

ZKUŠEBNÍ OKRUHY

SEPSAL: Iosephus Kučeravý
ILUSTRACE: Iosephus Kučeravý, Julie Šťastná

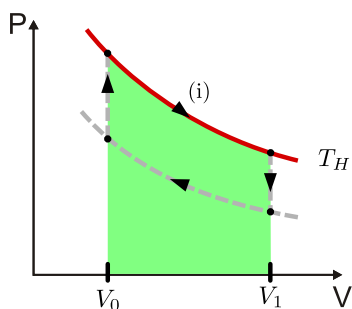
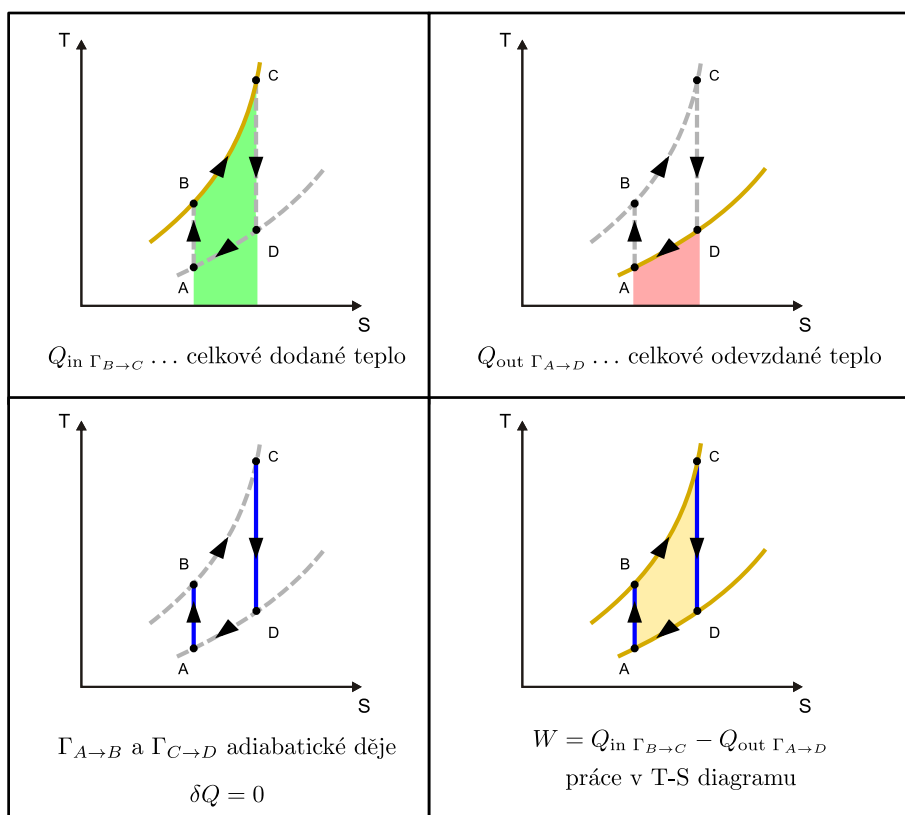
Obsah

A	THERMODYNAMIKA	1
A.1	OKRUH 	1
A.2	OKRUH 	3
A.3	OKRUH 	5
A.4	OKRUH 	6
A.5	OKRUH 	7
A.6	OKRUH 	9
B	STATISTICKÁ FYSIKA	11
B.1	OKRUH 	11
B.2	OKRUH 	13
B.3	OKRUH 	14
B.4	OKRUH 	15
B.5	OKRUH 	16
B.6	OKRUH 	17

A. THERMODYNAMIKA

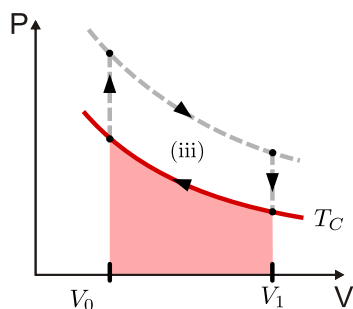
1. OKRUH ■

A.1. Mikroskopický a makroskopický stav termodynamického systému. Stav termodynamické rovnováhy. Počet makroskopických stupňů volnosti, stavové rovnice. Termodynamické procesy (vratný, nevratný, rovnovážný, nerovnovážný, cyklický). Grafická reprezentace rovnovážných dějů (děj adiabatický, izotermický, polytropický, apod.), změny stavových veličin v jejich průběhu. Výpočet změn stavových veličin v průběhu nerovnovážných procesů metodou reprezentujících rovnovážných procesů. Závislost stavových veličin na množství substance.



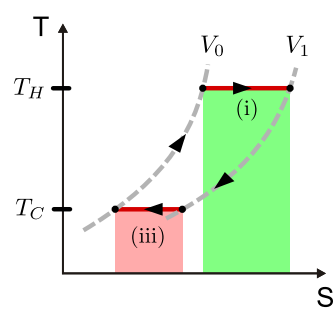
$W_{\Gamma(i)} \dots$ práce vykonaná stojem na okolí

$W_{\Gamma(i)} = Q_{in(i)} \dots$ teplo dodané při ději (i)



