie jako stavová funkce  $S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ . V izolovaném složeném systému bez vnitřních vazeb je rovnovážný stav charakterizován takovými hodnotami extenzivních parametrů, které maximalizují hodnotu entropie na prostoru všech rovnovážných stavů složeného systému vynucených libovolnými vazbami.
3. Entropie je spojitá diferencovatelná funkce všech proměnných, je monotónně rostoucí funkcí  $U$ .
4. Entropie složeného systému je aditivní přes podsystemy.
5. Změna entropie mezi rovnovážnými stavy spojená s izotermickým procesem je v limitě  $T \rightarrow 0$  nulová.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{T, X_{j \neq i}} = 0$$

- *Podmínky rovnováhy a intenzivní parametry*

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

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

skrze různé formy termodynamické rovnováhy mezi podsystemy

- stavová rovnice:  $\frac{y_i}{T} = \frac{y_i}{T}(U, \mathbf{X})$
- energetická reprezentace –  $U = U(S, X_1, \dots, X_k)$  je také fundamentální rovnice

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

- 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

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

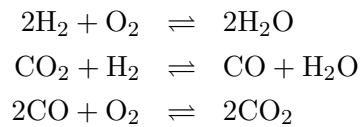
snižuje počet nezávislých intenzivních parametrů o jeden

*Poznámky:*

6. [Postuláty termodynamiky](#)
7. [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  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  a  $\text{CO}_2$ , 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 5: 28.10.

- Přednáška se nekoná

Cvičení: [Teorém maximální práce](#)

- „Maximální výtěžnosti práce je dosaženo ve vratném procesu.“ ([záznam ZS 2020/21](#))
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  $T_1 < T_2 < T_3$ . Konečný 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  $T_i$ . 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: 4.11.

- Vztah mezi druhými variacemi vnitřní energie a entropie

$$\delta^2 U = \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i = -T \delta^2 S$$

- Ekvivalence principů maxima entropie a minima energie

$$[\delta S]_{U, \mathbf{X}} \leq 0 \Leftrightarrow [\delta U]_{S, \mathbf{X}} \geq 0$$

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

- 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.*
- 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.*

- 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

- \*  $U[T] = F(T, \mathbf{X}) = U(T, \mathbf{X}) - TS(T, \mathbf{X})$

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

- \*  $dF = -S(T, \mathbf{X})dT + \sum_i y_i(T, \mathbf{X})dX_i$

- \* princip minima pro  $F$  při konstantní teplotě:  $[\delta F]_{T, \mathbf{X}} \geq 0$

- \* fyzikální význam – práce dostupná v izotermickém procesu:  $[dF]_T = \bar{d}W$

– entalpie

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

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

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

– 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 fundamentální rovnice ekvivalentní  $U = U(S, V, N)$  – rovnovážný stav určen princip minima, obsahují všechny stavové rovnice
- *Funkce Massieu* jako LT entropické fundamentální rovnice
  - systém v kontaktu s tepelnou lázní (odpovídá volné energii)

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

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

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

*Poznámky:*

8. [Entropická a energetická reprezentace](#)
9. [Termodynamické potenciály](#)

*Cvičení: [Termodynamické potenciály](#)*

*Jistě se nestihne vše označené, na cvičení spočítáme jen vybrané potenciály pro ideální a fotonový plyn. Výsledek úlohy 3 se bude hodit v DÚ, pokud se nestihne na cvičení, měli by si ho studenti rozmyslet samostatně.*

1. Najděte Legendreovu transformaci funkce  $y(x) = Ae^{Bx}$
- 2.\* Pro jednokomponentní ideální plyn najděte fundamentální rovnice  $U(S, V, N)$ ,  $F(T, V, N)$ ,  $G(T, p, N)$  a  $H(S, p, N)$ .
- 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  $H(S, p, N)$ . Diskutujte problém chemického potenciálu.
  5. Pokuste se najít termodynamické potenciály pro van der Waalsův plyn.
-

