

F6040 Termodynamika a statistická fyzika
Zápisky z přednášek

Poslední úprava: 21. července 2015

Obsah

1	Úvod do Termodynamiky a statistické fyziky	4
1.1	Popis systémů mnoha částic	4
1.2	Zkoumané oblasti termodynamiky	6
1.2.1	Plyn v izolované nádobě	6
1.2.2	Fenomenologická termodynamika	7
1.2.3	Statistická fyzika	8
2	Termodynamické věty	10
2.1	Práce v Termodynamice	11
2.2	První věta Termodynamická	13
2.2.1	Adiabatický izolovaný systém	15
2.3	Teplota	18
2.4	Entropie	21
2.4.1	Druhá věta Termodynamická	22
2.5	Pokus o realizaci perpetuum mobile druhého druhu	25
2.6	Třetí věta termodynamická	26
3	Procesy v Termodynamice	28
3.1	Kvazistatické procesy	28
3.1.1	Klasický ideální plyn	28
3.2	Procesy v Termodynamice	29
3.2.1	Izotermický proces	29
3.2.2	Izochorický proces	29
3.2.3	Izobarický proces	30
3.3	Ekvipartiční teorém	30
3.4	Polytropický proces	33
3.4.1	Polytropický jev v 1 atomovém plynu	35
4	Termodynamické potenciály a makroskopické parametry	38
4.1	Volná energie	39
4.2	Entalpie	40

4.3	Gibbsův potenciál	40
4.4	Tepelná kapacita při konstantním objemu	41
4.5	Tepelná kapacita při konstantním tlaku	42
4.6	Adiabatická derivace	43
4.6.1	První adiabatická derivace	43
4.6.2	Druhá adiabatická derivace	44
4.7	Měření makroskopických parametrů	44
4.7.1	Teplota	44
4.7.2	Práce	45
4.7.3	Energie, Entropie	46
4.7.4	Tepelná kapacita při konstantním objemu	46
4.7.5	Tepelná kapacita při konstantním tlaku	46
4.8	Kompresibilita	48
4.8.1	Izotermická kompresibilita	48
4.8.2	Adiabatická kompresibilita	49
4.9	Volná expanze plynů do vakua	51
5	Jouleův Thomsonův proces a tepelné stroje	55
5.1	Tepelné stroje	59
5.1.1	Pracovní stroje	59
5.1.2	Chladicí zařízení	64
5.1.3	Tepelná čerpadla	64
5.2	Maximální práce vykonaná tělesem ve vnějším prostředí	65
5.3	Důsledky 3. věty termodynamické	66
5.3.1	Carotův cyklus	67
6	Podmínky stability	68
6.1	Jak studovat podmínky rovnováhy	68
6.1.1	System s $T = \text{konst.}$ a $p = \text{konst.}$	69
6.2	Závislost Termodynamických veličin na množství hmoty	71
6.2.1	Změna počtu částic v systému	73
6.2.2	Chemický potenciál ideálního plynu	73
6.2.3	Gibbsův paradox	74
6.3	Landauův potenciál	75
6.4	Podmínky rovnováhy dvou podsystémů	76
6.4.1	Gibbsův potenciál	77
6.5	Zákon působících hmot	77
6.5.1	Ionizační rovnováha	79

7	Fázové přechody	81
7.1	Fázové přechody 1. druhu	81
7.2	Fázové přechody 2. druhu	82
7.3	Fázová rovnováha mezi dvěma fázemi	83
	7.3.1 Clausiova – Klaperyova rovnice pro vypařování	84
	7.3.2 Fázová rovnováha mezi třemi fázemi	86
7.4	Boltzmanovo rozdělení	88
	7.4.1 Maxwellův–Boltzmanův plyn	89
7.5	Termodynamické vlastnosti magnetik	94
	7.5.1 Metoda magnetického ochlazování	96
8	Popis fluktuací pomocí termodynamiky	98
8.1	Fluktuace v malé části objemu	100
8.2	Brownův pohyb	104
8.3	Popis přechodu látky do supravodivého stavu pomocí termodynamiky	107
	8.3.1 Supravodivost	107
8.4	Promýchávání látek	109
	8.4.1 Osmóza	111

Kapitola 1

Úvod do Termodynamiky a statistické fyziky

1.1 Popis systémů mnoha částic

Systém v termodynamice je možné popsat pomocí:

- Mikrostavu - přímý popis jednotlivých částic systému. Museli bychom znát rychlosti, hybnosti a souřadnice mnoha částic.
- Makrostavu - nezajímají nás jednotlivé částice v systému, ale zajímá nás systém jako celek.

Stav systému je důležitý pro termodynamiku. Dále bude vždy stav systému popsán pomocí makrostavu, pokud nebude řečeno jinak.

Př.:) Máme systém N klasických částic ve 3D:

Mikrostav popíšeme pomocí zobecněné souřadnice (q_1, \dots, q_{3N}) a pomocí zobecněné rychlosti $(\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N})$, kde $3N$ znamená, že se pohybujeme ve 3D prostoru. Tento systém můžeme popsat pomocí Lagrangiánu:

$$L = T - V = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} \cdot m_i \cdot \dot{q}_i^2 - V_{(q_1; \dots, q_{3N})} , \quad (1.1)$$

kde T je kinetická energie, V je potenciální energie a m_i je hmotnost jednotlivých částic. K Lagrangiánu patří rovněž Lagrangeovy rovnice, což jsou diferenciální rovnice druhého řádu:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 . \quad (1.2)$$

Od Lagrangeova popisu můžeme přejít k Hamiltoniánu, kde si zavedeme zobecněnou hybnost $(p_i; \dots; p_{3N})$, pro kterou platí následující vztah:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} . \quad (1.3)$$

Hamiltonián je definován následovně:

$$H = \sum_i^{3N} p_i \cdot \dot{q}_i - L . \quad (1.4)$$

K Hamiltoniánu patří Hamiltonovy rovnice, což jsou diferenciální rovnice prvního řádu:

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i . \quad (1.5)$$

V tomto případě je mikrostav určen souborem všech zobecněných souřadnic a zobecněných hybností $(q_i, \dots, q_{3N}; p_i, \dots, p_{3N})$. Mikrostav je vlastně bodem ve fázovém prostoru $6N$ (souřadnic a hybností).

Fázový prostor můžeme rozložit na dvě části, na část konfigurační (prostor souřadnic) a na impulzivní část (prostor hybností). Vývoj systému je možné popsat jako změnu mikrostavu, tedy jako jakousi trajektorii v $6N$ rozměrném fázovém prostoru. Trajektorie nemusí být vždy obecná, pakliže platí, že Hamiltonián nezávisí na čase:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0 . \quad (1.6)$$

Pakliže Hamiltonián nezávisí na čase, pak se zachovává energie:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i^{3N} \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i + \sum_i^{3N} \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i = 0 . \quad (1.7)$$

Molekuly nemůžeme popisovat jako částice, nejsou totiž klasické částice, mají strukturu, nemůžeme je tedy řešit klasicky, ale kvantově.

Př:) Nyní máme tři částice s spinem $1/2$, pro jednoduchost částice nebudou navzájem interagovat. Tento systém tří částic se nachází ve vnějším magnetickém poli \vec{H} , má směr osy \mathbf{z} (\vec{H} je rovnoběžné se \mathbf{z}). Každá z částic má kladný magnetický moment μ ve směru magnetického pole, nebo záporný proti směru magnetického pole. Energie této částice je buď $-\mu \cdot H$ (pro souhlasný spin) nebo $\mu \cdot H$ (pro rozdílný spin).

Spiny	Kvantová čísla	Celkový mag. moment	Celková energie
Ve směru osy z	+++	$3 \cdot \mu$	$-3 \cdot \mu \cdot H$
Jeden proti směru osy z	-++	μ	$-\mu \cdot H$
	+ - +	μ	$-\mu \cdot H$
	++-	μ	$-\mu \cdot H$
Dva proti směru osy z	--+	$-\mu$	$\mu \cdot H$
	-+-	$-\mu$	$\mu \cdot H$
	+--	$-\mu$	$\mu \cdot H$
Tři proti směru osy z	---	$-3 \cdot \mu$	$3 \cdot \mu \cdot H$

Tabulka 1.1: Tabulka pro jednotlivé makrostavy a mikrostavy.

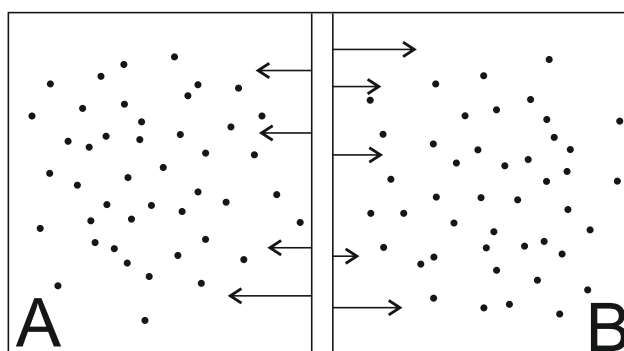
Jednomu makrostavu může odpovídat více různých mikrostavů. Jako je uvedeno v tabulce 1.1, kde máme 8 mikrostavů a 4 makrostavy.

1.2 Zkoumané oblasti termodynamiky

Termodynamika má tři oblasti zájmu. První se zabývá zkoumáním obecných vlastností makroskopických systémů v rovnováze. Druhá zkoumá obecné zákonitosti makroskopických procesů. Třetí pak zkoumá zákonitosti jimiž se řídí přechod systému do rovnovážného stavu.

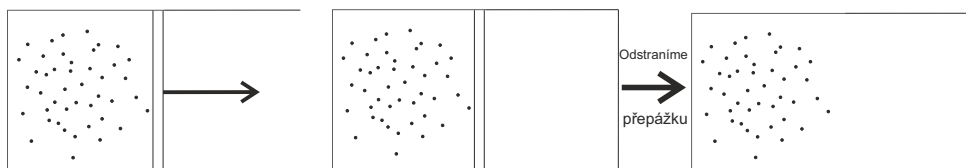
1.2.1 Plyn v izolované nádobě

Dva systémy oddělené přepážkou (která je pohyblivá). A a B jsou dva objemy plynů, které si mohou vyměňovat teplo, rovnováha nastane když se ustálí tlak a teplota :



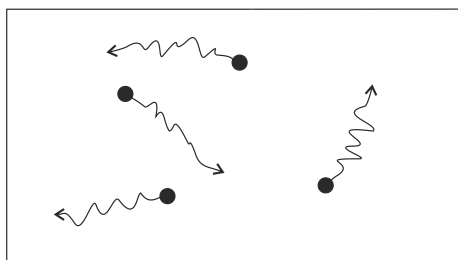
Obrázek 1.1: Dva systémy s pohyblivou přepážkou.

Píst v izolované nádobě (nádobu je izolovaná). Plyn působí na pohyblivý píst a pohybuje s pístem doprava a tím vykonává práci.:



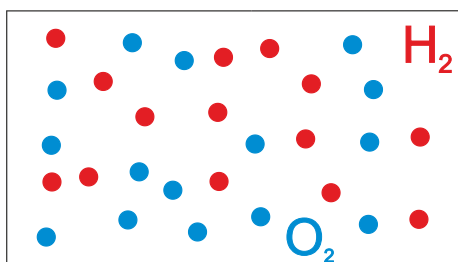
Obrázek 1.2: Počáteční stav (nalevo) a přechod do rovnovážného stavu (napravo).

Fotonový plyn, nádoba se stěnami, na kterých jsou zrcadla. Zrcadla mají teplotu T_2 , plyn má teplotu T_1 a zajímá nás rovnovážný stav.:



Obrázek 1.3: Fotonový plyn v zrcadlové komoře.

Zajímavý experiment v nádobě zapálíme sirku:



Obrázek 1.4: Nádoba s molekulovým vodíkem a kyslíkem.

1.2.2 Fenomenologická termodynamika

Začala se rozvíjet v 19. století. Vychází z několika obecných experimentálně ověřených pouček. K těmto poučkám přidáme několik pozorovaných vlastností látky a získáme další fyzikální vztahy.

1.2.3 Statistická fyzika

Využívá známých představ o struktuře hmoty. Umožňuje získání takových vlastností látky, které musela termodynamika přejímat z experimentů.

Oddělení studovaného systému od okolí

Vnější parametry - jsou to makroskopické veličiny, které jsou určeny stavem okolí. Funkce zobecněných souřadnic vnějších těles.

Vnitřní parametry - charakteristické pro daný systém (tlak, teplota).

Makrostav systému - je určen souborem všech nezávislých vnějších parametrů a nezávislých vlastností systému.

Stavové proměnné (veličiny) - jsou to parametry jimiž charakterizujeme stav systému (makrostav).

Změna stavu (děj, makroskopický proces) - je charakterizován změnou stavových proměnných.

Stavová veličina - závisí pouze na stavu v jakém se systému nachází.

Proces - mění se stavové veličiny, ze stavu 1 \Rightarrow 2.

$$\Delta f_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 df = f_2 - f_1 . \quad (1.8)$$

Výše uvedený stav zastupuje změnu libovolné stavové veličiny v termodynamice. Kde df je úplný (totální) diferenciál. Změna stavové veličiny je v termodynamice dána úplným diferenciálem. Tedy záleží pouze na počátečním a koncovém stavu a nezáleží na integrační cestě \Rightarrow úplný diferenciál.

