

TSFA : nejčastější otázky

- ① Nejpravděpodobnější rozdělení ✓
- ② TD nerovnost ✓
- ③ Absolutně černé těleso ✓
- ④ Guldberg - Waageův zákon ?
- ⑤ Gibbsova fázová pravidla ✓
- ⑥ Kapacita krystalu
- ⑦ DeLong - Petitův zákon
- ⑧ Krantové statistiky, viz ⑮
- ⑨ Směry TD procesů společně s rovnováhou
- ⑩ Liouvilleův teorém ✓
- ⑪ Brown - de Chatelierův princip ✓
- ⑫ Statistické soubory a vlastnost IP ✓
- ⑬ Fázové přechody ✓
- ⑭ Ekvipartiční teorém ?
- ⑮ Principy TD + TD nerovnosti + polytropní procesy IP ✓
- ⑯ Termodynamické potenciály kvazistatických procesů ✓
- ⑰ Statistický popis molekulární soustavy
- ⑱ Maxwell - Boltzmannovo rozdělení ✓
- ⑲ Záhady kinetické teorie ?

TSFA:

Statistické saukory - Hamiltonovské systémy

• Partičná suma

vypráděpodobnější rozdělení (normalizované)

$$W(x) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j A_j(x)\right)$$

kde Z je partičná suma:

$$Z(\lambda_j) = \int_{\mathcal{X}} \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j A_j(x)\right) dx$$

① Entropie S :

$$\begin{aligned} S &= -k \int_{\mathcal{X}} W(x) \ln(W(x)) dx = -k \int_{\mathcal{X}} W(x) \ln\left(\frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j A_j(x)\right)\right) dx \\ &= k \ln(Z) \int_{\mathcal{X}} W(x) dx + k \sum_{j=1}^m \lambda_j \int_{\mathcal{X}} W(x) A_j(x) dx = \\ &= k \ln(Z) + k \sum_{j=1}^m \lambda_j \langle A_j \rangle \end{aligned}$$

$* \int_{\mathcal{X}} W(x) A_j(x) dx = \langle A_j \rangle$

② Střední hodnoty $\langle A_k \rangle$:

$$\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \lambda_k} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_k} = \frac{1}{Z} \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j A_j(x)\right) dx =$$

$$= \frac{-1}{Z} \int A_k \exp\left(-\sum_{j=1}^m \lambda_j A_j(x)\right) dx = -\langle A_k \rangle \rightarrow -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_k} = \langle A_k \rangle$$

①

③ Kovariance (míra nezávislosti dvou pozorovatelných veličin):

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_k \partial \lambda_i} = \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_k \partial \lambda_i} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_k} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} =$$

$$= \int \frac{1}{Z} A_k A_i \exp \left(- \sum_{j=1}^m \lambda_j A_j \right) d\gamma - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_k} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) =$$

$$= \langle A_k A_i \rangle - \langle A_k \rangle \langle A_i \rangle = (\Delta A_k \Delta A_i)$$

④ Variance ($k=i$):

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_k^2} = \langle A_k^2 \rangle - \langle A_k \rangle^2 = (\Delta A_k)^2$$

Kanoničy' soubor

Mějme plyn abjektivu V , který je v Apehne' rovnováze s okolím o teplotě T . Počet částic N má stálou konstantu!

Parametry kanoničeho souboru jsou: T, V, N !

$$H_N = \sum_{i=1}^N H(q_i, p_i)$$

$$\langle H_N \rangle = U = \int_{\Gamma_N} H_N(q_i, p_i) w_N(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

Lagrangeův multiplikátor odpovídající naší U je β !

$$w_N(q_i, p_i) = \frac{1}{Z_k} \exp(-\beta H_N(q_i, p_i))$$

$$Z_k = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left[\int_{\mathcal{X}} \exp(-\beta H_N(q_i, p_i)) dq_i dp_i \right]^N$$

$$U = - \frac{\partial \ln Z_k}{\partial \beta}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$S = k \ln Z_k + \frac{1}{T} U \rightarrow -kT \ln Z_k = U - TS = F$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad \text{Stará rovnice}$$

Grandkanonický soubor

Mějme plyn o objemu V , který je v tepelné rovnováze s okolím o teplotě T . Plyn má konstantní chemický potenciál μ .

Parametry grandkanonického souboru jsou T, V, μ !

$$Z_G = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\alpha N} Z_k(N), \quad \left| \begin{array}{l} \text{~~massa~~ } \langle N \rangle \equiv N \rightarrow \alpha \\ \text{~~energie~~ } \langle H_N \rangle \equiv U \rightarrow \beta \end{array} \right.$$

kde $Z_k(N)$ je kanonická partiční suma.

≡ Taylorova rozvoj platí:

$Z_G = \exp(z e^\alpha)$, kde z je jednocásticová partiční suma

$$U = - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}, \quad N = - \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu}{kT}$$

Grandkanonický potenciál Ω :

$$\Omega = -kT \ln(Z_G) = -PV = U - TS - \mu N$$

Izotermická-izobarický soubor

Mějme plyn, který má teplotu T a počet částic N .
Míska objemu je nyní zafixován tlak P .

Parametry izotermického-izobarického souboru jsou: T, P, N .

$$\tilde{Z} = \int_0^{+\infty} e^{-\beta \epsilon_V} Z_k dV \quad \left| \begin{array}{l} \langle V \rangle \equiv V \rightarrow \beta \\ \langle H_N \rangle \equiv U \rightarrow \beta \end{array} \right.$$

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \beta \epsilon = \frac{P}{kT}$$

Gibbsův potenciál G :

$$G = -kT \ln(\tilde{Z}) = U - TS + PV$$

Stavovou rovnici plynu získáme ze vztahu pro střední hodnotu objemu

Nepravděpodobnější rozdělení

- Míra informace $I(w_{\gamma}) : (0, 1) \rightarrow \mathbb{R}^+$

$$I(1) = 0$$

$$I(0_+) = +\infty$$

$$I(w_{\alpha} \cdot w_{\beta}) = I(w_{\alpha}) + I(w_{\beta})$$

→ takové podmínky splňuje funkce:

$$I(w_{\gamma}) = -k_B \ln(w_{\gamma})$$

- Statistická entropie S : (míra neuvědomělosti)

$$S = \langle I \rangle = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma})$$

- Výpočet nepravděpodobnějšího rozdělení:

→ Snažíme se minimalizovat entropii

$$\text{za podmínek: } \sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1$$