## Týden 7: 11.11.

- Koeficienty 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

- postup redukce derivací

- \* vyjádření termodynamických veličin pomocí  $\alpha$ ,  $\kappa_T$ ,  $C_p$  a stavových proměnných
- \* aplikace: Meyerův vztah, volná expanze do vakua

- *Podmínky stability*

- stabilní rovnováha v reprezentaci fundamentálních rovnic  $S = S(U, V, N)$  resp.  $U = U(S, V, N)$ :

$$dS = 0 \ \& \ d^2S \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad dU = 0 \ \& \ d^2U \geq 0 \\ \Leftrightarrow \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i \geq 0$$

- analogicky pro další termodynamické potenciály  $U[\dots](\dots)$

- \* konvexita v extenzivních resp. konkávnost v intenzivních parametrech, viz [dodatek](#)

- základní důsledky – podmínky na stavové rovnice:

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

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

- \* sklon adiabaty a izotermy

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

Poznámky:

10. [Koeficienty lineární odezvy, Maxwellovy relace](#)
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 8: 18.11.

- *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
  - multikomponentní systémy - Gibbsovo pravidlo fází

*Poznámky:*

### 12. Fázové přechody I. druhu

*Cvičení:*

#### Fázové přechody

1. Najděte kritický bod van der Waalovy 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 Waalova plynu v kontaktu s rezervoárem  $T, p$ ) lze v redukovaných proměnných vyjádřit ve tvaru

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

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

*Na doma:* Studujte chování  $\tilde{g}$  jako funkce  $\nu_1$  pro různé kombinace  $\tau, \tilde{p}$  pod i nad kritickou teplotou  $\tau = 1$ . Například v *Mathematice* je možné nakreslit také 3D graf

$$\nu_{min} = \nu_{min}(\tau, \tilde{p}) \quad \text{anebo} \quad s(\tau, \tilde{p}) = - \left. \frac{\partial \tilde{g}}{\partial \tau} \right|_{\nu=\nu_{min}},$$

kde  $\nu_{min}$  je objem odpovídající globálnímu minimu  $\tilde{g}$  za dané teploty a tlaku. Na obou grafech uvidíte skok na křivce koexistence, ale také možnost obejít kritický bod a dosáhnout bodů nad a pod křivkou koexistence bez fázového přechodu.

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  $\text{NH}_3$  je tlak nasycené páry na kapalnou fází 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 9: 25.11.

- *Fázové přechody I. druhu*
  - binární systémy (směsi) – fázový přechod kapalina-plyn a kapalina-pevná fáze
- *Spojité fázové přechody a kritické jevy*
  - fázový přechod v Isingově modelu (aproximace středního pole)
  - parametr uspořádání, kritické exponenty
  - kritický bod van der Waalovy tekutiny – analogie s Isingovým modelem, divergence  $\kappa_T$
  - divergence  $\kappa_T$  v kritickém bodě vdW plynu a extrémní fluktuace hustoty
  - koexistence fází při spojitém fázovém přechodu, Ehrenfestovy rovnice

*Poznámky:*

13. [Spojité fázové přechody, kritické jevy](#)
14. [Michael Cross – přednášky 3–6](#)

*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 kapalné 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.

## 2. Magnetické chlazení

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?

## 3. Aplikace Maxwellových rovnic

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  $\alpha = 3/T$ .

---



## Samostudium – nebude požadováno u zkoušky

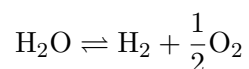
- *Rovnováha při chemických reakcích*
  - stoichiometrické koeficienty, reakční souřadnice, stupeň reakce
  - chemická afinita a podmínky rovnováhy
  - teplo uvolněné během reakce
  - ideální roztoky a zákon působících hmot
  - Ostwaldův zákon a rovnováha zředěných elektrolytů

*Poznámky:*

### 15. Chemické reakce

*Cvičení:* 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: 2.12.