Nestavové veličiny

$$\Delta g_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta g . \quad (1.9)$$

Tento výraz zastupuje změnu nestavové veličiny. Takový to integrál závisí na křivce (integrační cestě), tedy na integrační dráze. Potom δg není úplným diferenciálem.

Př:) Lineární diferenciální forma:

$$a(x, y) dx + b(x, y) dy . \quad (1.10)$$

Říká se jí také někdy Pfaffián. Je úplným diferenciálem právě tehdy, když platí podmínky integrability:

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x} \quad (1.11)$$

$$I = \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} a(x, y) dx + b(x, y) dy = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) . \quad (1.12)$$

Je toto úplným diferenciálem: $p dV + V dp$?

$$p = a, \quad V = b , \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\partial p}{\partial p} = 1 \quad \frac{\partial b}{\partial V} = \frac{\partial V}{\partial V} = 1 , \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial a}{\partial p} = \frac{\partial b}{\partial V} . \quad (1.15)$$

Ano $p dV + V dp$ je úplný diferenciál. Je toto úplný diferenciál: $c dT + \frac{R \cdot T}{V} dV$?

$$a(T, V) = c, \quad b(T, V) = \frac{R \cdot T}{V} , \quad (1.16)$$

$$\frac{\partial a}{\partial V} = \frac{\partial c}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial b}{\partial T} = \frac{\partial(\frac{R \cdot T}{V})}{\partial T} = \frac{R}{V} , \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial a}{\partial V} \neq \frac{\partial b}{\partial T} . \quad (1.18)$$

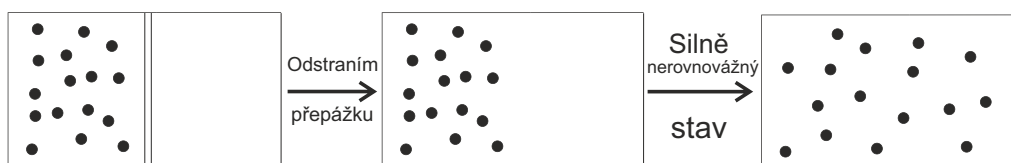
Ne $c dT + \frac{R \cdot T}{V} dV$ není úplný diferenciál.

Kapitola 2

Termodynamické věty

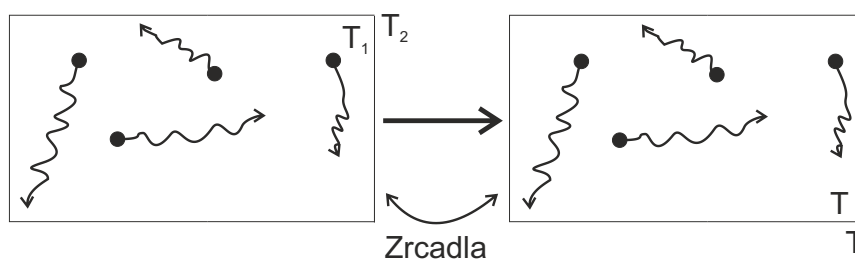
Rovnovážný systém je takový systém, ve kterém nepozorujeme žádné makroskopické změny vnějších parametrů. Stavové proměnné tohoto systému se nemění, systém je tedy v termodynamické rovnováze.

Př:) Co se stane se systémem, při přechodu do rovnováhy:



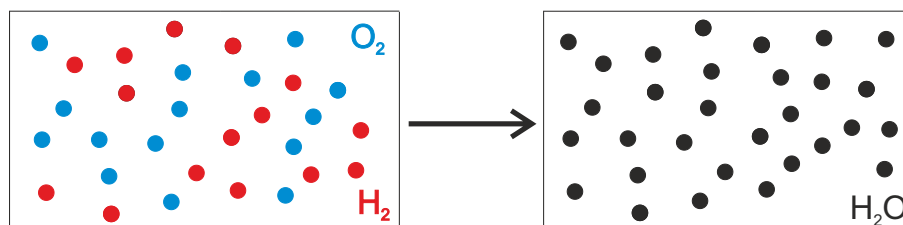
Obrázek 2.1: Přechod k rovnováze, po odstranění přepážky.

Fotonový plyn:



Obrázek 2.2: Přechod k rovnováze, po ustálení teplot.

Plyn s H_2 a O_2 (ve vhodném poměru):



Obrázek 2.3: Rovnováha dosažena po reakci.

Nultá věta Termodynamická

Termodynamická rovnováha je charakterizována tím, že beze změn vnějších podmínek se vlastnosti systému nemění.

Směrování systému k rovnováze:

- Založeno na naší zkušenosti.
- Neměníme-li vnější podmínky, pak systém po určité době přejde do rovnovážného stavu.
- Době potřebné k ustanovení termodynamické rovnováhy se říká relaxační doba.
- Přejod systému k rovnováze určují náhodné mikroskopické procesy.

Pro systém v rovnováze platí stejná pravděpodobnost. V rovnováze je pravděpodobnost nalezení izolovaného systému v každém z jeho možných mikrostavů stejná. Každý mikrostav se realizuje se stejnou pravděpodobností.

2.1 Práce v Termodynamice

Práci si budeme značit jako W a bude kladná v případě, že systém koná práci. Záporná bude naopak, když okolí koná práci na systému.

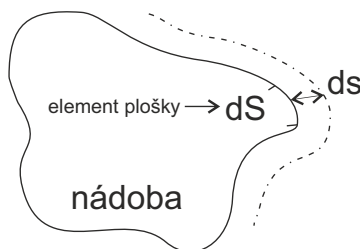
Energii si budeme značit jako E , závisí obecně na různých stavových proměnných (x_1, \dots, x_N). Hodnoty x_1 až x_N mohou být nějaké zobecněné souřadnice, kterými popisujeme stav toho systému (může to být třeba objem, intenzita magnetického pole, \dots , atd.).

Pokud dochází ke změně vnějších parametrů, tak se také mění energie systému v důsledku vykonané práce:

$$\delta E = -\delta W = \sum_i \underbrace{\frac{\partial E}{\partial x_i}}_{\text{Zobecnena síla}} dx_i , \quad (2.1)$$

kde sumu počítáme přes vnější souřadnice. Práce δW není úplný diferenciál, protože v sumě jsou jen vnější souřadnice a energie může záviset i na vnitřních souřadnicích.

Př.:) Plyn v nádobě: Nyní chceme spočítat diferenciál práce, nádoba mění tvar, protože se plyn rozpíná.



Obrázek 2.4: Rozpínající se objem.

Element plošky dS se posune od souřadnice ds . Tím se nám nádoba zvětšila (plyn rozšířil), tlak působí na své okolí silou a velikost síly, kterou tento element působí na své okolí je dána součtem tlaku a plochy. Plyn tedy koná práci:

$$W = p \cdot dS \cdot ds . \quad (2.2)$$

Tuto práci koná jeden jeho malý element. Celková práce je rovna:

$$\delta W = \oint_S p \cdot dS \cdot ds = p \cdot \oint \underbrace{dS ds}_{\text{element objemu}} = p dV . \quad (2.3)$$

V tomto integrálu integrujeme přes plochu S a $p dV$ není úplný diferenciál. Pokud by tlak p závisel pouze na objemu, pak by to byl úplný diferenciál. Tlak p závisí ale i na teplotě.

$$dV > 0 \Rightarrow \delta W > 0 , \quad (2.4)$$

$$dV < 0 \Rightarrow \delta W < 0 . \quad (2.5)$$

2.2 První věta Termodynamická

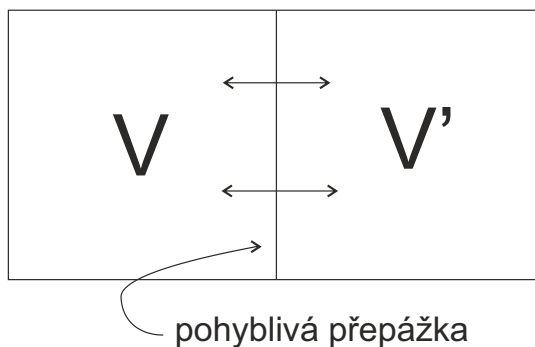
Interakce mezi systémy - máme dvě soustavy, oddělené přepážkou, které na sebe nějak působí a to celé tvoří izolovanou soustavu. Jak mohou tyto dvě soustavy interagovat?



Obrázek 2.5: Dva oddělené podsystémy tvořící izolovanou soustavu.

Mechanická interakce

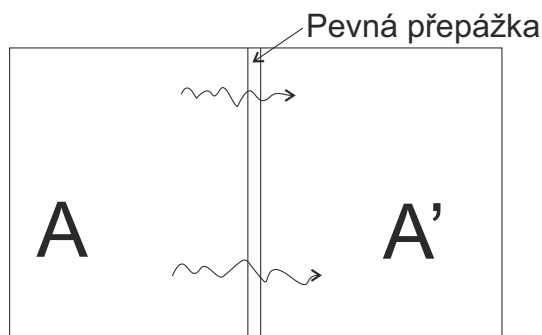
Soustavy vykonávají na sobě navzájem práci. Jedná se většinou o změnu objemu.



Obrázek 2.6: Soustava s podsystémy a pohyblivou přepážkou.

Můžeme předpokládat, že součet objemů $V + V' = \text{konst.}$, protože se jedná o izolovanou soustavu. Rovněž pro součet změn energií platí $\Delta E + \Delta E' = 0$ protože v izolované soustavě se zachovává energie. Pro práci soustavy platí $-\Delta W - \Delta W' = 0$. Potom změna energie soustavy je dána zápornou změnou práce $\Delta E = -\Delta W$.

Tepelná interakce



Obrázek 2.7: Soustava s podsystémy, přes pevnou přepážku prochází teplo.

Budeme předpokládat, že vnější parametry podsoustav se nemění. Celá soustava je izolovaná, podsoustavy si ale mohou vyměňovat energii přes přepážku. Této energii říkáme teplo Q . Platí opět zákon zachování energie (dále jen ZZE) $\Delta E + \Delta E' = 0$. V izolované soustavě se zachovává teplo $\Delta Q + \Delta Q' = 0$. Potom změna energie při tepelné interakci je dána přeneseným teplem $\Delta E = \Delta Q$.

Zavedeme si znaménkovou konvenci, tedy když soustava A přijala teplo pak $\Delta Q > 0$. Naopak, když odevzdala teplo $\Delta Q < 0$.

Obecná interakce

Může být jak mechanická tak tepelná.

$$\Delta E = -\Delta W + \Delta Q \quad (2.6)$$

a nyní v infinitesimálním tvaru

$$dE = -\delta W + \delta Q, \quad (2.7)$$

kde dE je úplný diferenciál a δW a δQ nejsou úplné diferenciály.

První věta Termodynamická

První věta termodynamická říká, že v rovnováze je stav systému charakterizován veličinou E (energií), která je pro izolovaný systém konstantní ($E = \text{konst.}$) a pakliže systém interaguje se svým okolím a přechází z jednoho stavu do druhého. Pak pro změnu energie pak platí:

$$dE = -\delta W + \delta Q. \quad (2.8)$$

Perpetuum mobile prvního druhu odporuje první větě termodynamické (bere energii z ničeho).

Z první věty termodynamické plyne, že práce ani teplo nejsou úplné diferenciály. Proces závisí na tom, jak probíhá (na integrační cestě). Přijaté teplo a vykonaná práce závisí na tom, jakým způsobem ten daný proces probíhal (integrační cesta z jednoho stavu do druhého).

2.2.1 Adiabatický izolovaný systém

Je takový systém, který mění stav pouze změnou vnějších parametrů. Energie je funkcí pouze vnějších parametrů. δW je potom úplným diferenciálem.

Adiabatický proces

- Proces v adiabaticky izolovaném systému.
- Systém koná práci na úkor vnitřní energie $\delta W|_{ad} = dE$, přenesené teplo je nulové.
- Tento systém se nachází v tepelně izolujícím obalu.

Procesy v Devarově nádobě můžeme považovat za adiabaticky izolované.

Kruhové (cyklické) procesy

Soustava se vrátí do původního stavu.

$$\oint dE = - \oint \delta W + \oint \delta Q \quad (2.9)$$

$$0 = - \oint \delta W + \oint \delta Q \quad (2.10)$$

$$W_{\text{cykl}} = \oint \delta W = \oint \delta Q . \quad (2.11)$$

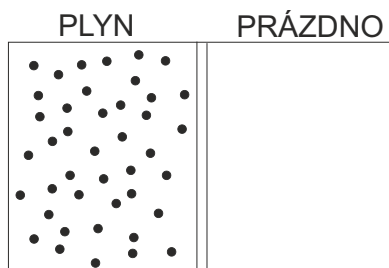
Protože se jedná o kruhový děj, pak je změna energie nulová. Popisuje to například to, že do soustavy dodáváme teplo a ta soustava na úkor dodaného tepla po nějakém cyklickém procesu vykoná práci.

Přechod systému k rovnováze

Definujeme použitelné mikrostavy:

- Zavedeme si omezení kladené na mikrostavy a ty dosažitelné mikrostavy budou ty mikrostavy, které toto omezení na mikrostavy splňují.
- Parametry charakterizují makrostav si označíme (x_1, \dots, x_N)
- Počet dosažitelných mikrostavů si označíme $\Gamma(x_1, \dots, x_N)$

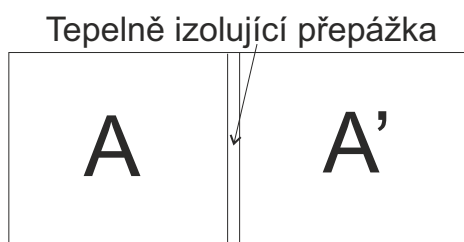
Př:) 1



Obrázek 2.8: Soustava s podsystémy oddělené přepážkou.