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{k\gamma} = \langle A_k \rangle$$

→ to vede na úlohu rozřazených extrémů

$$\begin{aligned} \rightarrow 1 &= S - k_B \alpha (\sum_{\gamma} w_{\gamma} - 1) - k_B \sum_{i=1}^k \lambda_i (\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{i\gamma} - \langle A_i \rangle) = \\ &= -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma}) - k_B \alpha (\sum_{\gamma} w_{\gamma} - 1) - k_B \sum_{i=1}^k \lambda_i (\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{i\gamma} - \langle A_i \rangle) \end{aligned}$$

→ Metoda Lagrangeových multiplikátorů:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial w_{\gamma}} = -k_B (\ln(w_{\gamma}) + 1 + \alpha + \sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\ln(w_{\gamma}) = -\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma} - \alpha - 1 \rightarrow w_{\gamma} = \exp(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma} - \alpha - 1)$$

Z normovací podmínky $\sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1$ dostáváme:

$$1 = \sum_{\gamma} w_{\gamma} = \sum_{\gamma} \exp(-1-\alpha) \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)$$

$$\exp(-1-\alpha) = \frac{1}{\sum_{\gamma} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)}$$

$$\rightarrow w_{\gamma} = \frac{1}{\sum_{\gamma} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)$$

Partiční suma (Partiční funkce) Z :

$$Z = \sum_{\gamma} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)$$

Paž lze psát: $w_{\gamma} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)$

Důsledky

① Hodnota extrémální entropie:

$$S = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma}) = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln\left(\frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma}\right)\right) =$$

$$= +k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(Z) + k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \sum_{i=1}^k \lambda_i A_{i\gamma} =$$

$$= k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(Z) + k_B \sum_{i=1}^k \lambda_i \sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{i\gamma} =$$

$$= k_B (\ln(Z) + \sum_{i=1}^k \lambda_i \langle A_i \rangle) = S$$

③ Tatožná diferenciál dS ~ Lagrangeových koeficientů.

$$S = k_B \ln(Z) + k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle$$

$$dS = k_B d \ln(Z) + k_B d \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle =$$

$$= -k_B \sum_{\ell=1}^k \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \lambda_{\ell}} d\lambda_{\ell} + k_B \sum_{\ell=1}^k (d\lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle + \lambda_{\ell} d\langle A_{\ell} \rangle) =$$

$$= -k_B \sum_{\ell=1}^k \langle A_{\ell} \rangle d\lambda_{\ell} + k_B \sum_{\ell=1}^k (\langle A_{\ell} \rangle d\lambda_{\ell} + \lambda_{\ell} d\langle A_{\ell} \rangle) =$$

$$= \boxed{k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} d\langle A_{\ell} \rangle = dS}$$

To umožňuje konstruovat vzťahy mezi TD veličinami, neboť platí:

$$\boxed{\frac{\partial S}{\partial \langle A_{\ell} \rangle} = k_B \lambda_{\ell}}$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{\partial z}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \sum_r \exp\left(-\sum_{j=1}^k \lambda_j A_{jr}\right) = \sum_r A_{ir} \exp\left(-\sum_{j=1}^k \lambda_j A_{jr}\right)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(z)}{\partial \lambda_i} &= \frac{1}{z} \sum_r A_{ir} \exp\left(-\sum_{j=1}^k \lambda_j A_{jr}\right) = \\ &= \sum_r \frac{1}{z} \exp\left(-\sum_{j=1}^k \lambda_j A_{jr}\right) A_{ir} = \sum_r w_r A_{ir} = \langle A_i \rangle \end{aligned}$$

$$\rightarrow \boxed{\langle A_i \rangle = \frac{\partial \ln(z)}{\partial \lambda_i}}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= -\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \sum_r A_{jr} \exp\left(-\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell r}\right) = \\ &= -\sum_r A_{ir} A_{jr} \exp\left(-\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell r}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln(z)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda_j} \frac{1}{z} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \frac{1}{z} - \frac{\partial z}{\partial \lambda_j} \frac{\partial z}{\partial \lambda_i} \frac{1}{z^2} = \\ &= \sum_r \frac{1}{z} \exp\left(-\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell r}\right) A_{ir} A_{jr} - \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda_i} \frac{1}{z}\right) \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda_j} \frac{1}{z}\right) = \\ &= \sum_r w_r A_{ir} A_{jr} - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = \end{aligned}$$

$$= \langle A_{ir} A_{jr} \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = (\Delta A_i \Delta A_j)$$

$$\bullet \text{ } i=j \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln(z)}{\partial \lambda_i^2} = \langle A_{ir}^2 \rangle - \langle A_i \rangle^2 = (\Delta A_i)^2$$

Liouville's theorem

- Hustota mikrostavů ρ :

$$\rho(q, p, t) = \frac{\Delta M}{\Delta V \Delta t},$$

kde ΔM je počet mikrostavů statistického souboru, které se vyskytnou v malé oblasti fázového prostoru o objemu ΔV v časovém intervalu $(t, t+dt)$

Funkce je normovaná, takže platí:

$$\int_V \rho(q, p, t) dq dp = M$$

tj.: hustota počtu mikrostavů přes celý objem fázového prostoru je rovna celkovému počtu mikrostavů v libovolném čase

Hustota mikrostavů v dané oblasti přirozeně závisí na pravděpodobnosti realizace mikrostavů v této oblasti a je rovna této pravděpodobnosti násobené počtem mikrostavů:

$$\rho(q, p, t) = M w(q, p, t)$$

Zkoumejme, jak závisí hustota mikrostavů n dané oblasti na čase.

Při vytvoření statistického souboru jednotlivé mikrostavy nevznikají ani nesamikají.

Průtok musí platit:

$$-M \int_{\Delta V} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = M \oint \underbrace{\rho \vec{n}}_{\partial \Delta V} dS$$

průtoková hustota mikrostavů

$$\rightarrow -M \int_{\Delta V} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = M \int_{\Delta V} \text{div}(\rho \vec{n}) dV$$

$$\rightarrow \int_{\Delta V} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{n}) \right] dV \rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{n}) = 0$$

$$\text{div}(\rho \vec{n}) = \rho \nabla \cdot \vec{n} + \vec{n} \cdot \nabla \rho$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} v_i + \frac{\partial v_i}{\partial q_i} \rho \right] + \sum_{j=1}^{3m} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_j} v_j + \frac{\partial v_j}{\partial p_j} \rho \right] = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] v_i + \sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial v_i}{\partial q_i} + \frac{\partial v_i}{\partial p_i} \right] \rho = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] v_i + \underbrace{\sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial v_i}{\partial q_i} + \frac{\partial v_i}{\partial p_i} \right] \rho}_{(*)} = 0$$

$$(*) \sum_{i=1}^{3m} \left[\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right] = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3n} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \boxed{\frac{d\rho}{dt} = 0}$$

Liouvilleův teorém

Liouvilleův teorém říká, že úplná časová derivace hustoty mikrostavů je rovna nule.

