

Termodynamika a statistická fyzika – přednáška

Přemysl Kolorenc

<http://utf.mff.cuni.cz/~kolorenc/#termodynamika>

Přednáška 1

docházka není povinná

zkouška je pouze ústní

zápočet:

- domácí úkoly (3) úspěšnost nad 65 % ("budu se snažit, aby byly těžký")
- zápočtová písemka – nejspíš na přednášce po Vánocích, nejspíš 4 vyučovací hodiny, >65 %, při nerozhodné zkoušce se k ní může přihlížet

"chci vás vyděsit" – je to pro studenty teoretické fyziky, "nebude to inženýrská zoologie"

("možná bych měl část z vás přesvědčit, abyste šli vedle do té T1")

nepředpokládá se předchozí znalost termodynamiky

předpokládá se znalost matematické analýzy funkcí více proměnných

na statistickou fyziku ke konci semestru zopakovat hamiltonovský formalismus

zkouška: je nás moc, takže to asi bude vypadat takto

- tahat se budou dvě otázky, jedna z nich bude hlavní, o které by se mělo celou dobu mluvit (zkoušení 30 min)
- druhá je záložní – člověk k ní může utéct od té první, pokud neví, ale v tom případě dostane nejlépe 2

Kolorenc je ochoten zkoušet individuálně v průběhu letního semestru, budou termíny i v červnu a v září, ale byl by rád, kdyby to každý zkusil aspoň jednou v řádném zkouškovém

když člověk nestihá, hlavně kontaktovat včas, aby nebyl nerudnej

v termodynamice a statistické fyzice popisujeme systémy s velkým množstvím stupňů volnosti pomocí kolektivních, makroskopických veličin

"Výborně, přišel jste připravenější než já. Žádné pozitivní body za to nejsou."

statistická fyzika

- staví na Hamiltoniánu, jde od fázového (příp. Hilbertova) prostoru H , fázový prostor $\{\bar{p}, \bar{q}\}$
- zkonstruuje hustotu pravděpodobnosti (funkci na fázovém prostoru) $w(p, q)$
- makroskopicky je pozorovatelná střední hodnota $\langle A \rangle = \int dp dq w(p, q) A(p, q)$
- statistická fyzika svým způsobem vypadá fundamentálněji, ale budeme ji dělat až na konci semestru

termodynamika

- základem je fenomenologická (staví například na obecném směru přenosu tepla z teplejšího na studenější těleso) – některé věci se ustanoví jako postuláty
- na těchto základech dokáže odvodit velmi obecné zákonitosti
- "termodynamika vůbec neví, že tady jsou nějaké atomy plynu"
- základem jsou tři termodynamické zákony
- zjistíme, že existuje entropie S , která poskytuje všechny termodynamické informace
- postuláty se přeformulují na postuláty o entropii => termodynamické potenciály

učebnice

- James Luscombe – vč. fenomenologického úvodu
- Herbert B. Callen – termodynamika – hlavní učebnice, nemá fenomenologický úvod
- D. Tong z Cambridge – statistická fyzika (dobrý výklad)

Fenomenologická termodynamika

stav termodynamické rovnováhy

- na této přednášce budeme probírat rovnovážnou termodynamiku a rovnovážnou SF, takže tohle je fundamentální pojem
- řekneme, že system je ve stavu TD rovnováhy, pokud je homogenní a žádná makroskopická veličina se v čase nemění
- postulát:** každý izolovaný systém po dostatečně dlouhé době dospěje do stavu TD rovnováhy & v tomto stavu je popsateľný jen několika málo vnějšími parametry (nějaké makroskopické veličiny) a jedním vnitřním parametrem
 - stavový prostor je málodimenzionální
 - stav TD rovnováhy je dán okrajovými podmínkami (a vlastnostmi systému), systém v TD rovnováze si nepamatuje svou historii (dám-li do sklenice kostky ledu, za týden nepoznám, jestli tam někdy nějaký led byl nebo se tam nalila rovnou voda)
 - součástí termodynamiky je jednosměrnost toku času
 - vnitřní parametr – speciálně pro izolovaný systém je třeba říci, kolik je v něm energie, což není vnější parametr

termodynamika ve skutečnosti vůbec není o dynamice

v této přednášce nebude vystupovat t jako čas

popis rovnovážného stavu

- pomocí stavových veličin – makroskopicky měřitelné veličiny: objem, tlak, počet částic, polarizace materiálu, elektrické nebo magnetické pole, magnetizace materiálu, napětí, plocha blány, vnitřní energie a teplota ...
- extenzivní vs. intenzivní veličiny – extenzivní veličina je nějakým způsobem úměrná velikosti systému

extenzivní	V	N	\vec{p}	\vec{m}	U
intenzivní	p	\vec{E}	\vec{H}	ω	T

- intenzivní veličiny jsou jakoby lokální, v nerovnovážném stavu nemusí být globálně vůbec definovány
- dám-li dohromady dva systémy se stejnou hodnotou extenzivní veličiny, hodnota této extenzivní veličiny se zdvojnásobí
- naopak intenzivní veličina se ve stejném případě nemění
- při spojení dvou systémů s jinou hodnotou intenzivní veličiny (různé tlaky spojené přes píst) se veličina vyrovná – intenzivní veličiny mají nějaký vztah k rovnovážnosti stavu
- ne všechny vyjmenované veličiny jsou nezávislé – rozdělíme je na stavové proměnné a stavové funkce
 - stavové proměnné** jsou navzájem nezávislé, definují dimenzi stavového prostoru
 - stavové funkce** jsou závislé na stavových proměnných, umíme je pomocí nich vyjádřit
- rozdělení na stavové proměnné a stavové funkce je "umělé" – jediné, co je dáno a neměnné, je dimenze stavového prostoru, ale kterými veličinami si jej parametrizujeme, které prohlásíme za nezávislé, je na nás
- primárně budeme stavový prostor parametrizovat extenzivními veličinami (teorie se tak lépe buduje)

vzájemná termodynamická rovnováha

- řekneme, že dva systémy jsou ve vzájemné TD rovnováze, pokud je uvedeme do kontaktu a jejich stav se nezmění

nultý termodynamický zákon

- vztah vzájemné termodynamické rovnováhy je tranzitivní**
- tzn. systém A je v rovnováze se systémem B a zároveň je A v rovnováze s C \Rightarrow B je v rovnováze s C
- vzájemná TD rovnováha je relace, která rozděluje systémy na třídy ekvivalence
- BÚNO dva systémy A, B s dvoudimenzionálním stavovým prostorem p_A, V_A, p_B, V_B
- (obecné proměnné, ne nutně tlak a objem)
- systém složený z A a B je obecně čtyřdimenzionální
- pokud ale počkáme, než systém dospěje do stavu vzájemné TD, toto se změní, neboť existuje funkce F_{AB} .

$$\circledast F_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \iff \text{když jsou A, B ve vzájemné rovnováze (smírná 1 stupně volnosti)}$$

- totéž mezi A a C $\circledast F_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \iff A, C$ jsou v rovnováze

$$\left. \begin{array}{l} \circledast V_A = f_{AB}(p_A, p_B, V_B) \\ \circledast V_A = f_{AC}(p_A, p_C, V_C) \end{array} \right\} \Rightarrow \underbrace{f_{AB}(p_A, p_B, V_B) - f_{AC}(p_A, p_C, V_C)}_{\text{závislost na } p_A \text{ se musí vykrátit}} = 0$$

$$\begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} f_{AB} = \mathcal{V}(p_B, V_B) \alpha(p_A) + \beta(p_A) \\ f_{AC} = \mathcal{V}(p_C, V_C) \alpha(p_A) + \beta(p_A) \end{array} \right\} \Downarrow \\ \mathcal{V}(p_B, V_B) - \mathcal{V}(p_C, V_C) = 0 \\ \text{a z toho definujeme empirickou teplotu} \end{array}$$

protože tohle musí být $\Leftrightarrow F_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$ z toho vyplývá

$$\boxed{\mathcal{U} = \mathcal{U}(\{\chi_i\})}$$

stavový prostor

(termická) stavová rovnice

EMPIRICKÁ TEPLOTA - když je stejná pro dva systémy, jsou ve vzájemné rovnováze
 ↳ ukazuje, jestli jsou 2 systémy ve stejné třídě ekvivalence
 (ale je to jen ano-ne, nedává žádné řízení, co je „teplejší“ a co „studenější“
 - empirická teplota je velmi obecná)
 empirická teplota je intenzivní

např. $\mathcal{U} = \frac{pV}{Nk_B}$

nebo $n = N m \mathcal{L}\left(\frac{\mu m H}{k_B \mathcal{U}}\right)$ kde $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$

nebo $p = \frac{Nk_B \mathcal{U}}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2$

empirická teplota je velmi obecný intenzivní parametr s velkou mírou libovůle, závisí na systému
 termodynamická teplota je taky veličina stejného typu, ale je už velmi, velmi konkrétně definovaná

první termodynamický zákon

- stěny = hranice TD systému, nazývají se tak historicky, mohou být i pouze myšlené
- stěny se dělí na různé typy, podle toho, jaké částice nebo teplo propouštějí
- práce – interakce systému s okolím, kterou lze spojit s kontrolovanou změnou nějaké makroskopicky měřitelné (extenzivní) veličiny
- důležité je, že interakce je makroskopicky kontrolovaná – před prací má makroskopická veličina nějakou hodnotu, po práci má jinou hodnotu, je to spojené s nějakým třeba mechanickým nebo elektromagnetickým dějem, který známe
- parametry spojené s prací jsou vnější parametry
- a v š a k – systém se umí měnit i nekontrolovaně, makroskopicky neuchopitelně (například chlazení čaje) [tomu budeme říkat teplo, ale v tuhle chvíli je to předesílka]
- systém je však možné adiabaticky izolovat – zavřít ho do lahve, v níž se nic neděje, pokud se nehýbe pístem (teplo se nevyměňuje)
- to je samozřejmě idealizace, ke které se ve skutečnosti umíme jen přiblížit
- tzn. systém je možné izolovat tak, že jeho stav se mění pouze konáním práce
- typicky se ve skutečnosti děje to, že práci systém vyvedeme z rovnováhy a on se pak ustálí v nějaké jiné rovnováze – problém: stavový prostor obsahuje pouze rovnovážné stavy (v nerovnováze systém "vyhřeze" za hranice stavového prostoru, ve stavovém prostoru nerovnovážný stav neumíme popsat)
- **adiabatická práce** nezávisí na cestě, kterou se dostaneme z bodu A do bodu B => je možné zavést potenciál



$$\Delta U_{AB} = U(B) - U(A) = W_{AB}^{ad}$$

$$\boxed{U(A) := U_0(0) + W_{0A}^{ad}}$$

definice **VNITŘNÍ ENERGIE**

- aby tato definice byla dobrá, musí být možné spojit adiabaticky každé dva body ve stavovém prostoru
- experimentálně je podloženo, že pro libovolný systém lze každé dva body ve stavovém prostoru spojit adiabaticky alespoň v jednom směru (to postulujeme)

$$U(A) = U(\{\chi_i\}) \quad (\text{kalorická}) \text{ stavová rovnice}$$

- vnitřní energie je veličina extenzivní

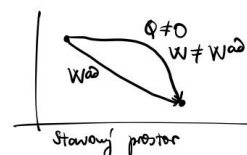
teplo

- definuje se jako rozdíl změn vnitřní energie a vykonané práce

$$Q := \Delta U - W = W^{ad} - W$$

$$\boxed{Q = \Delta U - W}$$

1. termodynamický zákon



problém: rozdíl mezi prací a teplem do jisté míry může záviset na tom, jak moc pořádně měříme

podobně rozdíl mezi makroskopickým a mikroskopickým je částečně svázán s pozorovatelem, než že by to byla vlastnost samotného systému

stavové vs. dějové veličiny

v 1. TDZ je u ΔU , avšak u Q a W žádné Δ není

to je proto, že U je stavová veličina, dobře definovaná v počátečním a koncovém stavu, a to, co tam vystupuje, je rozdíl zato Q a W jsou dějové veličiny

sice platí $\oint dW^{\text{ad}} = 0$ ale $\oint dQ \neq 0$ & $\oint dW \neq 0$

značení dU infinitesimální změna stavové veličiny, skutečně je to totální diferenciál

dQ infinitesimální změna dějové veličiny, není totální diferenciál (píšeme škrtlé d)

kvazistatický proces

= série infinitesimálně blízkých rovnovážných stavů, trajektorie ve stavovém prostoru

• pro něj se 1TDZ dá napsat v diferenciálním tvaru

$$dU = dQ + dW$$

resp. ne jako celek, ale ty jednotlivé děje

pravá strana závisí na trajektorii (d)

• stavové veličiny jsou definovány v daném stavu a nezávisí na tom, jak jsme se do toho stavu dostali – to je zase ta absence historie

• můžeme psát $dW = \sum_i y_i dx_i$

dx_i ... změna vnější makroskopické veličiny - kontrolovatelná

y_i ... zeleční práce

např.

$$dW = \dots$$

$$-pdV$$

$$\sigma_{ij} d\epsilon_{ij}$$

$$\sigma d\zeta$$

úprava / změna plochy blány

$$\vec{E} \cdot d\vec{P}$$

$$\vec{H} \cdot d\vec{M}$$

$$\Rightarrow \left[dU = dQ + \sum_{i=1}^k y_i dx_i \right] \Rightarrow U = U(\dots, X_1, \dots, X_k)$$

↑ totální diferenciál

↓ tedy stavové veličiny

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

ještě jedna veličina charakterizující přenesené teplo

- takže je ten vnitřní parametr ze začátku

dá se to invertovat a za vnitřní parametr považovat U

Přednáška 2

10. 10. 2024

opak z minula – definovali jsme si

• rovnovážný stav

• práce $dW = \sum_{i=1}^k y_i dx_i$

• kvazistatický proces

• adiabatický proces, adiabatická práce \Rightarrow definice vnitřní energie

• teplo $Q = \Delta U - W$ $dQ = dU - dW = dU - \sum_{i=1}^k y_i dx_i$

$$\oint dW^{\text{ad}} = 0 \Rightarrow \Delta U_{AB} = W_{AB}^{\text{ad}}$$

! celá tato konstrukce je použitelná pouze pro uzavřené systémy !

• empirická teplota ("ted' se dostáváme k tomu, co jsem minule udělal špatně" O.o)

• v zavedení empirické rovnováhy se bavíme o vzájemné rovnováze systému, a bavíme se zde výlučně o rovnováze vůči tepelnému kontaktu, jde tedy o tepelnou rovnováhu

(ta chyba minule byla v tom, že se empirická teplota zavedla ještě před teplem, což nedává smysl – chyba tedy byla pouze v pořadí)

pozn.: máme-li vnitřní energii kompozitního (řekněme dvousložkového) systému, dá se rozdělit na energii jednoho

systému, energii druhého systému a energie jejich interakce – v termodynamice je nutné uvažovat tuto interakční vnitřní

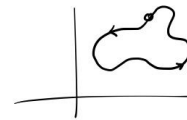
energii za zanedbatelnou, čehož se dosáhne tak, že interakce částic se považuje za krátkodosahovou (interakce systémů

se omezuje na interakci částic v místě, kde se systémy dotýkají) – a to ve skutečnosti není těžké splnit

potenciální problém: coulombická interakce je dlouhodosahová, ALE systémy jsou typicky celkově elektricky neutrální a

elektrostatická interakce se odstíní

(zřejmě větší problém: gravitace je taky dlouhodosahová a odstínit nejde, neexistuje záporná hmotnost)



Cyklické procesy

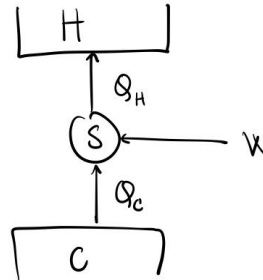
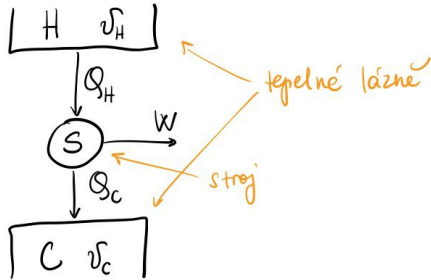
- systém projde procesem, na jehož konci se vrátí do původního stavu
- v případě kvazistatického cyklického procesu je to uzavřená trajektorie ve stavovém prostoru (cyklické procesy nemusí ale nutně být kvazistatické)
- vnitřní energie je stavová veličina => celková změna vnitřní energie je nulová

$$\Delta U = 0 \quad \text{kvazistatický} : \oint dU = 0 \Rightarrow \oint \delta Q + \oint \delta W = 0$$

↑ nemluve' členy (nejde o úplné diferenciály)

Tepelné stroje

- tepelná lázeň = idealizovaný systém, který nemění svou teplotu a zároveň umí interagovat s okolím pouze předáváním tepla



MOTOR

TEPELNÉ ČERPADLO / CHLADNIČKA

účinnost

$$\eta_{\text{motor}} = \frac{|W|}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_C}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C'}{Q_H} \in (0, 1)$$

$$\eta_{\text{chladička}} = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{-Q_H - Q_C} = \frac{Q_C}{Q_H' - Q_C} \in (0, \infty)$$

$$\eta_{\text{tepelné čerpadlo}} = \frac{|Q_H|}{W} = \frac{Q_H'}{Q_H' - Q_C} \in (1, \infty)$$

konvence: $Q, W > 0$, teče-li do stroje
 < 0 , teče-li ven

notace: $Q_C' = -Q_C$... můžeme používat Q_C' , protože vždy je srovnatelnější pracovat s kladnými hodnotami

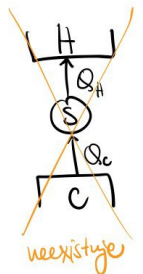
$$\Delta U = Q + W \quad \text{zde} \quad \Delta U = 0 = Q_H + Q_C + W$$

Druhý termodynamický zákon

Clausius

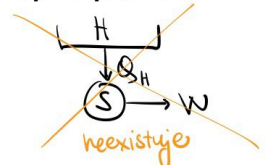
Pokud teplo plyne samovolně ze systému A do systému B, potom nelze realizovat proces, jehož jediným výsledkem by byl přenos tepla opačným směrem (z B do A).

- tzn. teplo teče pouze jediným směrem
- "jediným výsledkem" je nutný dodatek – víme, že tepelné čerpadlo opačný tok tepla zrealizovat umí, ale mění se přitom okolí
- jedním z nezávažnějších výsledků termodynamiky je, že existuje něco jako šipka času
- "Když něco pokazíte, tak jsou případy, že to nejde vrátit. Tak pozor na to."