Omezení na mikrostavy je takové, že všechny souřadnice našich molekul plynu v nádobě, se nacházejí vlevo od přepážky a vpravo nemáme žádné molekuly. Pro tento makrostav máme určitý počet mikrostavů, ve kterém se soustava může nacházet.

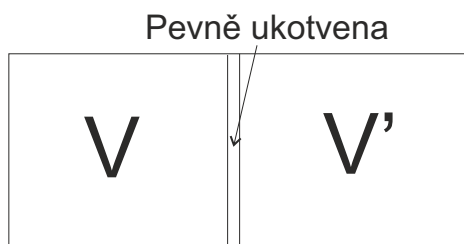
Př:) 2



Obrázek 2.9: Soustava s podsystémy oddělené přepážkou nepropouštějící teplo.

Pro tento systém platí, že $E = \text{konst.}$ a $E' = \text{konst.}$

Př:) 3



Obrázek 2.10: Dvě podsoustavy odděleny pevnou přepážkou.

Pak platí, že $V = \text{konst.}$ a $V' = \text{konst.}$ Představme si, že dojde k uvolnění omezení na dosažitelné mikrostavy. Dojde k tomu, že se může zvýšit počet

dosažitelných mikrostavů (původní stavy budou stále dostupné, ale objeví se nové, dosažitelné stavy). $\Gamma_f \geq \Gamma_i$ často se setkáváme spíš s $\Gamma_f \gg \Gamma_i$. Pravděpodobnost je pak rovna:

$$P = \frac{P_i}{P_f} \ll 1 . \quad (2.12)$$

Představme si, že máme izolovaný systém, uvolníme omezení $x_i \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial x_i} = 0$, kde P je počet dosažitelných stavů. Počet dosažitelných stavů souvisí s pravděpodobností realizace toho daného stavu. Po uvolnění omezení a následném znovu zavedení omezení pro x_i se soustava nedostane do původního stavu a takovému procesu se říká:

Proces nevratný $\Gamma_f > \Gamma_i$, počet dosažitelných stavů je na konci vyšší než na začátku. Nemůže probíhat obráceně, je malá pravděpodobnost, že nastane, je nutné mít speciální počáteční podmínky.

Proces vratný $\Gamma_f = \Gamma_i$.

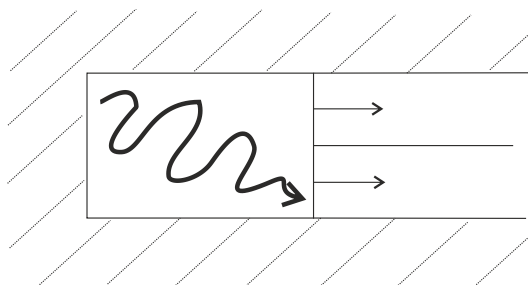
Rovnováha $\Gamma(E)$

Stav termodynamické rovnováhy termicky homogenního systému je určen všemi vnějšími parametry, jedním vnitřním parametrem (energie systému $\Gamma(E)$). Pro izolovanou soustavu bez vnějších parametrů je parametrem pouze energie. Vyplývá z principu stejné pravděpodobnosti, který nám říká, že všechny stavy se stejnou energií jsou stejně pravděpodobné.

Kvazistatický proces

Je sekvence rovnovážných stavů v každém okamžiku je systém v rovnováze. Znamená to, že my o malinko změním vnější parametr soustavy a počkáme až se soustava dostane do rovnovážného stavu, zase změním o kousek parametr a takhle pořád dokola.

Př:) Nádoba tepelně izolovaná

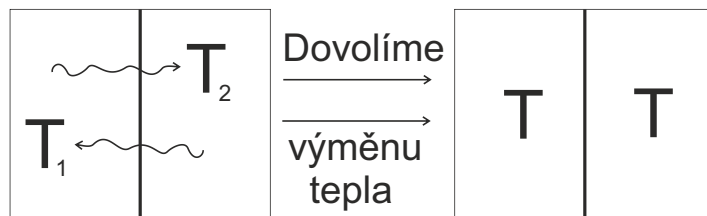


Obrázek 2.11: Systém s pomalu se pohybujícím pístem.

Pokud se píst pohybuje pomalu, jde o kvazistatický proces. Jeho rychlost musí být mnohem menší než je tepelná rychlost částic. $v_{pist} \ll v_{tep.cast} \ll a$.

Kvazistatický proces je vratný proces. Proces, který není kvazistatický je nevratný proces.

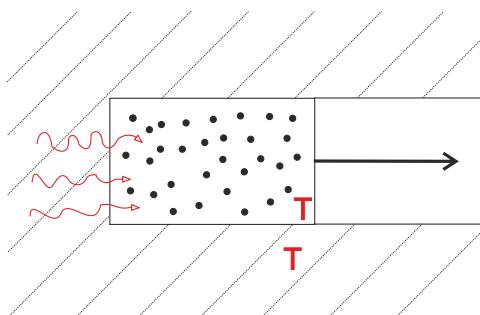
Př:) Nevratný proces



Obrázek 2.12: Dva systémy, u kterých dovolíme výměnu tepla.

Proces výměny tepla a nezáleží na tom, jak je to pomalé.

Př:) Vratná výměna tepla

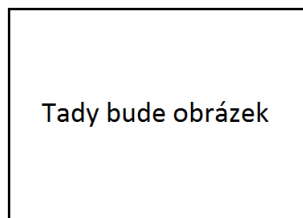


Obrázek 2.13: Systém s vratnou výměnou tepla s okolím.

Při rozpínání plynu dochází k výměně tepla mezi okolím a plynem, tato výměna tepla se děje kvazistaticky. Když pomalu posouvám píst, plyn se rozpíná a přijímá teplo ze svého okolí. Teploty se stihnou vždycky během tohoto procesu vyrovnat, pak je to proces kvazistatický, ve kterém se přesto vyměňuje teplo.

2.3 Teplota

Máme tři podsoustavy, které jsou popsány energií E a vnějším parametrem a . Všechny podsoustavy jsou také v termodynamické rovnováze. Soustava je izolovaná a je v termodynamické rovnováze (bez změny vnějších parametrů se stav soustavy nezmění).



Obrázek 2.14: Tři podsoustavy s energiemi a vnějšími parametry.

1 + 2 soustava

$$E_1 = f_1(E, a_1, a_2), \quad E_2 = f_2(E, a_1, a_2) \quad (2.13)$$

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow E_1 = f_1(E_2, a_1, a_2) , \quad (2.14)$$

proměnná E zastupuje celkovou energii soustav 1 a 2. Tyto dvě podsoustavy jsou také v termodynamické rovnováze, jejich stav je určen vnějšími parametry a celkovou energií.

$$1+2: \Rightarrow t_1(E_1, a_1) = t_2(E_2, a_2) \quad (2.15)$$

$$1+3: \Rightarrow t'_1(E_1, a_1) = t'_3(E_3, a_3) . \quad (2.16)$$

Nyní máme problém, neznáme vztah mezi t_1 a t'_1 . Vyřešíme to tak, že to zderivujeme pomocí vnějšího parametru a_1 a následně odečteme.

$$\frac{\partial t_1}{\partial a_1} + \frac{\partial t_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial a_1} = 0 \quad / \cdot \frac{\partial t'_1}{\partial E_1} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial t'_1}{\partial a_1} + \frac{\partial t'_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial a_1} = 0 \quad / \cdot \frac{\partial t_1}{\partial E_1} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial t_1}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial t'_1}{\partial t_1} - \frac{\partial t'_1}{\partial a_1} \cdot \frac{\partial t_1}{\partial t_1} = 0 \quad (2.19)$$

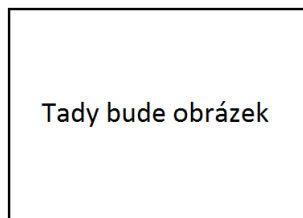
$$t_1(E_1, a_1) = f[t'_1(E_1, a_1)] , \quad (2.20)$$

t_1 a t'_1 nejsou zcela nezávislé, ale příslušný funkcionální determinant je nulový, což znamená, že ty dvě funkce jsou závislé.

Jak definovat teplotu

Budeme studovat soustavu, která se skládá ze dvou podsoustav. Předpokládáme, že si tyto dvě podsoustavy mohou vyměňovat teplo.

$$E^{(0)} = E + E' = \text{konst.} . \quad (2.21)$$



Obrázek 2.15: Izolovaný systém s podsystémy dovolující výměnu tepla.

Počet stavů celé soustavy označujeme jako $\Gamma^{(0)}$, pokud je maximální, pak je soustava v rovnováze. Počet stavů podsoustavy $\Gamma_{(E)}$, $\Gamma_{(E')}$. Podsoustavy mají hodnoty energií E a E' . Počet stavů $A^{(0)}$ je dán součinem $\Gamma_{(E)} \cdot \Gamma_{(E')}$. Celkový počet stavů podsoustavy je dán sumou:

$$\Gamma^{(0)} = \sum \Gamma_{(E)} \cdot \Gamma_{(E')} . \quad (2.22)$$

Hledáme maximum $\Gamma^{(0)}$ jako funkce energie nečárkované soustavy, to nám dá podmínku na rovnováhu této soustavy. Pravděpodobnost nalezení:

$$P_{(t)} = \frac{\Gamma_{(E)} \cdot \Gamma_{(E^{(0)}-E)}}{\Gamma^{(0)}} . \quad (2.23)$$

Toto je pravděpodobnost realizace stavu s nějakou konkrétní hodnotou energie nečárkované soustavy. Tato pravděpodobnost má ostré maximum pro $\frac{\partial P_{(E)}}{\partial E} = 0$. Je však lepší pracovat s $\ln P$.

$$\frac{\partial \ln P_{(E)}}{\partial E} = \frac{1}{P_{(E)}} \cdot \frac{\partial P_{(E)}}{\partial E} \quad (2.24)$$

$$\ln P_{(E)} = \ln \Gamma_{(E)} + \ln \Gamma'_{(E^{(0)}-E)} - \ln \Gamma^{(0)} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial \ln P_{(E)}}{\partial E} = 0 = \frac{\partial \ln \Gamma_{(E)}}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Gamma'_{(E')}}{\partial E'} \cdot \underbrace{\frac{\partial E'}{\partial E}}_{-1} \Rightarrow \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma'_{(E')}}{\partial E'} = \frac{\partial \ln \Gamma_{(E)}}{\partial E} . \quad (2.27)$$

Vytvořili jsme funkci, která když jsou ty dvě soustavy v rovnováze, tak ta funkce je stejná pro obě soustavy. Potom bude velice výhodné s touto funkcí spojit teplotu. Tu si můžeme definovat přímo jako $\ln \Gamma_{(E)}$. Akorát to takto přímo neuděláme, zavedeme si raději funkci β , kterou si definujeme takto:

$$\beta_{(E)} = \frac{\partial \ln \Gamma_{(E)}}{\partial E} . \quad (2.28)$$

Jako teplotu si zvolíme:

$$T = \frac{1}{k\beta(E)} . \quad (2.29)$$

Toto je naše definice teploty. Jakou hodnotu ale zvolit pro konstantu k ? Pokud $k = 1$ pak bychom teplotu měřili v Joulech. Občas se to hodí (teplota v eV nebo keV, hodí se pro fyziku vysokých teplot). Zvolíme si absolutní teplotní škálu $T_t = 273.16 \text{ K}$, potom $k \doteq k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ K}^{-1} \cdot \text{J}$, kde k_B je Boltzmanova konstanta a T_t je teplota trojného bodu vody. Převodní vztah mezi absolutní a Celsiovou teplotní škálou je $t = T - 273.15 \text{ [}^\circ\text{C]}$. Podle tohoto vztahu je definována Celsiova stupnice.

Boltzmanova konstanta

Vyjadřuje množství energie potřebné k zahřátí jedné částice ideálního plynu o jeden Kelvin.

Máme nyní vnitřní parametr:

$$\alpha_i = \alpha_i(E; a_1; \dots; a_N) , \quad (2.30)$$

ten je funkcí energie a vnějších parametrů. Můžeme jej přepsat jako:

$$\alpha_i = \alpha_i(T; a_1; \dots; a_N) . \quad (2.31)$$

Rovnicím, které spojují vnitřní parametry soustavy s teplotou a se všemi vnějšími parametry se říká stavové rovnice.

Př:.) Stavová rovnice pro ideální plyn

$$p \cdot V = n \cdot k_B \cdot T , \quad (2.32)$$

kde p je tlak, V je objem, n je počet částic, k_B je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota.

Př:.) Stavová rovnice pro ideální fotonový plyn

$$p = \frac{1}{3} \cdot \sigma \cdot T^4 . \quad (2.33)$$

2.4 Entropie

Entropii definujeme takto:

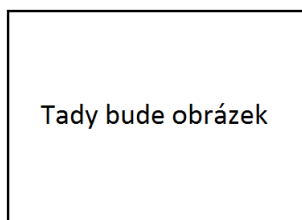
$$S = k_B \cdot \ln \Gamma . \quad (2.34)$$

Γ zastupuje počet stavů. V rovnováze je počet mikrostavů maximální a entropie je tedy v rovnováze také maximální (pro izolovanou soustavu), to vede k druhé větě termodynamické.