ρ je tedy invariantem pohybových rovnic

Důsledkem je značné omezení možnosti závislosti ρ na q, p, t .

Může na těchto proměnných záviset jen prostřednictvím funkcí $y_k = F_k(q, p, t)$, které jsou také integrály pohybu:

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial y_i} \frac{dy_i}{dt} = 0}$$

Statistické soubory

Budeme hledat rozdělení W pro
stacionární soubor $\frac{\partial W}{\partial E} = 0$

- Mikrokanonický soubor

Z Liouvillova teorému plyne, že W lze zapsat
jako funkce časově nezávislých integrálů pohybu

Obecně má uzavřený mechanický systém 10
integrálů pohybu, neboli souřadnic
(vyloučením mechanického pohybu)

Zbude jediný a to je energie.

To nás opravňuje předpokládat, že pro uzavřený
systém platí:

$$W = W(E)$$

Verměme absolutně uzavřený systém částic
dokonale izolovaný od okolí.

Jako celek má konstantní hodnotu energie a
všech ostatních myslitelných veličin, nebát k
žádným výměnám s okolím nedochází.

Potom ovšem nemáme kromě normovaní žádné
dodatečné podmínky na střední hodnoty.

Paž bude platit, že:

$$Z = \sum_r \exp(0) = \sum_r 1 = \Gamma,$$

kde Γ je počet mikrostavů

$$\rightarrow w_r = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\Gamma}$$

Je to nejpravděpodobnější rozdělení všech mikrostavů stejnou pravděpodobností realizace, závisící pouze na celkové energii systému.

(Celková energie určuje množinu přípustných mikrostavů r)

→ Ve spojitém případě se počet mikrostavů Γ spočte pomocí kvaziklasické aproximace.

Podle kvantové teorie jsou jednotlivé částice nerozlišitelné, libovolná jejich permutace výsledný stav nemění, proto:

$$* S = k_B \ln(\Gamma)$$

$$\Phi_D = \frac{\Phi}{N!}$$

kde Φ_D je fázový objem nerozlišitelných mikrostavů a N je počet částic.

Počet mikrostavů je dán vztahem:

$$\Gamma = \frac{\Phi_D}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \text{ kde } (2\pi\hbar)^3 \text{ je přibližný objem jednoho stavu (Heisenbergovy relace)}$$

• Kanonický soubor

V reálném případě nelze pozorovat absolutně uzavřený systém.

Obvykle zkoumáme systémy, které nějakým způsobem interagují se svým okolím. Nás budou nyní zajímat takové, které jsou v rovnováze s okolím.

Následkem toho není energie v systému konstantní, ale fluktuje kolem nějaké střední hodnoty.

Vezmeme tedy energii (vnitřní) jako veličinu popisující systém.

Potom:

$$U = \langle H \rangle = \sum_r w_r E_r$$

• Hodnoty E_r jsou hodnotami Hamiltoniánu ve stavu r .
Lagrangeův multiplikátor příslušný k energii: β

• Kanonický soubor potom definujeme jako soubor systémů o stejné "teplotě" β a konstantních počtech částic jednotlivých komponent. Pak:

$$\rightarrow Z_c = \sum_r \exp(-\beta H_r) = \sum_r \exp(-\beta E_r)$$

$$w_r = \frac{1}{Z_c} \exp(-\beta H_r) = \frac{1}{Z_c} \exp(-\beta E_r)$$

$$U = - \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta}$$

$$S(U) = k_B \ln(Z_c) + k_B \beta U$$

$$\langle H_r^2 \rangle - \langle H_r \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z_c)}{\partial \beta^2}$$

Klasický IP, N částic, $\sim$ objemu V

$$H_N(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N H_1(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$$

$$W_N(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \sum_{i=1}^N H_1(\vec{q}_i, \vec{p}_i)}$$

$$Z_c = \left[\int_V e^{-\beta H_1(\vec{q}, \vec{p})} d^3p d^3q \right]^N \frac{1}{h^{3N} N!} = \frac{Z_1^N}{N!}$$

Poznámka:

Některé energetické stavy mohou být degenerované, tj. několika mikrostavům může odpovídat stejná hodnota energie.

Poř se zavádí tzv. koeficient degenerace g_n , který udává počet stavů pro n -tou hladinu energie, a partiční funkci

je pak možné zapsat jako součet přes všechny

hodnoty energie:

$$Z_c = \sum_{E_n} g_n \exp(-\beta E_n)$$

• Grandkanonický soubor

Ne vždy zůstává v souboru konstantní počet částic. Systém s proměnným počtem částic můžeme reprezentovat množinou kanonických souborů s různými počty částic $N_1, \dots, N_k$ jednotlivých komponent.

Počet částic v grandkanonickém souboru se tedy s časem mění. Poblíží se však kolem střední hodnoty:

$$U = \sum_r W_r H_r \rightarrow L \text{ multiplikátor } \beta$$

$$N_k = \sum_r W_r N_{kr} \rightarrow L \text{ multiplikátor } \alpha$$

Naším cílem bude nalézt pravděpodobnost $W_{mN}(E_{mN})$, že náhodně vybraný systém bude mít $N \equiv (N_1, \dots, N_k)$ částic a bude v m -tém energetickém stavu.

