NTMF043: Termodynamika a statistická fyzika I

Zimní semestr 2026/27

Obsah

Týden 1: 1.10. – Úvod, 1. termodynamický zákon 2
Týden 2: 8.10. – Druhý termodynamický zákon, teplota 3
Týden 3: 15.10. – Clausiova nerovnost, entropie 4
Týden 4: 22.10. – Axiomy termodynamiky, podmínky rovnováhy 6
Týden 5: 29.10. – Energetická reprezentace, termodynamické potenciály 9
Týden 6: 5.11. – Maxwellovy relace, podmínky stability 12
Týden 7: 12.11. – Fázové přechody I. druhu 14
Týden 8: 19.11. – Úvod do statistické fyziky, mikrokanonický soubor 16
Týden 9: 26.11. – Chemická rovnováha (samostudium) 20
Týden 10: 3.12. – Kanonický soubor 21
Týden 11: 10.12. – Grandkanonický soubor 23
Týden 12: 17.12. – Kritické jevy, kvantové ideální plyny 25
A Differential vs. variation 28
B Extremum principles for the thermodynamic potentials 30

Obsah přednášek

Týden 1: 1.10. – Úvod, 1. termodynamický zákon

Cvičení: Opakování matematiky pro TD

- Materiály ke cvičení – implicitní funkce, úplné diferenciály etc.

Přednáška:

- 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

- stav termodynamické rovnováhy

  > *Každý izolovaný systém dospěje po dostatečně dlouhém čase do stavu TD rovnováhy, který je plně určen v čase neměnnými hodnotami několika málo TD proměnných. Tento stav již systém samovolně neopustí.*

- popis rovnovážných stavů – stavové proměnné (intenzivní – extenzivní; vnější – vnitřní), stavový prostor
- práce, adiabatická práce
- vnitřní energie jako stavová veličina, kalorická stavová rovnice
- teplo: $Q \equiv \Delta U - W$
- kvazistatické procesy, první termodynamický zákon v diferenciálním tvaru

$$dU = đQ + đW = đQ + \sum_i y_i dX_i$$

- systém a jeho interakce s okolím – adiabatické, diatermální, permeabilní a jiné stěny
- nultý termodynamický zákon – vzájemná tepelná rovnováha je tranzitivní
  - empirická teplota – princip teploměru, izoterma
  - termická stavová rovnice (ideální a van der Waalsův plyn, ideální paramagnet)
  - *izoterma*

Poznámky:

1. Úvod, první a nultý termodynamický zákon

Týden 2: 8.10. – Druhý termodynamický zákon, teplota

Cvičení: Rovnovážné stavy, 1.TDZ, práce a teplo

- Materiály ke cvičení

Doporučené úlohy (* označuje důležité úlohy)

1.* rovnice adiabaty pro plyn popsaný stavovou rovnicí $U = cpV + \alpha$

2.* 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]

3. polytropický proces (konstantní tepelná kapacita) – vdW plyn

4. 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)

5. Plyn charakterizovaný kalorickou stavovou rovnicí $U = cpV + \alpha$ projde „trojúhelníkový“ cyklus v pV-rovině, skládající se z izobary $(p_1, V_1) \to (p_1, V_2 > V_1)$, bezejmenné úsečky $(p_1, V_2) \to (p_2 > p_1, V_1)$ a izochory $(p_2, V_1) \to (p_1, V_1 >$. Spočítejte Q a W pro všechny tři procesy a pokuste se určit účinnost cyklu.
[Callen str. 24, prob. 1.8-3]

6. Pro jednoduchý systém charakterizovaný parametry p, V, θ najděte podmínky, za kterých adiabata splývá s izotermou.

Přednáška:

- 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
  - rovnovážný proces, který lze projít v opačném sledu stejných rovnovážných stavů a **systém i okolí** se vrátí do výchozího rovnovážného stavu
  - kvazistatická limita samovolně probíhajících nevratných dějů mezi systémy ve vzájemné rovnováze
- Carnotův teorém, Carnotův cyklus

  Vratný stroj je ze všech strojů pracujících mezi stejnými lázněmi ten nejúčinnější.