2.4.1 Druhá věta Termodynamická

Děje v termodynamice jsou charakterizovány tím, že roste počet mikrostavů v té dané soustavě a tedy musí platit, že $dS \geq 0$ (definice 2. věty termodynamické) pro izolovanou soustavu. Pro kvazistatické procesy platí $dS = 0$. Entropie většinou roste, to že bude klesat je málo pravděpodobné.

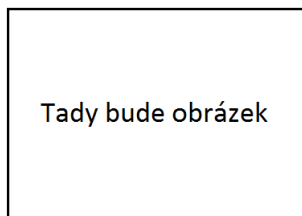
Př.:) Změna entropie



Obrázek 2.16: Systém s přepážkou, kterou následně odstraníme.

Aby to přešlo zpátky je možné, ale málo pravděpodobné v přírodě nenastává. Musíme nastavit vhodné podmínky.

Máme nyní dvě soustavy, každá ze soustav je na začátku v rovnováze. $\beta_{(E)} > \beta_{(E')}$ soustava je izolovaná a musí platit zákon zachování energie.



Obrázek 2.17: Dvě oddělené soustavy (nalevo), následně spojíme (napravo).

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i \quad (2.35)$$

$$S = k \cdot \ln \Gamma^{(0)} = k \cdot \ln \Gamma \cdot \Gamma' = k \cdot \ln \Gamma + k \cdot \ln \Gamma' \quad (2.36)$$

$$\Rightarrow S^{(0)} = S + S' \quad (2.37)$$

V tomto případě $\Gamma^{(0)}$ je počet stavů celé soustavy, celková entropie je označena

jako $S^{(O)}$ entropie je aditivní veličina. Potom platí:

$$S_f + S'_f \geq S_i + S'_i \quad (2.38)$$

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i \quad (2.39)$$

$$E_f = E_i + \delta Q \quad (2.40)$$

$$E'_f = E'_i - \delta Q \quad (2.41)$$

$$S_f = S_{(E_i+\delta Q)} \approx S_{(E_i)} + \frac{\partial S}{\partial E} \cdot \delta Q \approx S_i + \frac{\delta Q}{T} \quad (2.42)$$

$$S'_f = S_{(E'_i-\delta Q)} \approx S_{(E'_i)} + \frac{\partial S'}{\partial E'} \cdot \delta Q \approx S'_i + \frac{\delta Q}{T'} \quad (2.43)$$

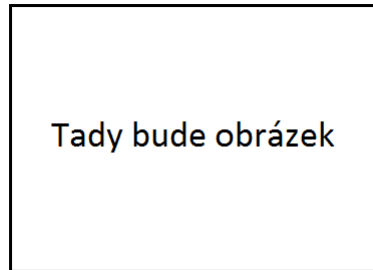
$$S_f + S'_f = S_i + S'_i \quad (2.44)$$

$$\delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \geq 0 \quad (2.45)$$

$$\Rightarrow \delta Q \geq 0 \quad (2.46)$$

Obecná interakce

Máme opět soustavu, která se skládá ze dvou podsoustav. Podsoustavy si mohou vyměňovat teplo a přepážka se může pohybovat. Mohou spolu interagovat, jak tepelně, tak mechanicky.



Obrázek 2.18: Systém s dvěma podsystémy, mohou si vyměňovat teplo a pohybovat s přepážkou.

$$E^{(O)} = E + E' = \text{konst.} \quad (2.47)$$

$$V^{(O)} = V + V' = \text{konst.} \quad (2.48)$$

$$S^{(O)} = S + S' = k \cdot \ln \Gamma^{(O)} \quad (2.49)$$

$\Gamma_{(E)}$ a $\Gamma_{(E')}$ zastupují mikrostavy podsoustav. Entropie je maximální a my

toto maximum hledáme:

$$\frac{\partial S^{(O)}}{\partial E} = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V + \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V'} \cdot \underbrace{\frac{\partial E'}{\partial E}}_{-1} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V'} \Rightarrow \boxed{T = T'} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial S^{(O)}}{\partial V} = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E + \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{E'} \cdot \underbrace{\frac{\partial V'}{\partial V}}_{-1} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \left(\frac{\partial S'}{\partial V'}\right)_{E'} \quad (2.51)$$

Známe podmínky rovnováhy, ale nevíme, co je za podmínkou rovnováhy, abychom to zjistili musíme nejdříve zjistit dS .

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V}_{\frac{1}{T}} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (2.52)$$

$$dS = \frac{dE}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \Rightarrow dE = T dS - T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (2.53)$$

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV \Rightarrow p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{T} \cdot p = \frac{1}{T'} \cdot p' \Rightarrow \boxed{p = p'} \quad (2.55)$$

Druhá podmínka rovnováhy, tlaky jsou stejné u obou podsoustav.

Kvazistatický adiabatický proces

Adiabatický proces máme definovaný tak, že stav soustavy se mění pouze se změnou vnějších parametrů. Pro adiabatický proces platí $\delta Q = 0$ a pro kvazistatický proces $dS = 0$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (2.56)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S \quad (2.57)$$

$$\frac{1}{T} = - \frac{p}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S \Rightarrow \boxed{p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S} \quad (2.58)$$

Druhá věta termodynamická

Rovnovážný stav systému může být charakterizován veličinou entropie, která pokud izolovaný systém přechází z jednoho stavu do druhého, neklesá a v

případě, že systém není izolovaný a při kvazistatickém procesu pohlcuje teplo δQ potom platí:

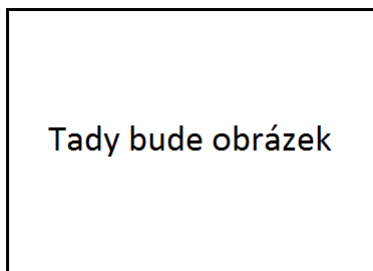
$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}} . \quad (2.59)$$

Matematická formulace

Množství tepla δQ dodané termicky homogennímu systému při libovolné vratné změně stavu, má vždy integrující faktor, závislý pouze na teplotě systému $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

Clausiův princip

Další formulace druhé věty termodynamické. Není možné cyklickým procesem přenášet teplo z tělesa chladnějšího k teplejšímu aniž by došlo k jiným změnám. Cyklicky pracující tepelný stroj, jeho entropie je stejná. Teplejší dodává chladnějšímu teplo, obráceně to nejde.



Obrázek 2.19: Cyklicky pracující stroj vyměňující teplo mezi dvěma systémy.

Druhý zákon termodynamiky popírá existenci perpetuum mobile druhého druhu. Periodicky pracující stroj, který by nedělal nic jiného, než že by odjímal jednomu tělesu teplo a používal ho k vykonání práce.

Kelvinův princip

Není možné cyklickým procesem převádět teplo v mechanickou práci, aniž by došlo k jiným změnám.

2.5 Pokus o realizaci perpetuum mobile druhého druhu

Je to hypotetický stroj, který by narušil druhou větu termodynamickou a který by přeměňoval teplo na mechanickou práci aniž by docházelo k jiným změnám.

Představme si perpetuum mobile jako cyklus:

- Izotermická expanze soustavy - ze stavu 1 do 2 $Q_{12} = E_2 - E_1 + W_{12}$.
Systém přijímá teplo Q_{12} . Při expanzi vykoná práci $W_{12} > 0$, $Q_{12} > 0$.
- Uzavřeme adiabatickou kompresí - stav 2 do 1 $Q_{21} = E_1 - E_2 + W_{21}$.
Systém nepřijímá žádné teplo. Nyní potřebujeme uzavřít první děj a vrátit se zpátky do počátečního stavu.

Obě rovnice nyní sečteme $Q_{12} = W_{12} + W_{21} > 0$. Takto to ale nefunguje, protože návrat ze 2 stavu do 1 stavu vlastně nejde.

Carathéodoryho princip

V každém libovolném okolí daného počátečního stavu termicky homogenního systému existují stavy, k nimž se není možné přiblížit adiabatickou změnou stavových parametrů.

Obecně

Máme lineární diferenciální formu:

$$\omega = \omega_1(x_1; \dots; x_N) \cdot dx_1 + \dots + \omega_N(x_1; \dots; x_N) \cdot dx_N \quad (2.60)$$

Tato forma má integrační faktor $\mu(x_1 \dots x_N)$ tedy existuje forma $\sigma(x_1 \dots x_N)$ tak, že $d\sigma = \mu \cdot \omega$, pakliže jsou splněny podmínky integrability:

$$\frac{\partial(\mu \cdot \omega_j)}{\partial x_k} = \frac{\partial(\mu \cdot \omega_k)}{\partial x_j} \quad (2.61)$$

v tomto výrazu σ zastupuje entropii, ω je diferenciál tepla a x je integrační faktor. Jaký je důsledek existence integračního faktoru? Potom diferenciální rovnice $\omega = 0$ má řešení $\sigma = \text{konst.}$ To znamená, že změny proměnných dx_1, dx_2, \dots, dx_N jsou takové, že splňují diferenciální rovnici a jsou omezeny na plochu $\sigma = \text{konst.}$

2.6 Třetí věta termodynamická

Souvisí s absolutní hodnotou entropie. Diferenciál přeneseného tepla δQ není úplným diferenciálem, ale pro kvazistatické procesy je veličina $\frac{\delta Q}{T}$ už úplným diferenciálem. Toto nám umožňuje vypočítat:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad , \quad S = k \cdot \ln \Gamma \quad (2.62)$$

kde Γ je počet mikrostavů, kterých může soustava nabývat. Když jde $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (k absolutní nule), potom se soustava dostává do základního stavu. Pro teplotu $T = 0 \text{ K}$ pak $\Gamma = 1$ a entropie $S = 0$. Limita z entropie pro T jdoucí zprava je nula:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0^+} S = 0} \quad (2.63)$$

- | |
|---|
| 1.) Věta Termodynamická: $dE = \delta Q - \delta W$
2.) Věta Termodynamická: $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$
3.) Věta Termodynamická: $\lim_{T \rightarrow 0^+} S = 0$ |
|---|

Kapitola 3

Procesy v Termodynamice

3.1 Kvazistatické procesy

Kvazistatický proces je vlastně časová sekvence rovnovážných stavů (v každém okamžiku je soustava v termodynamické rovnováze). Stav soustavy v termodynamické rovnováze je určen souborem všech vnějších parametrů a jedním vnitřním parametrem (energií systému a nebo teplotou systému). Všechny ostatní vnitřní parametry jsou funkcí vnějších parametrů a jednoho vnitřního parametru. Těmto funkcím říkáme stavové rovnice (význam pouze v termodynamické rovnováze). Procesy v systému s jedním vnějším parametrem a tím je objem V .

3.1.1 Klasický ideální plyn

Je složen z hmotných částic, předpokládáme, že můžeme zanedbat silové působení částic (mimo okamžik srážek). Z toho potom plyne, že energie tohoto plynu nezávisí na objemu:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 . \quad (3.1)$$

Tento vztah platí pouze pro ideální plyn. Stavová rovnice pro ideální plyn vypadá takto:

$$p \cdot V = n \cdot k \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot N_A \cdot k \cdot T}{V} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} , \quad (3.2)$$

kde n je počet molů, N_A je Avogadrova konstanta a R je univerzální plynová konstanta ($R = N_A \cdot k$).

Tepelná kapacita

Je definovaná, jako množství tepla, které musíme do soustavy dodat, aby se její teplota zvýšila o 1 kelvin.

Tepelná kapacita c závisí rovněž na procesu. Vztah pro tepelnou kapacitu můžeme potom napsat takto:

$$c = \frac{\delta Q}{\partial T} . \quad (3.3)$$

3.2 Procesy v Termodynamice

3.2.1 Izotermický proces

Teplota systému konstantní $dT = 0$.

Př.:) Izotermický proces pro ideální plyn

Pro ideální plyn při izotermickém procesu platí stavová rovnice $pV = \text{konst.}$. První větu termodynamickou můžeme přepsat jako:

$$dE = \delta Q - p \cdot dV , \quad (3.4)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \overbrace{dT}^0 + \overbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}^0 dV , \quad (3.5)$$

$$\delta Q = p \cdot dV . \quad (3.6)$$

Parciální derivace energie E podle objemu V je nulová protože se jedná o ideální plyn. Změna teploty dT je nulová, protože se jedná o izotermický proces. Ve výsledku 3.6 nám vychází, že ideální plyn v izotermickém procesu vykonává práci na úkor dodaného tepla.

3.2.2 Izochorický proces

Objem systému je konstantní $dV = 0$.

Př.:) Izochorický proces pro ideální plyn

Pro ideální plyn při izochorickém procesu platí stavová rovnice $\frac{T}{p} = \text{konst.}$. První větu termodynamickou můžeme přepsat jako:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \underbrace{dV}_0 = \delta Q - p \underbrace{dV}_0 \quad (3.7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT = \delta Q \Rightarrow c_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V . \quad (3.8)$$

V tomto případě jsou změny objemu dV nulové díky tomu, že se jedná o izochorický proces. Proměnná c_v potom vyjadřuje tepelnou kapacitu při konstantním objemu.