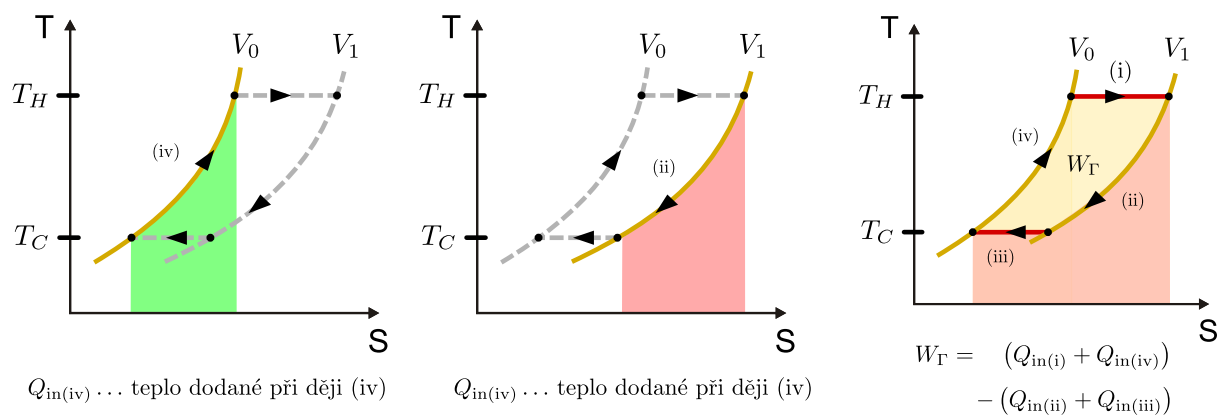
$W_{\Gamma(iii)} \dots$ práce vykonaná na stroji

$W_{\Gamma(iii)} = Q_{out(iii)} \dots$ teplo odevzdané při (iii)



Tepla $Q_{in(i)}$ a $Q_{out(iii)}$

v T-S diagramu

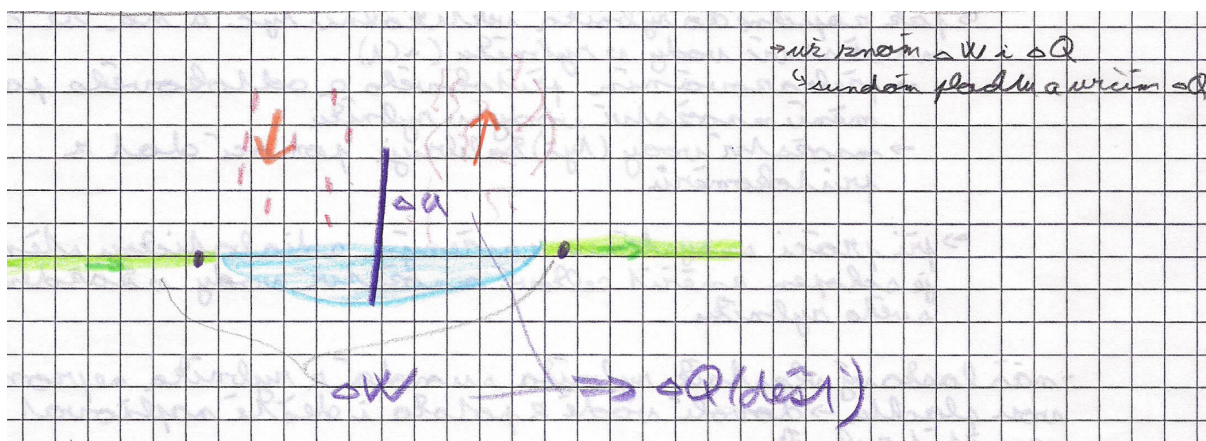
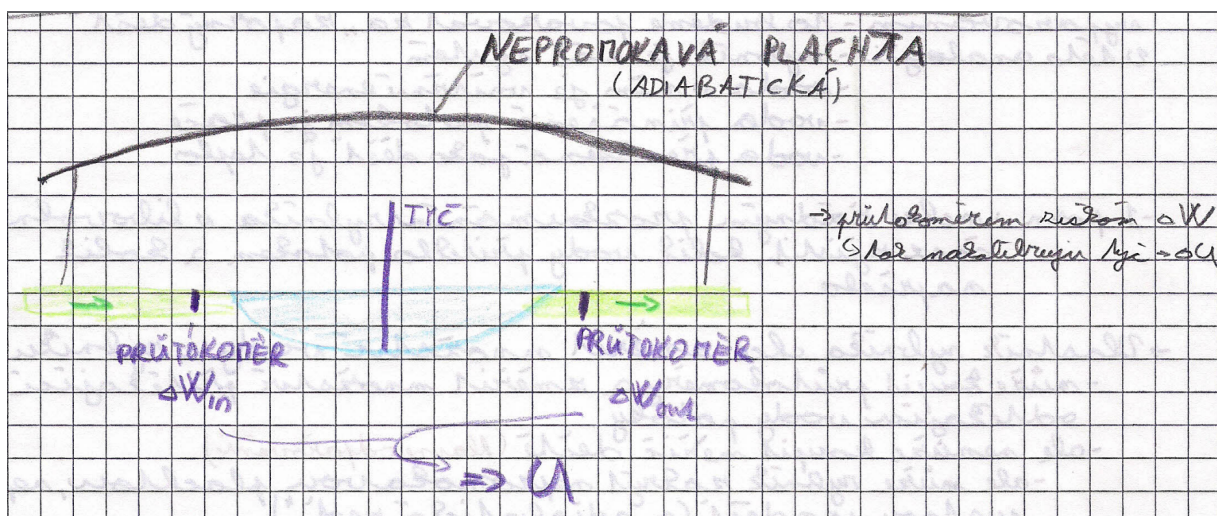
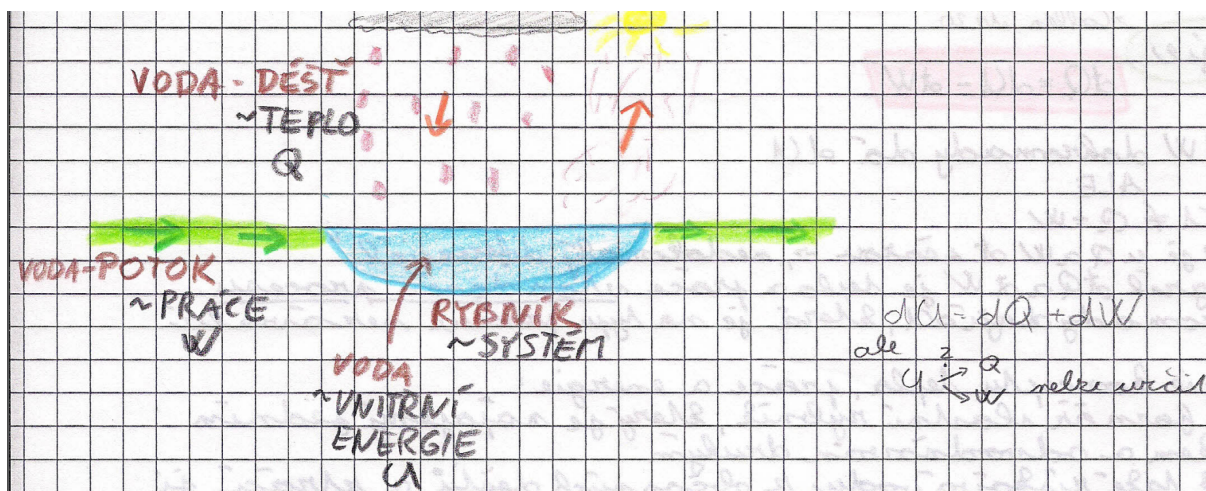