Kelvin

Není možné zrealizovat proces, jehož jediným výsledkem by bylo odebrání tepla z lázně a jeho úplná přeměna na práci.

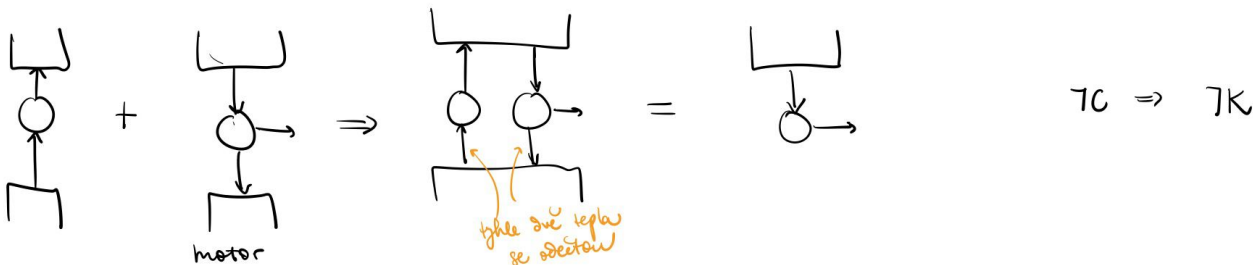
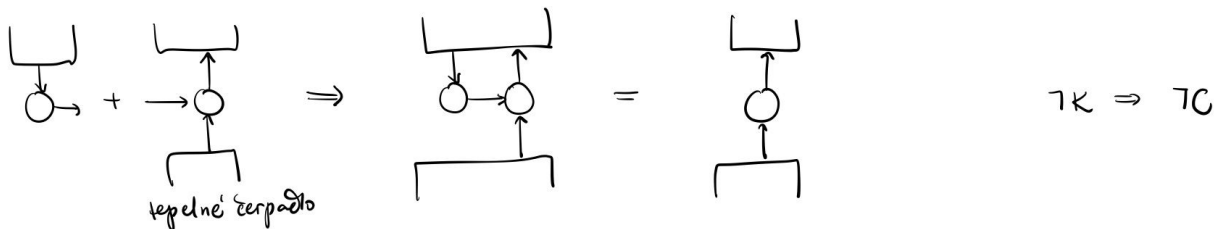


Carathéodory ("taková hodně matematická formulace", kterou ani nepsal na tabuli)

V okolí libovolného bodu stavového prostoru existují body nedosažitelné adiabaticky.

(Tzn. adiabaty se neprotínají.)

Clausiova a Kelvinova formulace jsou na sebe převoditelné



Vratný proces

- kvazistatický proces, který může proběhnout v opačném směru sledem stejných infinitesimálních transformací a systém okolí se tím vrátí do stejného rovnovážného stavu
- je to idealizace, ke které se umíme v podstatě libovolně přiblížit, ale ve skutečnosti neexistuje, protože vratný proces by se děl v okamžiku, kdy se ve skutečnosti nic neděje (např. tok tepla ve chvíli, kdy jsou systémy v tepelné rovnováze, jenomže definice rovnovážného stavu je, že se nic neděje)

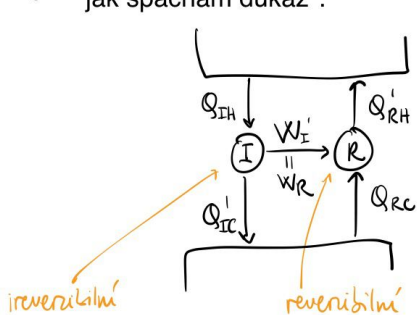
př. nevratných procesů:

- tepelná výměna po směru teplotního gradientu
- adiabatická expanze plynu

jdou vrátit pouze za cenu změny okolí

Vratný tepelný stroj

- představme si, že existuje tepelný stroj, který jde použít buď jako motor nebo jako tepelné čerpadlo – je to vratný stroj, šipky u něj lze obrátit
- Carnotův teorém: **Vratný stroj je ze všech strojů pracujících mezi stejnými lázněmi ten nejúčinnější.**
- "jak spáchám důkaz":



$\eta_I = \frac{Q_{IH} - Q_{IC}'}{Q_{IH}}$ chceme porovnávat účinnost I a R jakožto motorů

$\eta_R = \frac{Q_{RH}' - Q_{RC}}{Q_{RH}'}$ -- to lze takhle napsat, protože je to reverzibilní stroj

$W_I' = W_R = Q_{IH} - Q_{IC}' = Q_{RH}' - Q_{RC}$

$\Rightarrow \eta_I = \frac{Q_{RH}' - Q_{RC}}{Q_{IH}}$

2TD2 celkové jde o výměnu tepla (práce se děje)
 => teplo musí téct shora dolů, z teplejší do studenější lázně
 tj. $Q_{IH}' \geq Q_{RH}'$

$\Rightarrow \frac{Q_{RH}' - Q_{RC}}{Q_{IH}} \leq \frac{Q_{RH}' - Q_{RC}}{Q_{RH}'}$

$\eta_I \leq \eta_R$ □

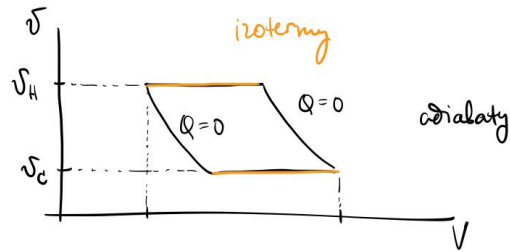
důsledek: účinnost dvou vratných strojů pracujících mezi stejnými lázněmi je nutně stejná (protože můžeme oba obrátit)

$$\eta_{R_1} \leq \eta_{R_2} \quad \& \quad \eta_{R_1} \geq \eta_{R_2} \quad \Rightarrow \quad \eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

další důsledek: účinnost vratného stroje je pouze funkcí empirických teplot obou lázní, žádný konstrukční parametr do toho nemůže vstupovat

Carnotův cyklus

- Carnotův cyklus lze namalovat, pokud izoterm a adiabat tvoří nějakou dobrou souřadnicovou síť ve stavovém prostoru
- to platí ovšem jen v případě, že se adiabat neprotínají
- protínání adiabat je ale v rozporu s 2TDZ



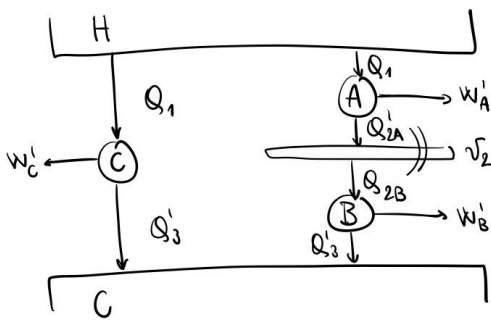
2 protínající se adiabaty \Rightarrow systém konal práci & zároveň vůbec neodevzdává teplo

bude na cvičení: pracovní látkou Carnotova cyklu ideální plyn se stavovými rovnicemi

$$pV = N k_B v \quad \Rightarrow \quad \eta_C = 1 - \frac{v_C}{v_H}$$

u = u(v) experimentální fakt

Termodynamická teplota



BÚNO $v_H > v_C$
přeměněme $v_H = v_1$ $v_C = v_3$

$$\eta_C = \eta(v_1, v_3) = 1 - f(v_1, v_3) = 1 - \frac{Q_3'}{Q_1}$$

$$Q_{2A}' = Q_{2B}$$

$$f(1,3) = \frac{Q_3'}{Q_1}$$

víme: A + B je vratný stroj $\Rightarrow W_A' + W_B' = W_C'$
neboť $\eta_{AB} = \eta_C$

$$\oplus Q_3' = Q_1 f(1,3)$$

$$Q_3' = Q_{2B}' f(2,3)$$

$$Q_{2B}' = Q_{2A}' = Q_1 f(1,2)$$

$$\Rightarrow f(1,3) = f(1,2) f(2,3) \quad (**)$$

$$\log f(1,3) = \log f(1,2) + \log f(2,3) \quad / \frac{\partial}{\partial v_1}$$

dy toties fungovalas

$$\frac{1}{f(1,3)} \frac{\partial}{\partial v_1} f(1,3) = \frac{1}{f(1,2)} \frac{\partial}{\partial v_1} f(1,2) + 0$$

$$f(i,j) = \alpha(i) \beta(j) \Rightarrow \alpha(1) \beta(3) = \alpha(1) \beta(2) \alpha(2) \beta(3)$$

$$\alpha(2) = \frac{1}{\beta(2)}$$

$$\eta(v_H, v_C) = 1 - \frac{\beta(v_C)}{\beta(v_H)} = 1 - \frac{Q_C'}{Q_H}$$

β je funkce empirické teploty, tj. též empirická teplota

$$\frac{\beta(v_C)}{\beta(v_H)} = \frac{T_C}{T_H} \quad \text{podíl absolutních teplot}$$

$$\eta_C = 1 - \frac{T}{T_0}$$

jednu z teplot zvolíme jako referenční $\Rightarrow T \equiv T_0 (1 - \eta(v_0, v))$

referenční bod se volí jako $T_0 = 273,16 \text{ K} \Leftrightarrow \nu_0 = 0,1^\circ\text{C}$
trojný led vody ... rovnovážný stav, v němž voda existuje ve všech třech fázích

dle 2TDZ musí být $\eta_0 < 1$, tj. absolutní nuly nelze dosáhnout
 ... ale to je složitý problém, o kterém se autor 2TDZ hádal s Einsteinem
 avšak důležitý důsledek je, že ABSOLUTNÍ NULA EXISTUJE

další random poznámky: Carathéodoryho formulace 2TDZ ve skutečnosti říká, že teplo je integrabilní forma, že existuje integrační faktor takový, aby udělal z dQ úplný diferenciál a matematicky by se absolutní teplota dala definovat právě jako tenhle faktor (resp. jeho převrácená hodnota)

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

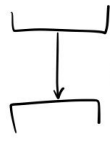
obecný motor

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_H} = 1 - \frac{Q_c}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_c}{T_H}$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_H}{T_H} \leq 0$$

... „představení Clausiovy rovnosti“

při zapojení stroje



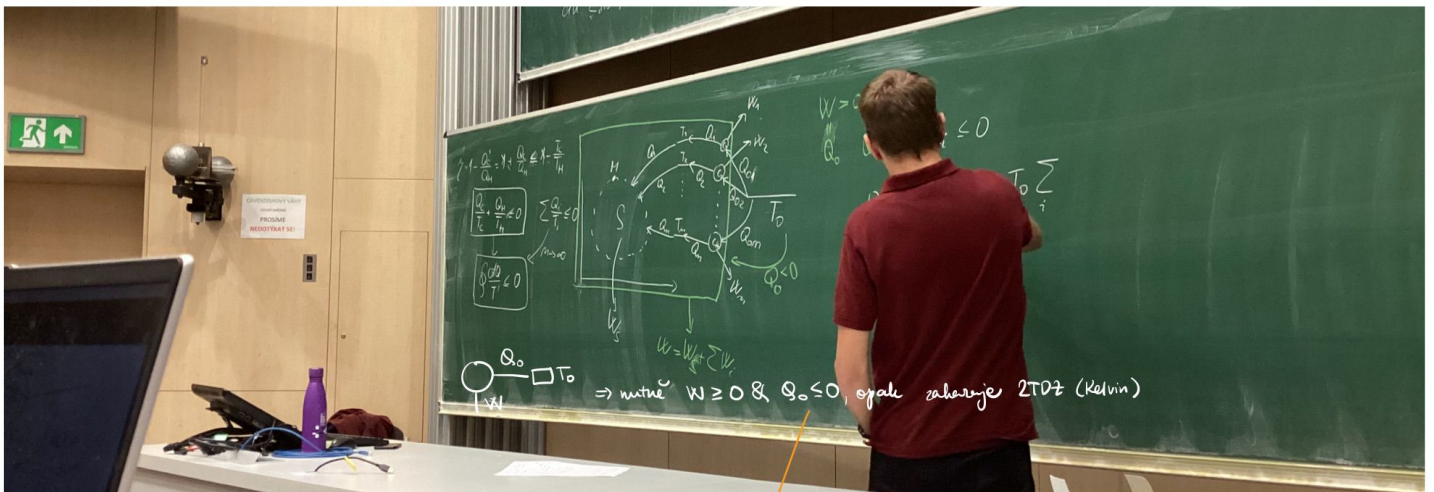
$$Q_H = -Q_c = Q_c' \quad \text{z tohoto vidíme, že} \quad \frac{Q_H}{T_H} \leq \frac{Q_c'}{T_c} \quad \text{resp.} \quad \frac{Q_H}{T_H} \leq \frac{Q_H}{T_c}$$

absolutní teplota systému, který přijímá teplo (c), musí být nižší

víc systémů ze sebou, cyklický proces

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

s čárkou, protože to je teplota okolí



$$\frac{Q_i}{Q_0} = \frac{T_i}{T_0}$$

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$Q_0 = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \xrightarrow{n \rightarrow \infty}$$

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

pohyb je ale ta věc vratná, pak

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

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T} = dS \quad \text{po vratných trajektoriích úplný diferenciál}$$

taž zmezlá čárka, to je zálež - při vratném procesu má systém stejnou teplotu jako okolí

trik: $\oint_{\text{rev}} \frac{dQ}{T}$ se vztahuje ke stavovému prostoru

ve stavovém prostoru nerovnice, které kvasistatická trajektorie je vratná, protože to záleží na interakci s okolím ale když je potenciálně vratná, takže ... jakže asi ok

Entropie

$$S(A) = \int_{0^{\text{rev}}}^A \frac{dQ}{T} + S(0)$$

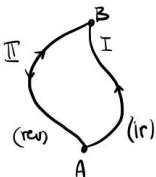
0... referenční bod
entropie přiřazená referenčnímu bodu 0

2 minuty víme, že po reverzibilní trajektorii je $\frac{dQ}{T}$ úplný diferenciál

- zpravidla jsou podstatné rozdíly entropie (podobně jako mají fyzikální význam rozdíly energie), avšak v některých procesech s látkovou výměnou má význam i hodnota $S(0)$
- dosud jsme řešili pouze uzavřené systémy – bez výměny částic
- výměna částic je problematická, protože částice do systému přinese i nějakou energii a je problematické určit, jestli tato energie je práce nebo teplo
- kteřá trajektorie ve stavovém procesu je reverzibilní, ta správná pro definici entropie? – tvrdíme, že každá, dokud se díváme jenom na systém
- systém interaguje s okolím; teoreticky výměna tepla může být nevratná, ale my můžeme strčit mezi systém a okolí Carnotův stroj – ten si s oběma lázněmi (systémem a okolím) vyměňuje teplo vratně a něco, co by bylo navíc, přeměňuje na práci, která je taky vratná (nebo tak něco???)

co se děje s entropií při nevratných procesech?

- mějme dvě trajektorie, vratnou a nevratnou



$$0 \leq \oint \frac{dQ}{T} = \int_I \frac{dQ}{T} + \int_{-II} \frac{dQ}{T} = \int_I \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B)$$

příklad: rozdíl entropie při nevratném procesu je větší než co by odpovídalo samotné konvekci entropie

$$\Rightarrow S(B) - S(A) \geq \int_{A \text{ (irrev)}}^B \frac{dQ}{T}$$

↑
změna entropie v systému

↑
níže změna entropie okolí, protože $dQ = -dQ'$

$$- \Delta S_{\text{okolí}}$$

↑
kde dQ je teplo přijaté systémem, tj. oddané okolím

pomocí diferenciálů: $\frac{dQ}{T} = dS$ vždy

ale $\frac{dQ}{T} = dS = \frac{dQ'}{T'} + dS;$

$dS' =$ změna entropie v okolí

důležitý výsledek:

$$S(B) - S(A) = \Delta S \geq 0 \quad \text{v adiabaticky izolovaném systému}$$

(mluví o tom, že po změně adiabaticky izolovaného systému bude mít nový rovnovážný stav vyšší entropii a zničehonic)

"Tamhle kolega dospěl do rovnovážného stavu dneska docela brzo."