3.2.3 Izobarický proces

Tlak systému je konstantní $dp = 0$.

Př.: Izobarický proces pro ideální plyn

Pro ideální plyn (ve vztazích dále označován jako IP) při izobarickém procesu platí stavová rovnice $\frac{V}{T} = \text{konst.}$ První větu termodynamickou můžeme přepsat jako:

$$dE = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}_{c_v} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = \delta Q - pdV \quad (3.9)$$

$$c_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\delta Q}{\partial T} - p \frac{\partial V}{\partial T} \quad (3.10)$$

$$c_p = \frac{\delta Q}{\partial T} = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.11)$$

$$\text{IP} \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0; \quad (3.12)$$

$$\text{IP} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{p} \right) = \frac{nk}{p} = \frac{V}{T} \quad (3.13)$$

$$c_p = c_v + \frac{p \cdot V}{T} = c_v + n \cdot R \quad (3.14)$$

$$\boxed{c_p = c_v + n \cdot R} . \quad (3.15)$$

Pro pevné látky platí $c_p \approx c_v$ (objemová roztažnost je zanedbatelná. Měrná tepelná kapacita je vztažená na jednotku hmotnosti/objemu. Tedy na jednotkové množství látky.

3.3 Ekvipartiční teorém

Slouží k výpočtu měrné tepelné kapacity. Na každou proměnnou (zobecněnou hybnost/souřadnice), která vystupuje v energii kvadraticky připadá střední energie $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$.

Př.:) Ideální 1-atomový plyn

Například ionizovaný plyn složený z volných elektronů (nebo jader, či atomů). Předpokládáme, že částice navzájem interagují a energie je dána kinetickou energií jednotlivých molekul.

$$E = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} m_i q_i^2 \Rightarrow \langle E \rangle = 3 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T , \quad (3.16)$$

v tomto vztahu N zastupuje počet částic a hodnota 3 zastupuje trojrozměrný prostor (3D). Tepelná kapacita při konstantním objemu $V = \text{konst.}$:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R . \quad (3.17)$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku $p = \text{konst.}$:

$$c_p = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R + n \cdot R = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R , \quad (3.18)$$

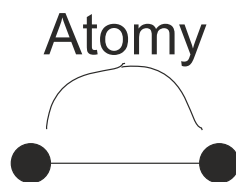
Poissonova konstanta κ :

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3} = 1.667 \quad (3.19)$$

$$\kappa_{\text{He}} = 1.666 . \quad (3.20)$$

Př.:) Ideální 2-atomový plyn

Máme dva atomy, které jsou spojeny tenkou pevnou příčkou a rotují, ale nevibrují.



Obrázek 3.1: Dva atomy spojené příčkou.

Kinetická energie je potom dána vztahem:

$$E = \underbrace{\sum_i^{3N} m_i \cdot \dot{q}_i^2}_{\text{Translační pohyb}} + \underbrace{\sum_i^{3N} I_i \cdot \left(\sin \delta_i^2 \cdot \dot{\varphi}_i^2 + \dot{\delta}_i^2 \right)}_{\text{Rotační pohyb}} , \quad (3.21)$$

$$\langle E \rangle = 3 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + 2 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T = \frac{5}{2} \cdot N \cdot k \cdot T . \quad (3.22)$$

Tepelná kapacita při konstantním objemu $V = \text{konst.}$:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \quad (3.23)$$

tepelná kapacita při konstantním tlaku $p = \text{konst.}$:

$$c_p = c_v + n \cdot R = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \quad (3.24)$$

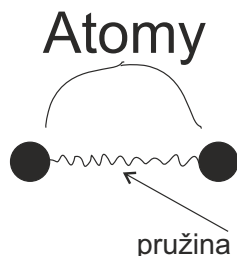
Poissonova konstanta κ :

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1.4 \quad (3.25)$$

$$\kappa_{\text{O}_2} = 1.396 . \quad (3.26)$$

Př.: Ideální 2-atomový plyn

Máme dva atomy, které jsou spojeny tenkou pružinou, které rotují a kmitají.



Obrázek 3.2: Atomy spojené pružinou.

Kinetická energie je potom dána vztahem:

$$E = \underbrace{\sum_i^{3N} m_i \cdot \dot{q}_i^2}_{\text{Translační pohyb}} + \underbrace{\sum_i^N I_i \cdot (\sin \delta_i^2 \cdot \dot{\varphi}_i^2 + \dot{\delta}_i^2)}_{\text{Rotační pohyb}} + \underbrace{\sum_i^N \frac{1}{2} \cdot (\omega_i^2 \cdot x_i + \dot{x}_i^2) \cdot m_i}_{\text{Kmitavý pohyb}} \quad (3.27)$$

celková kinetická energie je potom dána vztahem:

$$\langle E \rangle = 3 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + 2 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + 2 \cdot N \cdot \frac{1}{2} \cdot k \cdot T = \frac{7}{2} N \cdot k \cdot T . \quad (3.28)$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku $V = \text{konst.}$:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R , \quad (3.29)$$

tepelná kapacita při konstantním tlaku $p = \text{konst.}$:

$$c_p = c_v + n \cdot R = \frac{9}{2} \cdot n \cdot R . \quad (3.30)$$

Poissonova konstanta κ :

$$\kappa = \frac{9}{7} . \quad (3.31)$$

Výskyt Poissonovy konstanty ve fyzice:

- Adiabata $p \cdot V^\kappa = \text{konst.}$

- Rychlost zvuku:

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{AD}} = \sqrt{\kappa \cdot \frac{p}{\rho}} . \quad (3.32)$$

- Adiabatický gradient tlaku:

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\kappa - 1}{\kappa} \cdot \frac{\mu \cdot g}{k} \quad (3.33)$$

v atmosféře, kde probíhá konvekce.

- Změna hustoty na silné rázové vlně:

$$\frac{\rho_0}{\rho_1} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \quad (3.34)$$

nanejvýše roven 4, srážka z plynů.

- Gravitační stabilita hvězdy $\kappa > \frac{4}{3}$

3.4 Polytropický proces

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{POLY} = c = \text{konst.} . \quad (3.35)$$

Do Polytropických procesů (ve vztazích dále označováno jako POLY) patří například Adiabatický proces, Isochorický, Izotermický a Adiabatický.

Všechno jsou to speciální případy Polytropického procesu. Při těchto Polytropických procesech je tepelná kapacita konstantní. Přenesené teplo při Polytropickém procesu je dáno:

$$\delta Q = c \cdot dT \quad . \quad (3.36)$$

Nyní si rozvedeme první větu Termodynamickou do tohoto tvaru:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = c \cdot dT - p dV \Rightarrow \quad (3.37)$$

$$c = c_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{POLY} \quad . \quad (3.38)$$

Nyní využijeme vztahu mezi tepelnou kapacitou a teplem $cdT = \delta Q$, díky němu si můžeme vztah 3.37 přepsat do tohoto tvaru:

$$(c - c_v) dT = (c_p - c_v) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{POLY}^{-1} \cdot dV \quad , \quad (3.39)$$

$$(c - c_v) dT \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{POLY} = (c_p - c_v) dV \quad , \quad (3.40)$$

kde rovnice 3.40 je vlastně rovnicí polytropického děje. Pomocí tohoto vztahu můžeme sestavit $T; V$ diagram polytropického děje, lepší je to ale převést do proměnných $p; V \dots T = T(p; V)$. To provedeme následovně:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (3.41)$$

$$(c - c_v) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp + (c - c_v) \cdot \quad (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dV = (c_p - c_v) dV \quad . \quad (3.43)$$

Získali jsme tak výraz, který můžeme pomocí následujících vztahů dále upravit:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 1 \quad (3.44)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_P \quad (3.45)$$

a výsledkem těchto úprav je rovnice polytropy v $p; V$ diagramu:

$$dp = \underbrace{\frac{c_p - c}{c_v - c}}_{\nu} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV , \quad (3.46)$$

kde ν je koeficient polytropy. Pro ideální plyn odvodíme:

Izotermický děj	$\nu = 1$	$c \rightarrow \infty$	$pV = \text{konst.}$
Izochorický děj	$\nu \rightarrow \infty$	$c = c_v$	$V = \text{konst.}$
Izobarický děj	$\nu \rightarrow 0$	c_p	$p = \text{konst.}$
Adiabatický děj	$\nu = \frac{c_p}{c_v} = \kappa$	$c = 0$	$pV^\kappa = \text{konst.}$

Tabulka 3.1: Ideální plyn

3.4.1 Polytropický jev v 1 atomovém plynu

Předpokládáme pro jednoduchost:

$$n = 1 \text{ mol} \quad (3.47)$$

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R = \frac{3}{2} \cdot R \quad (3.48)$$

$$c_p = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R = \frac{5}{2} \cdot R . \quad (3.49)$$

Zapišeme si rovnici polytropy:

$$dp = \frac{c_p - c}{c_v - c} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV . \quad (3.50)$$

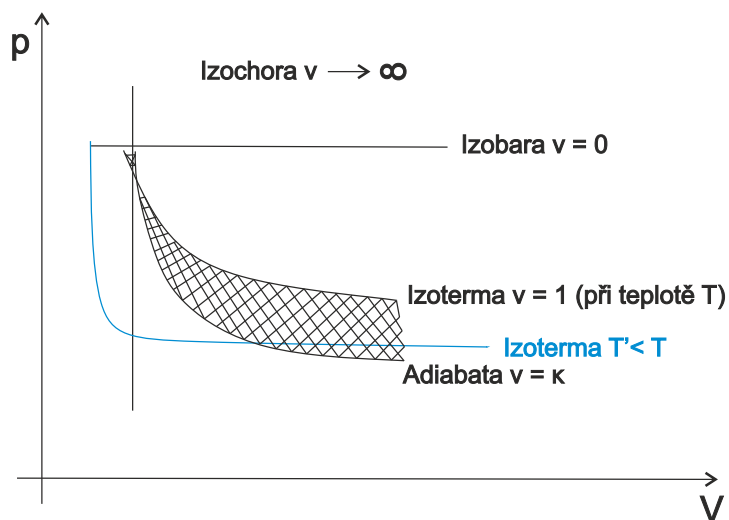
Ze stavové rovnice ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) si potom vyjádříme tlak a za něj dosadíme do parciální derivace tlaku podle objemu:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{R \cdot T}{V^2} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{p}{V} \Rightarrow dp = \nu \cdot \frac{p}{V} dV . \quad (3.51)$$

Nyní už stačí pouze vyřešit tuto diferenciální rovnici:

$$\ln p = -\nu \cdot \ln V + \text{konst.} \Rightarrow p \cdot V^\nu = \text{konst.} . \quad (3.52)$$

pV diagram



Obrázek 3.3: pV diagram pro různé procesy v Termodynamice.

Podíváme se na děje probíhající ve vyčárkované oblasti:

$$\nu = \frac{c_p - c}{c_v - c} \quad (3.53)$$

$$(c_p - c) = \nu \cdot c_v - \nu \cdot c \quad (3.54)$$

$$\nu \cdot c - c = \nu \cdot c_v - c_p \quad (3.55)$$

$$c \cdot (\nu - 1) = \nu \cdot c_v - c_p \quad (3.56)$$

$$c = \frac{\nu \cdot c_v - c_p}{\nu - 1} \Rightarrow 1 < \nu < \kappa \quad (3.57)$$

Vztah 3.57 je vztah pro tepelnou kapacitu při polytropickém ději. Odebereme systému teplo a jeho teplota se zvýší, nebo systému teplo přidáme a jeho teplota se sníží (zvláštní):

$$1 < \nu < \kappa \Rightarrow c_v < c_p \dots c < 0 \quad (3.58)$$

Zkusíme si rozvést znovu první větu termodynamickou:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (3.59)$$

$$c_v \cdot dT = c \cdot dT - \delta W \quad (3.60)$$

$$\delta W = (c - c_v)dT \quad (3.61)$$

Plynu dodáme teplo, ale on vykonává více práce než jsme mu dodali tepla:

$$dT < 0 \Rightarrow \delta W > 0 \quad (3.62)$$

$$dT > 0 \Rightarrow \delta W < 0 \quad (3.63)$$

My vykonáme práci na tom plynu, ta je větší než mu odebíráme teplo a tak i logicky při odběru tepla jeho teplota roste.

Kapitola 4

Termodynamické potenciály a makroskopické parametry

Začneme tím, že si rozepíšeme první větu termodynamickou:

$$dE = \delta Q - \delta W = TdS - \sum_i A_i da_i , \quad (4.1)$$

kde A_i je zobecněná síla a da_i zastupuje změny vnějších parametrů. Celý výraz vpravo platí pro kvazistatické procesy a druhou větu termodynamickou. Můžeme pak pohlížet na entropii jako na termodynamickou souřadnici a na teplotu jako na zobecněnou sílu $E = E(S; a_1; \dots; a_N)$. Energie E je tedy termodynamický potenciál, Entropie S je termodynamická souřadnice a $a_1; \dots; a_N$ jsou fyzikální souřadnice. Nyní se omezíme na jednoduchý případ ($n = 1$):

$$dE = TdS - pdV \Rightarrow E = E(S; V) , \quad (4.2)$$

v tomto výrazu jsou veškeré termodynamické informace o systému.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \quad (4.3)$$

$$dE = TdS - pdV \quad (4.4)$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad p = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S . \quad (4.5)$$

Pokud chceme znát veškerou termodynamickou informaci o systému musíme zadat energii, jako funkci entropie a objemu. Nemůžeme to zadat v jiných proměnných. Musí platit podmínka integrability, aby byla energie úplným diferenciál:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} . \quad (4.6)$$

Z toho lze odvodit podmínky pro tlak a teplotu:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V} . \quad (4.7)$$

Toto je podmínka plynoucí z toho, že energie je úplným diferenciálem. Takovým to podmínkám plynoucím z druhých parciálních derivací termodynamických potenciálů se říká **Maxwellovy relace**.