Termodynamický systém (TS). Soubor částic uvnitř jednoduše souvislé prostorové oblasti, pokud

- počet částic uvnitř oblasti je velký,
- rozměry jednotlivých částic jsou malé ve srovnání s rozměrem oblasti,
- oblast má přesně definovanou hranici nulové tloušťky, takže o libovolné částici lze rozhodnout, zda v oblasti leží, či neleží.

2. OKRUH

A.2. Teplo a práce jako dva kvalitativně odlišné způsoby změny vnitřní energie (zahradní bazén). Energetická bilance v průběhu vratné a nevratné adiabatické expanze (komprese). Energetická bilance v průběhu vratné a nevratné izotermické expanze (komprese). První hlavní věta termodynamiky. Tepelná kapacita. Energetická bilance v průběhu cyklických dějů. Teplota a tepelná kapacita v průběhu rovnovážného děje, jehož znázorněním v P-V diagramu je část přímkou se záporným sklonem.



Thermodynamické zákony

0. thermodynamický zákon (zákon thermodynamické teploty)

(Jsou-li dvě a více těles v termodynamické rovnováze s dalším tělesem, jsou všechna tato tělesa v rovnováze.)

1. thermodynamický zákon (zákon zachování energie)

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- přírůstek vnitřní energie mezi body A a B:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_\gamma + W_\gamma \quad \dots \quad \text{kde } Q \text{ i } W \text{ počítáme přes křivku } \gamma$$

Poznámka: Teplo Q ani práce W nemají totalní diferenciál, proto pro jejich diferenciály využíváme symbolu δ .

2. thermodynamický zákon (zákon neklesání entropie)

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS = T dS$$

$$\delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = -p dV$$

3. thermodynamický zákon (zákon absolutní nuly)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

3. OKRUH 🧩

A.3. Clausiova definice entropie, Clausiova nerovnost, mikroskopická a makroskopická interpretace nevratnosti přírodních dějů, růst entropie a šipka času. Přírodní děje jako děje směřovací (sdílení dané energie, daného objemu, daného počtu částic). Druhá hlavní věta termodynamiky, formulace, důsledky. Carnotův teorém, Carnotův cyklus v P-V diagramu a v T-S diagramu. Účinnost. Termodynamický výpočet změny entropie v průběhu termodynamických procesů, kvalitativní rysy změny entropie při změně teploty T , objemu V , tlaku P , počtu částic N . Princip adiabatické nedosažitelnosti.

Thermodynamické zákony

0. thermodynamický zákon (zákon thermodynamické teploty)

(Jsou-li dvě a více těles v termodynamické rovnováze s dalším tělesem, jsou všechna tato tělesa v rovnováze.)

1. thermodynamický zákon (zákon zachování energie)

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- přírůstek vnitřní energie mezi body A a B:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_\gamma + W_\gamma \quad \dots \quad \text{kde } Q \text{ i } W \text{ počítáme přes křivku } \gamma$$

Poznámka: Teplota Q ani práce W nemají totální diferenciál, proto pro jejich diferenciály využíváme symbolu δ .

2. thermodynamický zákon (zákon neklesání entropie)

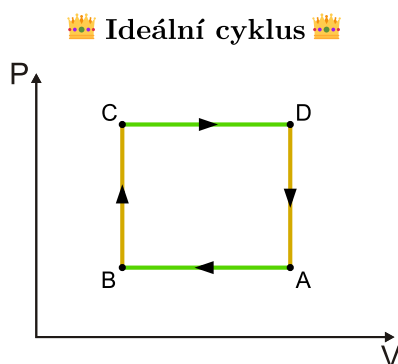
$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS = T dS$$

$$\delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = -p dV$$

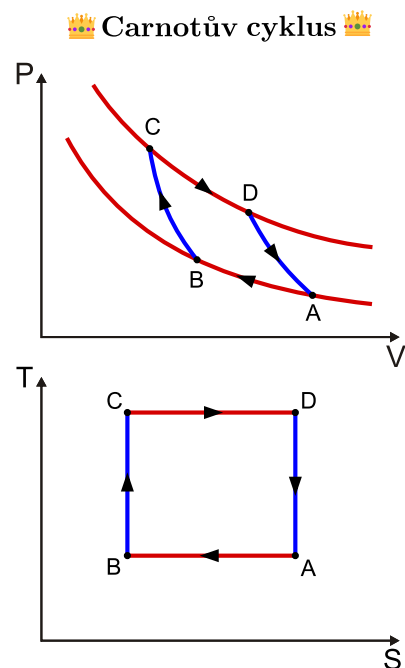
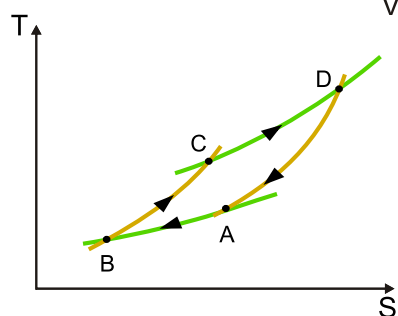
3. thermodynamický zákon (zákon absolutní nuly)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