- důsledek: účinnost $\eta_R = \eta_R(\theta_1, \theta_2)$ všech vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je stejná
- absolutní termodynamická teplota

$$\frac{T}{T_0} \equiv 1 - \eta_R(T_0, T)$$

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

Poznámky:

2. Druhý termodynamický zákon

Týden 3: 15.10. – Clausiova nerovnost, entropie

Cvičení: Cykly, Clausiova nerovnost

- Materiály ke cvičení

Doporučené úlohy

1.* Carnotův cyklus (izoterma $\theta = \theta_h \to$ adiabata $\to$ izoterma $\theta = \theta_c \to$ 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 θ 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*

2. Carnotův cyklus s elektromagnetickým zářením jako pracovní látkou:

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

3.* Postup výpočtu účinnosti obecného cyklu:

   (a) dopočítat relevantní termodynamické veličiny ve všech vrcholech (T, U, V, p,..., 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) zvolte a **dodržujte** vhodnou znaménkovou konvenci

(e) snažte se práci i teplo počítat z rozdílu stavových veličin: po izobaře platí $W = p\Delta V$, po izotermě $Q = T\Delta S$, ...; integrály po konkrétní trajektorii jsou až poslední možnost

4.* Pro Ottův cyklus (model zážehového motoru: adiabatické stlačení → izochorické zahřátí (hoření) → adiabatické roztažení → izochorické ochlazení) s jedním molem ideálního plynu jako pracovní látkou najděte účinnost jako funkci kompresního poměru.

5. Endoreverzibilní cyklické procesy [Callen, str. 125-127]

Přednáška:

- Clausiova nerovnost

$$\oint \frac{đQ}{T'} \leq 0$$

  - 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)

$$\oint_{rev} \frac{đQ}{T} = 0$$

- *Entropie*
  - Clausiova nerovnost pro vratné cykly $\Longrightarrow$ definice *entropie*

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

– 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

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

- *Teorém maximální práce* – viz cvičení v dalším týdnu

Poznámky:

3. Entropie
4. (dodatek) Druhý termodynamický zákon podle Carathéodoryho

Týden 4: 22.10. – Axiomy termodynamiky, podmínky rovnováhy

Cvičení: (* označuje důležité úlohy, tučně zvýrazněné byly probrány na pondělní paralelce)

- Entropická fundamentální rovnice

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

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\mathrm{d}N$$

pro jedno-komponentní ideální plyn se stavovými rovnicemi

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

Chybějící stavovou rovnici pro chemický potenciál μ nahraďte požadavkem na homogenitu entropie.

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

Pozn.: Extenzivita entropie na přednášce zatím plnohodnotně motivována nebyla, a tudíž ani koncept chemického potenciálu μ. Už z tvaru diferenciálu $\mathrm{d}S$ pro uzavřené systémy ($\mathrm{d}N = 0$) nicméně extenzivita vypadá jako rozumný předpoklad; na přednášce rozebereme podrobněji.

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

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

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 nejjednodušší modifikací 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

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

- Diskutujte, proč entropie nezávisí na počtu částic (jak zdánlivě plyne z požadavku na extenzivitu).

5. 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.)*

Přednáška:

- *Entropie v otevřených systémech – extenzivita*
  - 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*
- *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 $S = S(U, X_1, \ldots, X_k)$. 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 podsystémy.
5. (*Např:*) Změna entropie mezi rovnovážnými stavy spojená s izotermickým procesem je v limitě $T \to 0$ nulová.