Integrabilita entropie

$$dQ = \sum_{i=1}^k A_i(x_1, \dots, x_k) dx_i \quad \dots \text{nemí úplný diferenciál}$$

$$\downarrow$$

$$dS = \sum_{i=1}^k \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i \quad \dots \text{úplný diferenciál funkce } S(x_1, \dots, x_k)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_i} \quad (\text{zaměnitelnost parciálních derivací})$$

záměnnost parciálních derivací je ve skutečnosti nějaké omezení stavového prostoru

pr. (p, V) vlně $p = \frac{Nk_B T}{V} \textcircled{*}$

$\textcircled{*}$ viz níže

$U = U(p, V) = U(T)$

obecně plyne z rovnice $\textcircled{*}$ a toho, že když to tak nebylo, neexistovala by entropie, a entropie existuje

1TDZ : $du = dQ + \sum_{i=1}^k y_i dx_i$

\downarrow
 $du = Tds + \sum_{i=1}^k y_i dx_i$

$\downarrow T \neq 0$

$\Rightarrow \dim(\text{stavového prostoru}) = k + 1$

kde k je počet deformačních stupňů volnosti

$ds = \frac{du}{T} - \sum_{i=1}^k \frac{y_i}{T} dx_i$

„diferenciál fundamentální rovnice“

diferenciál entropie jako funkce vnitřní energie a proměnných X_i

že se namísto du vyjádřit třeba v teplotě, ale teplota je třeba kontrolovat, systém není ad. izolovaný, už neplatí $\Delta S \geq 0$ „není to ekvivalentně dobrý výsledek“

zhrneme: $U = U(T, X_1, \dots, X_k)$

$du = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{X_i} dT + \sum_{i=1}^k \frac{\partial U}{\partial X_i} \Big|_{T, X_j} dx_i$

derivace podle T im. za konstantních X_i

$ds = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{X_i} dT + \sum_{i=1}^k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \Big|_{T, X_j} - y_i \right) dx_i$
 $= \frac{\partial S}{\partial T}$

tohle je výskok bodel čten. co se špatně interpretuje

podmínky integrability: $\frac{\partial^2 S}{\partial X_j \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial X_j}$

$\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial X_j \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \Big|_{T, X_{i \neq j}} - y_j \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial X_j} - \frac{\partial y_j}{\partial T} \right)$

$\frac{\partial U}{\partial X_j \partial T} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \Big|_{T, X_{i \neq j}} - y_j \right) + \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial X_j} - \frac{\partial y_j}{\partial T}$

U je takhle stavová veličina, takže pro ni platí podmínky integrability

$\frac{\partial U}{\partial X_j} \Big|_{T, X_{i \neq j}} = y_j - T \left(\frac{\partial y_j}{\partial T} \right) \Big|_{S, X, S}$

$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = -p + T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$

← protože se vždy říká základní rovnice termodynamiky

ideální plyn: $\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = -\frac{Nk_B T}{V} + T \frac{Nk_B}{V} = 0$

$\textcircled{*}$ j. pro $U = U(V, T)$ platí $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$, takže na V to nezávisí

kvazistatický proces je adiabatický \Leftrightarrow izoentropický

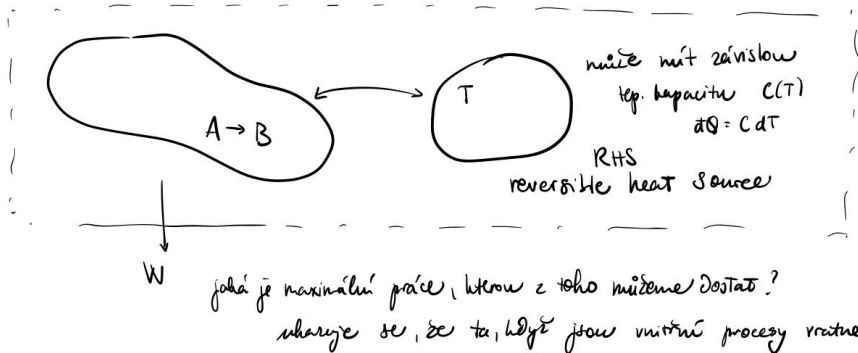


$$\eta = 1 + \frac{Q_c}{Q_H} = 1 + \frac{T_c \Delta S_c}{T_H \Delta S_H} = 1 + \frac{T_c}{T_H} \dots \text{obecně, leč}$$

ale $\Delta S_c = \Delta S_H$

Teorém maximální práce

- máme systém přecházející z pevně definovaného stavu A do pevně definovaného stavu B



$$\text{vímec } \otimes \Delta U_S + \Delta U_{RHS} + W = 0$$

\Downarrow
 Q_{RHS}

"matematické hynadlo nemá žádný, abych tak řekl, žádný lázeňský atribut"

$$\otimes \Delta S_S + \Delta S_{RHS} \geq 0$$

$$\otimes W = -Q_{RHS} - \Delta U_S$$

\Downarrow

↖ (odno pevnými stavy A, B, nelze s tím hýbat)

pro maximalizaci práce chceme minimalizovat Q_{RHS} (to dá rozum, když systém odevzdá méně tepla lázni, půjde z něj víc energie na práci)

zároveň se ale musí mezi S a RHS vyměnit nějaké minimální množství tepla, aby nebyla porušena entropická bilance

$$\Delta U_S^{A \rightarrow B} + \sum \Delta U_i + W = 0$$

$$\Delta S_S^{A \rightarrow B} + \sum \Delta S_i = 0$$

\uparrow
součet U/S všech lázní

při splnění těchto dvou rovnic je zajištěna vratnost procesu, leč toho, aby člověk mohl řídit přesný mechanismus

Entropie v otevřených systémech

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

ideální plyn, jednoatomový

chceme nahlédnout, že entropie je extenzivní veličina

u vnitřní energie je to s představou ideálního plynu jednoduché: v ideálním plynu spolu částice neinteragují, takže vnitřní energie je součet kinetických energií všech částic, takže závisí na množství částic

pro entropii takhle jednoduchá představa nefunguje, entropie je z principu "statistická", připisuje se velkému systému, ne jedné částici

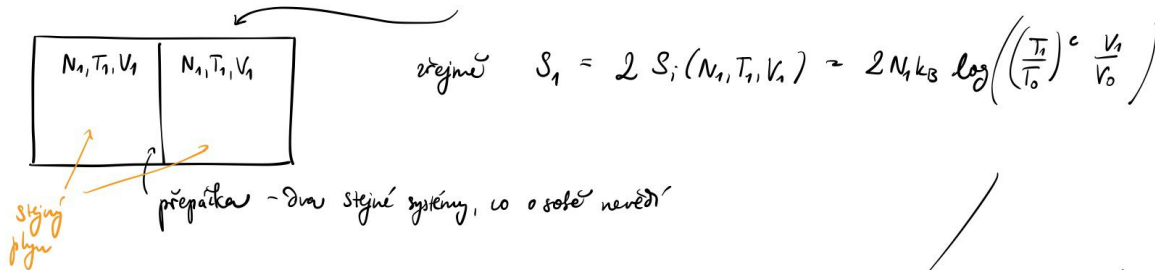
$$\frac{1}{T} = \frac{c N k_B}{U} \qquad \frac{p}{T} = \frac{N k_B}{V}$$

integrace \otimes s doplněním \rightarrow $\Rightarrow S(U, V) = c N k_B \log\left(\frac{U}{U_0}\right) + N k_B \log\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$

$$S_D = N k_B \log \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right) + S_0 = N k_B \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right) + S_0$$

"a tohleto, co jsem tady správně spočítal, je špatně"

"a proč je to špatně? protože mimo jiné **Gibbsův paradox**"



zřejmě $S_1 = 2 S_1(N_1, T_1, V_1) = 2 N_1 k_B \log \left(\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^c \frac{V_1}{V_0} \right)$

adibaticky vytahneme přepážku $\Rightarrow 2N_1, 2V_1$ ale T_1



$$S_2 = 2 N_1 k_B \log \left(\left(\frac{T_1}{T_0} \right)^c \frac{2V_1}{V_0} \right)$$

má je to jen jeden systém

entropie vrostla (to je ok, je to adiabatický děj)

entropie klesla - ALE TO NEJDE

Wdy tam adiabaticky přepážku vrátíme, vrátíme se zas na začátek $S_3 = S_1$

trik je v tom, že ve skutečnosti klání při jednom procesu entropie nemění

=> dodatečný postulát, aby to fungovalo: **Entropie je extenzivní veličina.**

$\Leftrightarrow S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ je homogenní funkce 1. řádu
 tj. $S(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_k) = \lambda S(U, X_1, \dots, X_k)$ "λ-násobkem systémů"

Tedy $S = S(U, V, N)$ $S_D = N k_B \log \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \right) + \underbrace{\Phi(N)}$

"S0" - taková funkce, aby $S(U, V, N)$ byla homogenní funkce prvního řádu

tj. chceme

$$S(\lambda N) = \lambda N k_B \log \left(\left(\frac{\lambda U}{U_0} \right)^c \frac{\lambda V}{V_0} \right) + \Phi(\lambda N)$$

volíme $\Phi(\lambda N) = \lambda N k_B \log \left(\frac{N_0}{\lambda N} \right)^{c+1} + \tilde{\Phi}(N)$

$$\Rightarrow S(\lambda N) = \lambda N k_B \log \left(\lambda^{c+1} \left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \left(\frac{N_0}{\lambda N} \right)^{c+1} \right) + \tilde{\Phi}(\lambda N)$$

musí být $\tilde{\Phi}(N) = N S_0$

$$\Rightarrow \tilde{\Phi}(\lambda N) = \lambda N S_0 = \lambda \tilde{\Phi}(N)$$

$$S_D = N k_B \log \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \frac{V}{V_0} \left(\frac{N_0}{N} \right)^{c+1} \right) + N S_0$$

správná entropie ideálního plynu

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

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

$$p = p(U, V, N)$$

$\mu = \mu(U, V, N)$... chemický potenciál, zpravidla neměřitelný, ale dá se dopočítat z požadavků na extenzivitu entropie

vyjádříme si z toho vnitřní energii

$$dU = \underbrace{TdS}_{\frac{dQ}{dS}} + \underbrace{\sum y_i dx_i + \sum \mu_j dN_j}_{dW} = T(S, V, N) dS - p(S, V, N) dV + \mu(S, V, N) dN$$

typický $\mu < 0$ skoro vždy

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V} \quad \text{chemický potenciál}$$

konst. entropie a objemu

„třeba si uvědomte, co je třeba za nepodchytitelnou obudu, to fakt musíte potnout na chodníku“

přibude-li do systému částice, entropie má tendenci růst, i kdyby částice nepřinášela energii, protože s novou

částicí vzroste počet stupňů volnosti o 6, čímž vzroste konfigurační entropie

chemický potenciál je ale definovaný za konst. entropie, takže je potřeba odvést teplo, aby se vykompenzoval nárůst konfigurační entropie

chemický potenciál je změna vnitřní energie – odvádíme teplo, energie systému klesá, takže chemický potenciál je téměř vždy záporný

mejně

V_1, U_1, N_1	V_2, U_2, N_2
-----------------	-----------------

na začátku $S = N_1 k_B \log\left(\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{V}{V_0}\right) + S_{01} + N_2 k_B \log\left(\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{V}{V_0}\right) + S_{02}$

spojíme systémy tím, že vyrtáme malý otvor v přepážce \Rightarrow mohou se uvnějšovat částice a vnitřní energie bude probíhat nějaký proces vedoucí k rovnováze

$$N \text{ a } U \text{ se musí zachovávat} \quad dN_1 = -dN_2$$

$$dU_1 = -dU_2$$

adiabatický nerovnovážný proces $\Delta S > 0$

tvrdíme, že proces bude probíhat, dokud bude mít entropie kam růst

stav s maximální entropií bude lze popsat V_1, V_2, U, N (je 4 proměnné oproti původním 6)

$$0 = \delta S = \delta N_1 k_B \log\left(\left(\frac{U_1}{U_0}\right)^c \frac{V}{V_1}\right) + c N_1 k_B \frac{\delta U_1}{U_1} + \delta N_2 k_B \log\left(\left(\frac{U_2}{U_0}\right)^c \frac{V}{V_2}\right) + c N_2 k_B \frac{\delta U_2}{U_2}$$

$$= c k_B \left(\frac{N_1}{U_1} - \frac{N_2}{U_2} \right) \delta U_1 + \left(k_B \log\left(\left(\frac{U_1}{U_2}\right)^c \frac{V_1}{V_2}\right) \right) \delta N_1 = 0$$

$$\Rightarrow \quad = 0 \quad = 1 \quad \text{protože to má být \(\delta U_1, \delta N_1\)}$$

dosadíme $N_1^c V_1 = N_2^c V_2$ což je ale bláznost

$$\left(\frac{N_1}{N_2}\right)^c = \frac{V_2}{V_1}$$

žehali bychom, že ve větším objemu bude více částic, takže rovnice šlápně opaku

„tohle je oprávněný paradox“ (Kolorené nemá moc rád Gibbsov paradox)

- zkusíte si doma to samé s opravou entropií

Přednáška 4

24.10.2024

hlavní výdobytky prvních tří přednášek:

a) T $\eta_c(T_1, T_0) = 1 - \frac{T}{T_0}$ existence termodynamické teploty

b) $\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$ Clausiova nerovnost

c) $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i$ obecně: $dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T} dX_i$
↑ teplotní proměnná ↑ deformáční proměnná

d) $(\Delta S)_{izol} \geq 0$

diskuze rozměru entropie:

- absolutní teplotu jsme definovali v podílu – jednotka je naše volba
- je celkem přirozené a praktické definovat jednotku absolutní teploty tak, aby měla rozměr energie (K = J)
- => entropie je bezrozměrná veličina

Gibbsova termodynamika

- dosud "fenomenologická" termodynamika, systémy interagující s okolím
- vstupujeme do fáze, kdy budeme vycházet z funkce entropie (tak, jak je to v Callenovi)

Postuláty:

1. Existují rovnovážné stavy makroskopických systémů, které jsou charakterizovány hodnotou vnitřní energie U a malým počtem extenzivních parametrů.
2. Existuje entropie jako stavová funkce $S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ a v izolovaném složeném systému bez vnitřních vazeb je rovnovážný stav charakterizován takovými hodnotami U a X_i , které maximalizují hodnotu entropie na prostoru všech rovnovážných stavů složeného systému vynucených libovolnými vazbami.

co se člověk snaží říct: v rovnovážném stavu je entropie maximální

problém: entropii mám definovanou pouze v rovnovážném stavu

př. rovnovážný stav tekutiny v nádobě je když je to úplně homogenní

při nehomogenitě je entropie nižší – abychom ale pro tenhle stav mohli definovat entropii, musí to jakoby být rovnovážný stav, takže si tam vymyslíme nějakou přepážku, která od sebe odděluje nehomogenity = vymysleli jsme si vazbu

$$S(U, V, N, \underbrace{\{z_1, \dots, z_k\}}_{\text{parametry izolovaného systému - dělný}}) \rightarrow S(U, V, N, \underbrace{\{z_1^*, \dots, z_k^*\}}_{\text{* hodnoty maximalizující}}) = S(U, V, N)$$

← tohle je stavová veličina, už je maximalizovaná

3. S je spojitá a diferencovatelná funkce všech svých proměnných.
4. S je monotónní rostoucí funkce vnitřní energie.
5. Entropie složeného systému je aditivní přes podsystemy. => pro potřeby tohoto kurzu můžeme nahradit silnějším požadavkem: S je extenzivní.
6. Entropie libovolného systému a libovolného stavu je nezáporná.

(Jiná formulace: Nernstův postulát – "nějaký tvrzení o entropii, který souvisí s absolutní nulou", "nepovažuju to za až tak důležité" – něco jako že u absolutní nuly splývají izotermy s adiabatami.)

problém u ideálního plynu: jeho entropie u nulové teploty jde do mínus nekonečna – problém klasických statistických modelů, neuvažují kvantové efekty

ad 5. Jak je to s tou aditivitou a extenzivitou?

aditivita: $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$



pokud jsou podsystemy skutečně stejné, pak jsou S_1 a S_2 stejné funkce a S je extenzivní záleží ale ještě na povrchových jevech: silně fraktální povrch nádoby má vliv na entropii

=> aditivita = extenzivita, pokud jsou povrchové jevy zanedbatelné (nebo tak něco? ještě mi tu uniklo něco o interakci)

$S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ **ENTROPICKÁ FUNDAMENTÁLNÍ ROVNICE**

skutečně musí jít o funkci těchto extenzivních veličin

Podmínky rovnováhy

mějme složený systém $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$ 2 izolované podsystemy

co se stane, když uvedeme podsystemy do tepelného kontaktu?

V a N se nemění – jsou spojeny s konáním práce

fixujeme celkovou hodnotu vnitřní energie $U = U_1 + U_2$

$$dU = 0 = dU_1 + dU_2$$

tepelný kontakt snímá jeden stupeň volnosti => celková entropie už je funkcí jen 5 proměnných

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U - U_1, V_2, N_2)$$

chceme přejít k $S = S(U, V_1, V_2, N_1, N_2)$... to je taková hodnota, že hodnota U_1 je extremalizuje

$$dS = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} (-dU_1) = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} \text{ má charakter teploty (empirické)}$$

(charakterizuje rovnováhu mezi podsystemy)

tepelný tok na cestě do rovnováhy: předpokládáme $dU_1 > 0$

(teplo teče z 2 do 1)

jelikož $dS \geq 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} > \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$ tj. 2 má $\frac{\partial S}{\partial U}$ větší než 1 ... je to spíš "inverzní" teplota

=> definujeme absolutní teplotu jako

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

(fungovala by libovolná monotónně klesající funkce)

mějme stejný kompozitní systém, tentokrát dovolme i mechanickou práci

musí platit $U = U_1 + U_2$

$V = V_1 + V_2$

$$S(U, V, N_1, N_2) = S_1(U_1^*, V_1^*, N_1) + S_2(U - U_1^*, V - V_1^*, N_2)$$

opět U_1^*, V_1^* jsou takové hodnoty, že tento výraz extremalizují (neděláme nutně maximalizují)

$$dS = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} (-dU_1) + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} (-dV_1)$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1$$

je třeba $\frac{1}{T_1} \stackrel{\oplus}{=} \frac{1}{T_2}$

0 co je toto? - je to nějakým způsobem mechanická rovnováha má to charakter tlaku

ale aby to bylo rozměrové: vede na

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

je \oplus $T_1 = T_2$ na konci, takže i tlaky se vyrovnají

problém: co když dovolíme pouze mechanickou práci a ne přenos tepla?

"to z hlediska termodynamiky není dobře určená úloha" (prý bude na cvičení)

když se nevyměňuje teplo a nedochází k disipaci, bude to nějak donekonečna kmitat a žádná rovnováha nenastane pokud budeme mít disipaci bez přenosu tepla, hrozně záleží, kde se jak co disipuje (jestli třeba v obou komorách stejně nebo jen v jedné aj.) - to nevím => nevím, jak to dopadne (přenos tepla by to vyrovnal)

podobně $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Rightarrow T_1 = T_2$

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Rightarrow -\frac{\mu_1}{T_1} = -\frac{\mu_2}{T_2} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$$

okene

$$\frac{\partial S}{\partial X_i} \Big|_{U, X_j} = -\frac{y_i}{T}$$

STAVOVÉ ROVNICE

pozor! pro definici $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ musí S být vyjádřena ve správných proměnných, tj. U, V, N , tj. lépe psát $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V, N}$ resp. příslušně extenzivní

všechny ty rovnice $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$ $-\frac{\mu_1}{T_1} = -\frac{\mu_2}{T_2}$ jsou ve skutečnosti $\frac{1}{T_1}(U_1, V_1, N_1) = \frac{1}{T_2}(U_2, V_2, N_2)$ 24.10.2024

naše nejobecnější definice teploty: $T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}^{-1} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$

z toho již je skutečně vidět, že teplota má pouze kolektivní význam, nejde připisovat jedné částici

definiční vztah pro teplotu je tedy vlastně $dS = \frac{1}{T}dU$
 extenzivita/intenzivita těchto veličin?