P-V diagram:



T-S diagram:



4. OKRUH

A.4. Úplná termodynamická informace, mistrovská funkce v U-formulaci, přirozené proměnné. Termodynamické koeficienty a jejich vyjádření vU-formulaci. Modifikované termodynamické koeficienty (například izobarický teplotní součinitel objemové roztažnosti), jejich vzájemná závislost. Relace „, 90% termodynamiky“, tj. vztah kalorické a termické stavové rovnice. Termodynamické identity.

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

TD IDENTITA je vztah platný pro všechny TD systémy nezávisle na volbě jejich parametrů, přesněji hodnotách termodynamických stavových veličin.

TD KOEFICIENTY Uvažme nyní speciální třídu úplných derivací typu $\left(\frac{dA}{dB}\right)_C$ kde $\{A, B, C\}$ je libovolná permutace, sestavená z prvků množiny $\{S, V, T, P\}$

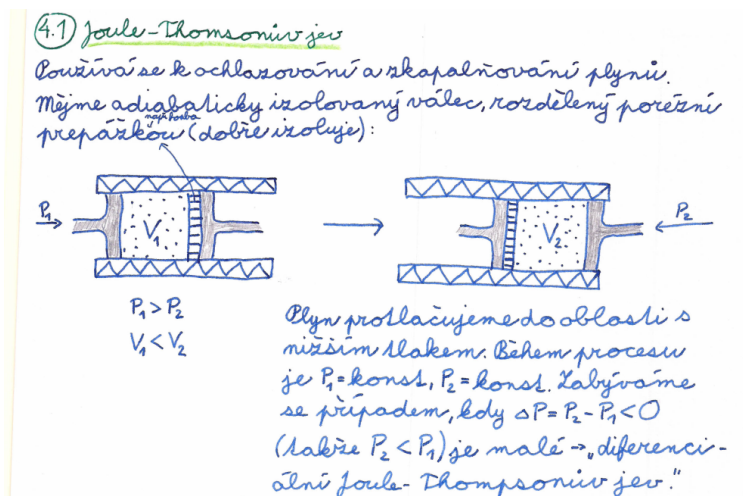
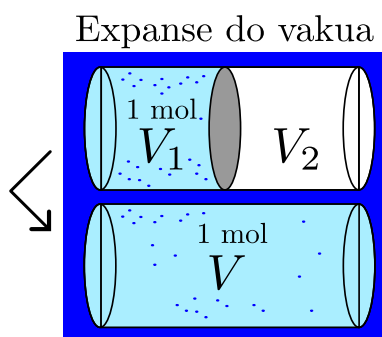
Isobarický teplotní součinitel tepelné roztažnosti: $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

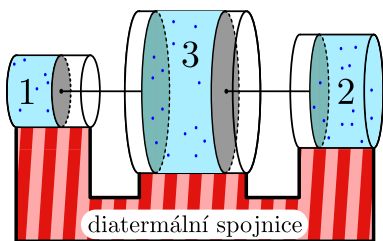
5. OKRUH

A.5. Termodynamické potenciály (vnitřní energie U , Helmholtzova volná energie F , entalpie H , Gibbsův potenciál G), jejich fyzikální význam a praktické použití. Rozpínání plynu do vakua, Joulov-Thomsonův jev. Legendreova transformace a přechod od U -formulace k F -formulaci. Kvalitativní odlišnost potenciálů U, H na jedné straně a potenciálů F, G na straně druhé. Extremální vlastnosti termodynamických potenciálů. Extrémalizace potenciálů při výpočtu parametrů rovnovážného stavu (vázaný stav, proměnná vazby, triviálně vázaný stav).

Tabulka termodynamických potenciálů

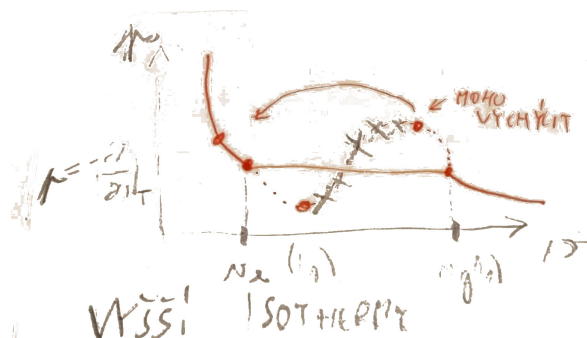
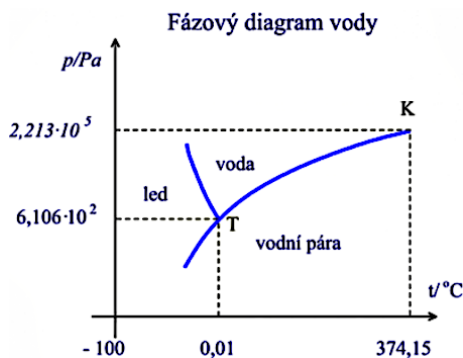
Formulace	Vnitřní energie	Volná energie	Entalpie	Gibbsův potenciál
Vlastní proměnné	$U(S, V, N)$	$F(T, V, N)$	$H(S, P, N)$	$G(T, P, N)$
Diferenciál	$dU = TdS - PdV$	$dF = -SdT - PdV$	$dH = TdS + VdP$	$dG = -SdT + VdP$
	$T = \left(\frac{dU}{dS}\right)_V = U_S$ $P = -\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -U_V$	$S = -\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -F_T$ $P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -F_V$	$T = \left(\frac{dH}{dS}\right)_P = H_S$ $V = \left(\frac{dH}{dP}\right)_S = H_P$	$S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -G_T$ $V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_T = G_P$
	$dT = U_{SS}dS + U_{SV}dV$ $dP = -U_{VS}dS - U_{VV}dV$	$dS = -F_{TT}dT - F_{TV}dV$ $dP = -F_{VT}dT - F_{VV}dV$	$dT = H_{SS}dS + H_{SP}dP$ $dV = H_{PS}dS + H_{PP}dP$	$dS = -G_{TT}dT - G_{TP}dP$ $dV = G_{PT}dT + G_{PP}dP$
Maxwellovy vztahy	$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_V$	$-\left(\frac{dS}{dV}\right)_T = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_V$	$\left(\frac{dT}{dP}\right)_S = \left(\frac{dV}{dS}\right)_P$	$-\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$
U	U	$U = F + TS$ $U = F - F_T T$	$U = H - PV$ $U = H - H_P P$	$U = G + TS - PV$ $U = G - G_T T - G_P P$
F	$F = U - TS$ $F = U - U_S S F$	F	$F = H - PV - TS$ $F = H - H_P P - H_S S$	$F = G - PV$ $F = G - G_P P$
H	$H = U + PV$ $H = U - U_V V$	$H = F + TS + PV$ $H = F - F_T T - F_V V$	H	$H = G + TS$ $H = G - G_T T$
G	$G = U - TS + PV$ $G = U - U_S S - U_V V$	$G = F + PV$ $G = F - F_V V$	$G = H - TS$ $G = H - H_S S$	G