- *Podmínky rovnováhy* a intenzivní parametry
  - *definice* intenzivních parametrů $(1/T,\ p/T,\ \ldots)$ jako parciálních derivací **fundamentální rovnice** $S = S(U, X_1, \ldots, X_k) = S(U, \mathbf{X})$

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

    skrze různé formy termodynamické rovnováhy mezi podsystémy
  - stavová rovnice:

$$\frac{y_i}{T} = \frac{y_i}{T}(U, \mathbf{X})$$

Poznámky:

5. Entropie v otevřených systémech
6. Postuláty termodynamiky v entropické reprezentaci
7. Podmínky rovnováhy, Eulerova rovnice

Týden 5: 29.10. – Energetická reprezentace, termodynamické potenciály

Cvičení: cvičení St 28.10. odpadá (státní svátek)

- Teorém maximální práce

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 $T_f = T_i$ (v konečném stavu nutně nenastává rovnováha mezi plynem a zdrojem tepla). Jakou maximální práci můžeme z procesu vytěžit?

- Podmínky rovnováhy, entropická fundamentální rovnice II

1.* Př. 2 v poznámkách k přednášce: Studujte rovnováhu vzhledem k výměně částic mezi dvěma komorami s ideálním plynem. Porovnejte podmínky rovnováhy získané z neextenzivní fundamentální rovnice

$$S(U, V, N) = N k_B \log \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] + S_0$$

   a z opravené extenzivní varianty. Která je fyzikálně smysluplnější?

2. [Callen] Problem 2.7-1 (str. 53)

3.* [Callen] Problem 2.7-3 (str. 53)

4.* Studujte podmínky rovnováhy směsi H_2, O_2 a CO_2, mohou-li probíhat reakce

$$\begin{aligned} 2H_2 + O_2 &\rightleftharpoons 2H_2O \\ CO_2 + H_2 &\rightleftharpoons CO + H_2O \\ 2CO + O_2 &\rightleftharpoons 2CO_2 \end{aligned}$$

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)

6.* (*samostudium, viz doplňkový text*)
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

$$\mu_i(T, p_i) = k_B T \log\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + f_i(T),$$

kde p_i je parciální tlak, $p_0 = \frac{k_B T}{v_0}$ je tlak libovolné složky v referenčním stavu (společný pro všechny složky) a $f_i(T)$ je funkce pouze teploty a parametrů složky (c_i, s_{0i}).

Přednáška:

- Důsledky *extenzivity entropie*
  - pro dostatečně velké systémy (se zanedbatelnými jevy spojenými s rozhraním)

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

  - *Eulerova rovnice*

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

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

  - *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

- *Energetická reprezentace* – $U = U(S, \mathbf{X})$ je také fundamentální rovnice

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

  - intenzivní parametry lze ekvivalentně definovat jako

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

  - Vztah mezi variacemi vnitřní energie a entropie

$$\delta U = 0 \Leftrightarrow \delta S = 0$$

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

- 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

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.

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

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

- *Termodynamické potenciály* jako LT vnitřní energie
  - *Helmholtzova volná energie*
    - $U[T] = F(T, \mathbf{X}; \xi) = U(T, \mathbf{X}; \xi) - TS(T, \mathbf{X}; \xi)$
    - popisuje systém v rovnováze s lázní o teplotě T
    - $dF = -S(T, \mathbf{X})dT + \sum_i y_i(T, \mathbf{X})dX_i + \sum_j \left(\frac{\partial F}{\partial \xi_j}\right) d\xi_j$
    - princip minima pro F při konstantní teplotě:

$$[dF]_{T,\mathbf{X}} = 0, \quad [d^2F]_{T,\mathbf{X}} > 0$$

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

Poznámky:

8. Eulerova rovnice
9. Energetická reprezentace
10. Termodynamické potenciály

Týden 6: 5.11. – Maxwellovy relace, podmínky stability

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 Helmholzova volná energie aditivní přes komponenty,
$$F(T, V, N_1, \ldots, N_l) = \sum_{i=1}^{l} F(T, V, N_i),$$
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 otázku chemického potenciálu.
5. Pokuste se najít termodynamické potenciály pro van der Waalsův plyn.