Normovací podmínka má tvar:

$$\sum_{N=0}^{+\infty} \sum_m W_{mN} = 1$$

Pro zjednodušení úvah budeme pracovat pouze s jedno-komponentovým systémem:

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_G &= \sum_r \exp(-\beta H_r - \alpha N_r) = \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_m g_{mN} \exp(-\beta H_{mN}) \exp(-\alpha N) \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \left[\exp(-\alpha N) \sum_m g_{mN} \exp(-\beta H_{mN}) \right] = \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N) \end{aligned}$$

$$Z_G = \sum_r \exp(-\beta H_r - \alpha N_r) = \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N)$$

$$w_r = \frac{1}{Z_G} \exp(-\beta H_r - \alpha N_r)$$

$$U = - \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \beta}$$

$$N = - \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \alpha}$$

$$S(U, N) = k_B (\ln(Z_G) + \beta U + \alpha N)$$

$$\langle (N - N_r)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln(Z_G)}{\partial \alpha^2}$$

$$\langle (U - H_r)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln(Z_G)}{\partial \beta^2}$$

Класичь ~~физ~~ IP ~ Грандканониче'м сѹторѹ

$$Z_G = \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N) = \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(-\alpha N) \frac{z_1^N}{N!} =$$

$$= \exp(e^{-\alpha} z_1)$$

$$w_N = \frac{1}{Z_G} \exp(-\alpha N) \frac{z_1^N}{N!} = \exp(-e^{-\alpha} z_1) \frac{z_1^N}{N!} \exp(-\alpha N) =$$

$$= \exp(-e^{-\alpha} z_1 - \alpha N) \frac{z_1^N}{N!}$$

$$S(U, N) = k_B (-e^{-\alpha} z_1 + \beta U + \alpha N)$$

Termodynamické potenciály

• Vnitřní energie U

→ 2 partiční sumy: $U = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$

$$\beta = \frac{1}{kT} : \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{1}{kT^2} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

$$\rightarrow U = kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T}$$

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \text{ a } dW = \sum_{\ell=1}^k \langle A_{\ell} \rangle da_{\ell};$$

paž pro přírůstek vnitřní energie podle 1. PT platí:

$$dU = TdS - \sum_{\ell=1}^k \langle A_{\ell} \rangle da_{\ell} = TdS - p dV,$$

kde A_{ℓ} je nějaká zobecněná síla a a_{ℓ} je k m' příslušná zobecněná souřadnice.

Pro chemický (jednoduchý) systém to byvalo obvykle tlak a objem.

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i} dS + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial a_{\ell}} \right)_{S, a_i} da_{\ell} = TdS - p dV$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T.$$

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

- Volná energie F
(Helmholtzova funkce)

$$F := U - TS$$

kde jsme za S dosadili ze vztahu $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) (S, V, \dots)$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} (dU + \delta W) = \frac{1}{T} (dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell})$$

$$\delta W = -dU + TdS = -d(U - TS) - SdT$$

Práce se nemí replujícím diferenciálem, ovšem v případě izotermického děje ano.

$$\rightarrow dW_T = -d(U - TS)_T = -dF$$

Úbytek volné energie má tedy význam izotermického přírůstku práce a dává nám informaci o tom, jakou část vnitřní energie systému můžeme využít jako práci

$$\rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i} dT + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial a_{\ell}} \right)_{T, a_i} da_{\ell}$$

$$dF = dU - SdT - TdS$$

Parametrem zjistíme, že:

$$dF = -SdT - \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_i}, \quad A_{\ell} = \left(\frac{\partial F}{\partial a_{\ell}} \right)_{T, a_i}$$

respektive pro chemický systém

$$dF = -SdT - pdV$$

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

Upravení rovnice:

$$\begin{aligned} U = F + TS &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}{T^2} T^2 = \\ &= - \frac{T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F}{T^2} T^2 = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Získáme 1. Gibbs-Helmholtzovu rovnici:

$$U = F + TS = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} \right)_V = \boxed{\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)_V = U}$$

• Enthalpie H

$$H := U + pV$$

Přidáme cel proměnných S, a_i k proměnným S, A_k .
 Jestliže jsou zobecněné síly $A_k \sim$ čas konstantní
 (izobarický jev), potom:

$$\partial Q = dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} = d(U + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} a_{\ell}) = dH$$

$$H = U + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} a_{\ell}$$

pro chemický systém:

$$H = U + pV$$

→ Při izobarických procesech je ∂Q úplným
 diferenciálem a je rovná dH .

Funkci H též nazýváme tepelný obsah.

$$\rightarrow dH = dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} = dU + p dV + V dp$$

$$\text{Zabovení: } dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} = \partial Q = T dS$$

$$\rightarrow dH = T dS + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{a_i} = S, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\ell}} \right)_{a_i, S} = a_{\ell} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

Pro chemický systém platí:

$$H = U + pV \rightarrow dH = T dS + V dp$$

- Gibbsův potenciál G

$$G := H - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) = dH - SdT - TdS = \\ &= TdS + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} - SdT - TdS = \\ &= -SdT + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial A_{\ell}} \right)_{T, A_i} = a_{\ell}$$

Speciálně pro chemický systém:

$$G = H - TS = F + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Při izotermicko-izobaričeských procesech: $dT = 0$
 $dp = 0$

$$(dG)_{T,p} = 0 \rightarrow G = \text{konst}$$

Jestliže na soustavu působí ještě jiné síly, než tlak (a konají tedy nemechanickou práci) je možné práci rozložit na:

$$\mathcal{W} = p dV + \mathcal{W}'$$

$$\mathcal{Q} = dU + p dV + \mathcal{W}'$$

$$\rightarrow dU = T dS - p dV - \mathcal{W}'$$

$$dH = T dS + V dp - \mathcal{W}'$$

$$\rightarrow dG = -S dT + V dp - \mathcal{W}' = -d\mathcal{W}'$$

neboť jsme v izotermicko-izobarickém ději

Úbytek Gibbsova potenciálu je tedy roven práci vykonané nemechanickými silami

$$\begin{aligned} \rightarrow H &= G + TS = G - T \frac{\partial G}{\partial T} = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_p = \\ &= \boxed{\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G)_p = H} \end{aligned}$$

2. Gibbs-Helmholtzova rovnice

- Závislost termodynamický' potenciálu' na látkovém množství'

Definice: Extenzivní a intenzivní veličina

Danou veličinu nazýváme intenzivní, pokud nezávisí' na počtu částic podsystemu, ale pouze na jeho termodynamickém stavu. Například T a p .

Extenzivní (aditivní) veličiny jsou potom takové, které jsou přímo úměrné' počtu částic, např. U, N .