6. OKRUH

A.6. Fázové přechody. Fázový diagram vody, trojný bod, kritický bod. Detailní popis přechodu plynkapalina pro van der Waalsův systém. Znázornění izoterm v proměnných P-V a izobar v T-S. Průběh termodynamických potenciálů při fázovém přechodu. Mechanické analogie, závislost Gibbsova potenciálu na parametru vazby (molární objem). Fázové přechody druhého druhu. Kritický stav, kritické exponenty.



← **MAXWELLOVA KONSTRUKCE**
R. HYPOTETICKÉ ISOTHERMY

V.V. PLYNU
POLYNOM 3. STUPNĚ:

POČKY POD A NAD
SE ROVNají



SPINODÁLA = KŘIVKA NEŘEŠITELNÝCH STAVŮ

↓
HYPOTETICKÁ ISOTERMA

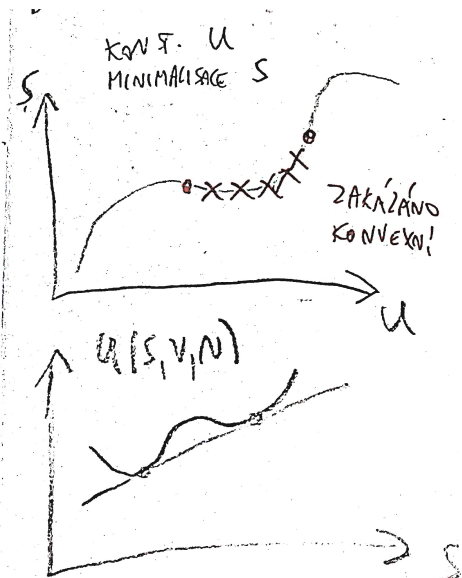
= ROSTOUCÍ

⇒ NE STÍSEJ

⇒ ROSTOUCÍ V
rozdělení k roztavení

BINODÁLA
= křivka kondenzace
podle p a T
izothermy

SPINODÁLA

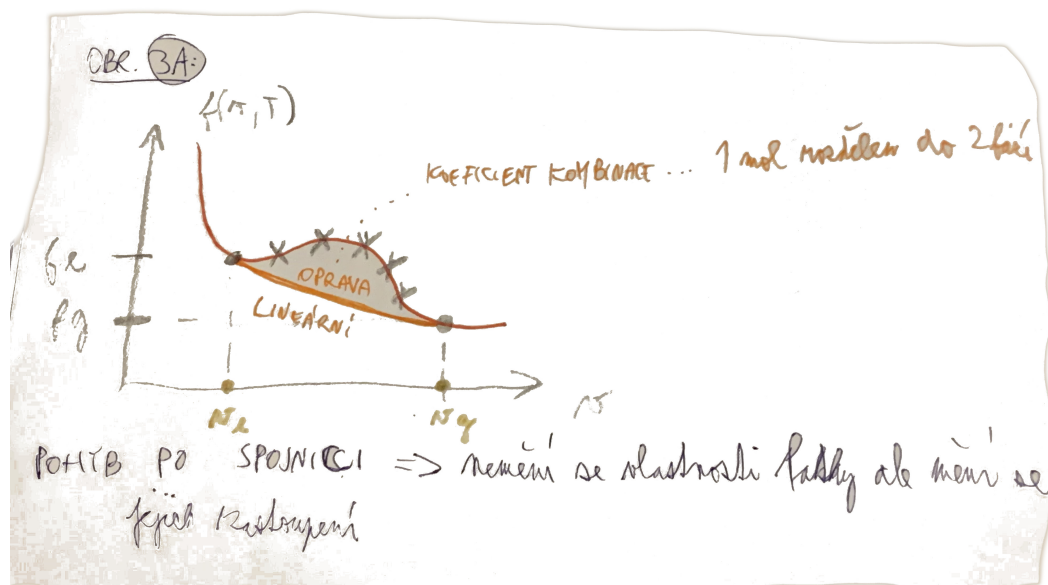


$$\frac{\partial^2 S(U)}{\partial U^2} \leq 0.$$

$$\frac{\partial^2 S(U)}{\partial U^2} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{N T^2 C_V}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_V \geq 0}$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \text{STUDENOST}$$



B. STATISTICKÁ FYZIKA

1. OKRUH ◻

B.1. Boltzmannův vztah pro entropii. Metoda mikrokanonického souboru. Multiplicita a příklady jejího výpočtu pro kvantový a pro klasický systém. Kvalitativní rysy závislosti multiplicity na energii, objemu a na počtu částic. Kvalitativní průběh entropie jako funkce střední energie, definice absolutní teploty. Konvoluce multiplicit v případě sdílení dané energie dvěma systémy.