U je jasná extenzivní veličina

ohledně T a S to není úplně jasné – pokud je S extenzivní, pak T je intenzivní, avšak pokud je S pouze aditivní, už to neplatí

Extenzivní systémy = systémy s extenzivní fundamentální entropickou rovnicí

• **Eulerova rovnice** – vychází z Eulerova teorému homogenní funkce p-tého řádu $F(\lambda X_1, \dots, \lambda X_k) = \lambda^p F(X_1, \dots, X_k)$

zderivujeme podle λ $\sum_i \frac{\partial F}{\partial (\lambda X_i)} \frac{\partial (\lambda X_i)}{\partial \lambda} = p \lambda^{p-1} F(X_1, \dots, X_k)$

$$\sum_i \frac{\partial F}{\partial X_i} X_i = p \lambda^{p-1} F(\vec{x})$$

speciálně $p=1$ $\sum_{i=1}^k \frac{\partial F}{\partial X_i} X_i = F(X_1, \dots, X_k)$

pro S $S(U, X_1, \dots, X_k) = \frac{1}{T}U + \sum_{i=1}^k -\frac{\mu_i}{T}X_i$

speciálně pro náš modelový systém $S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$

ve skutečnosti ale $S(U, V, N) = \frac{1}{T}(U, V, N) U + \frac{p}{T}(U, V, N) V - \frac{\mu}{T}(U, V, N) N$

protože $T > 0$, můžeme udělat inverzi a pracovat namísto v entropické reprezentaci v energetické reprezentaci

$U(S, V, N) = T(S, V, N)S - p(S, V, N)V + \mu(S, V, N)N$ (energetická fundamentální rovnice)
 též Eulerova rovnice

matematicky stejně dobrá formulace, ale "řešit termodynamiku minimalizací energie namísto maximalizací entropie je kostrbaté"

• **Gibbsův-Duhemův vztah**

zderivujeme Eulerovu rovnici

$$dU = SdT + Tds - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

víme $dU = Tds - pdV + \mu dN$

\Rightarrow nutně $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ $\text{kn. } d\mu = \frac{Vdp - SdT}{N} = vdp - sdT$
nutně musí intermedijní proměnnými

ten μ není nekonečná extenzivní proměnná

požadavek na extenzivní systém \Rightarrow Eulerova rovnice \Rightarrow toto odvození \Rightarrow

systém nejde charakterizovat pouze intenzivními proměnnými, protože se ztratí informace o tom, jak je systém velký
 extenzivita snímá jednu dimenzi v prostoru intenzivních proměnných, ne víc (i pro kompozitní systém dostaneme jeden Gibbsův-Duhemův vztah)

$S = S(U, \vec{X})$ rovnovážný stav $\Leftrightarrow dS = 0$ & $d^2S < 0$ tj. maximum entropie
ne ať tak nutné \hookrightarrow 2. diferenciál

Rovnovážné hodnoty volných vnitřních (ξ_j) (extenzivních) parametrů jsou takové, aby maximalizovaly hodnotu S pro dané hodnoty U a X_1, \dots, X_k .

extenzivní - nutné

přechod $S = S(U, \vec{X}, \vec{\xi}) \xrightarrow{\text{protože } T > 0} U = U(S, \vec{X}, \vec{\xi})$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum \frac{y_i}{T} dX_i \quad (+ \text{něco z } \xi) \rightarrow dU = T dS + \sum y_i dX_i \quad (+ \text{něco s } \xi)$$



Bon's zdraví
náhodného čtenáře.

Přechod k:

Rovnovážné hodnoty volných vnitřních (ξ_j) (extenzivních) parametrů jsou takové, aby minimalizovaly hodnotu U pro dané hodnoty S a X_1, \dots, X_k .

maximalizace entropie: $dB = \sum \frac{\partial S}{\partial \xi_j} \Big|_{U, \vec{X}} d\xi_j = 0 \Rightarrow$ když ξ_j ne závisle, tak $\frac{\partial S}{\partial \xi_j} = 0 \quad \forall j$

minimalizace energie: $dU = \sum \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \Big|_{S, \vec{X}} d\xi_j = - \sum \frac{\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \Big|_{U, \vec{X}}}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{\vec{X}, \xi}} d\xi_j = -T \sum \frac{\partial S}{\partial \xi_j} \Big|_{U, \vec{X}} d\xi_j = 0$
derivace implicitní funkce

to jsme ukázali, že když má extrém jedna, má extrém i ta druhá ($dS = 0 \Leftrightarrow dU = 0$)

chceme ještě ukázat, že je to fakt maximum $S =$ minimum U

\Rightarrow druhý diferenciál

$$U = U(\vec{\eta})$$

$$dU = \sum y_i d\eta_i$$

$$d^2U = \sum_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial \eta_i \partial \eta_j} d\eta_i d\eta_j = \sum_{ij} \left(\frac{\partial y_i}{\partial \eta_j} d\eta_j \right) d\eta_i = d y_i d\eta_j$$

zapišeme-li $= dT dS + \sum d y_i dX_i + \sum d y_i d\xi_i \quad \otimes$

$$dS = \sum - \frac{y_i}{T} d\eta_i$$

$$d^2S = \sum_{ij} \frac{\partial^2 S}{\partial \eta_i \partial \eta_j} d\eta_i d\eta_j = - \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial \eta_j} \left(\frac{y_i}{T} \right) d\eta_i d\eta_j = - \sum_i d \left(\frac{y_i}{T} \right) d\eta_i$$

$$= \frac{1}{T^2} \sum y_j d\eta_j dT - \frac{1}{T} \sum d y_j d\eta_j = - \frac{1}{T} \sum d y_i dX_i - \underbrace{\frac{dU dT}{T^2} + \frac{1}{T^2} \sum y_i dX_i dT}_{= - \frac{dT}{T} dS}$$

$$T d^2S = - dT dS - \sum d y_i dX_i = - d^2U \quad \otimes$$

\uparrow zde jsou v X_i zahrnuty i ξ_i

CELKEM MÁME: $dU = 0 \Leftrightarrow dS = 0$ ten. extrémů současně
 $T d^2S = - d^2U$ ten. $S_{\text{maximum}} \Leftrightarrow U_{\text{minimum}}$

Přednáška 5

Entropická vs. energetická reprezentace – fyzikální interpretace

- matematicky jsou přístupy ekvivalentní
- fyzikálně entropická reprezentace přirozená, protože rovnovážné stavy se ustavují jako maximum entropie
- zato ustavení minima energie za konstantní entropie se představuje špatně

Clausiova nerovnost $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_{B^{rev}}^A \frac{dQ}{T} \leq 0$

limita $A \rightarrow B$, zanedbáme integrálko

$$\frac{dQ}{T} - dS_{A \rightarrow B} \leq 0$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$T dS \geq dQ = dU - \sum y_i dX_i$$

$$U \text{ konst.}, dX_i = 0$$

$$\Rightarrow dS \geq 0$$

energetická reprezentace: $dU \leq T' dS + \sum y_i dX_i$
 pro $dS, dX_i = 0$
 $dU \leq 0$

tzn. za konst. S, Xi má vnitřní energie klesat

$$\text{zároveň } dW = 0 \quad (\text{z } dX_i = 0)$$

$$\Rightarrow dU = dQ \quad \dots \text{ máme vstah} \quad \frac{dQ}{\text{konst. } S, X_i} \leq 0 \quad \dots \text{ odebírá se teplo}$$

pro udržení konst. entropie je potřeba odebírat to správné množství tepla – teplo bylo už úplně na začátku definované jako něco, co neumíme kontrolovat

Termodynamické potenciály

- přechod od extenzivity k intenzivitě, abychom nemuseli pracovat pouze s izolovanými systémy

máme $U = U(S, X) \quad y = \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_S \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_X = T(S, X) \quad \dots \text{ lze minimálně lokálně}$
 invertovat $S = S(T, X)$

$$\Rightarrow U = U(T, X) \quad (\text{jiná funkce jiných parametrů})$$

takže funkce má ale „nefunguje“, nelze hledět rovnováhu jednoduše jako

$$\left. \frac{dU}{dT, X} \right| = 0 \quad \left. \frac{dU}{dT, X} \right| \geq 0 \quad \text{to není podmínka rovnováhy}$$

proč? jelikož $\left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_T = y + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)$
 ↑
 tohle je to, co se vyrovnává v rovnováze

Legendreovy transformace

$$y = y(S) \quad T \equiv \frac{dy}{dS}$$

↓ boozračový přechod

$$y = y(T)$$

$$\text{např. } y = \frac{1}{10} S^2 \quad T = \frac{\partial y}{\partial S} = \frac{S}{5} \Rightarrow S = 5T$$

$$\tilde{y} = \frac{S}{2} T^2$$

$$T = \frac{\partial \tilde{y}}{\partial S}$$

$$y = \tilde{y} = \frac{S}{2} \left(\frac{\partial \tilde{y}}{\partial S} \right)^2$$

diferenciální rovnice
 ta nemá jednoznačné řešení

$$\int dS = \int \sqrt{\frac{S}{2}} y^{-1/2} dy$$

$$\Rightarrow y = \frac{1}{10} (S + S_0)^2$$

nejednoznačnost, posunutí

$$\Psi(T) = Y - \left(\frac{\partial Y}{\partial S}\right) S \Big|_{S=S(T)} \quad \delta = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}$$

$$Y(S) = \Psi + \delta T = \Psi - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right) T \Big|_{T=T(S)}$$

je třeba tam pak toto dosadit, abychom měli tu nezávislou proměnnou, což chceme

je to jako přechod mezi hamiltoniáňem a lagrangianem

Helmholtzova volná energie

$$F = F(T, X_i, \xi_i) \quad \text{chceme se sem dostat z } U = U(S, X_i, \xi_i)$$

↳ fundamentální rovnice malého systému bez lázně

abychom něco vyřešili, museli bychom přidat energetickou rovnici lázně a celou to minimalizovat

$$U_{\text{celk}} = U(S, X_i, \xi_i) + U_L(S_L)$$

$$\text{předpoklady rovnováhy: } dU_{\text{celk}} = 0 \Big|_{S+S_L = \text{konst.}} \quad d^2 U_{\text{celk}} \geq 0$$

máme tedy $U_{\text{celk}}(S, S_L, X_i, \xi_i)$

$$dU_{\text{celk}} = dU + dU_L = dU + dS_L \xrightarrow{\text{lázeň interaguje jen teplem v rámci probíhání izotermicky}} dU + T_L dS_L \xrightarrow{\text{v rovnováze: } T_L = T} dU - T dS = d(U - TS) \quad T_{\text{konst.}}$$

rovnic izotermické $dS + dS_L = 0$

⇒ definujeme novou funkci $F(T, X_i, \xi_i) = U(S, X_i, \xi_i) - TS \Big|_{S=S(T, X_i, \xi_i)}$
 legendrovou transformací volné energie

provedli jsme za předpokladu tepelné rovnováhy ($T = \text{konst.}$)

F už je funkce divyčá se pouze na systém bez lázně

pomocí F můžeme studovat izotermické děje malého systému

lázeň je „zakódovaná“ v konstantní hodnotě T

platí pak $dF \Big|_{T, X} = 0 \iff dU_{\text{celk}} \Big|_{S, X} = 0$

dvíli bychom ještě $d^2 F \Big|_{T, X} > 0 \iff d^2 U_{\text{celk}} \Big|_{S, X} > 0$

tak se na to pojďme podívat

$$d^2 F \Big|_{T, X} = d^2 (U(S(T, X, \xi), X, \xi) - TS(T, X, \xi))$$

všim si ξ_i

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} d\xi_i d\xi_j - T \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} d\xi_i d\xi_j$$

$$= \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(\underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{X, \xi}}_{T, \text{ přičemž } \frac{\partial T}{\partial \xi_i} = 0} \frac{\partial S}{\partial \xi_j} \Big|_T + \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \Big|_{S, X} \right) d\xi_i d\xi_j - T \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Big|_{T, X} d\xi_i d\xi_j$$

$$= T \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} d\xi_i d\xi_j + \frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \Big|_{S, X} d\xi_i d\xi_j - T \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_i \partial \xi_j} d\xi_i d\xi_j$$

$$d^2 F \Big|_{T, X} = d^2 U \Big|_{S, X} \quad \text{to je ale } U \text{ pouze systému bez lázně}$$

ovšem $d^2 U_{\text{celk}} = d^2 U_L + d^2 U$

$$d^2 U_L = \frac{d^2 U_L}{dS_L^2} (dS_L)^2 = \frac{d^2 U_L}{dS_L^2} dS^2 \sim \frac{N^2}{N_L}$$

izotermický proces

neboť $U_L \sim N_L$
 $\frac{\partial U_L}{\partial S_L}$ intenzivní $\frac{\partial^2 U_L}{\partial S_L^2} \sim \frac{1}{N_L}$
 $dS \sim N \quad dS^2 \sim N^2$

zároveň $du \sim N$ $d^2u = \frac{N^2}{N} = N$

$\Rightarrow \frac{d^2u}{d^2u_L} \sim \frac{N_L}{N} \rightarrow \infty$ $\text{ten } d^2u \gg d^2u_L$

$d^2F = d^2u \approx d^2u_{\text{celk}}$

Rovnovážné hodnoty volných vnitřních parametrů ξ v systému v tepelném kontaktu s lázní minimalizují hodnotu Helmholtzovy volné energie na podprostoru stavů $T = \text{teplota lázně}$ a $X = \text{konst.}$

$F = U - TS$

nejjednodušší $F = F(T, V, N)$

obecně, nejen konst. T $dF = du - Tds - SdT$
 $= Tds - pdv + \mu dN - Tds - SdT$
 $= -pdv + \mu dN - SdT$

princip extrémní funkce, protože $\frac{\partial F}{\partial V}|_{T,N}$ je zrovna $-p$, což je ta věc, co se vyrovnává

naopak S by dělal problémy, ale my používáme F v tomto tvaru právě v případech, kdy $dT = 0$

Eulerova rovnice $U = TS - pV + \mu N$ $T, -p, \mu$ funkce S, V, N
 $F = -pV + \mu N$ $-p, \mu$ funkce T, V, N

izotermická energie v systému s konst. počtem částic $dF|_{T,N} = dW \Rightarrow W_{iz,N} = \Delta F$

F je stavová proměnná - někdy se pomocí ní dá snáze spočítat práce

Legendreova transformace entropické fundamentální rovnice

$S = S(U, V, N) \rightarrow S[\frac{1}{T}](\frac{1}{T}, V, N) = S(\frac{1}{T}, V, N) - \frac{U}{T}(\frac{1}{T}, V, N) = \frac{TS - U}{T} = -\frac{F}{T}$
 $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}|_{V,N}$ funkce klasicen

$S[\frac{1}{T}](\frac{1}{T}, V, N) = -\frac{F}{T}(T, V, N)$... snadné ukažat pro to princip maxima $dS[\frac{1}{T}] = 0$ $d^2S[\frac{1}{T}] < 0$

$F(T, V, N) = U(T)(T, V, N)$

můžeme ale být v jiné situaci, např.



adiabaticky izolované, ale s přístevn utěčením teplo, kanál se stává práce

"jedna z asi tří věcí, co si musíte pamatovat": $du = Tds - pdv + \mu dN$ ($+ \vec{H} d\vec{n} + \vec{E} d\vec{p}$)

objem se mění, není to moc dobrá proměnná - chtěli bychom přejít k p

$U(S, V, N) \rightarrow U[p](S, p, N) = U - \frac{\partial U}{\partial V}|_{S,N} V$ $\frac{\partial U}{\partial V}|_{S,N} = -p$

$U[p](S, p, N) = H(S, p, N) = U + pV|_{V=V(S,p,N)}$ **ENTALPIE**

princip extrémní: $dH|_{S,p,N} = 0$ $d^2H|_{S,p,N} > 0$

minimální nápis diferenciál $dh|_{s,p,N} = dh + pdv + vdp - Tds - pdv + \mu dn + pdv + vdp$
 $= Tds + \mu dn + vdp$

proč mají enthalpii rádi chemici: $dh|_{s,p,N} = Tds = dS$ pro $dp = dn = 0$ odpovídá teplu

GIBBSŮV POTENCIÁL

$g = g(T, p, N) = U(T, p, N) = U - TS + pV$ Dovedit tak, aby byly nezávislé T, p, N

kontakt s teplem i mechanickou lázní - kontrolována teplota a tlak
 typicky včera ra včera za pokojové teploty (fázové přechody)

$dg = -SdT + vdp + \mu dn$ (případně $\sum \mu_i dn_i$)

$\Rightarrow g = \mu N \Rightarrow$ hustota gibbsova potenciálu je přímo chemický potenciál

$U(T, p, \mu) (T, p, \mu) =$ identicky 0
 potřebujeme alespoň jednu extenzivní proměnnou

tak zvaný velký nebo grand-kanonický potenciál

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

$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

hlavní message: nepotřebujm vědět, jaký máj písmečko a jak se jmenujau, potřebujm smít nápisť jejíh diferenciál

Přednáška 6

fundamentální rovnice $U = U(S, \vec{X}, \vec{Z})$

$$dU = T dS + \sum_i y_i dx_i + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial z_i} \right) dz_i$$

\downarrow
 $-pdV + \mu dN$

rovnováha: $dU|_{S, \vec{X}} = 0$ & $d^2U|_{S, \vec{X}} \geq 0 \iff \delta U|_{S, \vec{X}} > 0$

naposledy jsme si ukázali, že když náhodou nejsme v téhle obskurní situaci, že bychom kontrolovali vnitřní energii (což nejsme nikdy), můžeme pomocí Legendreovy transformace napsat jinou fundamentální rovnici s jiným termodynamickým potenciálem

např.: kontrolujeme-li teplotu (kontakt s velkou tepelnou lázní, která teplotu nemění), můžeme pomocí Legendreovy transformace ($S \rightarrow T$) dostat Helmholtzovu volnou energii

$$F = U - TS \quad |_{S=\delta(T, V, N)} \quad dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad \text{plní princip minima} \quad \delta F|_{T, \vec{X}} > 0$$

Koeficienty lineární odezvy (obecně se nazývají susceptibility)

veličina Z

Starový prostor parametrizován proměnnými X, Y

chtěli bychom: $Z = Z(X, Y)$

co reálně máme studovat: změnu Z při konst. Y a malé změně X

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial X}|_Y dX \quad \text{LINEÁRNÍ ODEZVA (první člen Taylora)}$$

koeficient lineární odezvy
často se dá různými způsoby měřit

máme pak často dokonce $\Delta Z = \int_{X(A)}^{X(B)} \frac{\partial Z}{\partial X}|_Y dX$

"když nevíš, tak derivuj!"

dostaneš nějaký koeficient lineární odezvy a s ním často pak umíš něco dělat"

Př. prostor parametrizovaný p, T

chceme vztah pro objem

definujeme si dva koeficienty lineární odezvy

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \dots \text{koeficient teplotní roztažnosti}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \dots \text{koeficient izotermické kompresibility}$$

je vždy kladný - ukážeme

přímě $dV = V\alpha dT - V\kappa_T dp$

"co je za tou láskou termodynamiky ke koeficientům lineární odezvy?"