Přednáška:

- *Termodynamické potenciály* jako LT vnitřní energie
  - Entalpie
    - $H(S, p, N) = U(S, p, N) + pV(S, p, N)$
    - $dH = TdS + Vdp + \mu dN$
    - teplo uvolněné v izobarickém procesu: $[dH]_{p,N_i} = đQ$
  - 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
    - $\Omega(T, V, \mu) = U(T, V, \mu) - TS(T, V, \mu) - \mu N(T, V, \mu)$
    - $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$
  - tyto a další potenciály (vyjádřeny ve svých přirozených proměnných) jsou fundamentální rovnice ekvivalentní $U = U(S, V, N)$ – rovnovážný stav určen principem 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. $S[p/T]$

- 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 α, κ_T, C_p a stavových proměnných
* aplikace: Meyerův vztah, sklon adiabaty a izotermy

- *Podmínky stability*

– stabilní rovnováha v reprezentaci fundamentálních rovnic $S = S(U, V, N; \xi)$ resp. $U = U(S, V, N; \xi)$:

$$d_\xi S = 0 \;\&\; d_\xi^2 S \leq 0 \quad \Leftrightarrow \quad d_\xi U = 0 \;\&\; d_\xi^2 U \geq 0$$

– studium systému složeného ze dvou identických podsystémů: $d_\xi^2 S \leq 0$ implikuje globální konkávnost fundamentální rovnice $S = S(U, V, N)$ jednoduchého systému resp. konvexitu $U = U(S, V, N)$

$$\Leftrightarrow \delta T \delta S + \sum_i \delta y_i \delta X_i = \delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N \geq 0$$

- analogicky pro další termodynamické potenciály $U[\dots](\dots)$:
  - TD potenciály v energetické reprezentaci jsou konvexní na podprostoru extenzivních a konkávní na podprostoru intenzivních proměnných, viz dodatek
- základní důsledky – podmínky koeficienty lineární odezvy (potažmo na stavové rovnice):

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

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

Poznámky:

11. Koeficienty lineární odezvy, Maxwellovy relace
12. Podmínky stability

Týden 7: 12.11. – Fázové přechody I. druhu

Cvičení: Aplikace termodynamických potenciálů, Maxwellovy relace

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 $V_2 = 1.5V_0$?

Tato úloha je označena jako důležitá, nicméně pro cvičení u tabule poměrně obtížná. Doporučena pro samostudium.

2.* Volná expanze do vakua

- Odvoďte obecně Jouleův koeficient μ_J,

3.* Joule-Thomsonův jev

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

4. Maxwellovy relace

5. [Callen 6.2-2 (str. 160)]
   Úloha k samostudiu – nalezení minima volné energie se zdá být možné pouze numericky.
   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:

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

   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?

Přednáška:

- *Fázové přechody I. druhu*
  - van der Waalsův plyn
    - Gibbsův potenciál složeného systému a jeho dvě minima odpovídající plynné a kapalné fázi
    - nestabilní izoterma vdW plynu, kritická teplota
    - koexistence fází – Maxwellova konstrukce, pákové pravidlo
  - křivka koexistence, (Clausiova-) Clapeyronova rovnice
  - latentní teplo, Kirchhoffova rovnice
  - fázový diagram pro jednoduché systémy
  - multikomponentní systémy - Gibbsovo pravidlo fází
  - binární systémy (směsi) – fázový přechod kapalina-plyn a kapalina-pevná fáze

Poznámky:

13. Fázové přechody I. druhu

Týden 8: 19.11. – Úvod do statistické fyziky, mikrokanonický soubor

Cvičení: Fázové přechody: zadání a neúplné řešení (nápověda: vyučující mohou dělat chyby!).

1.* Vysoká, nahoře otevřená nádoba je částečně naplněna kapalinou a ochlazena na -5°C. Při této teplotě látka u dna stuhne až do výšky h a nad touto úrovní zůstane v kapalné fázi. Pokud teplotu dále snížíme na -5.2°C, rozhraní pevná fáze-kapalina se zvedne o $\Delta h = 40\,\mathrm{cm}$. Latentní teplo tání je $l = 2\,\mathrm{cal/g}$ a hustota kapalné fáze je $1\,\mathrm{g/cm^3}$. Jaká je hustota pevné fáze? Teplotní roztažnost obou fází zanedbejte.