### 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

$$\langle F \rangle(t) = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} dt' F(\mathbf{p}(t'), \mathbf{q}(t')) \stackrel{?}{=} \int d\tau_N F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) w(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t), \quad d\tau_N = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$$

- *Liouvilleův teorém*

– statistický soubor, hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru

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

– časový vývoj hustoty pravděpodobnosti

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

– 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*:

$$S \equiv k \log W$$

$W$  je míra pravděpodobnosti daného makrostavu (permutabilita, „počet odpovídajících mikrostavů“); v klasickém popisu je dána objemem fázového podprostoru definovaného makrostavem  $\{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E, V, N\}$

- **Mikrokanonický soubor**

- popisuje izolovaný soubor v rovnovážném makrostavu definovaném konstantní energií  $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$
- element fázového prostoru

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

- \*  $h$  je normalizace zajišťující korespondenci s klasickou limitou kvantové mechaniky
- \*  $1/N!$  je oprava odrážející zde kvantovou nerozlišitelnost částic plynu
- \* přítomnost  $1/N!$  v definici  $d\tau_N$  tedy závisí na konkrétním systému, obvykle lze vydedukovat s požadavku na extenzivitu entropie
- hustota pravděpodobnosti je konstantní na příslušném podprostoru fázového prostoru

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

$$\Sigma(E, V, N) = \int d\tau_N \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]$$

- 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)

*Poznámky:*

16. [Liouvilleův teorém, mikrokanonický soubor](#)

*Cvičení: Mikrokanonický soubor*

1.\* Mikrokanonický popis ideálního plynu

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

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

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

- c) najděte fázový povrch jako  $\Sigma(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, V, N)$  (vysvětlete)  
 d) spočítejte rozdíl mezi  $S_\Omega$  a  $S_\Sigma = k_B \log \Sigma(E, V, N)$  a ukažte, že v termodynamické limitě vymizí:

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

- e) spočítejte tepelnou kapacitu ideálního plynu při konstantním objemu

2.\* Mikrokanoický popis dvouhadinového 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 (*na tuto úlohu bude zřejmě čas v dalším týdnu*)

- (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 11: 9.12.**

• *Kanoničtý soubor*

- popis (pod)systému v tepelné rovnováze s nekonečným rezervoárem tepla
- mikrokanoický 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

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

nebo ekvivalentně volné energie

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

- 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  $\Rightarrow$  kanonický a mikrokanonický popis jsou ekvivalentní

*Poznámky:*

## 17. Kanonický soubor

*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*:

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

(c) volná energie (fundamentální rovnice)

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

(d) stavové rovnice

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

(e) střední hodnota a rozptyl vnitřní energie

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

- \* Systém neinteragujících harmonických oscilátorů (klasických vs. kvantových) – viz zadání k minulému týdnu, tentokrát kanonicky.
  - 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? Porovnejte entropii  $S(T, N)$  s výsledkem mikrokanonického popisu.
  - 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.
  - 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?
-

## Týden 12: 16.12.

- *Gibbsova entropie*

- entropii v kanonickém (i mikrokanonickém) souboru lze vyjádřit jako funkcionál 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)
- rovnovážnou hustotu pravděpodobnosti lze náhledně hledat variačně maximalizací tohoto funkcionálu při splnění vazeb definujících daný makrostav – typicky daných středními hodnotami konkrétních makroskopických pozorovatelných

- *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 definovaný příslušnými středními hodnotami
- hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru

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

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

- 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 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](#)

*Poznámky:*

- 18. [Grandkanonický soubor](#)
- 19. [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:

- najděte  $Z_G(\beta, V, \alpha)$  a  $\Phi(T, V, \mu)$
  - odvoďte stavové rovnice  $p = p(T, V, N)$  a  $U = U(T, V, N)$
  - najděte chemický potenciál  $\mu = \mu(T, V, N)$  a diskutujte jeho znaménko ve vztahu k hustotě plynu
  - porovnejte získaný vztah pro  $\mu$  s kanonickým výpočtem
  - najděte fluktuace energie a počtu částic
4. Ideální plyn v homogenním gravitačním poli
- 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

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

### Domácí úkol

- Pravděpodobnostní rozložení rychlostí v ideálním plynu
- Relativistický ideální plyn