3. Základy termodynamiky a stat. fyziky

Makroskopický a mikroskopický popis klas. soustavy částic

- mikroskopický popis – přesný popis téměř není možný – 6N proměnných
  - mikrostav je popsán sadou poloh a hybností (p_i, q_i) – na "ploše" konst. energie
  - = fázový prostor – impulsový, konfigurační
  - popis pomocí statistické fyziky
  - neustále přechází jeden do druhého
- makroskopický popis – popisuje vlastnosti soustavy jako celku
  - fenomenologická termodynamika
  - určen souborem všech nezávislých vnějších a vnitřních parametrů – vnější – stavem okolí – V, F
    - vnitřní – char. prostř. systém – E, T, p
  - ke změně dochází pouze při změně stavových veličin

Rovnovážné stavy a stavová rovnice

- rovnovážný stav – nepozorujeme makr. změny bez změny vnějších parametrů
  - ⇒ 0. VT: Bez změny vnějších podmínek se vlastnosti rovnovážného stavu nemění.
  - může být charakterizován veličinou zvanou entropie $S = k \cdot \ln \Gamma(E)$
- vratný děj – když $dS = 0$: $\frac{\partial \Gamma}{\partial x} = 0$ $(\Gamma_i = \Gamma_f)$
  - systém lze dostat do původního stavu
  - = kvazistatický – v každém čase je soustava v rovnováze
- stavová rovnice:
  - obecně $f(\{a_i\}, T) = 0$ – kalorická $E = E(\{a_i\}, T)$
    - $\alpha_i = \alpha_i(\{a_i\}, T)$ – termická $A = A(\{a_i\}, T)$
  - ideální plyn – kalorická $pV = nRT$
    - termická $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$

Základní zákony termodynamiky

0. zákon: Bez změny vnějších podmínek se vlastnosti termodyn. systému nemění. ⇒ Jsou-li A a A' ~~vzájemně~~ v rovnováze a soustavy A' a A'' jsou v rovnováze, pak jsou v rovnováze i A a A'' a mají stejnou teplotu.

1. zákon: V důsledku změny vnějších parametrů dochází ke změně energie systému, která je spojená s konáním práce.
$$dE = \delta Q - \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial x_i} dx_i = \delta Q - \sum_i A_i da_i = \delta Q - p dV + \sum_k \mu_k dN_k$$

- nelze sestrojit stroj, kt. by konal práci, aniž by ~~s~~potřeboval energii jiného druhu.

2. zákon: Při přechodu izolované soustavy k rovnováze roste počet stavů → roste S

Rovnováha = maximální počet stavů

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Leftarrow P = \frac{\Gamma(E)\Gamma'(E')}{\sum_{E+E'=E^{(0)}=konst.} \Gamma(E)\Gamma'(E')}$$

$\beta = \frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E}$, $T = \frac{1}{k\beta(\bar{E})}$, $\bar{E}$… nejpravděp. hodnota E

- při obecném ději $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$
- při kvazistatickém $dS = \frac{\delta Q}{T}$
- při adiabatickém $dS = 0$

$dS \geq 0$, $E_i + E_i' = E_f + E_f'$

$S_f(E_f) = S_f(E_i + \delta Q) \doteq S_i + \frac{\delta Q}{T}$

$S_f'(E_f') = S_f'(E_i' - \delta Q) \doteq S_i' - \frac{\delta Q}{T'}$

aby $S_f + S_f' \geq S_i + S_i' \Rightarrow \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \geq 0$

- Clausiův princip – nelze cyklicky přenášet teplo od chladnějšího k teplejšímu aniž by došlo ke změnám
  $\equiv$ konání práce
- Kelvinův princip – nelze cyklicky převádět teplo na práci aniž by došlo k jiným změnám
  $\equiv$ ohřátí chladiče
- Carnotův cyklus – vratný kruhový děj $dS = 0$
  – dvě izotermy a dvě adiabaty $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

3. zákon: Při snižování teploty systému k abs. nule spěje k nule i entropie soustavy.

$$\lim_{T \to 0^+} S = 0 \quad (= \text{konst}, \text{ pro neideální tělesa})$$

⇒ Nernstův princip – konečným počtem kroků nelze dosáhnout absolutní nuly.