2.* [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 $\left(-\frac{dN}{N}\right) > 0$ 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 konentrace první složky v kapalině.

c) 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.

3.* Odvoďte Gibbsovo pravidlo fází $f = 2 + k - \pi$, kde f je počet stupňů volnosti (dimenze příslušné nadplochy ve stavovém prostoru) odpovídající koexistenci π fází v k-složkovém systému. Například pro koexistenci tří fází v jednoduchém systému dostáváme $f = 0$ – trojný bod.

4.* V blízkosti trojného bodu NH_3 je tlak nasyscené 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?

5. 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 $\tilde{p} = p/p_c$.

6. 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

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

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

Na doma: Studujte chování $\tilde{g}$ jako funkce ν_1 pro různé kombinace τ, $\tilde{p}$ pod i nad kritickou teplotou $\tau = 1$. Například v *Mathematice* (můj neumělý notebook ke stažení zde) 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 ν_{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.

7. [Callen Ex. 2, str. 241] Pro (redukovanou) van der Waalsovu stavovou rovnici najděte rovnici definující hranici oddělující oblasti čisté kapalné a plynné fáze od oblasti koexistence („zvon“ definovaný Maxwellovou konstrukcí na nestabilních izotermách).

Přednáška:

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

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

- **statistický soubor**: $\mathcal{N} \to \infty$ identických kopií systému ve stejném makrostavu

- hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru

$$w(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)d\tau_N \equiv \lim_{\mathcal{N}\to\infty}\frac{d\mathcal{N}(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q},t)}{\mathcal{N}}$$

- *Liovilleův teorém:* $d\tau_N = d\tau'_N$
  - časový vývoj hustoty pravděpodobnosti

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

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

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

  - 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 dostupných mikrostavů“); v klasickém popisu je dána objemem fázového podprostoru definovaného makrostavem $\{E = H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}),\, V,\, N\}$

- ***Mikrokanonický soubor***
  - popisuje izolovaný soubor v rovnovážném makrostavu definovaném konstantní energií $H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = E$
  - 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

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

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

– entropie mikrokanonického souboru je dána logaritmem *fázového povrchu* Σ

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

a představuje entropickou fundamentální rovnici

– intenzivní parametry (T, p, μ,...) jsou definovány příslušnými derivacemi entropie – stavovými rovnicemi (viz termodynamické identity)

Poznámky:

14. Liovilleův teorém, mikrokanonický soubor

Týden 9: 26.11. – Chemická rovnováha (samostudium)

Cvičení: TD potenciály a Maxwellovy relace – aplikace

1.* Magnetické chlazení
Paramagnetická látka $[M(T, H = 0) = 0, đW = HdM]$ 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?

2.* Maximální práce reloaded
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 prác 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 $\alpha = 3/T$.

Chemická rovnováha

1. [Callen, str. 295] Dva moly H_2O jsou uzavřeny v nádobě a zahřáty na teplotu 2000 K a tlak 1 MPa. Konstanta rovnováhy pro reakci

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

   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 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 O_2?

Přednáška: DEN OTEVŘENÝCH DVEŘÍ – samostudium

- Chemická rovnováha (samostudium)
  - 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
  - osmóza

Týden 10: 3.12. – Kanonický soubor

Cvičení: Mikrokanonický soubor

1.* Mikrokanonický popis ideálního plynu nebo neinteragujících klasických harmonických oscilátorů

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

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

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

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

   e) spočítejte tepelnou kapacitu 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 Σ 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 snad čas někdy později)*

   (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 $C(T \to 0)$

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

Přednáška:

- *Mikrokanonický popis interagujících systémů*
  - distribuce energie mezi podsystémy je s dominantní pravděpodobností určena maximem Boltzmannovy entropie ⇒ druhý termodynamický zákon

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

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

    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

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

    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

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

  - 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:

15. Kanonický soubor

Týden 11: 10.12. – Grandkanonický soubor

Cvičení: Kanonický soubor

1.* *Kuchařka*

(a) definice $H(\mathbf{p},\mathbf{q})$ a fázového prostoru (N, V, ...)