Metoda mikrokanonického souboru

→ **Mikrokanonický soubor:** adiabaticky izolovaný systém s konstantním U, V, N ; **Příklad:** termoska

Cíl: Odvodit mistrovskou funkci ve tvaru $S(U, V, N)$

Postup:

- 1) Určím **mikrostavy** a jejich energie

Kvantové určení $\Rightarrow$ Schrödingerova rovnice: $\hat{H}^{(N)}\psi_n = E_n\psi_n$

- 2) Vypočítám multiplicitu $\Omega(U, V, N)$

→ přechodem k thermodynamické limitě:
$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} \frac{N}{V} = \text{konst.}$$

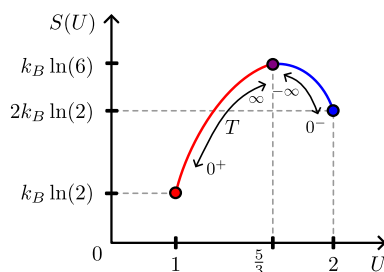
Poznámka: Multiplicita $\Omega(U, V, N)$ = počet mikrostavů realisujících makrostav se zadaným U, V, N

Poznámka 2: Boltzmannův vztah: $S(U, V, N) = k_B \cdot \ln(\Omega(U, V, N))$

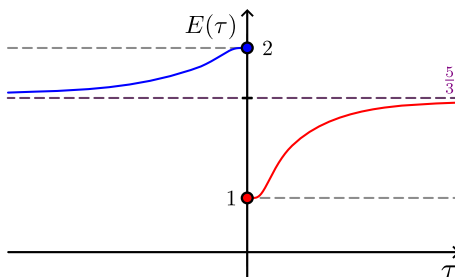
- 3) Výpočet stavových rovnic:
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}; \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}; \quad \dots$$

Graf $S(U)$

Systém zdegenerovaný,
více stěn o dané energii $\Rightarrow$
 $\Omega > 1 \Rightarrow S > 0$



Graf $E(\tau)$



Entropie se maximalisuje! Pozor: $S \dots$ aditivní, zatímco $\Omega \dots$ multiplikativní.

$$\Rightarrow S = k_B \ln(\Omega); \quad \Omega = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{(\text{Celkový počet stavů})!}{(\text{Počet v 1. stavu})! (\text{Počet ve 2. stavu})!}$$

Tato definice umožňuje odvodit mistrovskou funkci v S -representaci.

$$\Omega = \omega^N$$

2. OKRUH □

B.2. Informační entropie, její vlastnosti. Princip maxima informační entropie při neúplné informaci. Lagrangeova metoda neurčitých multiplikátorů. Úloha o nesymetrické kostce (je zadán střední počet ok, určete pravděpodobnosti jednotlivých výsledků). Fyzikální význam multiplikátorů. Odvození rovnovážných rozdělení metodou MAXENT.

Příklad: Statistická kostka (Maximalisace entropie)

Zadání: Mějme 9 stěnnou kostku: 1 stěna ...  $E_0 = 0$ (s pravděpodobností P_1)
4 stěny ...  $E_1 = \varepsilon$ (s pravděpodobnostmi P_2, P_3, P_4, P_5)
4 stěny ...  $E_2 = 2\varepsilon$ (s pravděpodobnostmi P_6, P_7, P_8, P_9)

Poznámka: Tato kostka je analogie vícehladinového systému s mikrostavy ε_i

Poznámka 2: E_0, E_1, E_2 jsou energie hladin (počty ok), počet stěn = degenerace hladiny

Úkoly: A) Nalezněte pravděpodobnostní rozdělení, které maximalisuje entropii:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^9 P_i \ln(P_i)$$

za předpokladu, že střední počet ok (energie) jest roven:

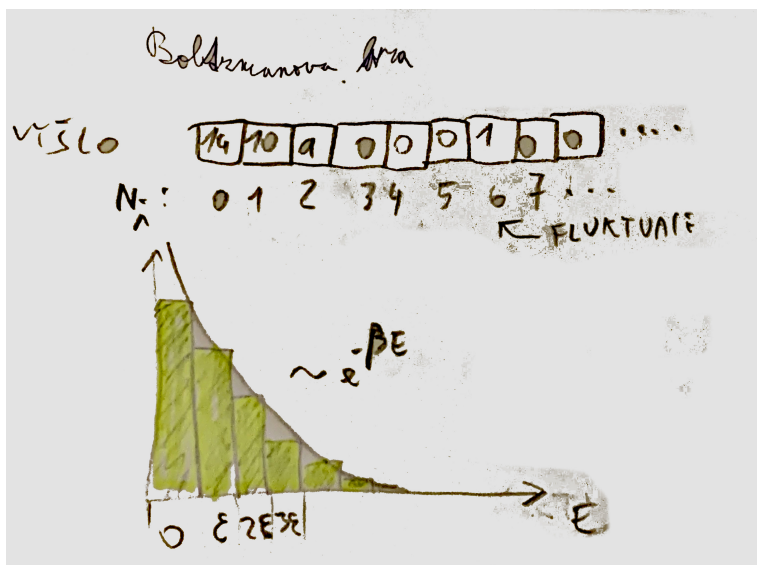
$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^9 \varepsilon_i P_i = U$$

B) Dále nalezněte $S = S(U)$, identifikujte T a nakreslete graf průběhu $S(U)$ a $U(T)$

Metoda Lagrangeových multiplikátorů slouží k nalezení vázaných extrémů funkce, tedy jejích minim nebo maxim při platnosti omezujících podmínek.