Definujeme následující veličiny:

$$\nu := \frac{V}{n}, \quad u := \frac{U}{n}, \quad s := \frac{S}{n}$$

$$\tilde{\nu} := \frac{V}{N}, \quad \tilde{u} := \frac{U}{N}, \quad \tilde{s} := \frac{S}{N}$$

Předpokládejme, že máme homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy, potom je vnitřní energie extenzivní (1. řádu):

$$U(S, V, N) = N U(\tilde{s}, \tilde{\nu}, 1) = N \tilde{u} \equiv N \tilde{\epsilon}(\tilde{s}, \tilde{\nu})$$

$$U(S, V, n) = n U(s, \nu, 1) = n u \equiv n \epsilon(s, \nu)$$

→ U je homogenní funkce 1. řádu:

* Pro homogeni funkcii plat:

$$k f(x_1, \dots, x_m) = \sum_{i=1}^m \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i$$

$$\rightarrow U(S, V, m) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m} V + \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S, V} m$$

$$U(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} N$$

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S, V} dm$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$\rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, m}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, m}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S, V}$$

$$\rightarrow dU = T dS - p dV + \mu dm$$

$$U(S, V, m) = T(S, V, m) S - p(S, V, m) V + \mu(S, V, m) m$$

$$\rightarrow \text{Volna' energie: } F = U - TS = -pV + \mu m$$

$$\text{Entalpie: } H = U + pV = TS + \mu m$$

$$\text{Gibbsin potencijal: } G = U - TS + pV = \mu m$$

- Gibbs-Duhemov vzťah:

$$SdT + md\mu - Vdp = 0$$

- Veľký grandkanonický potenciál Ω

$$\Omega := F - \mu n = U - TS - \mu n = -pV = \\ = F - G$$

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

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V}, P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, n = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

2 grandkanonické súbory:

$$S = k_B \ln(Z_G) + k_B \beta U + k_B \alpha N$$

$$\left(dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right) \quad (\text{z 1. PT})$$

$$\rightarrow dS = k_B \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \beta} d\beta + k_B \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \alpha} d\alpha + k_B U d\beta + k_B \beta dU + \\ + k_B N d\alpha + k_B \alpha dN$$

$$\rightarrow \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \beta} = -U, \quad \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \alpha} = -N, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\alpha = \frac{-\mu}{k_B T}$$

$$\Omega = U - TS - \mu n = -kT \ln(Z_G)$$

$$\rightarrow Z_G = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right) = \exp\left(\frac{G-F}{kT}\right) = \exp(-\beta(F-G))$$

$$\rightarrow Z_G = \exp(-\beta(TS-U)) = \exp(-\beta F)$$

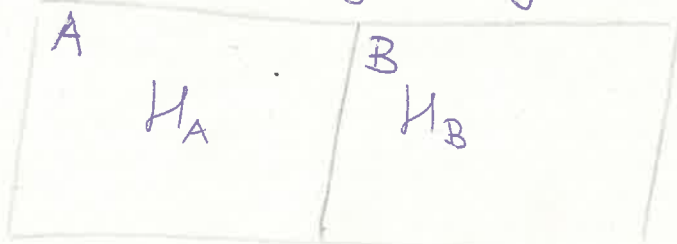
$$F = -kT \ln(Z_G)$$

Principy termodynamiky

• 0. princip termodynamiky:

System v termodynamické rovnováze má všude stejnou teplotu.

→ Mějme dva systémy A a B uspořádané následovně:



Systémy jsou na sobě zcela nezávislé a můžeme je tedy popsat takto:

$$A: Z_A = \sum_r \exp(-\beta_A H_{Ar}), \quad B: Z_B = \sum_\sigma \exp(-\beta_B H_{B\sigma})$$

$$w_{A,r} = \frac{1}{Z_A} \exp(-\beta_A H_{Ar}), \quad w_{B,\sigma} = \frac{1}{Z_B} \exp(-\beta_B H_{B\sigma})$$

Díky nezávislosti podsystemů můžeme celkové nejpravděpodobnější rozdělení popsat jako:

$$w_{r\sigma} = w_{A,r} w_{B,\sigma}$$

a jejich střední energie spočítat jako:

$$U_A = \sum_r w_{A,r} E_{A,r} = - \frac{\partial \ln(Z_A)}{\partial \beta_A}$$

$$U_B = \sum_\sigma w_{B,\sigma} E_{B,\sigma} = - \frac{\partial \ln(Z_B)}{\partial \beta_B}$$

Vneseme nyní mezi systémy slabou vazbu, která umožní nastolení rovnováhy:

Výsledný systém je popsán hamiltoniánem:

$$H = H_A + H_B + V = H_A + H_B$$

kde V je energie vazby.

Ta je natolik slabá, že V můžeme zanedbat.

Potom lze říci, že:

$$W_{r,s} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(H_A + H_B))$$

$$Z = \sum_{r,s} \exp(-\beta H_A - \beta H_B)$$

$$\rightarrow U = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}, \quad Z = Z_A \cdot Z_B$$

$$\begin{aligned} \rightarrow U &= - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln(Z_A \cdot Z_B)}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln(Z_A)}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln(Z_B)}{\partial \beta} = \\ &= \tilde{U}_A + \tilde{U}_B \end{aligned}$$

Po zanedbní vazby došlo k jisté redistribuci energie tak, že celkové množství vnitřní energie se neměnilo, ale energie jednotlivých subsystémů ano a z monotonie funkcí $U_A(\beta)$ a $U_B(\beta)$ platí, že:

$$\beta_A \leq \beta \leq \beta_B, \text{ resp. } \beta_B \leq \beta \leq \beta_A$$

Z toho vyplývají následující poznatky:

- ① β je možné nějak spojovat s teplotou
- ② Výměna energie může probíhat pouze tak, aby platilo, že $\beta_A < \beta < \beta_B$ a podobně po teploty
- ③ Redistribuce energie v systémech nerozliší na absolutních hodnotách energie v subsystémech, výběr pouze na multiplikátorech β .

1. Princip termodynamiky

Energie se zachovává, práce ani teplo nevznikají z ničeho a ani nesamikají.

→ Matematická formulace: $\delta Q = dU + \delta W$

• Teplo:

Předpokládejme, že sledovaný systém nečinná žádnou práci a pouze vyměňuje teplo s okolím.

Proces předání tepla způsobí změnu rozdělení

Stavů systému (usarověného!) sice zůstanou stejné, ale změni se jejich relativní četnost.

Přidáme-li teplo, stane se pravděpodobnějším ty s vyšší energií a naopak. Platí:

$$\Delta Q = U_2 - U_1 = \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) H_{\gamma} - \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_1) H_{\gamma}$$

Zároveň musí být normované:

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) = \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_1) = 1$$

$$\text{tedy } \sum_{\gamma} (w_{\gamma}(\beta_2) - w_{\gamma}(\beta_1)) = 0$$

$$\rightarrow \Delta Q = \sum_{\gamma} (w_{\gamma}(\beta_2) - w_{\gamma}(\beta_1)) H_{\gamma}$$

$$\rightarrow dQ = \sum_{\gamma} dw_{\gamma} H_{\gamma} \text{ a } \sum_{\gamma} dw_{\gamma} = 0$$

• Práce:

Předpokládejme, že systém si s okolím nevyměňuje teplo ($\partial Q = 0$).