(b) partiční funkce

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

- $\mathrm{d}\tau_N$ 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*:

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

(c) volná energie (fundamentální rovnice)

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

(d) stavové rovnice

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

(e) střední hodnota a rozptyl vnitřní energie

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

2.* Systém neinteragujících harmonických oscilátorů (klasických vs. kvantových) – viz zadání k minulému týdnu, tentokrát kanonicky.

3. 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.

4. 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.

5. 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?

Přednáška:

- *Gibbsova entropie*
  - entropii v kanonickém (i mikrokanonickém) souboru lze vyjádřit jako funkcionál příslušné hustoty pravděpodobnosti na fázovém prostoru
$$S = -k_B \int d\tau_N w(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}) \log w(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{q})$$
  - 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 podsystém v tepelné rovnováze s nekonečným rezervoárem tepla a částic – stav systému definován teplotou a chemickým potenciálem, (vnitřní) energie a počet částic definovány příslušnými středními hodnotami
  - hustota pravděpodobnosti na fázovém prostoru
$$w_G(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \beta, V, \alpha) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta H(\mathbf{p},\mathbf{q})+\alpha N} \qquad \beta \equiv 1/k_B T,\ \alpha \equiv \beta\mu$$
$$Z_G(\beta, V, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \mathrm{d}\tau_N e^{-\beta H(\mathbf{p},\mathbf{q})+\alpha N}$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE\, \Sigma(E, V, N) e^{-\beta E+\alpha N} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_C^{(N)} e^{\alpha N}$$
  - termodynamickou fundamentální rovnici dostáváme ve formě Massieu funkce
$$k_B \log Z_G(T, V, N) = S(1/T, V, \mu) - \frac{E}{T} + \frac{\mu N}{T}$$
$$\equiv S\left[1/T, \mu/T\right](1/T, V, \mu/T) = -\frac{\Phi(T, V, \mu)}{T}$$
  - $\Phi(T, V, \mu)$ 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 β a α

Poznámky:

16. Grandkanonický soubor

Týden 12: 17.12. – Kritické jevy, kvantové ideální plyny

Cvičení: Grandkanonický soubor

1.* *Kuchařka:*

a) najděte N-částicovou kanonickou partiční funkci

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

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.* (*bylo na přednášce)* 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 μ 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

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

   s vazbami

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

Přednáška:

- **Kritické jevy**
  - kritický bod van der Waalsova plynu, univerzalita pro reálné plyny
  - spojitý fázový přechod (kritický bod) v Isingově modelu – aproximace středního pole
  - parametr uspořádání, kritické exponenty
  - univerzalita obecněji - vdW a středněpolní aproximace v Isingovi, 3D Ising vs reálné kapaliny
  - kritický bod van der Waalsovy tekutiny – analogie s Isingovým modelem, divergence κ_T
- **Kvantové ideální plyny**
  - operátor hustoty, čistý stav, smíšený stav
  - střední hodnota pozorovatelné ve stavu popsaném operátorem hustoty
  - časový vývoj operátoru hustoty – Liouville - von Neumann
  - operátor hustoty podsystému jako částečná stopa přes stavy rezervoáru
  - Fockův prostor, druhé kvantování
  - Grandkanonický soubor pro neinteragující systémy
    - ferminony – Fermi-Diracova statistika
    - bosony – Bose-Einsteinova statistika
  - *zajímavé stručné odkazy:*
    - MIT Course 22.51 (2012)
    - S. J. van Enk – poznámky ke Quantum mechanics II

Poznámky:

17. Spojité fázové přechody, kritické jevy
18. Přednášky Nečtiny 2024 I & II
19. Michael Cross – přednášky 3–6
20. Ideální kvantové plyny

Týden 13: 7.1.

zápočtová písemná práce

A Differential vs. variation

Total differential

The function stays the same; its argument moves to a neighbouring point. For $f(x_1, \ldots, x_n)$, df is the linear part of $f(x + dx) - f(x)$:

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i}\, dx_i.$$

If the x_i depend on a parameter (time, a path), the dx_i are the actual increments along that dependence, e.g. $dq = \dot{q}\, dt$.