3. OKRUH

B.3. Boltzmannovo rozdělení. Hra „Naval prachy“ (odvození a smysl Boltzmannova rozdělení). Boltzmannův faktor. Změny Boltzmannova rozdělení při změně teploty, objemu, počtu částic. Teplo a práce z hlediska Boltzmannova rozdělení. Obsazovací číslo základního stavu, nejvyšší obsazená hladina.



Mějme N neinteragujících rozlišitelných částic:

E_i ... Energie i -té energetické hladiny

$N_i = N \cdot \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$... počet částic na i -té energetické hladině

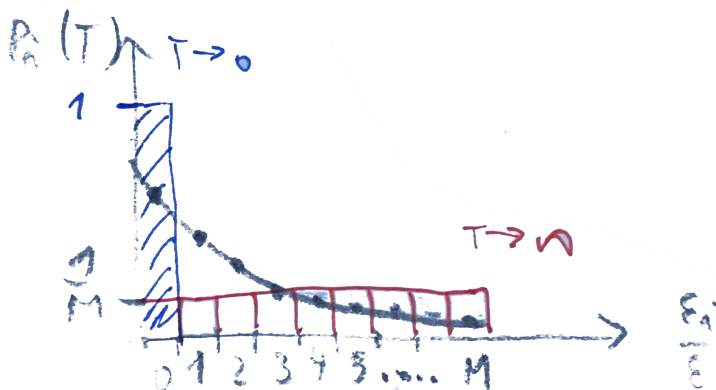
E_0 ... Energie základního stavu

$N_0 = N \frac{\exp(-\beta E_0)}{Z}$... počet částic na základní energetické hladině

Boltzmanův faktor:	$\exp(-\beta(E_i - E_0)) = \frac{N_i}{N_0}$
---------------------------	---

Boltzmanovo rozdělení:	$\frac{N_i}{g_i} \approx \exp(-\beta(E_i - \mu))$
-------------------------------	---

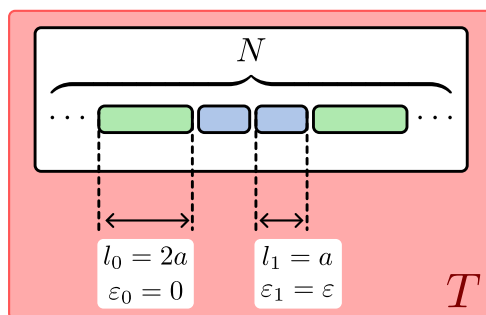
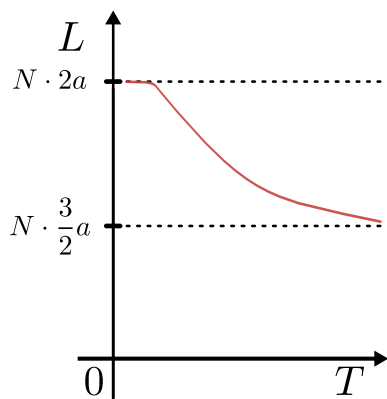
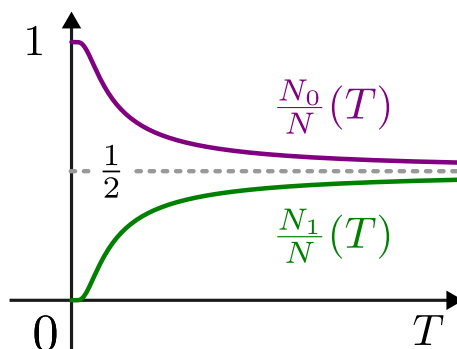
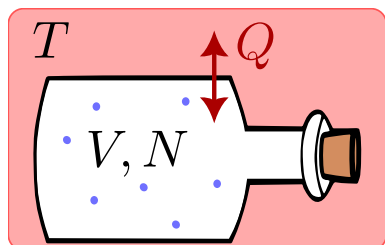
Boltzmanovo rozdělení = rozdělení pro identické, neinteragující částice v TD rovnováze



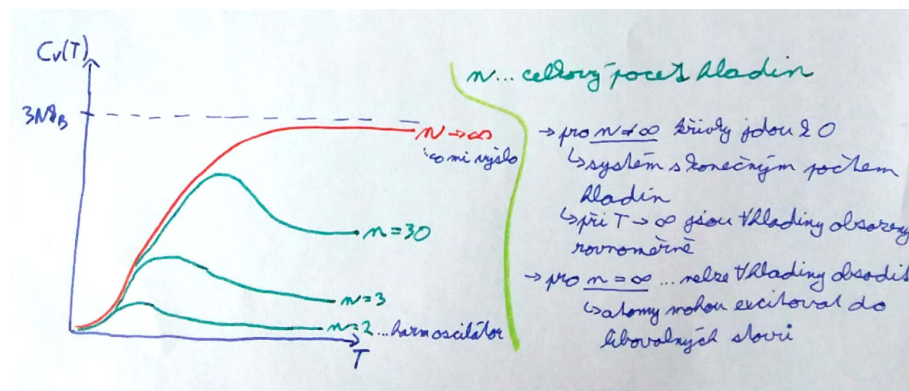
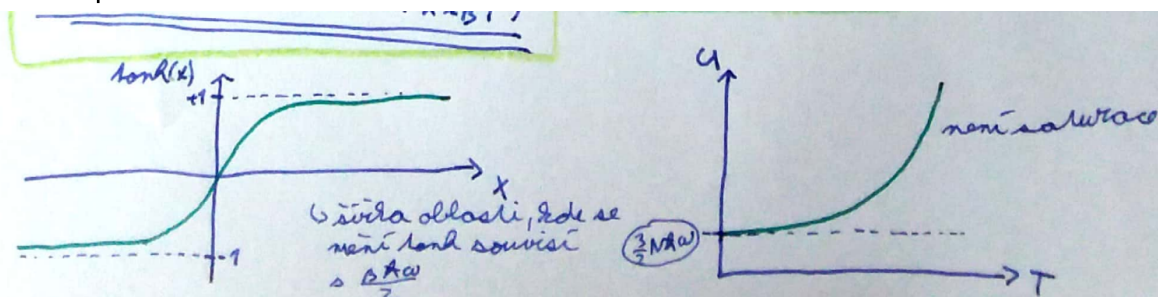
$$\mathrm{d}U = \langle E \rangle = \sum_j P_j \mathrm{d}E_j + \sum_j E_j \mathrm{d}P_j$$