chtěli bychom test vyzkoušet $dp = \bigcirc dT + \bigcirc dV$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T^{-1} = -\frac{1}{V\kappa_T}$$

věta o implicitní funkci

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -\frac{V\alpha}{-V\kappa_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$dp = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT - \frac{1}{V\kappa_T} dV$$

tzv. je to INVERTOVATELNĚ, ale musí být chápano LOKÁLNĚ

má souvislost s potenciály:

např. α : derivace V podle T za konst. p

uvádějí proměnné jsou T a p

\Rightarrow pracujeme s Gibbsovým potenciálem

$$2 \quad dg = -s dT + v dp + \mu dN \quad \text{víme, že } v = \frac{\partial g}{\partial p}$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)_N$$

podobně $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_{T,N}$

... DEFINICE α a κ_T z fundamentální rovnice

propište se to do etahů mezi druhými derivacemi různých potenciálů

\rightarrow čtyři ještě tyto derivace

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{p,N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,N}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T \partial V} \right)_N = \text{podle druhých derivací } g$$

tvrdíme, že $\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}$ (záměnnost 2. parciálních derivací)

\hookrightarrow 2. derivace Helmholtzovy volné energie

tím pádem ale $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} \right)_N = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T} \right)_N = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T,N}$ *entropie!!!*

Tepelná kapacita

za konst. X

$$c_X = \frac{dQ}{dT} \quad (\Leftrightarrow) \quad dQ = c dT$$

totální derivace (na rozdíl od parciální derivace \otimes)

ovšem: řešíme změnu tepla podle konkrétní trajektorie, podle které se mění X

(X je libovolná stavová proměnná nebo bližší funkce)

po konkrétní trajektorii existuje funkce Q (ujaha' proměnná), kterou si parametrujeme trajektorií, třeba T)

\hookrightarrow funkce jedné proměnné, podle které derivujeme

víme $dQ = dU - dW$

$$c_X = \frac{dU - dW}{dT} \Big|_X$$

rozoberme konkrétní příklady

$X = V$ izochorická tepelná kapacita $c_V = \frac{dU + p dV}{dT} \Big|_V = \frac{dU}{dT} \Big|_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

$X = p$ izobarická tepelná kapacita $c_p = \frac{dU + p dN}{dT} \Big|_p = \frac{d(U + pV)}{dT} \Big|_p = \frac{dH}{dT} \Big|_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

$$dH = T ds + v dp + \mu dN$$

obecně naše hlavní definice tepelné kapacity je

$$c_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

Maxwellovy relace = záměnnost druhých derivací termodynamických potenciálů

např. $dU = T ds - p dN + \mu dN$

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

$\partial S \partial N$: $\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}$

$\partial V \partial N$: $-\left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}$

vnitřní energie pro jednoduchý systém generuje tyto tři Maxwellovy relace je třeba si pamatovat diferenciál vnitřní energie a nejvíce se to dopodírá (případně ještě i s převodem Legendrovou transformací na jiný termodynamický potenciál)

k čemu jsou maxwellovy relace:

máme-li nějakou nepříjemnou derivaci (například derivaci entropie podle čehokoliv jiného než entropie), můžeme se jí zbavit – Maxwellova relace říká, že se rovná nějaké jiné derivaci, která bude nejspíš výrazně lépe měřitelná

př.: $-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$ víme: T, V, N musí být nezávislé proměnné \Rightarrow Helmholtzova volná energie

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$\text{z toho } -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Mayerův (?) vztah

– vztah mezi tepelnými kapacitami

$$c_p = c_v + R$$

N uvažujeme celou dobu konstantní

$$c_v = T \left(\frac{\partial S(T, V, N)}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S(T, p(T, V, N), N)}{\partial T} \right)_V$$

$$= \underbrace{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}}_{c_p} + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$$

co je more tohle?

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

tohle se zbavíme Maxwellovou relací

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

$$c_v = c_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} < c_p$$

ideální plyn: $pV = Nk_B T \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{1}{V} \frac{Nk_B}{p} = \frac{1}{T}$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{1}{V} \frac{Nk_B T}{p^2} = \frac{1}{p^2}$$

$$\Rightarrow c_v = c_p - TV \frac{1}{T^2} = c_p - \frac{pV}{T} = c_p - Nk_B = c_p - R$$

Podmínky stability aneb proč κ_T je větší než 0

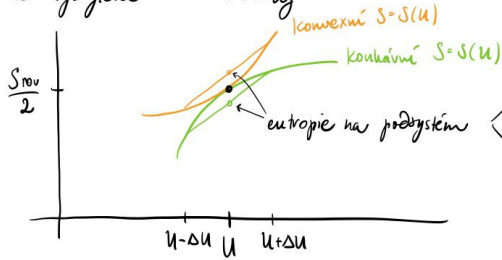
$$S = S(U, \bar{X}, \bar{Z}) \quad \delta S|_{U, \bar{X}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad dS = 0 \quad \& \quad d^2 S \leq 0$$

víme, že \bar{Z} se nestaví tak, aby S byla maximální
 chceme ukázat, že ve skutečnosti je S konkávní a vůči U, \bar{X} (resp. U, V, N)

máme dva identické podsystemy $S_{tot} = S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2)$
 ↑ stejná funkce S ↑

víme: rovnovážné $S = 2 S(U, V, N)$, přičemž $U_1 = U_2 = U = \frac{1}{2} U_{celk}$ a podobně pro V, N
 (hodnoty se vyrovnají)

máme vyobrazení z rovnováhy:



- pro konvexní vztah - to vyjde, systém by v tom případě nebyl v rovnováze - nebyl by stabilní vůči fluktuacím (entropie chce vzrůstat)
- pro konkávní vztah - to je ok

$S = S(U)$ musí být globálně konkávní

obecně platí $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}$

\Rightarrow z obrázku máme $S(U+\Delta U, V, N) + S(U-\Delta U, V, N) - 2S(U, V, N) \leq 0$

$$\xrightarrow{\Delta U \rightarrow 0} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$$

obecnější "konkávnost" ve všech proměnných (kdy se myslí negativně semi-definitní Hessián δ)

$S_{tot} = \sum_{\alpha=1}^k S(U^\alpha, X_i^\alpha)$ a ... různé podsystemy

$\delta S_{tot} = \sum_{\alpha} \sum_{i=0}^k \frac{\partial S}{\partial X_i} \Big|_{\bar{X}=\bar{X}^\alpha} \delta X_i^\alpha$ kde $U = X_0$

≈ 0 protože fluktuujeme kolem rovnovážného systému a změny jednoho podsystemu vyvolají změny druhého nebo tak něco

$+ \frac{1}{2!} \sum_{\alpha=1}^k \sum_{ij} \frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \delta X_i^\alpha \delta X_j^\alpha = \frac{1}{2} \cdot 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \delta X_i \delta X_j \right) \leq 0$

↑ pořadí jsme pro libovolné $\delta X_i \delta X_j$
 tato lineární dvojnásobná musí být negativně semi-definitní
 ↓
 tj. také musí platit pro matici Hessiánu $\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j}$

víme $\delta^2 S = -\frac{1}{T} \delta^2 U \Rightarrow$ Hessián U je pozitivně semi-definitní (U je globálně konvexní ve všech proměnných)

$\delta^2 U = \delta T \delta S - \delta p \delta V + \delta \mu \delta N \stackrel{\otimes}{\geq} 0$ takže ještě platí - ovšem ve všech uvedených fluktuacích $\delta T, \delta S, \delta p, \delta V, \delta \mu, \delta N$ jsou nezávislé

pokud ostanní máme dopodívat z těch nezávislých, můžeme a nezávisle zvolit libovolnou trojici fluktuací

volíme za nezávislé $\delta T, \delta p, \delta N$ (Gibbovska reprezentace)
 je třeba $\delta S, \delta V$ a $\delta \mu$ vyjádřit pomocí $\delta T, \delta p, \delta N$

$$\delta S = \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} \delta p + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} \delta N \right) \delta T$$

$$\delta V = \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} \delta N \right) - \delta p \quad \text{indukované fluktuace}$$

$$\delta \mu = \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N} \delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \delta N \right) \delta N$$

Dobudíme 90 \circ

$$0 \leq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}^2 (\delta T)^2 + \delta T \delta p \left(\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \right) + \delta T \delta N \left(\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N} \right) + (\delta p)^2 \left(- \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} + \delta p \delta N \left(- \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \right) + (\delta N)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p}$$

$= -2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -2V\alpha$

$dg = -S\delta T + V\delta p + \mu\delta N$... některé členy se vynulují z maxwellových relací

$$\delta^2 U = \begin{pmatrix} \delta T & \delta p & \delta N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{c_p}{T} & -V\alpha & 0 \\ -V\alpha & V\kappa_T & 0 \\ 0 & 0 & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta p \\ \delta N \end{pmatrix} \geq 0$$

tu. tahle matice má být pozitivně semidefinitní

Sylvesterovo kritérium:
 (determinanty podmatic)

$$\frac{c_p}{T} > 0 \Rightarrow c_p > 0$$

$$\frac{c_p}{T} V\kappa_T - V^2\alpha^2 > 0 \Rightarrow c_p \kappa_T > \frac{V^2\alpha^2}{TV} = \frac{V\alpha^2}{T} > 0 \Rightarrow \kappa_T > 0$$

$$\left(\frac{c_p}{T} V\kappa_T - V^2\alpha^2 \right) \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} > 0$$

důležitý závěr:

$$\boxed{\begin{matrix} c_p > 0 \\ \kappa_T > 0 \end{matrix}}$$

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_p}{c_v} > 1$$

užho více uvidím, kde se tohle vztá

ukáže se $U(S, V, N)$... konvexní ve všech proměnných
 $F(T, V, N) = U - TS(T, V, N)$ $\begin{cases} \text{konvexní ve } V, N \\ \text{konkávní v } T \end{cases}$

platí obecně: Legendrova transformace mění konvexitu na konkávnitu a naopak

\Rightarrow konvexní v extenzivních, konkávní v intenzivních proměnných

proč to nevadí při hledání podmínek stability: intenzivní proměnné (zde T) považujeme při hledání minima daného potenciálu za kontrolovaný konst. parametr, ve kterých proměnných (když tomu jeme si to zavedeš in the first place) myslím)

z konkávnosti/konvexity vidíme rovnou znaménka druhých derivací - ty odpovídají často koeficientům lineární odezvy, tímto způsobem můžeme zjistit jejich znaménko (např. κ_T, c_p)

Přednáška 7

14.11.2024

fáze = makroskopická doména, která je prostorově homogenní

za jistých podmínek může více fází koexistovat v rovnováze (křivky koexistence v pT fázovém diagramu)

známé fáze: plynná, kapalná, pevná

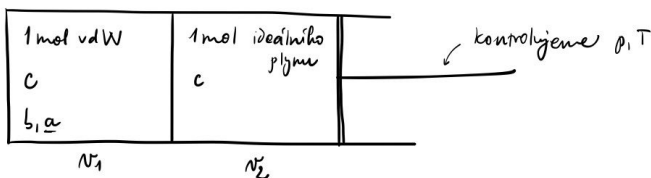
u mnoha látek může existovat více pevných fází (různá krystalizace, u magnetik třeba paramagnetická a feromagnetická fáze)

fázové přechody

- prvního druhu – jedna a druhá fáze mají různé hustoty termodynamických veličin, především entropie – typicky se s tímto fázovým přechodem pojí nenulové latentní teplo (typický příklad: změny skupenství)
- druhého druhu = spojitě fázové přechody – nulové latentní teplo, často (ne vždy) spojeny se změnou symetrie (typický příklad: přechod od tekutosti k supratekutosti, přechody v magnetikách)

Začneme:

Přechod mezi kapalnou a plynnou fází van der Waalsova plynu



přirozené proměnné tohoto systému: $p, T \leftrightarrow G(T, p, N)$ Gibbsův potenciál

proč studujeme tento systém a ne jen vdW plyn? – pro izolovaný vdW plyn neumíme napsat tvar $G(T, p, N)$, ale pro tento kompozitní systém ano

mezi komorami se vyměňuje teplo (\Rightarrow stejná teplota)

přepážka mezi plyny se pohybuje volně (\Rightarrow stejný tlak)

volným vnitřním parametrem je v_1

$$g = g(T, p, v_1)$$

máme celou dobu neměnný počet částic – počítáme vše na jeden mol (jakoby molární hustotu těch veličin)

volná energie $f = u - Ts = f(T, v)$

$$f_{id}(T, v_2) = RT \left(f_0^{id} - \log(T^c v_2) \right)$$

$$f_{vdW}(T, v_1) = RT \left(f_0^{vdW} - \log(T^c (v_1 - b)) \right) - \frac{a}{v_1}$$

„uhádnuto“ – je to správné! $df = -SdT - pdv \Rightarrow p = -\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ ano, to je správná vdW rovnice ^{stanová}

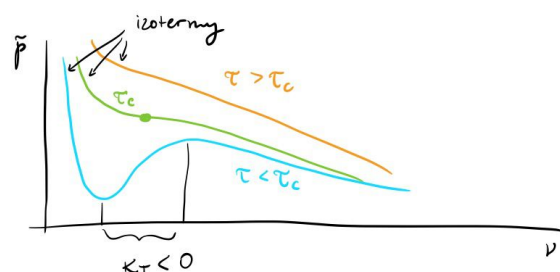
tohle úplně nechápu, ale zkusím si to napsat:

fázové přechody se dějí ve chvíli, kdy jsou věci divný a izotermická kompresibilita, která je normálně kladná, je záporná jde o to, že v tu chvíli dosavadní teorie z pohledu těch podmínek stability nefunguje

???

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

KRITICKÝ BOD = INFLEXNÍ BOD na zelené křivce



$$\begin{aligned} p_{vdW} &= \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \\ \frac{dp}{dv} &= 0 \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0 \quad \leftarrow T_c, p_c, v_c \\ T_c &= \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad v_c = 3b \\ T &= T_c \zeta \quad p = p_c \tilde{p} \quad v = v_c \tilde{v} \\ \tilde{p} &= \frac{8}{3\tilde{v}-1} - \frac{3}{\tilde{v}^2} \quad \text{universalita} \end{aligned}$$

přeskalování do vhodných bezrozměrných proměnných $\tau, \tilde{p}, \tilde{v}$

v nich tvar stejný pro všechny vdW plyny (liší se hodnotami a, b)

$$f = f(T, v = v_1 + v_2, n_1)$$

$$p = - \frac{\partial f}{\partial v} = \frac{RT}{v - v_1} \Rightarrow p v = RT + p v_1$$

$$g = f + p v = f \Big|_{v = \frac{RT}{p} + v_1} + RT + p v_1$$

$$g(T, p, n_1) = RT \left(g_0 - \log \left(T^{2c} (v_1 - b) \frac{RT}{p} \right) - \frac{a}{v_1} + p v_1 \right)$$

$$g(\tau, \tilde{p}, \nu) \stackrel{n_1 = n_0 \nu}{=} = \frac{a}{q b} \tilde{g}(\tau, \tilde{p}, \nu)$$

$$\text{kde } \tilde{g}(\tau, \tilde{p}, \nu) = \tilde{g}_0 \tau + \nu \tilde{p} - \frac{3}{\nu} - \frac{d}{3} \tau \log \left(\tau^{2c+1} (3\nu - 1) \tilde{p}^{-1} \right)$$

extrémy nezávisle na a, b - jedině, v čem je a, b schováno, je \tilde{g}_0 , ale stejně se derivuje podle ν

dneska je tady spousta obrázků a já to nestíhám chápat a zároveň psát

nahrazení křivky s nestabilní částí globálně stabilní křivkou (pomocí obálky tečen) = Maxwellova konstrukce (???)

Clapeyronova rovnice – hledání tvaru křivky koexistence

$$g = N_{xg} \underbrace{g_g(T, p)}_{= \mu_g(T, p)} + N_{x_e} \underbrace{g_e(T, p)}_{= \mu_e(T, p)} \quad x_g, x_e \dots \text{podíl plynu a kapaliny}$$

víme, že na křivce koexistence $\mu_g = \mu_e$... tj. rovná rovnice \Rightarrow jde najít $p = p(T)$

$$d\mu = -s dT + v dp$$

$$-s_g dT + v_g dp = -s_e dT + v_e dp$$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_{cc} = \frac{s_g - s_e}{v_g - v_e} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{T \Delta s}{T \Delta v} = \frac{l}{T \Delta v} \quad \leftarrow \text{Clapeyronova rovnice}$$

↗ latentní teplo

↘ křivka koexistence

Clausius-Clapeyron (modifikace)

kapalina \leftrightarrow plyn \sim ideální plyn
 $v_g \gg v_e \quad \Delta v \sim v_g = \frac{RT}{p}$

$$\frac{dp}{dT} \Big|_{cc} = \frac{l_p}{RT^2} \quad \text{pro } l \text{ konst. lze zintegrovat}$$

$$\log \frac{p}{p_0} = - \frac{l}{R} (T^{-1} - T_0^{-1})$$

Kirchhoffova rovnice $\frac{dl}{dT} \Big|_{cc} = \Delta c_p$

rovnice pro trojný bod $\mu_s(T, p) = \mu_l(T, p) = \mu_g(T, p) \dots$ 2 rovnice v 2D prostoru \Rightarrow 1 bod

"... to co jsme tady chtěli udělat, a to je pochopit destilaci – to se obzvláště za prohibice může hodit"

Gibbsovo pravidlo fází

pro vícesložkový systém do rovnice trojného bodu přibude další nezávislá proměnná, a to poměr jednotlivých chemických komponent \Rightarrow "trojný bod" je trojná křivka

máme-li systém, kde je k chemických komponent a π fází v rovnováze, má dimenzi

$$2 + k - \pi$$

$$\text{interior} \quad g = \sum g(T, p, N_1^p, \dots, N_k^p) = \sum_{p=1}^{\pi} \sum_{j=1}^k \mu_j^p N_j^p$$

$$dg = \sum_{p,j} \mu_j^p dN_j^p = 0$$

$$\text{zároveň ale} \quad \sum_p dN_j^p = 0 \quad \forall j \in \{1, \dots, k\}$$

$$\text{Lagrangeovy multiplikátory:} \quad d\tilde{g} = dg + \sum_j \lambda_j \sum_p dN_j^p$$

$$d\tilde{g} = \sum_p \sum_j (\mu_j^p + \lambda_j) dN_j^p = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_j^p = -\lambda_j = \mu_j^q \quad \dots \quad k(\pi-1) \text{ podmínek rovnováhy}$$