3. Základy termodynamiky a stat. fyziky

Kinetická teorie plynu

- vysvětluje termodynamické vlastnosti pomocí mechanických (a statistiky)
- pro ideální plyn - bez vzájemných interakcí $\Rightarrow U = E_k$
- střední hodnoty ~~veličin~~ náhodných veličin

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle \underset{\langle v\rangle = 0}{=} 3\langle v_x^2\rangle \Rightarrow p = \frac{Nm\langle v^2\rangle}{3V} = \frac{F}{L^2}$$

$$pV = NkT = \frac{Nm\langle v^2\rangle}{3} \qquad \Rightarrow pV = \frac{3}{2}\langle E_k\rangle$$

$$\Rightarrow E_k = \frac{3}{2}k_B T$$

Mikrokanonické rozdělení - dvě izolované soustavy: $E, E' = \text{konst.}$

$$\Gamma(E,E') = \Gamma(E)\Gamma'(E') \Rightarrow S(E,E') = S(E) + S'(E') \qquad P(E,E') = \frac{1}{\Gamma(E)\cdot\Gamma'(E')}$$

$$\cancel{\Gamma(E) = \sum_E \Gamma(E)\Gamma'(E)}$$

Kanonické rozdělení - uzavřené soustavy, vyměňují si energii $E^{(0)} = E + E' = \text{konst.}$

$$w_n \sim \Gamma'(E^{(0)} - E_n) \sim \Gamma'(E^{(0)})\cdot e^{-\frac{E_n}{kT}}$$ ... pravděpodobnost, že soustava A má energii E_n

$$w_n = \frac{1}{Z}e^{-\frac{E_n}{kT}}, \text{ kde } Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$ ... statistická suma (kanonická partiční fce)

$$\langle x\rangle = \sum_n w_n x_n \qquad F(V,T) \ldots Z(V,T) \Rightarrow S = \frac{\partial}{\partial T}(kT\ln Z)$$

Velké kanonické rozdělení - otevřené soustavy, vyměňují si energii i částice: $E^{(0)} = E + E' = \text{konst.}$, $N^{(0)} = N + N' = \text{konst.}$

$$w_{nN} \sim \Gamma'(E^{(0)} - E_n, N^{(0)} - N) \sim \Gamma'(E^{(0)}, N^{(0)})\cdot e^{-\frac{E_{nN}+\mu N}{kT}}$$

$$w_{nN} = \frac{1}{\Xi}e^{-\frac{E_{nN}+\mu N}{kT}}, \text{ kde } \underset{\text{ksí}}{\Xi} = \sum_n\sum_N e^{-\frac{E_{nN}+\mu N}{kT}}$$ .... grandkanonická partiční fce

$$= -kT\ln\Xi$$

$$\langle x\rangle = \sum_n\sum_N w_{nN}x_{nN}, \quad \langle N\rangle = \sum_n\sum_N N\cdot w_{nN} \qquad \Omega = F - \mu\langle N\rangle$$

~~Maxwellova - Boltzmanovo rozdělení~~ $\cancel{\varrho(p,q) = \frac{1}{Z}}$

$$\cancel{dw = \frac{1}{Z} e^{-\frac{T(p)+U(q)}{kT}}, \text{ kde } Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{T(p)}{kT}} d^{3N}p \int e^{-\frac{U(q)}{kT}} d}$$

Maxwellovo rozdělení

- pro kanonické rozdělení, místo celkové energie přechází k integrálu přes fázový prostor ~~prostor~~

$$d\Gamma = \frac{d^3p \, d^3q}{(2\pi\hbar)^3}$$ ~~kde ... počet stupňů volnosti~~

$$\varrho(p,q) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}, \quad Z = \int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Gamma$$

$$\Rightarrow dw = \frac{1}{Z} e^{-\frac{T(p)+U(q)}{kT}} \cdot \frac{d^3p \, d^3q}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$\Rightarrow dw = \prod_N dw_p \prod_N dw_q, \quad Z = \frac{1}{N!} (2\pi\hbar)^{-3N} \prod_N z_p \prod_N z_q$$

$$z_p = (2\pi m kT)^{3/2} \Rightarrow dw_p = (2\pi m kT)^{-3/2} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3p$$

$$\langle p_x \rangle = \int \varrho(p,q) \cdot p_x \, d^3p \, d^3q = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta \int p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p \cdot \cos\varphi \cdot \sin\vartheta \, dp = 0$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2m} \langle p_x^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$