4. OKRUH ☒

B.4. Gibbsův kanonický soubor (uzavřená láhev na dně moře). Odvození z mikrokanonického souboru. Formulace věty o ekvivalenci mikrokanonického a kanonického souboru. Výpočet stavové sumy. Faktorizace stavové sumy. Výpočet termodynamických potenciálů ze stavové sumy. Příklady: N dvouhladinových systémů, vliv degenerace, model polymeru, Einsteinův model kmitů mříže.



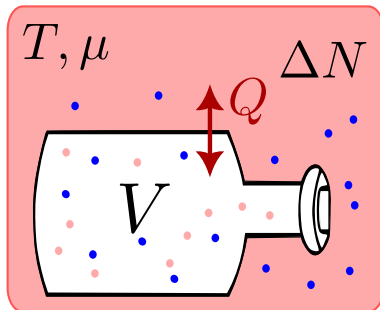
polymerní řetězek
v reservoíru
o teplotě T



V TD limitě jsou MIKRO a KANON ekvivalentní, ale neplatí pro fázové přechody, ve fluktuacích nebo v malých systémech.

5. OKRUH ☒

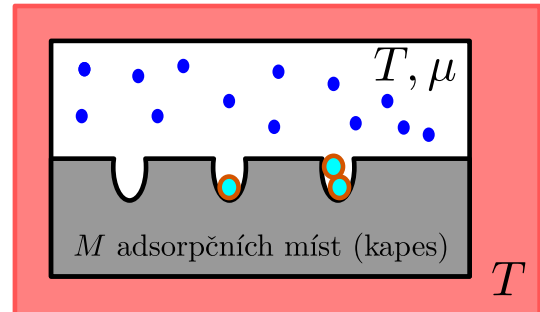
B.5. Gibbsův grandkanonický soubor (otevřená láhev na dně moře). Formulace věty o ekvivalenci rovnovážných souborů. Chemický potenciál. Grandkanonická stavová suma a grandkanonický potenciál. Úloha o adsorpci. Výpočet střední energie a středního počtu částic. Faktorizace stavové sumy.



MIKROkanonický soubor

Laplaceova trans. Ω
 $\longrightarrow$

Kanonický soubor



Laplaceova trans. Z
 $\longrightarrow$

GRANDkanonický soubor

6. OKRUH

B.6. Důsledky principu nerozlišitelnosti identických kvantových částic při výpočtu multiplicity. Ideální kvantové plyny. Fermiony a bosony. Obsazovací čísla. Odvození středního počtu částic v jednočásticových orbitálních stavech (tj. Fermi-Diracovo Bose-Einsteinovo rozdělení). Planckův vyzařovací zákon (záření absolutně černého tělesa).

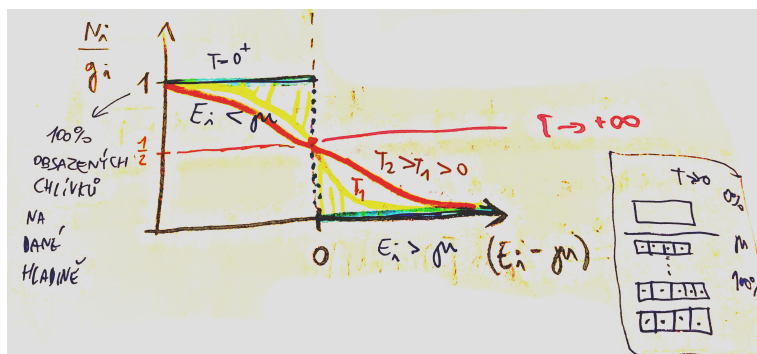
Fermi-Diracovo rozdělení

$$N_i^{FD}(T, \mu) = \frac{g_i}{\exp(\beta(E_i - \mu)) + 1}$$

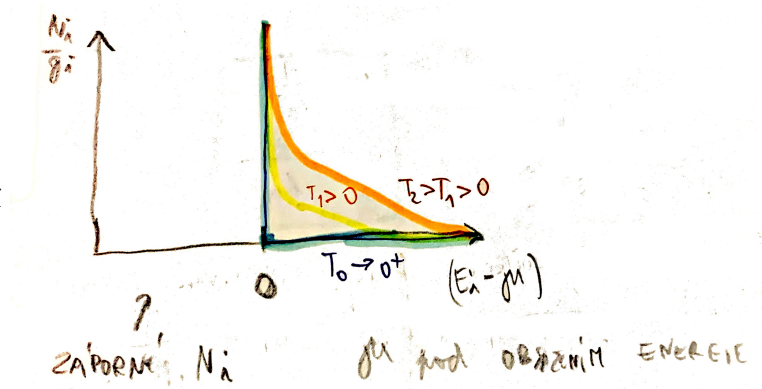
Bose-Einsteinovo rozdělení

$$N_i^{BE}(T, \mu) = \frac{g_i}{\exp(\beta(E_i - \mu)) - 1}$$

Fermi-Diracovo rozdělení



Bose-Einsteinovo rozdělení



- Planckův vyzařovací zákon (záření absolutně černého tělesa).