Přírůstek práce vykonané systémem je definován:

$$dW = \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\xi_{\alpha},$$

kde X_{α} je zobecněná síla a ξ_{α} zobecněná souřadnice

Práce je při adiabatickém ději úplným diferenciálem.

Máme-li Hamiltonian závislý na zobecněných souřadnicích, ~~ne~~ explicitně ^{ne}závislý na čase a použijeme-li Taylorův rozvoj:

$$H(\xi_{\alpha}(t+d\epsilon)) = H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} d\epsilon + O_{\epsilon}^2$$

Vyšší řádky jsou malé, neboť časové změny jsou malé

$$\rightarrow H(\xi_{\alpha}(t+d\epsilon)) = H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} d\xi_{\alpha} =$$

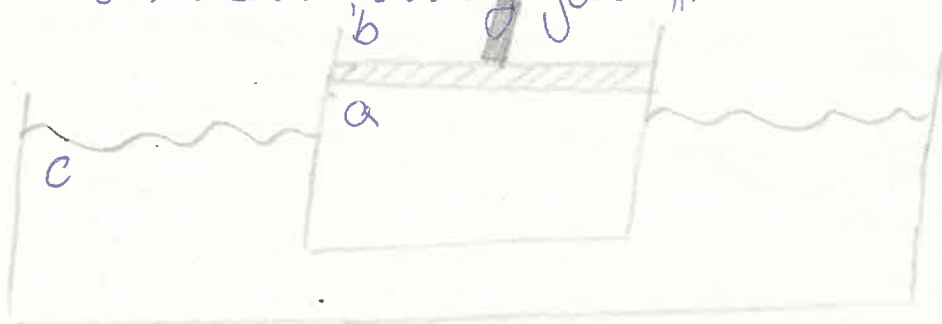
$$\text{kde } X_{\alpha} = - \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} \quad = H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} (-X_{\alpha}) d\xi_{\alpha} = H + dH$$

$$\rightarrow \frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \langle H \rangle = - \left\langle \sum_{\alpha} X_{\alpha} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} \right\rangle = - \sum_{\alpha} \langle X_{\alpha} \rangle \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} =$$
$$= - \frac{dW}{dt}$$

Například: $\partial W = \langle p \rangle dV$

• Tepla + Práce

Verměme náš systém a) a obklopmé ho dvěma dalšími. Jeden bude sloužit jako klasická tepelná lázeň, druhý jako „rezervoár“ práce (píst).



* Pokud funkce F není explicitně závislá na čase a H je hamiltonián tohoto systému, tak platí: $\frac{dF}{dt} = \{F, H\}$

Isou-li dány dva systémy X, Y s energií H_X, H_Y , potom Poissonovy závorky $\{H_X, H_Y\}$ udávají rychlost, se kterou se energie z X do Y .

Systémy a) a c) jsou propojeny slabou vazbou V_{ac} umožňující termalizaci.

Systém b) má se systémem a) společnou nějakou pracovní proměnnou.

Dodajme, že b) a c) spolu nemají nic společného, a tedy:

$$\{H_a, H_a\} = \{H_b, H_b\} = \{H_c, H_c\} = \{H_b, H_c\} = 0$$

Čelkový hamiltonián je

$$H = H_a + H_b + H_c + V_{ac}$$

Ďalšie platí, že teplo prijaté systémom a) je

$$\begin{aligned} \partial Q_a = -dU_c = -dE \langle \{H_c, H\} \rangle &= -dE \langle \{H_c, H_a\} \rangle = \\ &= -dE \langle \{H_c, V_{ac}\} \rangle \end{aligned}$$

a práca jím vykonaná:

$$\partial W_a = dU_b = dE \langle \{H_b, H\} \rangle = dE \langle \{H_b, H_a\} \rangle$$

Tá práca a teplo sa berou na rovnakú energiu rezervoárov. Novú položku väzbu medzi systémami a) a c) má jím zanedbateľnou energiu, môžeme uvažovať, že do nej vstúpa rovnaké množstvo energie, ako z nej vyjde: $\{H_c, V_{ac}\} = \{V_{ac}, H_a\}$

Čelkovo dostaneme:

$$\begin{aligned} \partial Q_a - \partial W_a &= -dE \langle \{H_c, H_a\} \rangle - dE \langle \{H_c, V_{ac}\} \rangle - \\ &= -dE \langle \{H_b, H_a\} \rangle = -dE \langle \{H_c + H_b + V_{ac}, H_a\} \rangle = \\ &= dE \langle \{H_b, H\} \rangle = dU_a \end{aligned}$$

$$\rightarrow dU = \partial Q - \partial W$$

2. Princip termodynamiky

Nelze cyklickým procesem přeměnit teplo ze studeného tělesa na teplo bez toho, aby se jisté množství dodané práce přeměnilo na teplo.

Budeme předkládat kvazistatické děje.

3. Princip termodynamiky čisté

Při $T \rightarrow 0$ mají všechny chemické látky stejnou entropii (konstantní) a tu lze položit nule.

- Termodynamické nerovnosti

Nechť je chemický systém v rovnováze.

Potom platí: $dU = T dS - p dV = 0$,

$$U = U_0,$$

$$d^2U > 0$$

v nějakých bodech S_0, V_0 .

Rozložíme U v okolí bodu $U_0 = U(S_0, V_0)$ do Taylorovy řady:

$$U = U_0 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V_0} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S_0} dV \right] + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) dS^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) dV^2 \right] + \dots$$

$$U = U_0 + \underbrace{dU}_0 + \frac{1}{2} d^2U + \dots$$

$$\rightarrow d^2U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} dV^2 \geq 0$$

Forma je pozitivně definitní:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V_0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V_0} = \frac{1}{C_V} > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} =$$

$$= - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

$$C_P - C_V:$$

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$*: \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)}} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

→ Při konstantních dějích:

$$C_P > C_V > 0$$

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení

Předpokládáme, že máme řídký plyn a dostatečně vysoké teploty.