4.1 Volná energie

Označujeme jako:

$$F = E - T \cdot S \quad (4.8)$$

$$dF = \underbrace{\mathcal{T}d\mathcal{S} - pdV}_{dE} - \mathcal{T}d\mathcal{S} - SdT = -SdT - pdV . \quad (4.9)$$

Je to stavová veličina, je funkcí teploty a objemu $F(T; V)$. Je stavová kvůli tomu, že energie, teplota a entropie jsou stavové veličiny. T a V jsou zobecněné souřadnice a $-S$ a $-p$ jsou zobecněné síly.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.10)$$

$$dF = -SdT - pdV , \quad (4.11)$$

potom pro entropii a tlak platí:

$$S(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.12)$$

$$p(T, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T . \quad (4.13)$$

Z podmínky pro úplný diferenciál:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (4.14)$$

si můžeme odvodit Maxwellovu relaci pro volnou energii:

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} . \quad (4.15)$$

Volná energie je stavová veličina a je úplný diferenciál. Pro izotermický děj platí $dF = pdV = -\delta W$.

4.2 Entalpie

Označujeme jako:

$$H = E + p \cdot V \quad (4.16)$$

$$dH = \underbrace{TdS - p dV}_{dE} + p dV + V dp = TdS + V dp . \quad (4.17)$$

Je to stavová veličina, je funkcí entropie a tlaku $H = H(S; p)$. Zobecněné souřadnice jsou v tomto případě S a p . Zobecněné síly pak jsou T a V .

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (4.18)$$

$$dH = TdS + V dp , \quad (4.19)$$

potom pro teplotu a objem platí:

$$T(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (4.20)$$

$$V(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S . \quad (4.21)$$

Z podmínky pro úplný diferenciál:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \quad (4.22)$$

si můžeme odvodit Maxwellovu relaci pro entalpii:

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p} . \quad (4.23)$$

Entalpie je stavová veličina a má úplný diferenciál. Pro izobarický děj pak platí $dH = TdS = \delta Q \Rightarrow$.

4.3 Gibbsův potenciál

Označujeme jako:

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V \quad (4.24)$$

$$dG = TdS - p dV - TdS - SdT + p dV + V dp = -SdT + V dp . \quad (4.25)$$

Je to stavová veličina, je funkcí teploty a tlaku $G = G(T; p)$. Zobecněné souřadnice jsou v tomto případě T a p . Zobecněné síly pak jsou S a V .

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.26)$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp, \quad (4.27)$$

potom pro objem a entropii platí:

$$S(T, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4.28)$$

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (4.29)$$

Z podmínky pro úplný diferenciál

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad (4.30)$$

si můžeme odvodit Maxwellovu relaci pro Gibbsův potenciál:

$$\boxed{- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}. \quad (4.31)$$

Maxwellovy relace slouží k tomu, že nám umožňují získat vztahy, které bychom těžko měřili ze vztahů, které můžeme měřit snadno.

4.4 Tepelná kapacita při konstantním objemu

Množství tepla, které musíme systému dodat aby se jeho teplota při konstantním objemu zvýšila o 1 kelvin. Můžeme si ji takto rozvést:

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (4.32)$$

$$\delta Q = T dS, \quad S = \frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial}{\partial V} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \quad (4.34)$$

Poslední vztah ukazuje, jak se mění tepelná kapacita při konstantní objemu s objemem. Tedy o trochu změňme objem systému a podíváme se jak se změni tepelná kapacita při konstantním objemu.

Př:) Ideální plyn $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{n \cdot R}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_T = 0 . \quad (4.35)$$

V ideálním plynu tedy tepelná kapacita při konstantním objemu nezávisí na objemu

4.5 Tepelná kapacita při konstantním tlaku

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \leftarrow (dH = TdS = \delta Q) . \quad (4.36)$$

Tepelná kapacita při konstantním tlaku je vlastně množství tepla, které musíme systému dodat aby se jeho teplota, při konstantním tlaku zvýšila o 1 kelvin.

$$c_p = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_p = -T \cdot \frac{\partial}{\partial p} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = \quad (4.37)$$

$$= -T \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2}\right) \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p . \quad (4.38)$$

Př:) Určení volné energie ideálního plynu ze znalosti stavové rovnice a tepelné kapacity při konstantním V tedy c_v :

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4.39)$$

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \quad (4.40)$$

$$c_v = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right) = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \frac{1}{T} \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \ln T + \chi_{(v)} , \quad (4.43)$$

kde χ je integrační konstanta, protože jsme integrovali přes teplotu, proto je funkcí objemu V .

$$F = -\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T \cdot \ln T - T) + T \cdot \chi_{(v)} + \eta_{(v)} \quad (4.44)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = T \cdot \chi'_{(v)} + \eta'_{(v)} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \quad (4.45)$$

$$\Rightarrow \chi'_{(v)} = \frac{n \cdot R}{V}, \quad \eta'_{(v)} = 0 \quad (4.46)$$

$$F = -\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T \cdot \ln T - T) - n \cdot R \cdot T \cdot \ln V + \eta \quad (4.47)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \ln T + nR \ln V = c_v \ln T + nR \ln V \quad (4.48)$$

4.6 Adiabatická derivace

Jsou to derivace proměnných při konstantní entropii.

$$\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S}, \quad \underline{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = ? \quad (4.49)$$

4.6.1 První adiabatická derivace

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = ? \dots \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (4.50)$$

Chtěli bychom stavovou rovnici ve tvaru $p = p(T; V)$ máme ji, ale ve tvaru $p(T(S; V); V)$. Využijeme Maxwellovu relaci pro energii:

$$\downarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = c_v \downarrow \quad (4.51)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{T}{c_v} \Rightarrow \quad (4.52)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}} \quad (4.53)$$

Vždy chceme získat termodynamickou veličinu, tu se snažíme získat jako funkci veličiny, kterou můžeme změřit, nebo odvodit ze znalosti stavové veličiny.

4.6.2 Druhá adiabatická derivace

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = ? \quad (4.54)$$

Potřebujeme znát teplotu jako funkci tlaku a entropie. Využijeme tedy entalpii $H = H(S; p)$ a rovněž tohoto vztahu $V = V(T; p) = V(T(S; p), p)$.

$$\downarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p \downarrow \quad (4.55)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.56)$$

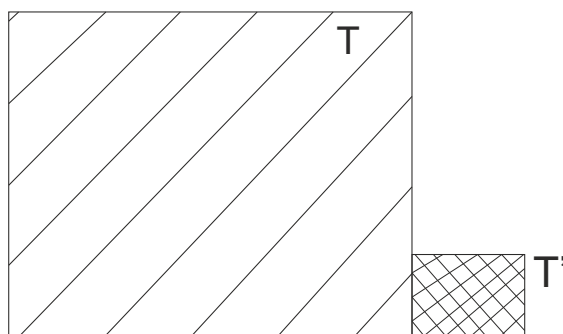
$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{c_p} \Rightarrow \quad (4.57)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{c_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}} \quad (4.58)$$

4.7 Měření makroskopických parametrů

4.7.1 Teplota

Jak měřit teplotu systému?



Obrázek 4.1: Systém v kontaktu s tepelným rezervoárem s rozdílnou teplotou.

Máme systém s teplotou T a dáme ho do tepelného kontaktu s jiným systémem s teplotou T' ($T \neq T'$). Dovolíme jim vyměňovat si teplo, začne k němu tedy

docházet, po nějaké době se teploty vyrovnají $T = T'$. Požadavek je, aby T' nijak nezměnilo T . Někaký vnitřní parametr soustavy T' závisí na teplotě.

Měříme vnitřní parametr $\alpha' = \alpha'(T')$ a když známe tuto funkci, pak jsme schopni získat T . Snažíme se aby závislost na vnějších parametrech byla co nejmenší.

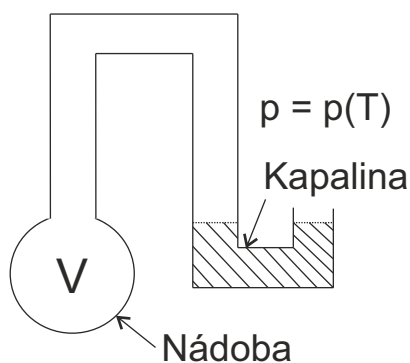
Př:.) Teploměr využívající tepelné roztažnosti kapalin.

Využíváme u něj vztah pro objemovou roztažnost:

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad , \quad (4.59)$$

kde ΔT je rozdíl teplot, α je konstanta, kterou musíme znát. Je potřeba tento teploměr nakalibrovat.

Př:.) Plynový teploměr.



Obrázek 4.2: Nádoba s plynem s kapalinou v trubici.

Měníme výšku kapaliny a z rozdílu hladin zjistíme tlak a využitím stavové rovnice známe teplotu plynu v nádobě.

4.7.2 Práce

Při měření práce, kterou termodynamický systém vykoná vyjdeme z definičního vztahu:

$$\delta W = \sum_i A_i da_i \quad , \quad (4.60)$$

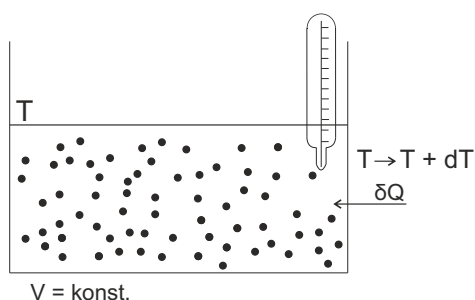
kde A_i je zobecněná síla a a_i zobecněná souřadnice. My tyto dvě veličiny měříme.

4.7.3 Energie, Entropie

Z měření získáme pouze rozdíl (energie, entropie) mezi dvěma stavy.

$$S_f - S_i = \int_f^i \frac{\delta Q}{T} . \quad (4.61)$$

4.7.4 Tepelná kapacita při konstantním objemu



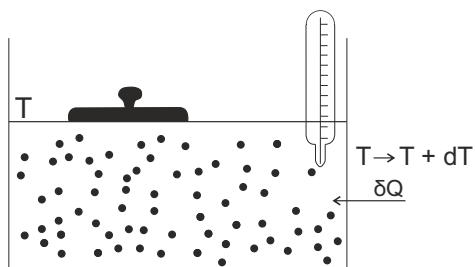
Obrázek 4.3: Nádoba s neměnným objemem a dodáme do ní teplo.

Máme soustavu, kde je $V = \text{konst.}$ a měříme teplotu soustavy T . Dodáme do ní nějaké teplo δQ , tím zvýšíme teplotu o dT a změříme tu změnu teploty a z toho změříme tepelnou kapacitu při $V = \text{konst.}$

$$c_v = \frac{\delta Q}{dT} \rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V , \quad (4.62)$$

kde δQ je dodané teplo a dT je změna teploty.

4.7.5 Tepelná kapacita při konstantním tlaku



Obrázek 4.4: Nádoba s konstantním tlakem, dodáme do ní teplo.

Nádoba je uzavřena pístem, opět měříme teplotu. Znovu dodáme teplo δQ a teplota se zvýší o dT potom platí:

$$c_v = \frac{\delta Q}{dT} . \quad (4.63)$$

Co je větší c_p nebo c_v ? Mělo by být větší c_p , protože musíme vykonat práci (posunout to závaží výše).

$$c_p = c_v + \underbrace{\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right]}_{\text{Dulezite}} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (4.64)$$

Využijeme tu toho, že entropie je úplný diferenciál.

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{p}{T} \cdot dV = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \frac{p}{T} dV \quad (4.65)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \right] \quad (4.66)$$

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} - \frac{p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4.67)$$

$$p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V , c_p - c_v = T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (4.68)$$

Nyní rozvedu vztah $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ a dosadím zpátky do vztahu 4.68

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.69)$$

$$c_p - c_v = -T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.70)$$

$$c_p - c_v = \frac{-T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \boxed{\geq 0}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \boxed{\leq 0}} . \quad (4.71)$$

Tady jsme zavedli předpoklad, že při zvýšení teploty se zvýší i objem. Nefunguje to ale vždy, například u vody při 4°C.

$$c_p \geq c_v \quad (4.72)$$

$$\text{pokud: } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \Rightarrow c_p = c_v . \quad (4.73)$$

Př:) Ideální plyn:

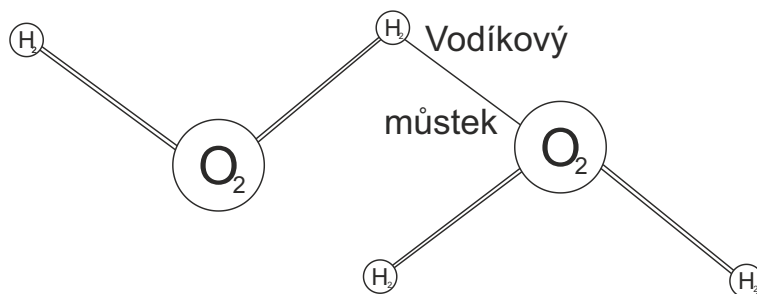
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T ; \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{T} ; \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{p} \quad (4.74)$$

$$c_p - c_v = \mathcal{F} \cdot \frac{V^\lambda}{T^\mu} \cdot \frac{p}{\mathcal{K}} = \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R . \quad (4.75)$$

Př:) Voda při teplotách okolo 4°C:

$T < 4^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0$	$c_p > c_v$
$T > 4^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$	$c_p > c_v$
$T \approx 4^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$	$c_p = c_v$

Toto chování souvisí s vodíkovým můstkem, může totiž existovat vazba mezi atomem vodíku a dalším atomem kyslíku (je ale velmi slabá).



