

Obsah přednášky

NTMF043: Termodynamika a statistická fyzika I

Zimní semestr 2020/21

Týden 1: 29.9.

- mikroskopická a makroskopická pozorování, mikrostavy a makrostavy
- *stav termodynamické rovnováhy*
- popis rovnovážných stavů - *stavové proměnné, stavový prostor*
- *nultý termodynamický zákon* – tranzitivnost vzájemné termodynamické rovnováhy
- *empirická teplota*
 - princip teploměru
 - (termická) *stavová rovnice*
 - *izoterma*
 - ideální a van der Waalsův plyn, ideální paramagnet
- *adiabatické, diatermální a permeabilní stěny*
- *práce, adiabatická práce a vnitřní energie* jako stavová veličina
- *kalorická stavová rovnice*
- *teplo*
- *první termodynamický zákon* – vnitřní energie se zachovává, práce a teplo jsou formy přenosu energie
- *kvazistatické procesy*
- úplné a neúplné diferenciály na stavovém prostoru

Poznámky:

1. Úvod, empirická teplota
2. První termodynamický zákon

Cvičení:

1. rovnice adiabaty pro plyn popsáný stavovou rovnicí $U = cpV$
2. práce, vnitřní energie a teplo v systému s rovnicí adiabaty $p^3V^5 = \text{konst.}$

Týden 2: 6.10.

- *cyklické procesy*, termodynamické stroje
- *Druhý termodynamický zákon* – teplo teče samovolně z teplejšího na studenější, nikdy obráceně
 - Clausiova a Kelvinova formulace, jejich ekvivalence
 - vratné kvazistatické procesy, *Carnotův teorém* – všechny vratné stroje mezi danými lázněmi mají stejnou účinnost, větší než libovolný nevratný stroj
 - Carnotův cyklus
 - *absolutní termodynamická teplota* $T = T_0(1 - \eta_C(T, T_0))$, existence absolutní nuly

- *Entropie*

- *Clausiova nerovnost*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

- pro vratné cykly platí rovnost \implies *entropie*

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

- první a druhý termodynamický zákon pro vratné kvazistatické procesy:

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

- *šipka času* – v libovolném procesu v izolovaném systému platí $\Delta S \geq 0$

- Důsledky existence entropie

- vztah mezi kalorickou a termickou stavovou rovnicí

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

Poznámky:

3. Druhý termodynamický zákon
4. Entropie

Cvičení:

1. Carnotův cyklus s ideálním plynem jako pracovní látkou
2. postup výpočtu účinnosti obecného cyklu

Týden 3: 13.10.

- integrabilita *Pfaffových forem* – lineárních forem v diferenciálech nezávislých proměnných
 - *integrační faktor* pro holonomní formy, které nejsou přímo integrabilní
 - ve dvou dimenzích integrační faktor vždy existuje
 - ve třech dimenzích je forma

$$d\omega = \sum_{i=1}^3 A_i(X_1, X_2, X_3) dX_i$$

integrabilní právě tehdy, pokud platí

$$\vec{A} \cdot \text{rot } \vec{A} = 0$$

- anholonomní formy $d\omega$ nedefinují izoplochy – z libovolného bodu prostoru je možné dojít po trajektorii splňující $d\omega = 0$ do libovolného jiného bodu, pro holonomní formy to možné není
- *Druhý termodynamický zákon (Carathéodory)*: „V okolí libovolného bodu stavového prostoru existují body adiabaticky nedosažitelné.“ $\Leftrightarrow dQ$ je holonomní, existuje entropie
- 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 entropie pro otevřené systémy, *chemický potenciál*
- Entropie a statistická fyzika
 - Vztah entropie a *statistické váhy makrostavu* W – počtu kompatibilních *mikrostavů* v (mikroskopickém) fázovém prostoru
 - *Boltzmannova entropie* $S = k_B \log W$

Poznámky:

5. Druhý termodynamický zákon podle Carathéodoryho
6. Entropie a otevřené systémy

Týden 4: 20.10.