Variation

The function itself changes; the independent variable is held fixed. Compare $y(x)$ with a neighbouring function $y(x) + \varepsilon\eta(x)$ at the same x:

$$\delta y(x) = \varepsilon\, \eta(x), \qquad \delta x = 0.$$

η is arbitrary, subject only to the constraints (e.g. fixed endpoints). For a functional $F[y]$:

$$\delta F = \frac{d}{d\varepsilon} F[y + \varepsilon\eta]\bigg|_{\varepsilon=0} \varepsilon = \int \frac{\delta F}{\delta y(x)}\, \delta y(x)\, dx.$$

Mathematically, δ is still a differential (Gâteaux/Fréchet), taken on a function or configuration space instead of on the domain of y.

Key differences

	Differential d	Variation δ
What changes	the argument	the function / configuration
Held fixed	the function	the independent variable ($\delta x = 0$, $\delta t = 0$)
Nature	actual, along the real path	virtual, arbitrary within constraints
Satisfies dynamics	yes	not required
Typical use	change of a state function, chain rule	stationarity conditions ($\delta S = 0$), Euler–Lagrange

Example with $L(q, \dot{q}, t)$; δL has no $\partial L/\partial t$ term:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\ddot{q} + \frac{\partial L}{\partial t}, \qquad \delta L = \frac{\partial L}{\partial q}\, \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\, \delta\dot{q}.$$

- **Commutation:** $\delta(y') = (\delta y)'$, which makes the integration by parts in the Euler–Lagrange derivation work.
- **Varied independent variable** (Noether, moving endpoints): use the total variation $\Delta y = \delta y + y' \, \Delta x$.
- **Arbitrariness** of the virtual δy is what turns $\delta S = 0$ into the equations of motion.

In thermodynamics

dS compares neighbouring equilibrium states; δS compares constrained states at fixed U, V, N:

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV - \frac{\mu}{T}\, dN, \qquad \delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V,N} \delta\xi.$$

- ξ is an internal constraint parameter, e.g. the energy partition between two subsystems.
- The varied states are constrained equilibria, not equilibrium states of the free system, so $S(U, V, N; \xi)$ is needed, not only $S(U, V, N)$.
- Equilibrium: $\delta S = 0$. Stability: $\delta^2 S < 0$. The second variation has no counterpart in the differential dS.

B Extremum principles for the thermodynamic potentials

The minimum principles for U, H, F and G follow from the second law once the system is described by constrained equilibrium states. The strict inequality comes from relaxation of an internal variable, not from a difference between the system and reservoir temperatures.

Constrained equilibrium states

Consider a closed system (N fixed) whose state is not fully specified by U and V: an internal variable ξ is held at a given value by an internal constraint. Examples are the position of a movable piston separating two subsystems, or the extent of a chemical reaction. For each fixed ξ the system is in equilibrium, with fundamental relation $S(U, V, N; \xi)$. Define

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\xi} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\xi} = \frac{p}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} = \frac{A}{T},$$

where A is the affinity conjugate to ξ. The extended Gibbs relation reads

$$T\,dS = dU + p\,dV + A\,d\xi \qquad \Longleftrightarrow \qquad dU = T\,dS - p\,dV - A\,d\xi.$$

When the constraint is removed, ξ relaxes at fixed U, V to maximise S: equilibrium requires $A = 0$ ($\delta S = 0$), stability requires $(\partial^2 S/\partial \xi^2)_{U,V} < 0$ ($\delta^2 S < 0$).