Obrázek 4.5: Vodíkový můstek vody.

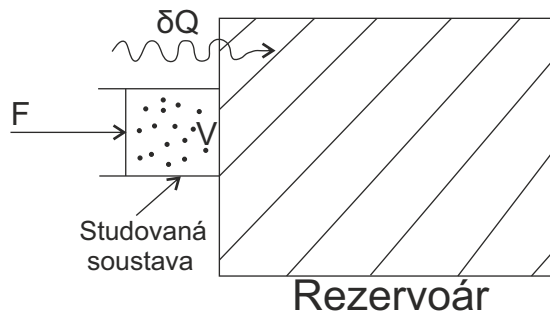
Vodíkový můstek je velice důležitý pro termodynamiku vody, při teplotě 4°C dochází k přeskupování molekul vody. Dochází rovněž ke změně vnitřní struktury vodíkových můstků a díky tomu je právě při této teplotě derivace $\frac{\partial V}{\partial T} = 0$ (nejmenší objem). Něco podobného nastává u H₂S (hydrogen sulfan), ten vře při teplotě -61°C → neexistuje můstek.

4.8 Kompresibilita

4.8.1 Izotermická kompresibilita

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T . \quad (4.76)$$

Můžeme ji změřit takto:



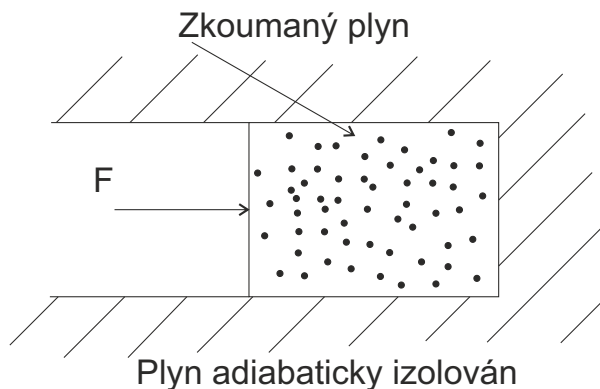
Obrázek 4.6: Příklad izotermické kompresibility.

Tepelný rezervoár má tepelnou kapacitu mnohonásobně větší než je tepelná kapacita studované soustavy. Působíme-li silou na píst (v rovnováze má F nějakou hodnotu), potom zvýšíme sílu a to by vedlo k tomu, že se změní objem soustavy, ale přitom soustava předá teplo δQ rezervoáru a pak můžeme spočítat koeficient izotermické kompresibility.

4.8.2 Adiabatická kompresibilita

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S . \quad (4.77)$$

Můžeme ji změřit takto:



Obrázek 4.7: Příklad adiabatické kompresibility.

Opět na píst působíme silou, tu nyní zvětšíme a budeme se dívat, jak se mění objem soustavy.

Znovu nás zajímá jestli platí $\kappa_T \geq \kappa_S$. Udávají nám jak snadno můžeme změnit objem soustavy pakliže změníme působící sílu. Odpověď je ta, že κ_T půjde lépe (snadněji) stlačit díky odvodům tepla.

Ověření:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S . \quad (4.78)$$

Potenciál v proměnných tlaku a entropie $V = V(p; T) = V(p; T(p; S))$ proměnné p a S existují díky entalpii.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (4.79)$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{T}{c_p} \quad (4.80)$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \frac{T}{c_p} . \quad (4.81)$$

Poslední výraz vynásobím $-V$ a dostanu kompresibilitu:

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{1}{V} \cdot \frac{T}{c_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad (4.82)$$

$$\kappa_T \geq \kappa_S . \quad (4.83)$$

Př.:) Voda:

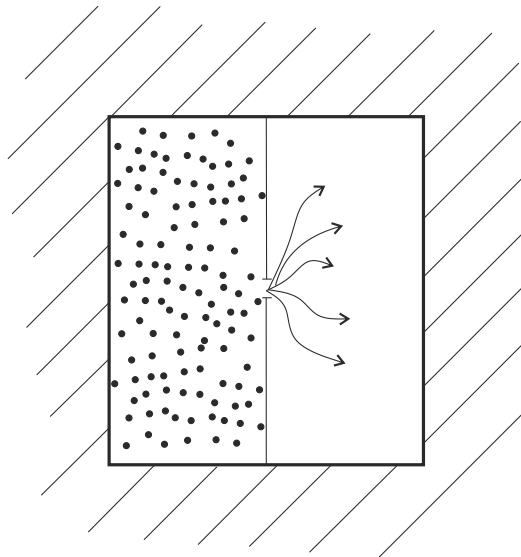
$$T \approx 4^\circ C \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \Rightarrow \kappa_T = \kappa_S . \quad (4.84)$$

Př.:) Ideální plyn:

$$pV^\kappa = \text{konst.} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left(\frac{V}{p}\right) . \quad (4.85)$$

Adiabatická kompresibilita	Izotermická kompresibilita
$pV^\kappa = \text{konst.}$ $V = c \cdot p^{-\frac{1}{\kappa}}$ $\kappa_S = \frac{1}{p}$	$pV = nRT$ $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p}$ $\kappa_T = \frac{1}{\kappa p}$
$\kappa_S > \kappa_T$	

4.9 Volná expanze plynů do vakua



Obrázek 4.8: Příklad volné expanze do vakua.

Systém je adiabaticky izolován. Počáteční stav (pouze vlevo): rovnovážný $E_1 = E_1(T_1; V_1)$. Konečný stav (po určité době): rovnovážný $E_2 = E_2(T_2; V_2)$. Soustava změnila svůj stav, ale vnější parametry se nezměnily. Zajímá nás jaké bude mít systém parametry po této změně.

Pro kvazistatický děj $dS = 0$ a pro nekquazistatický děj platí $dS > 0$. Můžeme entropii zapsat takto:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} , \quad (4.86)$$

díky tomu, že entropie je stavová veličina.

Vybereme si libovolný kvazistatický děj, při kterém soustava přechází ze stejného počátečního stavu E_1 do stejného koncového stavu E_2 .

Pro to abychom zjistily entropii systému musíme nejdříve soustavu adiabaticky rozepnout, tím bude konečný objem stejný jako při volné expanzi, ale bude mít jinou teplotu. My odebereme nebo přidáme teplo a máme viditelnou změnu entropie. Pokud známe entropii jako funkci teploty a objemu $S_2 - S_1 = S(T_2; V_2) - S(T_1; V_1)$.

Při volné expanzi dochází k těmto změnám/nezměnám parametrů. $\Delta Q = 0$, což je přenesené teplo při adiabatickém ději. $\Delta W = 0$ je vykonaná práce, je nulová protože ve vakuu nejsou žádné částice. $\delta E = 0$ je změna energie podle první věty termodynamické. Při volné expanzi do vakua se nemění teplota ani energie plynu. Takže platí:

$$E_2(T_1; V_1) = E_2(T_2; V_2) . \quad (4.87)$$

Pokud známe počáteční stav soustavy T_1 a Q_1 a objem, do kterého se soustava rozpíná, pak můžeme získat T_1 .

Pro malé změny:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta V = (V_2 - V_1) \ll V_1 \\ \Delta V \ll V_1 \end{array} \right| \left. \begin{array}{l} \Delta T = (T_2 - T_1) \ll T_1 \\ \Delta T \ll T_1 \end{array} \right.$$

Pak můžeme využít Taylorova rozvoje, který nám říká, že změna energie plynu je dána:

$$\Delta E = \underbrace{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}_{c_v} \cdot \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \Delta V . \quad (4.88)$$

Můžeme pak zjistit zda teplota při expanzi do vakua klesá či roste.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(F + TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -p + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.89)$$

$$\Rightarrow c_v \cdot \Delta T + \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \cdot \Delta V = 0 . \quad (4.90)$$

Př.: Ideální plyn:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} , \quad (4.91)$$

$$c_v \cdot \Delta T + \left[\frac{p}{T} \cdot T - p\right] \cdot \Delta V = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 . \quad (4.92)$$

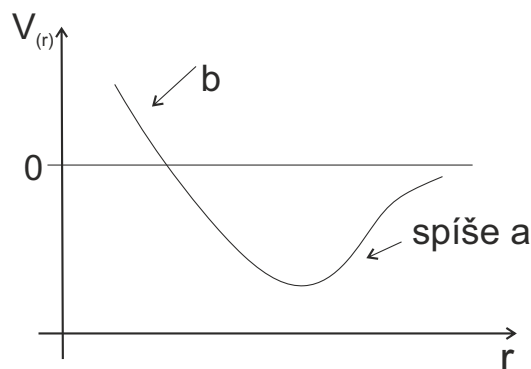
Změna teploty ideálního plynu při jeho volné expanzi do vakua je rovna nule. Ideální plyn při volné expanzi do vakua nemění svoji teplotu, protože jeho

energie nezávisí na objemu. Částice spolu neinteragují a je jedno jak jsou daleko od sebe.

Př.:) Van der Waalsův plyn, je popsán Van der Waalsovou stavovou rovnicí:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \cdot n . \quad (4.93)$$

Ta je pro 1 mol ($n = 1$) rovněž platí, že $a > 0$ a $b > 0$. Popisuje lépe chování plynu při normálních podmínkách. Souvisí s tím, jak vypadá mezimolekulární potenciál v reálném plynu.



Obrázek 4.9: Příklad chování Van der Waalsova plynu.

Pokud se molekuly dostanou blízko sebe začnou působit mezimolekulární síly a to souvisí s koeficientem a . Když se dostanou hodně blízko k sobě tak začnou působit mezimolekulární odpuzivé síly. Nemůžou se dostat libovolně blízko k sobě. Když $a = 0$ a $b = 0$ dostaneme stavovou rovnici ideálního plynu. Pokud bude velký objem $V \gg a$; $V \gg b$ tak opět stavová rovnice ideálního plynu.

Objemová závislost:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V}\right)_V = T \cdot \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.94)$$

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2} . \quad (4.95)$$

Vhodné pro ochlazování něčeho, použijí, ale jen jednou potřebujeme kon-

tinuální proces.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (4.96)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad (4.97)$$

Je nanejvýš funkcí teploty a nezávisí na objemu.

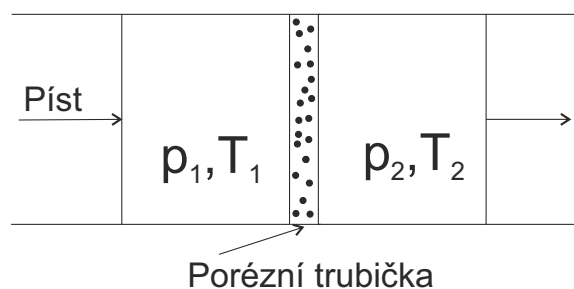
$$c_v \cdot \Delta T + \left[\mathcal{Z} \cdot \frac{R}{V-b} - \frac{R \cdot T}{V-b} + \frac{a}{V^2} \right] \cdot \Delta V \Rightarrow \Delta T = -\frac{a}{c_v} \cdot \Delta V \quad (4.98)$$

V tomto případě je $a > 0$, c_v a $\Delta V > 0$. Při volné expanzi je $\Delta T < 0$. Teplota Van der Waalsova plynu klesá při volné expanzi do vakua.

Kapitola 5

Jouleův Thomsonův proces a tepelné stroje

Plyn v trubici, který v ní proudí.



Obrázek 5.1: Příklad Jouleova Thomsonova procesu.