- Postuláty termodynamiky
 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 rovnici*.
 3. Entropie složeného systému je aditivní přes podsystemy.
 4. Entropie je spojitá diferencovatelná funkce všech proměnných.
 5. Změna entropie mezi rovnovážnými stavy spojená s izotermickým procesem je v limitě $T \rightarrow 0$ nulová (3. termodynamický zákon).
- 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 podsystemy
- 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

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

- pro dostatečně velké systémy (se zanedbatelnými jevy spojenými s rozhraním) implikuje aditivita *extenzivitu* entropie

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

- pro extenzivní systémy lze odvodit *Eulerovu rovnici*

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

kde intenzivní parametry T, y_i je třeba chápat jako funkce extenzivních proměnných

- Eulerova rovnice implikuje Gibbsův-Duhemův vztah pro l -komponentní systém

$$\sum_j N_j d\mu_j = -SdT + Vdp,$$

Poznámky:

7. Postuláty termodynamiky
8. Podmínky rovnováhy, Eulerova rovnice

Cvičení:

1. Fundamentální rovnice ze stavových rovnic – záření černého tělesa, van der Waalsův plyn
2. Entropie a chemický potenciál multikomponentního ideálního plynu

Týden 5: 27.10.

- *Teorém maximální práce*

– maximální výtěžnosti práce je dosaženo ve vratném procesu

- Ekvivalence principů maxima entropie a minima energie

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

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

* 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 fixní teplotě: $[dF]_{T, X_i} \leq 0$

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

Poznámky:

9. Termodynamické potenciály

Cvičení:

1. Teorém maximální práce
2. Podmínky rovnováhy

Týden 6: 3.11.

- *Termodynamické potenciály*
 - entalpie [$H(S, p, N)$], Gibbsův [$G(T, p, N)$] a velký [$\Omega(T, V, \mu)$] potenciál
 - odpovídající principy minima, fyzikální význam
- *Funkce Massieu* jako LT entropické fundamentální rovnice
- Koeficienty lineární odezvy

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

- α, κ_T, C_p – druhé derivace Gibbsova potenciálu
- *Maxwellovy relace*
 - vztahy (zejména mezi koeficienty lin. odezvy) plynoucí ze záměnnosti druhých derivací termodynamických potenciálů
 - postup *redukce derivací* – převod na α, κ_T, C_p a stavové proměnné
 - Meyerův vztah, sklon adiabaty a izotermy

Poznámky:

10. Koeficienty lineární odezvy, Maxwellovy relace

Cvičení:

1. Termodynamické potenciály

Týden 7: 10.11.

- *Podmínky stability*
 - důsledky konvexní entropie – vznik nehomogenit
 - $\delta^2 S \leq 0 \Leftrightarrow \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i \geq 0$
 - definitnost kvadratické formy a Sylvesterovo pravidlo
 - T, p, N nezávislé fluktuace $\Rightarrow C_p \geq 0, \kappa_T \geq 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \geq 0$
 - $C_V \geq 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \geq 0, \kappa_S \geq 0$
 - podmínky stability pro termodynamické potenciály (konvexita v extenzivních proměnných, konkávnost v intenzivních)

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

– jen jiná formulace stability rovnovážného stavu; srovnejte Lenzův zákon

Poznámky:

11. Podmínky stability

Cvičení:

1. Aplikace TD potenciálů – izotermická práce, Joule-Thomsonův efekt (str. 9-13)
2. Maxwellovy relace – dokončení k Joule-Thomsonovu efektu
3. Magnetické chlazení

Týden 8: 24.11.

- *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, Gibbsovo pravidlo fází

Poznámky:

12. Fázové přechody I. druhu

Cvičení:

1. Fázové přechody
2. Podmínky stability

Týden 9: 1.12.

- *Spojité fázové přechody a kritické jevy*
 - divergence κ_T v kritickém bodě vdW plynu a extrémní fluktuace hustoty
 - Landauova teorie, parametr uspořádání, kritické exponenty
 - koexistence fází při spojitém fázovém přechodu, Ehrenfestovy rovnice
- *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:

13. Spojité fázové přechody, kritické jevy
14. Chemické reakce

Cvičení:

1. Aplikace Maxwellových rovnic, chemické reakce

Týden 10: 8.12.