Potom můžeme přibližně říct, že na každé energetické hladině leží nejvýše jedna částice.

$$Z_c = \frac{1}{N!} \left(\sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \right)^N, \quad Z_1 = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$$

Počítáme grandkanonický součet:

$$Z_G = \sum_{N_i=0}^{+\infty} \exp\left(\frac{\mu}{kT} N\right) Z_c(N) = \sum_{N_j=0}^{+\infty} \frac{1}{N_j!} \left(\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) Z_c \right)^{N_j} =$$

$$= \exp\left(e^{\frac{\mu}{kT}} \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}\right) = \prod_i \exp\left(e^{\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}}\right)$$

$$\rightarrow \Omega = -pV = -kT \ln(Z_G) = -kT \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right)$$

$$N = - \frac{\partial \ln(Z_G)}{\partial \mu} = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right)$$

$$n_i = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right)}$$

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i = \sum_i \epsilon_i \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right)$$

$$\rightarrow N = \sum_i n_i = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) = \\ = Z_c \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

$$N = Z_C \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Podívejme se nyní na klasický spjitý příklad

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}$$

Položíme tedy energeticky stav částice ekvivalentní tomu, že velikost její hybnosti leží v intervalu $(p, p+dp)$

Z diskretního rozdělení n_i ale teď musíme vytvořit spjitou rozdělovací funkci

Zajímá nás pouze velikost hybnosti:

$$dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$$

$$\rightarrow n(p) dp = \frac{4\pi V p^2 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)}{h^3} dp$$

$$N = \int_0^{+\infty} n(p) dp$$

$$\begin{aligned} N &= \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp = \\ &= \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{V}{h^3} (2\pi m T)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Zpětně dosazení:

$$n(p) dp = 4\pi N (2\pi m T)^{-\frac{3}{2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp$$

Což je ekvivalentu's:

$$n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\epsilon} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon$$

$$U = \int_0^{+\infty} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon = \frac{3}{2} NkT$$

Což je směrni energie ideálního plynu

- ① Maxwell-Boltzmannova statistika → rozlišitelé částice
(nekorigovaná)
- ② Maxwell-Boltzmannova statistika → ideální plyn
(korigovaná)
- ③ Bose-Einsteinova statistika → spin 0
- ④ Fermi-Diracova statistika → nepárošné spin

Fázové přechody

Z podmínek rovnováhy heterogenního ^{systemu} plyne, že v rovnovážném stavu jsou teplota, tlak a chemické potenciály jednotlivých komponent stejné v celém systému.

Ma-li se zachovat rovnováha, pak při spojení změně p a T se musí spojitě měnit i chemické potenciály.

Tyto podmínky ale nekládou žádné požadavky na změny derivací chemického (či Gibbsova) potenciálu podle p a T .

Na rozhraní dvou fází se mohou derivace skokem měnit.

Fázové přechody klasifikujeme právě podle nespojitého těchto derivací.

• Fázevé přechody 1. druhu:

Fázový přechod nazveme prvního druhu tehdy, jsou-li v bodě přechodu nespojitě první derivace Gibbsova potenciálu (existuje-li zde konečný skok).

$$\rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

^{fázovém}
Při přechodu prvního druhu se mění nespojitě entropie a objem. A změny lze vyjádřit jako:

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = - \frac{\partial}{\partial T} (G^{(2)} - G^{(1)})_p$$

$$\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} = - \frac{\partial}{\partial p} (G^{(2)} - G^{(1)})_T$$

(přechod $1 \rightarrow 2$)

Při fázových přechodech prvního druhu se tedy vylučuje / pohlcuje jistá množství tepla, tzv. latentní teplo: $\Delta Q = T \Delta S \neq 0$

Protože se při přechodu vylučuje (pohlcuje) určitá množství tepla a tepelná kapacita je konečná.

Mají tyto přechody také například tání, vypařování, sublimace a podobně.

Nyní se podíváme blíže na fáze' přechody ~
jednokomponentových systémech.

Vezmeme rovnovážnou rovnici: $\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T)$

a zderivujeme je podél křivky fáze' rovnováhy
podle teploty, ($p = p(T)$):

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}$$

$$* d\mu^{(i)} = -S^{(i)}dT + V^{(i)}dp$$

$$S^{(i)} = - \left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial T} \right)_p, \quad V^{(i)} = \left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial p} \right)_T$$

$$\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}}$$

latentní molární teplo l_{12} :

$$l_{12} = \int_{(1)}^{(2)} T dS = T(S^{(2)} - S^{(1)})$$

Clausiusa - Clapeyronova rovnice:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{12}}{T \Delta V}$$

Tato rovnice určuje změnu tlaku podél
křivky fázové rovnováhy jednokomponentového
systému (tj. určuje sklon křivky).

$$\rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta \alpha}{L_{12}}$$

závislost teploty fázové rovnováhy na tlaku

- Fázové přechody druhého druhu
při derivaci Gibbsova potenciálu jsou spojité,
ale nejsou spojité druhé derivace.

Při těchto fázových změnách se tedy mění spojité
entropie a objem, existují zde ale diskontinuity
tepelné kapacity C_p

a izobarické roztažnosti β_p

isotermické stlačitelnosti ϵ_T

$$\Delta C_p = -T \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta \beta_p = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\alpha} \Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta \epsilon_T = -\frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{\alpha} \Delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T$$

kde α značí molární objem jednotliwych fází

Entropie se mění spjatě a tak nedochází
 k vylučování tepla a také nejsou objemové změny.
 V bodě přechodu obě fáze splývají

Clausius-Clapeyronova rovnice:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T} = \frac{-\Delta\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T} =$$

$$\stackrel{\text{L'Hospital}}{=} - \frac{\Delta\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right)} = - \frac{\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)} = \frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{\Delta \beta_p V}$$

$$\rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV \Delta \beta_p}$$

- Ehrenfestovy rovnice:

z předchozího:

$$\Delta C_p = \Delta B_p V T \frac{\partial p}{\partial T} = V T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 \Delta \varepsilon_T$$

$$\rightarrow \Delta B_p = \frac{\partial p}{\partial T} \Delta \varepsilon_T$$

Tyto vztahy nazýváme Ehrenfestovy rovnice.

- Fáze přechody vyšších řádů

Formálně je lze zavést, ale doposud nebyly pozorovány.

Absolutně černé těleso

Budíž náš sledovaný systém dutina
v nějakém neprůhledném materiálu (model AČT).