Entropy production

Let the system exchange heat with a reservoir at its own temperature T and do only reversible work $đW = -p\,dV$, so that every irreversibility is internal. The first law gives $đQ = dU + p\,dV$, and the extended Gibbs relation then gives

$$dS = \frac{đQ}{T} + \frac{A\,d\xi}{T}.$$

The Clausius inequality, now legitimately with the system temperature at the boundary, $dS \geq đQ/T$, is therefore equivalent to

$$d_i S = \frac{A\,d\xi}{T} \geq 0.$$

This is the inequality $T\,dS \geq dU - đW$ with T the system temperature: it is strict exactly when the internal variable changes, and it reduces to an equality for a sequence of full equilibrium states ($A = 0$).

With several internal variables, $A\,d\xi \to \sum_k A_k\,d\xi_k \geq 0$. Only the sum is constrained in sign; individual terms may be negative (coupled processes). If part of the work is dissipative, $đW = -p\,dV + đW_{\text{diss}}$, it adds $đW_{\text{diss}}/T \geq 0$ to $d_i S$.

Minimum principles

Legendre transforms of $dU = T\,dS - p\,dV - A\,d\xi$ give

$$dH = T\,dS + V\,dp - A\,d\xi, \qquad dF = -S\,dT - p\,dV - A\,d\xi, \qquad dG = -S\,dT + V\,dp - A\,d\xi.$$

Holding the natural variables of a potential fixed leaves $d\Phi = -A\,d\xi \le 0$ in every case:

Potential	Fixed	Spontaneous change	Equilibrium and stability
U	S, V	$dU = -A\,d\xi \le 0$	$A = 0,\ \partial^2 U/\partial\xi^2 > 0$
H	S, p	$dH = -A\,d\xi \le 0$	$A = 0,\ \partial^2 H/\partial\xi^2 > 0$
F	T, V	$dF = -A\,d\xi \le 0$	$A = 0,\ \partial^2 F/\partial\xi^2 > 0$
G	T, p	$dG = -A\,d\xi \le 0$	$A = 0,\ \partial^2 G/\partial\xi^2 > 0$

In variational form, at fixed T and V the equilibrium value of ξ satisfies $\delta F = 0$ and $\delta^2 F > 0$, and analogously for the other potentials. The derivatives in the last column are taken at the natural variables held fixed.

Each potential is a function of ξ only through the constrained states, so the minimum is over constrained equilibria, not over arbitrary non-equilibrium states. The system's T, p and A must be defined at every instant (local equilibrium). This is the price of using the system temperature.

Equivalence with the entropy maximum

The same result follows without $d_i S$, from the entropy maximum of system plus reservoir at T_0. To first order in the reservoir's energy change,

$$S_{\mathrm{tot}} = S(U, V; \xi) + S_R(U_{\mathrm{tot}} - U) = S_R(U_{\mathrm{tot}}) - \frac{U - T_0\, S(U, V; \xi)}{T_0}.$$

Maximising S_{tot} over U at fixed ξ gives $T = T_0$ and turns $U - T_0 S$ into $F(T_0, V; \xi)$. Maximising over ξ then minimises $F(T_0, V; \xi)$. Here T_0 is the reservoir temperature throughout, and $U - T_0 S$ (the availability at fixed V) coincides with the system's F only in states with $T = T_0$.

Example: movable piston

Two gases at common temperature T in a rigid container of volume V, separated by a piston at $\xi = V_1$. Then

$$F(T, V; V_1) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V - V_1), \qquad A = -\left(\frac{\partial F}{\partial V_1}\right)_{T,V} = p_1 - p_2.$$

$A\,d\xi = (p_1 - p_2)\,dV_1 \ge 0$: the higher-pressure side expands. Equilibrium: $p_1 = p_2$. Stability:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V_1^2}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial p_1}{\partial V_1}\right)_T - \left(\frac{\partial p_2}{\partial V_2}\right)_T > 0,$$

i.e. positive isothermal compressibilities. For a chemical reaction $\sum_i \nu_i B_i = 0$ with $dN_i = \nu_i\,d\xi$, the same scheme gives $A = -\sum_i \nu_i \mu_i$.