\vee \otimes máme $2 + \pi \cdot k$ proměnných
 \downarrow
 π, π tenhle

$$\sum_{j=1}^k c_j^p = 1 \quad \forall p \in \{1, \dots, \pi\} \quad \text{we } c_j^p \text{ je koncentrace } j\text{-té složky ve fázi } p$$

... π varel
 (v dané fázi se musí sečíst na jednotku)

\Rightarrow $2 + \pi(k-1)$ nezávislých proměnných

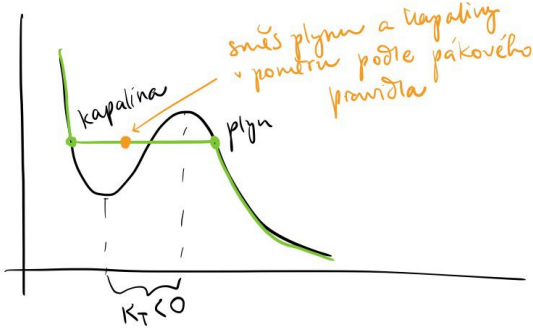
je-li π fází v rovnováze, máme ještě $k(\pi-1)$ varel navíc $\otimes \otimes$

\Rightarrow $2 + \pi k - \pi - k\pi + k = 2 + k - \pi$ dimenzi stavového prostoru

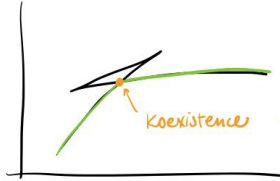
disclaimer: já se omlouvám, dneska ty zápisky stojí za prd a půlka věcí tam není

Přednáška 8

"raději tydný se už vrhneme na takový crash kurz statistické fyziky"



Gibbův potenciál



stabilní gills
 $g_L(T, p) = g_G(T, p) \Leftrightarrow \mu_G(T, p) = \mu_L(T, p)$

fázový přechod 1. druhu - derivace g je nepojitá (vidíme zub v grafu)
 obecně $s_L \neq s_G \Leftrightarrow T \Delta s = l$
 $n_L \neq n_G \Leftrightarrow \Delta v \neq 0$
 $\Delta f, \Delta h \neq 0$

spojité fázové přechody

$\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)$ & první (případně vyšší) derivace g jsou spojité

nefunguje Clapeyronova rovnice, protože diferenciování tohoto

$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$ platí identicky, neboť $s_1 = s_2$
 $v_1 = v_2$

$\left. \begin{matrix} s_1(T, p) = s_2(T, p) \\ v_1(T, p) = v_2(T, p) \end{matrix} \right\} \Rightarrow$ diferenciování \Rightarrow Ehrenfestovy rovnice jako např.: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T}$

ale často při fázových přechodech kritické jevy - koeficienty lineární
 zmeny divergují - stejně to nefunguje \rightarrow budem se dále debát

Gibbsovo pravidlo fází: dimenze nábřehy koexistence je $2 + k - \pi$

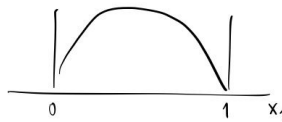
///

Binární systémy – koexistence dvou chemických komponent

$g = u - Ts + pV$

S ... směšovací entropie

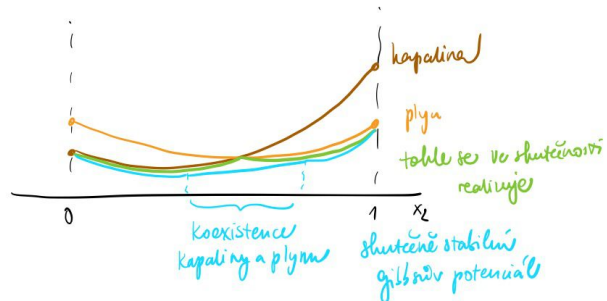
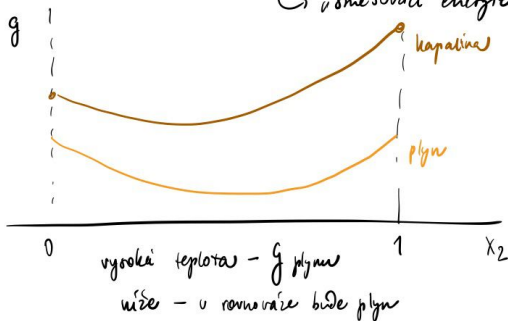
$S = -k_B \sum_{i=1}^2 x_i \log x_i$
 \hookrightarrow ideální plyn

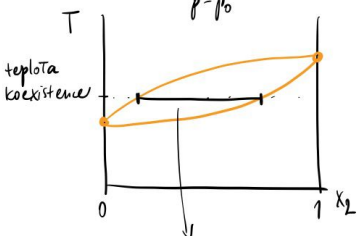


u ... nemůže být o zcela neinteragujících částicích, to by nedocházelo k fázovému přechodu

$u =$ kinetická část + interakční energie 1-1 + interakční energie 2-2 + interakční energie 1-2
 $= u_0 + u_{12}$

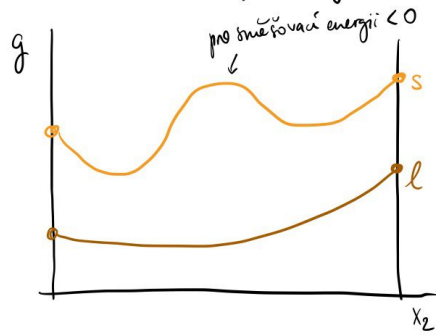
u_{12} "směšovací energie", která může být buď kladná



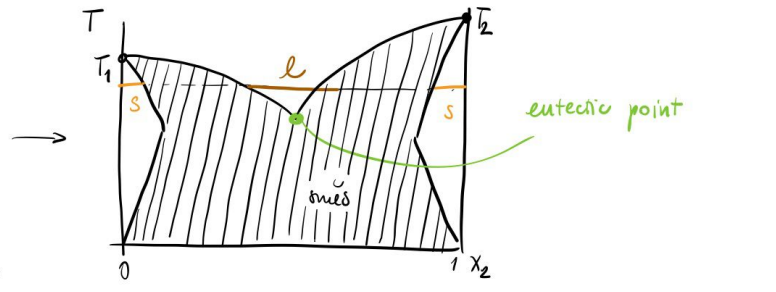
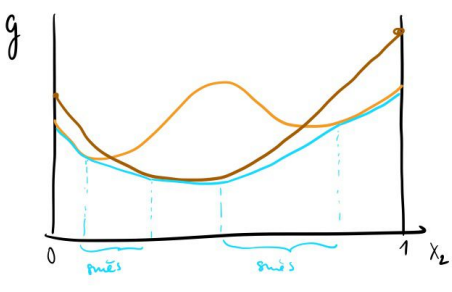
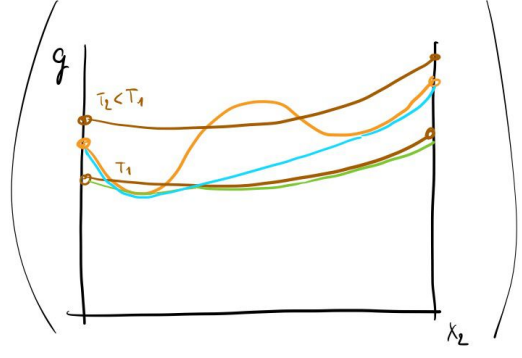


rozsah koncentrací, pro něž je při dané teplotě možná koexistence dvou fází

Přechod kapalina - pevná fáze

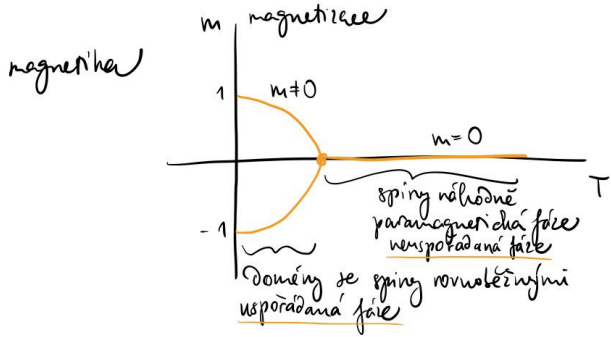


směšování teploty =>



Kritické jevy

• kritický bod – bod, kde divergují nějaké fyzikálně relevantní veličiny (koeficienty lineární odezvy)



m... parametr uspořádání

m > 0 T < Tc (usp.)
m = 0 T > Tc (nusp.)

* tedy bylo nějaké povidání např. o kritické opalescenci a o tom, že se všechny plyny v kritickém bodě chovají stejně ke sledu na molekulární strukturu *

ředukovaná van der Waalsova rovnice

$$p = \frac{8t}{3v-1} - \frac{3}{v^2} \quad (\text{je zbarvena parametry } a, b)$$

v kritickém bodě p=1 v=1 t=1

píšeme p=1+p', t=1+t', v=1+v'

dosadit do rovnice... jsme-li blízko kritického bodu, můžeme provést rozvoj

$$1+p' = \frac{8(1+t')}{3(1+v')-1} - \frac{3}{(1+v')^2}$$

$$\text{Taylor: } p' = 4t' - 6(t'v') - \frac{3}{2}v'^3 + 9(t'v'^2) + o(t'^4)$$

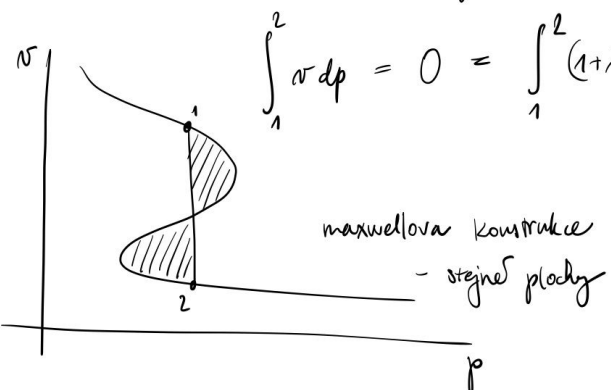
$$K_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T^{-1} \approx \left(-6\hat{t} - \frac{9}{2}\hat{v}^2 + 18\hat{t}\hat{v} \right)^{-1}$$

pro $\hat{v} \rightarrow 0 \Rightarrow K_T \sim \frac{1}{\hat{t}} \sim \frac{1}{T-T_c} = (T-T_c)^{-\beta} \Rightarrow \beta = 1$



$T = T_c, \hat{t} = 0 \Rightarrow \beta = -\frac{3}{2} \hat{v}^3$

$$\hat{v} \sim \hat{p}^{1/3} = (p - p_c)^{1/3}$$



$$\int_1^2 v dp = 0 = \int_1^2 (1 + \hat{v}) dp = \underbrace{p_2 - p_1}_0 + \int_1^2 \hat{v} dp = \int_1^2 \hat{v} \left(\frac{\partial p}{\partial \hat{v}} \right)_T d\hat{v}$$

$$= \int_1^2 \left(-6\hat{t}\hat{v} - \frac{9}{2}\hat{v}^3 + 18\hat{t}\hat{v}^2 \right) d\hat{v}$$

$$= -3\hat{t}(\hat{v}_2^2 - \hat{v}_1^2) - \frac{9}{8}(\hat{v}_2^4 - \hat{v}_1^4) + 36\hat{t}(\hat{v}_2^3 - \hat{v}_1^3) = 0$$

pro $\hat{t} \rightarrow 0$ vede na $|\hat{v}_1| = |\hat{v}_2| \Rightarrow v_g = v_c + \hat{v}$
 $v_l = v_c - \hat{v}$

koexistence plyn-hapalina

$p_c = p_g$ \Rightarrow $\hat{v}^2 \sim \hat{t}$
 kvadraticke zmeny se odectou

$$-6\hat{t}\hat{v} - \frac{3}{2}\hat{v}^3 = 6\hat{t}\hat{v} + \frac{3}{2}\hat{v}^3$$

$$0 = 12\hat{t} + 3\hat{v}^2$$

$$\hat{v}^2 \sim \hat{t}$$

jak je to ve skutečnosti:

- vychází to tak, že ty závislosti jsou pro všechny plyny stejné, bez ohledu na to, jestli je to vzácný plyn nebo molekulární metan (to souhlasí s teoretickým závěrem toho, co jsme právě spočítali pomocí vdW)
- exponenty závislostí jsou experimentálně jiné, než jaké je dává vdW model – vdW pracuje se středním polem, nebere v úvahu fluktuaace, které jsou kolem kritického bodu velmi velké a střední pole na ně nestačí

Landau

$g = g(T, \Phi)$, kde Φ je parametr uspořádání (magnetizace, objem)

Φ je kolem kritického bodu z definice malinké \Rightarrow provede se rozvoj ve Φ

\hookrightarrow je vyroben tak, že nad kritickou teplotou je nula a jinak spojitě

$$g(T, \Phi) = g_0(T) + g_1(T)\Phi + g_2(T)\Phi^2 + g_3(T)\Phi^3 + g_4(T)\Phi^4$$

$\underbrace{g_0(T)}_{=0}$ jsme v minimum $\frac{\partial g}{\partial \Phi} = 0$
 $\underbrace{g_2(T)}_{>0}$ $K_T > 0$
 $\underbrace{g_3(T)}_{=0}$ pro magnetické systémy, protože ty závisí pouze na směru se vidou mocninou

obecně dá Landauova teorie to samé, co to, co jsme počítali předtím

teorie středního pole je v Landauovi schovaná tak, že ve skutečnosti s těma fluktuacema ten rozvoj napsat nejde, protože koeficienty divergují

takže to, že jsme ho napsali, už samo o sobě předpokládá nějaké středování

renormalizační grupa – ???

na příště (za dva týdny) si zopakovat hamiltonovský formalismus

Přednáška 9 – Statistická fyzika

Makrostav v termodynamice: popsán stavovými proměnnými U, X_1, X_2, \dots, X_k

Fundamentální rovnice $S = S(U, X_1, \dots, X_k)$ $ds = \frac{1}{T} du - \sum_i \frac{\mu_i}{T} X_i$

fundamentální rovnice je ekvivalentní znalosti k pohybových rovnic $y_i = y_i(U, X_1, \dots, X_k)$

→ dostávají se z experimentu nebo například ze statistické fyziky

Termodynamický přístup je velmi univerzální, fundamentální v tom, že neobsahuje žádnou informaci o mikroskopické struktuře a mikrostavech – tzn. na mikrostruktuře nezávisí.

Na druhou stranu ale *není* fundamentální v tom, že nevychází z nějakých prvních principů, není propojen s klasickou mechanikou.

Klasická fyzika – fázový prostor

- konfigurační prostor Q
 - prostor hybností – kotečný prostor T_d^*Q
- $\left. \begin{matrix} T^*Q \\ T_d^*Q \end{matrix} \right\}$ kotečný bundl = fázový prostor

Hamiltonova funkce $H = H(p, q)$ zpravidla $= T + V$

Pohybové rovnice $\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$ $\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$

= Hamiltonovy kanonické rovnice

cíl statistické fyziky: vydestilovat termodynamické principy z klasických pohybových rovnic (aplikovaných na mnoho částic)
 jeden ze základních problémů: Hamiltonovy kanonické rovnice (podobně jako všechny ostatní vyjádření pohybových rovnic) jsou reverzibilní v čase, zatímco jeden ze základních rysů termodynamiky je, že se tam objeví časová nevratnost
 pokud člověk popíše systém pomocí pohybových rovnic jednotlivých částic, má fázový prostor nějakou směšnou dimenzi jako 10^{23} , tolik pohybových rovnic samozřejmě neumíme exaktně vyřešit => statistický přístup
 správněji by se mělo ve statistické fyzice vycházet z kvantové mechaniky, ale ne v tomto kurzu

KLASICKÁ

fázový prostor T^*Q
 mikrostav $\mu \leftrightarrow (p, q) \in T^*Q$
 hamiltonova funkce $H(p, q)$
 hamiltonovy kanonické rovnice

KVANTOVÁ

Hilbertův prostor \mathcal{H}
 $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$
 hamiltonián \hat{H}
 Schrödingerova rovnice

Měření makroskopického stavu z pohledu mikrosvěta – jedna z hlavních charakteristik je, že trvá makroskopicky dlouho

veličina $X = X(p, q)$
 měříme hodnotu sledovanou přes čas $\langle X(t) \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t X(p(t'), q(t')) dt'$
nehrstokopicky relevantní veličina *trvale existuje v fázovém prostoru*

v termodynamicky rovnovážném stavu $\langle X(t) \rangle$ není funkce času

? $\int d^3p d^3q \underbrace{w_H(p, q, t)}_{\text{relativní hustota pravděpodobnosti}} X(p, q) = \langle X(t) \rangle$
 integrál přes celý fázový prostor $\int d^3p d^3q w_H(p, q, t) = 1$
 $w_H(p, q, t) d^3p d^3q = P_H(p, q)$... *pravděpodobnost, že nalezneme systém právě ve stavu (p, q) v čase t*

potom: $S = S[w_H]$... entropie jako funkcionál w_H (vs. ostatní termodynamické veličiny asociované přímo s funkcemi na fázovém prostoru, např. $U \leftrightarrow H(p, q)$, entropie ne - je to kolektivní statistická veličina)

idea za tímto integrálem: é, no, nějaká je, nejsem si jistá, jak to formulovat

Ergodická teorie (trochu nad rámec)

systém je ergodický tehdy, pokud $\exists \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \chi(p(t), q(t)) dt$ & nezávisí na poč. podmínkách $p(0), q(0)$.

pro takový systém se rovnají integrály $\frac{1}{T} \int_0^T \chi(p(t), q(t)) dt \stackrel{(*)}{=} \int d^{3N}p d^{3N}q w_T(p, q, t) \chi(p, q)$
 ten ten přístup lze použít

- lze dokázat, že to (matematicky) funguje

na druhou stranu pro ten přístup funguje i pro systémy, které nejsou ergodické nebo pro některé hodnoty, než by z teorie vycházelo
 ergodické ano: deterministický chaos

ergodické ne: jednoduché systémy jako netematické kyvadlo nebo ideálních harmonických oscilací - přesto \otimes funguje (asi!)