- *Nernstův postulát – 3. termodynamický zákon*
 - Nernst:
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = 0$$
 - Planck:
$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, X) = 0$$
 - motivace: Thomsenův-Berthelotův princip ($\Delta H \approx \Delta G$), nízkoteplotní experimenty
 - koeficienty lineární odezvy: $\alpha(T \rightarrow 0) = 0, \dots$
 - tepelné kapacity: $C_X(T \rightarrow 0) \propto T^\alpha$, $\alpha > 0$

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
- *Princip stejných pravděpodobností* – všechny mikrostavy odpovídající danému makrostavu jsou stejně pravděpodobné
- Boltzmannova entropie: $S = k \log W(U, X_1, \dots, X_k)$
- $W(U, \dots)$ je pravděpodobnost daného makrostavu $M(U, \dots)$ mezi všemi makrostavy, které jsou kompatibilní s vnějšími (fixovanými) makroskopickými parametry
- W je třeba studovat na složeném systému; rovnovážné hodnoty vnitřních (volných) parametrů jsou určeny maximem W a tedy S ; *rovnovážný stav je ten nejpravděpodobnější, systém se dominantní většinu času nachází v odpovídající části fázového prostoru*
- *Boltzmannova entropie ideálního plynu*
 - binomické a normální rozdělení, centrální limitní věta, Stirlingova formule
 - entropie složeného systému: *konfigurační entropie a příspěvek od hybností/energie*
 - pravděpodobnostní rozdělení počtu částic a energie mezi podsystémy je extrémně úzké, střední hodnoty $\langle X \rangle$ lze ztotožnit s mody $\text{Mod}(X)$

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

- entropie složeného systému je součtem entropií podsystémů

$$S(E_j, V_j, N_j) = \sum_j S_j(E_j, V_j, N_j)$$

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

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int dp^{3N} dq^{3N} \delta(E - H(p_i, q_i)) \propto \frac{V^N E^{3N/2-1}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

- přestože jsme uvažovali rozlišitelné částice, dostáváme extenzivní entropii

$$S_j(E_j, V_j, N_j) = kN_j \log \left[\left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right] + N s_0 + O(N^{-1} \log N)$$

- konstantu k můžeme identifikovat s Boltzmannovou konstantou k_B

Poznámky:

15. Nernstův postulát
16. Úvod do statistické fyziky

Týden 11: 15.12.

- *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 $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$

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

- v rovnováze $\frac{d}{dt} \langle F \rangle = 0$, rovnovážná hustota pravděpodobnosti tedy může záviset pouze na integrálech pohybu

- *Mikrokanonický soubor*

- element fázového prostoru

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

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

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \quad \Omega(E, V, N) = \int d\tau_N \delta(E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$$

- entropie mikrokanonického souboru je dána logaritmem *objemu fázového prostoru* – *mikrokanonické partiční funkce*

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

a představuje entropickou fundamentální rovnici

- intenzivní parametry (T, p, μ, \dots) jsou definovány příslušnými derivacemi entropie – viz TD

- *Mikrokanonický popis interagujících systémů*

- distribuce energie mezi podsystémy je s dominantní pravděpodobností určena maximem Boltzmannovy entropie \Rightarrow druhý termodynamický zákon

Poznámky:

17. Liouvilleův teorém, mikrokanonický soubor

Cvičení:

1. Mikrokanonický soubor

Týden 12: 22.12.

- *Kanonický soubor*

- popisuje podsystém v tepelné rovnováze s nekonečným rezervoárem tepla
- mikrokanonický popis složeného systému dává hustotu pravděpodobnosti podsystému ($\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$)

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

- hustota pravděpodobnosti závisí pouze na energii

$$w_C(E, V, N) = \frac{1}{Z_C} \Omega(E, V, N) e^{-\beta E} \quad Z_C(\beta, V, N) = \int_0^{\infty} dE \Omega(E, V, N) e^{-\beta E}$$

- *kanonická partiční funkce* $Z_C(\beta, V, N)$ je *Laplaceova transformace* mikrokanonické partiční funkce $\Omega(E, V, N)$
- 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

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

- další TD parametry, stavové rovnice apod. dostáváme skrze odpovídající termodynamické definice a identity
- střední hodnotu a fluktuaci 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

- *Gibbsova entropie*

– entropii v kanonickém (i mikrokanonickém souboru) lze vyjádřit přímo z 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 použít jako výchozí obecnou definici entropie pro libovolnou hustotu pravděpodobnosti $w(p, q)$ (tj. pro libovolný statistický soubor)

Poznámky:

18. Kanonický soubor, Gibbsova entropie

Cvičení:

1. Kanonický soubor