Nechť má dutina objem V a obsahuje velký počet fotonů;

- Střední počet fotonů s frekvencí v intervalu $\omega, \omega + d\omega$
je dán jako: $dN_\omega = N_\omega d\Gamma_\omega$
- Rozdělení N_ω získáme dosazením za energii
do Bose-Einsteinovy statistiky.

$$N_\omega = \frac{1}{\exp(\beta(\hbar\omega - \mu)) - 1}$$

Abychom mohli je potřebovat bychom znali střední
počet fotonů. Určíme proto je z podmínky rovnováhy:

$$0 = (dF)_{T,V} = \mu dN \rightarrow \mu = 0$$

Vážený faktor $d\Gamma_\omega$ určíme následujícím způsobem.

Pro vlnový vektor $\vec{k}$ platí

$$k_x = \frac{2\pi m_1}{L_x}, \quad k_y = \frac{2\pi m_2}{L_y}, \quad k_z = \frac{2\pi m_3}{L_z},$$

kde L_i jsou strany kvádru ve kterém je záření uzavřeno
a m_i jsou přirozená čísla.

Bezdě-li vlnová délka záření mnohem menší,
než rozměr královu, budou se blíže hodnoty k ličit
jen nepatrně a můžeme nalézt počet ΔM těchto vektorů
v intervalu $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$.

Jejich počet je $\Delta M = \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3$

$$\rightarrow \Delta M = \frac{1}{(2\pi)^3} L_x L_y L_z \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 k$$

Při daném vektoru $\vec{k}$ existují dvě polarizace, počet
krantových stavů (ráhony' faktor) $d\Gamma(k) = 2\Delta M$.

Provedeme integraci přes eihly, dosadíme za $k = \frac{\omega}{c}$:

$$d\Gamma_\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

$$\rightarrow dN_\omega = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

kustatu energii $U(\omega, T)$ v frekvencím intervalu
získáme tak, že vezmeme střední počet fotonů v intervalu
 $d\omega$, vynásobíme je jejich energií $\hbar\omega$ a vydělíme objemem:

$$U(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

Planckův vyzařovací zákon

$$\text{substituce } \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$$

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

a vyřešíme rovnici $\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 0$

$$\rightarrow \frac{\partial u}{\partial \lambda} = 8\pi hc \left(\frac{hc}{kT\lambda^2} \frac{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1\right)^2} - \frac{1}{\lambda^6} \frac{5}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \right) = 0$$

$$\rightarrow \frac{hc}{\lambda kT} \frac{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} - 5 = 0$$

$$\bullet \quad x := \frac{hc}{\lambda kT} \rightarrow \frac{x e^x}{e^x - 1} - 5 = 0$$

Tato transcendentní rovnice má numerické řešení $x \doteq 4,9651$

$$\rightarrow \lambda_{\max} = \frac{hc}{x} \frac{1}{kT} = \frac{2,898 \cdot 10^6 \text{ K}}{T} \text{ nm}$$

Wienův posunovací zákon

Celková hustota energie vln Ař dle Plancka

$$u = \int_0^{+\infty} u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

substitucí získáme: $u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^4} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$

$$\rightarrow u(T) = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} = 7,561 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

Stefan-Boltzmannův zákon

Tlak záření: $p(T) = \frac{u(T)}{3}$

Braun-le Chatelierův zákon

Zabývejme se nyní tím, jak systém reaguje na malou poruchu, která jej vyvede z rovnováhy.

Uvažujme izolovaný systém, skládající se ze zkoumaného tělesa a jeho okolí.

Pro jednoduchost předpokládejme, že se během procesu nemění jeho chemické vlastnosti.

Celkovou entropii systému označme $\tilde{S}$.

Necht' "b" je jistý starý parametr tělesa, který určuje jeho vnitřní rovnováhu.

Podmínka $\frac{\partial \tilde{S}}{\partial b} = 0$ pak vyjadřuje, že těleso je ve vnitřní rovnováze.

Necht' "a" je další starý parametr, který má se svou vlastností, že pokud $\frac{\partial \tilde{S}}{\partial a} = 0$, pak je těleso v rovnováze s okolím.

Zavedme veličiny (termodynamické síly):

$$A = -\frac{\partial \tilde{S}}{\partial a}, \quad B = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial b}$$

Pochmůlky pro maximum entropie lze pak vyjádřit jako:

$$d\tilde{S} = -A da - B db = 0$$

$$d^2\tilde{S} = -\left(\frac{\partial A}{\partial a} da^2 + 2\frac{\partial A}{\partial b} da db + \frac{\partial B}{\partial b} db^2\right) < 0$$

Protože „a“ „b“ jsou nezávislé proměnné, platí v rovnováze ze Silvestrova kritéria:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \Big|_{A=0} > 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b \Big|_{B=0} > 0$$

a také:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2 > 0$$

Necht' nyní malým vnějším zásahem ($|da| \ll |a|$) dojde k narušení rovnováhy tělesa s prostředím. Tím se také naruší platnost rovnice $A=0$.

O veličině „b“ předpokládáme, že vnější zásah byl tak rychlý, že není bezprostředně narušena.

$$\rightarrow (\delta A)_b = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b da$$

Všechny veličiny v této rovnici se vztahují k okamžiku narušení rovnováhy.

Změna veličiny „a“ o „da“ samozřejmě způsobí důvě nebo později i narušení ~~podle~~ podmínky $B=0$.

Všechny pak probíhají relaxační procesy, které jej přivedou znovu k rovnovážnému stavu.

Jakmile tato nastane a opět bude $B=0$, bude se veličina A lišit od původní hodnoty o

$$(\delta A)_{B=0} = \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{B=0} da$$

Porovnejme nyní změnu zobecněné TD síly „dA“ v okamžiku narušení rovnováhy s odpovídající veličinou po vzniku rovnováhy tělesa $i\partial(A,B)$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{B=0} &= \frac{\partial(A,B)}{\partial(a,B)} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(a,B)} \frac{\partial(a,b)}{\partial(a,b)} = \frac{\partial(A,B)}{\partial(a,b)} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b} \right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a} \right)_b}{\left(\frac{\partial B}{\partial b} \right)_a} = \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_b - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_a^2}{\left(\frac{\partial B}{\partial b} \right)_a} > 0 \end{aligned}$$

Poslední nerovnost plyne z kladnosti determinantu.

$$\rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_b > \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{B=0} > 0$$

$$\rightarrow |(\sigma A)_b| > |(\sigma A)_{B=0}|$$

Braun-Le Chatelier's principle