Jak se dostat k hustotě pravděpodobnosti?

víme:

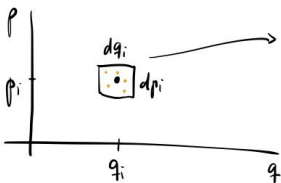
- veličiny definující makrostav
- všechny střední hodnoty veličin (ne nutně jen veličin popisujících makrostav) nemají být funkcí času, jsme-li v rovnovážném stavu => hustota pravděpodobnosti by v rovnováze neměla být funkcí času

ÚKROK STRANOU

ideálně bychom chtěli sledovat trajektorii systému ve fázovém prostoru a z toho to nějak zkonstruovat, ale to má tu nevýhodu, že tu trajektorii sledovat neumíme

místo toho si představíme, že máme velkou spoustu identických systémů charakterizovaných stejnými makroveličinami, nacházejících se ve stejném makrostavu

podíváme se v jednom čase na všechny a na jejich mikrostavy



nalezneme tedy v tom čase nějaký počet dN systémů

$$(p_i, p_i + dp_i) \times (q_i, q_i + dq_i) \leftrightarrow dN(p_i, q_i)$$

pravděpodobnost:

$$P_N(p, q) = \frac{dN(p, q)}{N} = w_T(p, q) d^{3N}p d^{3N}q$$

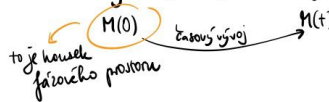
můžeme sledovat časový vývoj: je deterministicky určen kanonickými rovnicemi

element fázového prostoru se transformuje na jiný element fázového prostoru

trajektorie se neprotínají, jinak by vývoj nebyl deterministický

Liouvilleův teorém (to je ten s tím objemem):

$$\Delta\tau = \int d^{3N}p d^{3N}q = \int d^{3N}p d^{3N}q = \Delta\tau'$$



v čase $t=0$ máme v elementu $\Delta\tau$ dN systémů

=> v čase $t=t$ máme v $\Delta\tau'$ stejný množství systémů

$$w_T(p(t), q(t), t) \Delta\tau = w_T(p(t'), q(t'), t') \Delta\tau'$$

že p, q sedí na konkrétní trajektorii, nejsou to nezávislé proměnné

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dw(p(t), q(t), t)}{dt} = 0}$$

$$0 = \frac{dw}{dt} = \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial w}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial w}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial w}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial w}{\partial t} + \{w, H\}$$

dá se též psát

$$= (\nabla w) \cdot v \text{ kde } v = \left(\dot{q}_i, \dot{p}_i \right)_{i=1}^{3N}$$

$$= \nabla(wH)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla(wH) = 0}$$

Liouvilleova rovnice

Jak vypadá rovnovážná hustota pravděpodobnosti (do níž pouze občas leze podmínky rovnováhy)

5.12.2024

některou veličinu $F = F(p, q)$
 v rovnováze $\frac{d}{dt} \langle F \rangle = 0 = \frac{d}{dt} \int d\tau_N \omega(p, q, t) F(p, q) = \int d\tau_N \frac{\partial \omega}{\partial t}(p, q, t) F(p, q) = \int d\tau_N \{H, \omega\} F(p, q) = 0$

↑
jedina závislost na čase

F je cokoliv $\Rightarrow \{H, \omega\} = 0$

$\{H, \omega\} = 0 \Leftrightarrow \omega(p, q, t) = \omega(p, q) \Leftrightarrow \omega$ je integrál pohybu

v tuhle chvíli se dá uvažovat per partes, povrchové členy vymizí, protože ω na okrajích T^*Q je nula

$\Rightarrow - \int d\tau_N \omega \{H, F\} = - \langle \{H, F\} \rangle = \frac{d}{dt} \langle F \rangle$

tedy F je integrál pohybu $\Leftrightarrow \{H, F\} = 0 \Leftrightarrow \langle F \rangle$ nezávisí na čase pro libovolnou hustotu pravděpodobnosti

Hustota pravděpodobnosti může záviset pouze na integrálech pohybu

\hookrightarrow je pouze funkce integrálů pohybu

v nejzjednodušeném případě $w_M = w_M(E, V, N) = w_M(H(p, q); V, N)$
"energie konstantně" parametry fázeového prostoru

Princip stejných pravděpodobností

rovnovážná hustota pravděpodobnosti $w_M = w_M(p, q, E, V, N) = w_M(H(p, q), E, V, N)$

$w_M(p, q, E, V, N) = \begin{cases} \frac{1}{\Sigma(E, V, N)} & H(p, q) = E \\ 0 & \text{jinde} \end{cases}$ $w_M = \frac{1}{\Sigma(E, V, N)} \delta(E - H(p, q))$

jediné, co vím, je, že se systém nachází v podprostoru kompatibilním s makrostavem E, V, N

v tomto podprostoru tedy máme hustotu pravděpodobnosti konstantní, jinde nulovou

Wyzlychom jí nedává konstantní, všichni bychom tam nějakou informaci, kterou nemáme

to je jen speciální případ principu stejných pravděpodobností – něco jako že všechny mikrostavy kompatibilní se stejným makrostavem musí mít stejnou pravděpodobnost

mikrokanonická hustota pravděpodobnosti – nechytla jsem, co to je????

a teď co ta entropie?

Boltzmann: "S = k log(W)"

W ... počet příslušných dostupných mikrostavů

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

normalizovanou hustou $1 = \int \omega d\tau_N = \frac{1}{\Sigma(E, V, N)} \int d\tau_N \delta(E - H(p, q))$
- $\Sigma(E, V, N)$

Σ je jakási obsah/objem dostupné nadplochy ve fázeovém prostoru

proč by takhle měl být dobrý kandidát na entropii?

... tak teď tu Kolorenč udělal magnificentní přednášku a vůbec nevím, jak si cokoliv z toho zapsat

každopádně S = k log(Σ) je postulát

kteřej je nějak motivovanéj a asi nějak dává smysl

ideální plyn

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$q_i \in \left(-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right)$$

$$p_i \in (-\infty, \infty)$$

$$\Sigma(E, V, N) = \int_{H=E} d^{3N}p d^{3N}q = L^{3N} \int_{\sum \frac{p_i^2}{2m} = E} d^{3N}p = V^N \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{(3N/2)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}-1} \rightarrow \text{více}$$

povrch 3N-dimenzionalní sféry o poloměru $r = \sqrt{2mE}$

Stirlingův rozcen $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n \Rightarrow \log n! \approx n \log n - n$

alternativně $n! = \Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx = \int_0^\infty e^{-x+n \log x} dx$

metoda sedlového bodu $I = \int \exp(N\phi(x)) dx \approx \int dx \exp\left(N\phi(x_0) - \frac{N}{2} \phi''(x_0) (x-x_0)^2\right)$
N velice Taylorův rozvoj kolem maxima ($\phi'(x)=0$)

$$= \underbrace{\exp(N\phi(x_0))}_{\text{konst.}} \int dx \exp\left(-\frac{N\phi''(x_0)}{2} (x-x_0)^2\right) \rightarrow \log I = N\phi(x_0) - \frac{1}{2} \log N$$

krat nejvyšší konst.

jestli se tedy řeklo něco o tom, že by se měla integrovat sféra (objem), ne plocha ale ve vyšších dimenzích je většinou objem pod povrchem? takže v termodynamické limitě je to jedno?

$$\frac{S}{k_B} = \log \Sigma = \log \oplus = N \log V + \frac{3N}{2} \log \pi + \log(3Nm) + \left(\frac{3N}{2}-1\right) \log(2mE) - \log\left(\left(\frac{3N}{2}\right)!\right)$$

$$= N \log V + N \log E^{3/2} - N \log N^{3/2} + N \Delta_0 + \mathcal{O}(\log N)$$

Dostáváme z toho

$$S(E, V, N) = N k_B \log V E^{3/2} N^{-3/2} + N \Delta_0$$

$$\frac{\mathcal{O}(\log(N))}{N} \rightarrow 0, N \rightarrow \infty \text{ termodynamická limita}$$

to je skoro entropie ideálního plynu s $c = \frac{3}{2}$ (jednoatomový plyn)
 chybí tam jedno $\frac{1}{N}$... entropie nevstává extenzivně

problém (a tedy asi Kolomošovi lidé muset chvíli věřit) není v $S = k_B \log \Sigma$, ale ve výpočtu Σ ... ideální plyn ve skutečnosti z polohou kvantový stav z nerelativistických částic, což se v klasické mechanice nereflektuje

my jsme použili: $d^{3N}p d^{3N}q$
 mělo by se použít $\frac{1}{N!} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}}$... něco něco Kolomoš se ohání kvantovou mechanikou
 "a proč? no protože kvantová mechanika je ta správná teorie"

\Rightarrow chceme použít takovou míru na fázovém prostoru, aby nám numericky vyšlo stejné Σ jako z klasické a nerelativistické částice se liší o $\frac{1}{N!}$ kvantová teorie

ten správně to je $S = k_B \log \Sigma$ $d\tau = \frac{1}{N!} \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}}$
pomoc pro nerelativistické částice

s touto opravou vyjde extenzivně entropie

"když vám nevychází extenzivně entropie, opravte to tímhle" (na vícem' dodává: to můžete používat, výjma bakalářské zkoušky)

přístup Boltzmannův přístup: započítat konfigurační entropie - je se nepřednáší, jen zmínka navíc

Přednáška 10

opak. z minula:

izolovaný systém => pojem mikrokanonického souboru

- mikrokanonický soubor = statistický soubor té spousty systémů charakterizovaných stejnými hodnotami makroveličin

$$U = E = \langle H \rangle, \quad V, \quad N$$

- princip stejných pravděpodobností = hustota pravděpodobnosti je nulová mimo danou energetickou nadplochu a konstantní na ní

$$w_{\mu} = \frac{1}{\sum_{(E,V,N)} \delta(E - H(p,q))}$$

normalizační konstanta

$$\int d\tau_N w_{\mu} = 1 \Rightarrow \sum_{(E,V,N)} = \int d\tau_N \delta(E - H(p,q))$$

postulát entropie

$$S = k_B \log \sum_{(E,V,N)} \quad (\text{plocha}) \quad (\Rightarrow \text{z toho můžeme vyjít termodynamicky})$$

$$\Downarrow$$

$$S = k_B \log \mathcal{N}(E,V,N) \quad (\text{objem})$$

$$\Downarrow$$

$$S = k_B \log \Gamma_{\Delta}(E,V,N) \quad (\text{slupka})$$

hustota $\propto O(\log N)$, v termodynamických limitech zanedbatelná

Nějme 2 izolované podsystemy

$$T^*Q = T^*Q_1 \otimes T^*Q_2$$

$$H = H_1 + H_2$$

- $\sum_1(E_1) \Leftrightarrow S_1(E_1) = k_B \log \sum_1(E_1)$
- $\sum_2(E_2) \Leftrightarrow S_2(E_2) = k_B \log \sum_2(E_2)$

Kompozitní systém: $\sum(E_1, E_2) = \sum_1(E_1) \cdot \sum_2(E_2)$

(hledíme bodem na nadploše jednoho systému máme přibližně jakýkoliv bod na nadploše druhého systému)

$$S(E_1, E_2) = k_B \log \sum_1(E_1) \sum_2(E_2) = S_1 + S_2$$

aditivní entropie pro izolované systémy - to je něco, co jsme chtěli

přepíše se k $H = H_1 + H_2 + V$ kde $V \ll H_1, H_2$
(málome izolaci, dovolí se reorganizace energie)

(V je tam kvůli zanedbnutí výměny energie, interakce - samo V je zanedbatelné a zanedbáváno)

$$\sum(E_T = E_1 + E_2) = \int_0^{E_T} \sum_1(E_1) \sum_2(E_T - E_1) dE_1$$

$$w(p,q) = \frac{1}{\sum(E_T)} \delta(E_T - H(p,q))$$

máme pod kontrolou pouze celkovou množství energie (zTE)

$$S(E_T) = k_B \log \sum(E_T)$$

z termodynamiky:

$$S = S_1(E_1^*) + S_2(E_T - E_1^*)$$

tj. to bychom chtěli dostat (ještě to nemáme)

↑ taková hodnota, aby normalizovala S

takže se na to převezme $\sum_i(E_i) = \exp\left(\frac{S_i(E_i)}{k_B}\right)$

$$\sum(E_T) = \int_0^{E_T} \exp\left(\frac{S_1(E_1)}{k_B} + \frac{S_2(E_T - E_1)}{k_B}\right) dE_1$$

METODA SEDLOVÉHO BODU

rozvine se kolem maxima $g(E_1) = \underbrace{g(E_1^*)}_{\text{konst.}} - \frac{1}{2} |g''(E_1^*)| (E_1 - E_1^*)^2$

$$\sum(E_T) = \exp\left(\frac{1}{k_B} (S_1(E_1^*) + S_2(E_T - E_1^*))\right) \int dE_1 \underbrace{\exp\left(-\frac{1}{2} |g''(E_1^*)| (E_1 - E_1^*)^2\right)}_{\sqrt{\frac{2\pi}{|g''(E_1^*)|}} \text{ gaussova integral}}$$

$$S(E_T) = k \log \Sigma(E_T) = \underbrace{S_1(E_1^*) + S_2(E_T - E_1^*)}_{O(N)} + \frac{1}{2} \log 2\pi - \underbrace{\frac{1}{2} \log |g''(E_1^*)|}_{O(\log N)}$$

$$E_1^* = \frac{d}{dE_1} (S_1(E_1) + S_2(E_T - E_1)) = 0 \iff \underbrace{\frac{1}{T_1(E_1^*)} - \frac{1}{T_2(E_T - E_1^*)}}_{g'(E_1)} = 0$$

← rovnost teplot = termodynamická rovnováha

$$g''(E_1^*) = -\frac{1}{T_1^2(E_1)} \frac{\partial T_1}{\partial E_1} - \frac{1}{T_2^2(E_T - E_1)} \frac{\partial T_2}{\partial E_2}$$

↙ rovnovážné teploty stejné = T_*

$$= \frac{1}{T_*^2} \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) = \frac{1}{T_*^2} \left(\frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2} \right)$$

$w(p, q | E_T) = \frac{1}{\Sigma(E_T)}$ mikrokanonická hustota pravděpodobnosti stavů s celkovou energií E_T

jaká je pravděpodobnost, že se realizuje konkrétní redistribuce $E_T = E_1^* + E_2$?

integrace přes příslušnou nedělnost

$$P(E_1 = E_1^* | E_T) = \int_{dE_1, dE_2} \frac{1}{\Sigma(E_T)} \delta(E_1^* - H_1(p, q)) \delta(E_T - E_1^* - H_2(p, q))$$

$$= \frac{1}{\Sigma(E_T)} \underbrace{\int dE_1 \delta(E_1^* - H_1(p, q))}_{\Sigma_1(E_1^*)} \underbrace{\int dE_2 \delta(E_T - E_1^* - H_2(p, q))}_{\Sigma_2(E_T - E_1^*)}$$

$$P(E_1 = E_1^* | E_T) = \frac{\Sigma_1(E_1^*) \Sigma_2(E_T - E_1^*)}{\Sigma(E_T)}$$

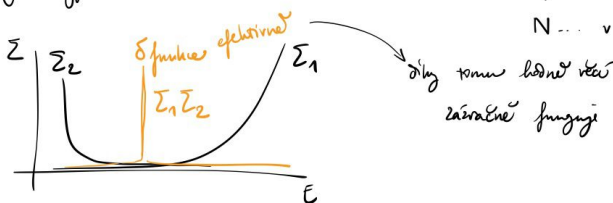
Σ je výhledová míra pravděpodobnosti realizace nějakého stavu

Jak vypadá ten součin?

$$\Sigma(E) \sim E^{qN}$$

$q \dots$ v řádu jednotek

$N \dots$ v řádu 10^{23}



„medián a střední hodnota nejsou totéž, viz platy v České republice“

Centrální limitní věta

$\{X_i\}_{i=1}^N$ náhodné proměnné s libovolným rozdělením

$$X = \frac{\sum X_i}{N}$$

nová náhodná proměnná - je to má vždy normální rozdělení

$$N \rightarrow \infty \quad w_X = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_X^2}} \exp\left(-\frac{(X-\bar{X})^2}{2\sigma_X^2}\right)$$

$$\bar{X} = \sum \frac{\langle X_i \rangle}{N} \quad \sigma_X^2 = \frac{\sigma_i^2}{N}$$

$$Y = NX \quad \langle Y \rangle = N \langle X \rangle \quad \sigma_Y^2 = N \sigma_X^2 \quad \frac{\sigma_Y}{Y} \sim N^{-\frac{1}{2}}$$

proměnná E_1 je náhodná proměnná tohoto typu Y

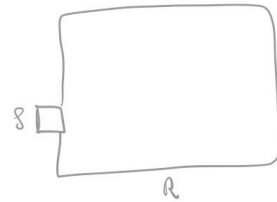
celý závěr tohoto matematického statistického okruhu má být, že v termodynamické limitě medián splývá se střední hodnotou

Kanonický soubor

máme nějaký kompozitní systém skládající se z malého systému a velké lázně

$$J = J + R \quad J: E, (V, N) \\ \downarrow \text{rezervoár} \\ R: E_R \gg E$$

$|R| \gg |J|$



$E_R = E_T - E$ dělá se Taylor jakež pro $E \rightarrow 0$ (rozvoj v E_R kolem $E_R = E_T$)

$$w(E|E_T) = \frac{\Sigma(E) \Sigma_R(E_T - E)}{\Sigma_T(E_T)}$$

$$S_T = k_B \log \Sigma_T(E_T) = k \log \Sigma(E) + k \log \Sigma_R(E_T - E) - k \log w(E|E_T)$$

uděleme se dívat na $\log w(E|E_T) = \log \Sigma(E) + \log \Sigma_R(E_T - E) - E \left. \frac{\partial \log \Sigma_R(E_R)}{\partial E_R} \right|_{E_R = E_T} - \log \Sigma_T(E_T)$

konst. = β

Taylorův rozvoj do 1. řádu $\log \Sigma_R(E_T - E)$ kolem E_T

$$= \log \Sigma(E) - \beta E + \log \frac{\Sigma_R(E_T)}{\Sigma_T(E_T)}$$

$$\Rightarrow w(E|E_T) = \frac{1}{z_c} \Sigma(E) e^{-\beta E}$$

víme $\int_0^{E_T} w(E|E_T) dE = 1$

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

že stráž parametr rezervoár to, co bychom chtěli vidět, je se jeho část

milujeme provést:

$$\int_0^{\infty} \Sigma(E) e^{-\beta E} dE$$

limita nekonečného rezervoár

ad B: $\beta = \frac{\partial \log \Sigma_R(E_R)}{\partial E_R} = \frac{\partial k_B \Sigma_R(E_R)}{k_B \partial E_R}$

→ když byl rezervoár izolovaný, takže je jeho mikrokanonická entropie

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B T_R} = \beta$$

ale on je tak velký, že se cih' křít izolovaný

$|R| \gg |J|$
tohleto je Trumpova Amerika
tohleto jsem my, ČR

"ze bych nikdo problém, z kterých se na to pan Trump má podívat, to ž neexistuje, takže on je izolovaný"

$$w_c(E|\beta) = \frac{1}{z_c(\beta, V, N)} \Sigma(E, V, N) e^{-\beta E}$$

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

kanonická partiční funkce

ve skutečnosti hustota pr. na stavovém prostoru, nikoliv na fázovém

$$w(H(p, q)) = \frac{1}{z_c(\beta, V, N)} e^{-\beta H(p, q)}$$

↑ hustota pr. na fázovém prostoru

jakto?

$$\int_{H=E} d\Gamma_N w(H(p, q)) = \int \frac{1}{z_c(\beta, V, N)} e^{-\beta E} d\Gamma_N$$

konst.

$$= \frac{e^{-\beta E}}{z_c(\beta, V, N)} \int d\Gamma_N$$

takže to funguje

z_c normalizační konst.

$$z_c(\beta, V, N) = \int d\Gamma_N e^{-\beta H(p, q)}$$

snadný spoditatel nel něco se Σ

$$k_B \log Z_C(\beta, V, N) = k_B (\log \Sigma(E, V, N) - \beta E - \log w_C(E|\beta))$$

↑
nenávisť na energii

↑
závisť na energii - musí se to nějak vykompenzovat
ať dostanem jakoukoliv energii, musí to být pořád stejnou (správnou) LS
dostaneme E^* takovou, že $w_C(E|\beta)$ je maximální

$$= \underbrace{k \log \Sigma(E^*, V, N)}_{\approx S(E^*, V, N)} - \frac{E^*}{T} - \underbrace{k \log w_C(E^*|\beta)}_{\approx 0}$$

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

protékala legendrovou transformací

$$F = U - TS$$

$$S\left[\frac{1}{T}\right] = S - \frac{U}{T}$$

$$\frac{U}{T} = S - S\left[\frac{1}{T}\right]$$

$$= - \frac{F(T, V, N)}{T}$$

$$F = TS - TS\left[\frac{1}{T}\right] - TS$$

$$S\left[\frac{1}{T}\right] = - \frac{F}{T}$$

↓

$$\beta = \beta(T) = \frac{1}{kT}$$

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

fundamentální rovnice systému

$$w_C(p, q|\beta) = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta H(p, q)}$$

$$\langle F \rangle = \int dt_N w_C(p, q) F(p, q)$$

$$E = \langle H \rangle = \frac{1}{Z_C} \int dt_N H e^{-\beta H}$$

$$Z_C = \int dt_N e^{-\beta H}$$

$$\frac{\partial \log Z_C}{\partial \beta} = \frac{1}{Z_C} \frac{\partial Z_C}{\partial \beta} = - \frac{1}{Z_C} \int H e^{-\beta H} dt_N$$

$$U = E = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\partial \log Z_C}{\partial \beta}$$

$$-k_B T \log Z_C(T, V, N) - T \left(-k_B \log Z_C - k_B T \frac{1}{Z_C} \frac{\partial Z_C}{\partial T} \right)$$

$$= \frac{k_B T^2}{Z_C} \frac{\partial Z_C}{\partial T}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad T = \frac{1}{k\beta}$$

$$\frac{\partial Z_C}{\partial \beta} = \frac{\partial Z_C}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\partial Z_C}{\partial T} \left(-\frac{1}{k\beta^2} \right)$$

$$= \frac{\partial Z_C}{\partial T} \left(-T^2 k \right)$$

Kanoničej součet je nej
m stavů 0.0
nebo

pozn.: nemíchat v jednom výrazu β a T - formálníms termodynamiky
formálníms statistické fyziky

rozptyl energie

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

$$\text{podle jme} \quad \frac{\partial^2 \log Z_C}{\partial \beta^2} = \underbrace{- \frac{1}{Z_C^2} \left(\int dt_N H e^{-\beta H} \right)^2}_{-\langle H \rangle^2} + \underbrace{\frac{1}{Z_C} \int dt_N H^2 e^{-\beta H}}_{\langle H^2 \rangle}$$

$$- \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = + C_V \frac{1}{k\beta^2} = C_V \frac{1}{k \frac{1}{T^2}} = C_V T^2 k = \langle (\Delta H)^2 \rangle$$

zároveň $\langle (\Delta H)^2 \rangle \sim N$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad T = \frac{1}{k\beta}$$

moderátkef fluktace energie jsou přímo
súvisejí teplotou kapacitou
(ať an dávat fyzikálně nějak smysl)

Přednáška 11

nezávislé částice, resp. nezávislé stupně volnosti $H = \sum_{i=1}^N H_1 \Rightarrow z_c = \frac{1}{N!} (z_1)^N \rightarrow z_1 = \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta H_0(p,q)}$

fundamentální rovnice $F(T, V, N) = -k_B T \log z_c(\frac{1}{k_B T}, V, N)$
 přírodní $S(\frac{1}{T}) = k_B \log z_c(\frac{1}{T}, V, N)$

$w_c = \exp(\beta(F(\beta, V, N) - H(p, q)))$

vztah kanonické a mikrokanonické partiční funkce

$z_c = \int dE \int d\tau_N \delta(E - H(p, q)) e^{-\beta H(p, q)} = \int dE e^{-\beta E} \Sigma(E, V, N)$
 Laplaceova transformace ??? idon4 get this

chceme užít (w) S[w] entropii jako funkcionál w

víme $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\beta} \log z_c(\beta) \right) = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \log z_c(\beta) \right) = k_B \log z_c(\beta) - k_B \beta \frac{\partial z_c(\beta)}{\partial \beta}$
 $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{k_B}{k_B^2 T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$
 $z_c = \int d\tau_N e^{-\beta H(p, q)}$

$-k_B \log z_c + k_B \beta \frac{1}{z_c} \int d\tau_N H(p, q) e^{-\beta H(p, q)} = k_B \int d\tau_N (\log z_c(\beta) + \beta H(p, q)) w_c(p, q)$
 $1 = \int d\tau_N w_c(p, q)$
 $w_c(p, q) = \frac{1}{z_c} e^{-\beta H(p, q)} \Rightarrow \log z_c = -\log w_c - \beta H$

$$S[w] = -k_B \int d\tau_N w_c(p, q) \log w_c(p, q)$$

to je entropie jako funkcionál w
 ↳ Gibbsova formulace entropie
 ⇒ variační formulace statistické fyziky
 variační princip: maximální změna této funkcionál (tedy čtyři újaha myšlenka)

→ komparibilní i s mikrokanonickým souborem
 $w = \frac{1}{Z} \delta(E - H)$
 $-k_B \int d\tau \frac{1}{Z} \delta(E - H) \log \left(\frac{1}{Z} \right)$
 $= -k_B \log \frac{1}{Z} \int d\tau \frac{1}{Z} \delta(E - H) = k_B \log Z$
 $\int d\tau_N w = 1$
δ funkce má je tedy, tak se do log vdosazuje "dodatek musí být trošku kreativní"

Shannonova entropie v teorií informace - informace A může nabývat M různých hodnot s pravděpodobnostmi p_i
 $\sum_{i=1}^M p_i = 1$

- entropie v jiském anglickém "měří, kolik toho o systému nevíme"
 chceme po ní:
- $S(0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0) = 0$ v případě jednotlivé pravděpodobnosti
 - $S(\frac{1}{M}, \frac{1}{M}, \dots, \frac{1}{M}) = \sigma_M$ maximum
 - M rozek ⇒ σ_M by taky mělo růst
 - $S(0, p_2, p_3, \dots, p_M) = S(p_2, p_3, p_4, \dots, p_M)$
 - symetrie $S(\dots, p_i, \dots, p_j, \dots) = S(\dots, p_j, \dots, p_i, \dots)$ po všechna možná prohození
 - aditivita $S = S(q_A, q_B) + q_A S(p_1, \dots, p_M) + q_B S(q_{N+1}, \dots, q_{N+M})$
 2 jsou... první 2 (nepřeklad) možná výsledky, které podmínitými pravděpodobnosti 2 jsou
- pak $S = -\sum p_i \log p_i$

H- teorém

mnoho částic - hustota pravděpodobnosti $f(p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$

↓ přechod k
jednočásticové hustotě $f_1(p, q) = \int dp_2 \dots dp_N \int dq_2 \dots dq_N f(p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$
↳ „pravděpodobnost, že v nějakém bodě fázeového prostoru najdu jednu částici“

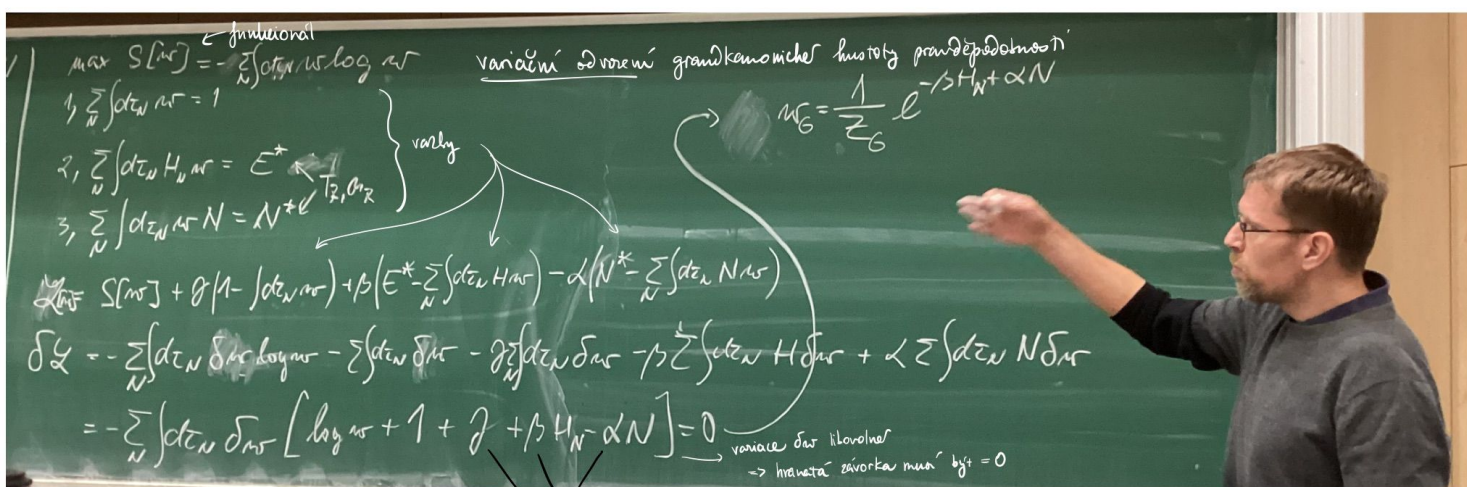
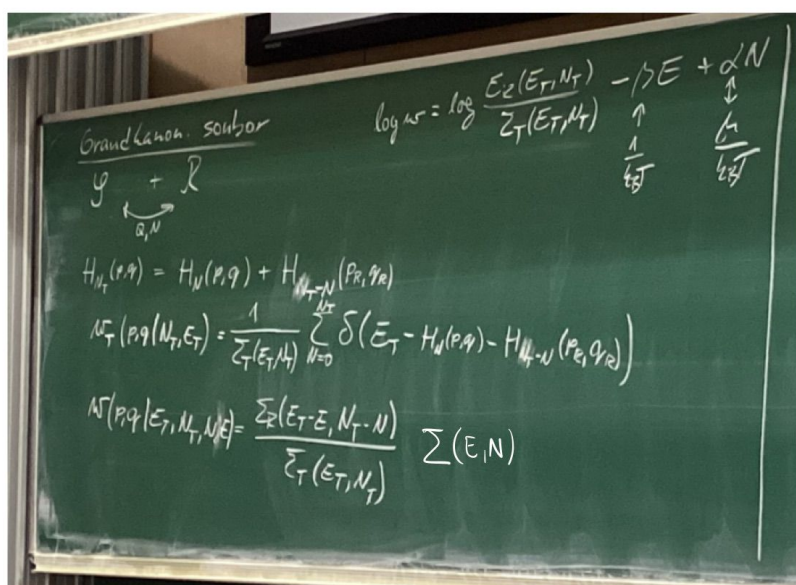
:(
(něco) - spíš námět ke studiu či zamýšlení
„já jsem tohleto ve skutečnosti nikdy nepochopil“

Grandkanonický soubor

system + reservoir - výměny energi i částice

$$H_{N_T}(p, q) = H_N(p, q) + H_{N_T-N}(p_R, q_R)$$

$$\omega_T(p, q | N_T, E_T) = \frac{1}{\sum_T(E_T, N_T)} \sum_{N=0}^{N_T} \delta(E - H_N(p, q) - H_{N_T-N}(p_R, q_R))$$



$$Z_G = \sum_N \int dt_N e^{-\beta H_N + \alpha N} = Z_G(\beta, V, \alpha)$$

$$= \sum_N e^{\alpha N} \underbrace{\int dt_N e^{-\beta H_N}}_{Z_C(\beta, V, N)} \quad \text{grandkanonická partiční funkce}$$

chtějí bychom retakovat α, β k parametrům reservoiru

oái co je laplaceova transformace
confusion all over the place

$$S = -k_B \sum_N \int d\tau_N w_G \log w_G = -k_B \sum_N \int d\tau_N w_G (-\log z_G - \beta H + \alpha N)$$

$$z_G(\beta, V, \alpha) = k_B \log z_G + k_B \beta \underbrace{\sum_N \int d\tau_N w_G H}_{\langle H \rangle} - k_B \alpha \underbrace{\sum_N \int w_G d\tau_N}_{\langle N \rangle}$$

$$S \left[\frac{1}{T}, \frac{M}{T} \right] = S - \frac{E}{T} + \frac{M}{T} N$$

$$\frac{-\mathcal{U}(T, V, \mu)}{T} \quad \frac{1}{T} = k_B \beta \quad -\frac{M}{T} = -k_B \alpha$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \alpha = \frac{\mu}{k_B T}$$

$$\mathcal{U}(T, V, \mu) = -k_B T \log z_G \left(\beta = \frac{1}{k_B T}, V, \alpha = \frac{\mu}{k_B T} \right)$$

$$d\mathcal{U} = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$z_G = \sum_N e^{\alpha N} z_C(N) \quad \text{to vypadá, že aby to konvergovalo, } \alpha \text{ (a tedy } \mu) \text{ by mělo být } < 0$$

$$\text{ale: ideální plyn } z_C(N) = \frac{1}{N!} z_1^N$$

$$z_G = \sum_N \frac{1}{N!} (e^{\alpha} z_1)^N = \exp(e^{\alpha} z_1) \Rightarrow \mathcal{U} = -k_B T e^{\alpha} z_1$$

konverguje pro libovolné α (přesně)

v kanonické formulaci se faktoriály vyjadřovaly přibližně přes Stirlingův rozvoj

♡

$$z_G = \sum_N \int d\tau_N e^{-\beta H + \alpha N} \rightarrow \left. \begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{\partial \log z_G}{\partial \beta} \\ \langle N \rangle &= \frac{\partial \log z_G}{\partial \alpha} \end{aligned} \right\} \text{funguje pouze dohoda ve statisticko-fyzikálním formalismu dříve } \alpha \text{ a } \beta \text{ jako nezávislé parametry (přestože termodynamicky } \alpha = \mu/\beta)$$

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log z_G}{\partial \beta^2} \quad \text{to není úměrné } T^2 C \sim N \text{ (tak to bylo v kanonické formulaci)}$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log z_G}{\partial \alpha^2} = N k_B T \frac{\kappa_T}{\nu}$$

κ_T je izotermická kompresibilita
 $\kappa_T = -\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T$
 souvislost nějaké té souvislosti s fluktuacemi hustoty

$$\langle \Delta H \Delta N \rangle = -\frac{\partial^2 \log z_G}{\partial \alpha \partial \beta}$$

$$\text{obecný statistický soubor } \langle A_i \rangle = a_i \quad w = \frac{1}{Z} e^{-\sum \lambda_i A_i}$$

$\Rightarrow \langle A_i \rangle$ se dají počítat jako derivace $\log Z$

statistické: základní statistické rozdělení $\left\{ \begin{aligned} &\text{Koloreni si představuje mikrokanonický, kanonický} \\ &\text{a grandkanonický soubor} \end{aligned} \right.$

někteří studenti to interpretují jako Fermiho, Diracovo a ještě jedno rozdělení

$\mathcal{H}, \hat{H} \rightarrow \mathbb{1} = \sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$

$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$
 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi\rangle = \hat{H}|\varphi\rangle$

$|\psi_n(t)\rangle = |\psi_n(0)\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ stacionární stav

Jak se bude na úrovni kvantové mechaniky reprezentovat makrostav?

operátor hustoty $\hat{\rho} = \sum_k p_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$

$p_k =$ jedničky a nuly \Rightarrow projektor
 Kolorene má jenom jedničku a zbytek nuly?

obecně to říká, s jakou pravděpodobností

našláhl jaký stav

obecně $\hat{\rho} \hat{\rho} \neq \hat{\rho}$ tzv. ne projektor

$\langle A \rangle = \sum_k p_k \langle \varphi_k | A | \varphi_k \rangle = \sum_k \sum_l \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | p_k A | \varphi_k \rangle$

$\rho_A = \sum_k \langle \varphi_k | \hat{\rho} A | \varphi_k \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} A)$

$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$

\Rightarrow jestliže nemají stejnou hodnotu veličin $\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} A)$,
 tak $[\hat{H}, \hat{\rho}] \neq 0$

analogie = Liouville

$\Rightarrow \hat{\rho}$ a \hat{H} musí mít společné vlastní vektory

typický mikrokanonický systém

pro mnohobáňový systém je E_n mnohokrát degenerovaná hladina

\hookrightarrow řešeno g_{E_n} krát

$\hat{H}|\psi_n^{(k)}\rangle = E_n|\psi_n^{(k)}\rangle \quad k=1, \dots, g_{E_n}$

$\hat{\rho} = \sum_k \frac{1}{\Sigma} |\psi_n^{(k)}\rangle\langle\psi_n^{(k)}|$

$\Sigma = g_{E_n} = \sum \delta(E - E_n)$

podstatné: sčítáme přes stavy, nikoli hladiny

kanonický systém

$\Rightarrow \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}$