Porézní přepážka je tam proto, aby mohl, skrz ni, proudit plyn a přitom mohl být v každé části jiný tlak. Veličiny p_1 , p_2 , T_1 a T_2 jsou konstantní, celá soustava je adiabaticky izolovaná. Plyn při přechodu přes přepážku nepřebírá/nepředává žádné teplo. Aby proces mohl probíhat musí platit:

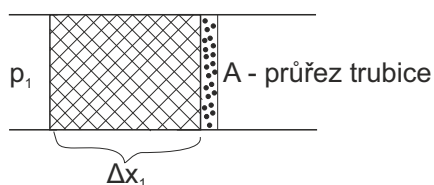
$$\Delta p = p_2 - p_1 < 0 \quad (5.1)$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (5.2)$$

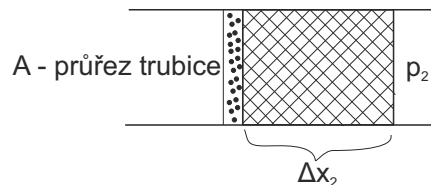
Koeficient Jouleova Thomsonova procesu

$$\lambda = -\frac{\Delta T}{\delta p} \Rightarrow \lambda = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{JT} \quad (5.3)$$

Jak to vypadá z hlediska energie:



Obrázek 5.2: Na počátku, práce vykonaná na plynu



Obrázek 5.3: Na konci, práce vykonaná plynem

Změna energie plynu, při přechodu přes přepážku:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = p_1 \cdot \underbrace{A \cdot \Delta x_1}_{V_1} - p_2 \cdot \underbrace{A \cdot \Delta x_2}_{V_1} \quad (5.4)$$

$$E_2 + p_2 \cdot A \cdot \Delta x_2 = E_1 + p_1 \cdot A \cdot \Delta x_1 \quad (5.5)$$

$$E_2 + p_2 \cdot \Delta x_2 = E_1 + p_1 \cdot \Delta x_1, \quad (5.6)$$

v Jouelově Thomsonově procesu se zachovává entalpie.

$$\lambda = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{JT} = \boxed{ - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H }. \quad (5.7)$$

Entalpie jako funkce teploty a tlaku je Gibbsův potenciál

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0, \quad (5.8)$$

při konstantním tlaku $dH = TdS + Vdp \rightarrow TdS = \delta Q$. Dostaneme pak:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \underbrace{\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p}_{c_p}, \quad (5.9)$$

z předchozí kapitoly známe vztahy pro Entalpii a Gibbsův potenciál:

$$H = E + p \cdot V \quad (5.10)$$

$$G = E + p \cdot V - S \cdot T \quad (5.11)$$

$$H = G + S \cdot T \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left| \frac{\partial (G + S \cdot T)}{\partial p} \right|_T = V + T \cdot \left(+ \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot (-1). \quad (5.13)$$

Pro Gibbsův potenciál platí:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (5.15)$$

díky čemuž potom pro λ dostaneme:

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \cdot \left[V - T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (5.16)$$

Př.:) Pro ideální plyn:

Teplota se nezmění, protože částice spolu neinteragují.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \quad (5.17)$$

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \left[V - T \cdot \frac{V}{T} \right] = 0. \quad (5.18)$$

Př.:) Viriálový rozvoj stavové rovnice

Zavedeme kompresibilní faktor (vypočtu ze stavové rovnice):

$$z = \frac{p \cdot v}{N_A \cdot k \cdot T}, \quad (5.19)$$

kde v je molární objem, který mohu zjistit z klasického objemu:

$$V = n \cdot v \quad (5.20)$$

V zastupuje klasický objem, n je počet molů. Vyjádříme si kompresibilní faktor pomocí rozvoje:

$$z = 1 + B_2'' \cdot p + B_3'' \cdot p^2 + \dots \quad (5.21)$$

$$z = 1 + \frac{B_2'}{v} + \frac{B_3'}{v^2} + \dots \quad (5.22)$$

$$z = 1 + B_2 \cdot N + B_3 \cdot N^2 + \dots \leftarrow N = \frac{N_A}{v} \quad (5.23)$$

$$B_i = \frac{1}{N_A} \cdot B_i', \quad (5.24)$$

v tomto případě N zastupuje koncentraci (počet molekul v objemu).

Př.:) *Van der Walsova plynu*: Pro něj platí stavová rovnice:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R \cdot T \quad (5.25)$$

a je pro dalekodohové přitažlivé síly a b je konečný objem molekul.

$$p = \frac{R \cdot T}{b - v} - \frac{a}{v^2} \dots z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{v \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{b}{v} + \underbrace{\left(\frac{b}{v}\right)^2 + \dots}_{\text{Taylorova rada}} \quad (5.26)$$

$$B_2 = b - \frac{a}{R \cdot T} \quad B_3 = b^2 \quad (5.27)$$

Př.:) *Van der Walsův plyn v Jouleho-Thomsonově procesu*:

$$\lambda = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{\overbrace{\frac{v}{v-b}}^{\approx 1} \cdot b - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T} \cdot \overbrace{\frac{v-b}{v}}^{\approx 1}}{\underbrace{\frac{v}{v-b}}_{\approx 1} - \underbrace{\frac{2 \cdot a \cdot (v-b)}{R \cdot T \cdot v^2}}_{\approx 1}} \cong \frac{1}{c_p} \cdot \left[b - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T} \right] \quad (5.28)$$

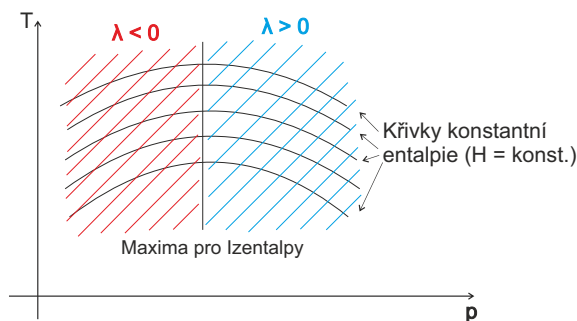
$$b - \frac{2 \cdot a}{R \cdot T} = 0 \quad (5.29)$$

$$T_{\text{in}} = \frac{2 \cdot a}{R \cdot b} \quad (5.30)$$

T_{in} je teplota inverze. Pro následující graf platí:

$$T > T_{\text{in}} : \lambda > 0 : \Delta T > 0 \quad (5.31)$$

$$T < T_{\text{in}} : \lambda < 0 : \Delta T < 0 \quad (5.32)$$



Obrázek 5.4: pV diagram pro křivky entalpie.

Teplota inverze pro vodík H_2 (molekulární) $T_{in} = 216\text{ K} = -57^\circ\text{C}$. Teplota inverze pro helium He $T_{in} = 34\text{ K} = -239^\circ\text{C}$. Když do Jouleho-Thomsonova experimentu vstupuje vodík s teplotou nižší než -57°C pak se v Jouleho-Thomsonově procesu ochladí.

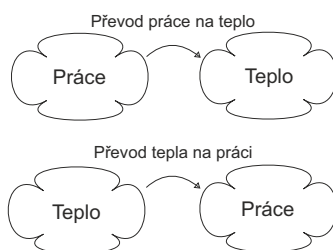
5.1 Tepelné stroje

Existují tři základní druhy:

- Pracovní stroje
- Tepelná čerpadla
- Chladicí zařízení

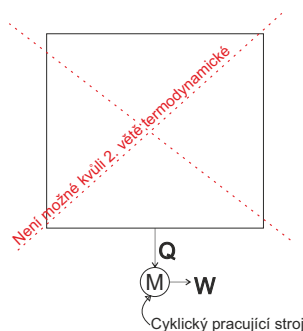
5.1.1 Pracovní stroje

Například posunu tužku na lavici a ta se třením zastaví.



Obrázek 5.5: Příklad přeměny tepla na práci a obráceně.

Ideálním pracovní stroj (perpetum mobile druhého druhu).



Obrázek 5.6: Příklad perpetum mobile druhého druhu.

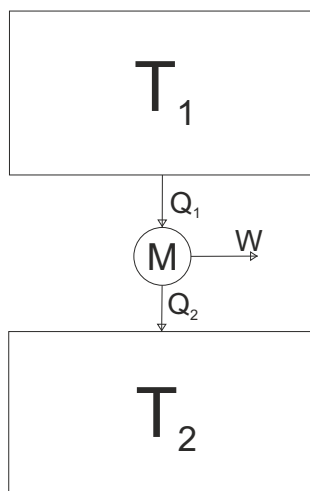
Na obrázku máme tepelný rezervoár, což je soustava s vysokou tepelnou kapacitou, předává nebo přijímá teplo přitom se její teplota nemění. Jeden cyklus stroje:

$$\Delta S = \Delta S_t + \underbrace{\Delta S_M}_0 = -\frac{Q}{T} \quad (5.33)$$

v tomto případě ΔS_t zastupuje změnu entropie termostatu a ΔS_M je změna entropie stroje.

$$\Delta S_t = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = -\frac{Q}{T} . \quad (5.34)$$

Musíme vytvořit pracovní stroj tak aby neodporoval druhé větě termodynamické. Potřebujeme aby entropie rostla. V tomto případě máme dva termostaty a $T_2 < T_1$, rovněž platí $Q_1 = W + Q_2$.



Obrázek 5.7: Příklad pracovního stroje, který neodporuje 2. větě termodynamické.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \underbrace{\Delta S_M}_0 + \Delta S_2 \geq 0 \quad (5.35)$$

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 . \quad (5.36)$$

Pro první termostat platí $\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$ a pro druhý termostat $\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2}$. Do termostatu můžeme uložit nižší teplo než je teplo Q_1 a rozdíl můžeme použít na vykonání práce aniž by došlo k narušení 1. věty termodynamické. Můžeme převést část přeneseného tepla na práci, toto nenarušuje 2. větu termodynamickou. Účinnost η je rovna podílu vykonané práce W a přijatému teple Q :

$$\eta = \frac{\overbrace{W}^{\text{Vykonaná práce}}}{\underbrace{Q_2}_{\text{Přijaté teplo}}} \quad (5.37)$$

$$\frac{Q_2 = Q_1 - W}{Q_1} \quad (5.38)$$

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (5.39)$$

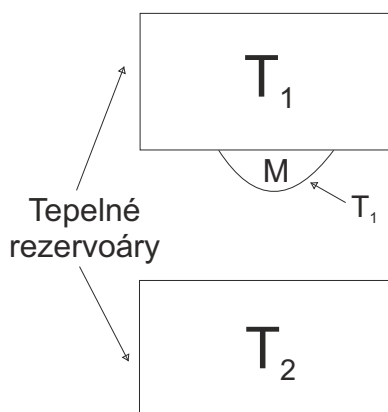
$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq 0 \quad / \frac{1}{Q_1} \quad \dots \quad \eta = \frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.40)$$

$$\underbrace{-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}}_{\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}} - \frac{W}{Q_1} \geq 0 \quad (5.41)$$

Toto je účinnost pracovního stroje pracujícího mezi dvěma termostaty. Rovná se to pro vratné děje (kvazistatické děje).

Jak toho dosáhnout prakticky

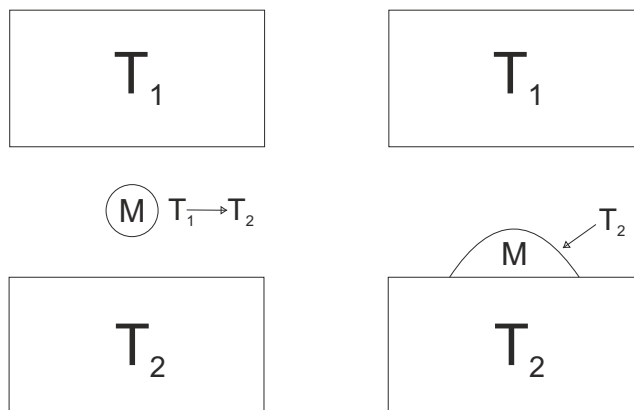
Krok A



Obrázek 5.8: Rozložení tepla v prvním kroku.

Předání tepla Q_1 stroji vratně, v každém okamžiku předávání tepla to musí být v rovnováze. Jde to, když předáváme teplo v okamžiku kdy teplota obou soustav je stejná. Hledáme stroj s maximální účinností mezi teplotami T_1 a T_2 . Dochází ke kvazistatické izotermické expanzi.

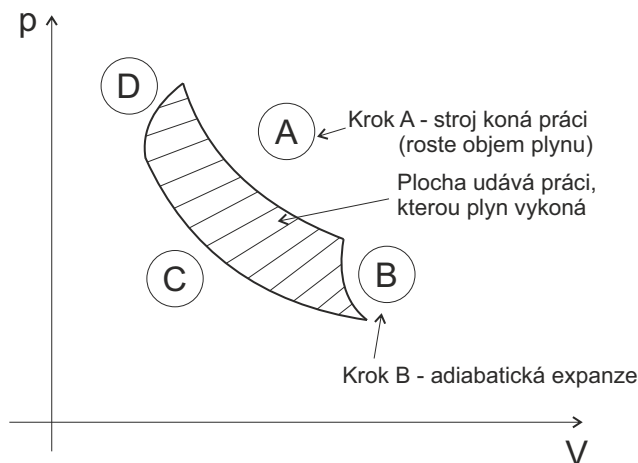
Krok B a C



Obrázek 5.9: Rozložení tepla ve druhém (nalevo) a ve třetím (napravo) kroku.

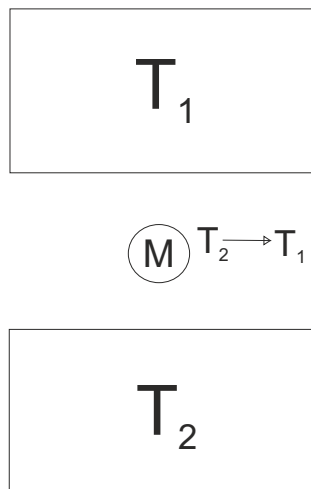
Ve druhém kroku $T_1 > T_2$ stroj koná práci, ale nepřijímá teplo. Chceme ochladit stroj na teplotu T_2 - adiabatická expanze.

Ve třetím kroku stroj odevzdá teplo tepelnému rezervoáru, musí mít stejnou teplotu. Aby to teplo předal, tak ho musíme izotermicky stlačit (izotermická komprese). Stroj předá teplo Q_2 na stroji vykonáme práci.



Obrázek 5.10: pV diagram pro jednotlivé kroky.

Krok D



Obrázek 5.11: Rozložení tepla ve čtvrtém kroku.

Potřebujeme zahřát stroj na teplotu T_2 , to uděláme pomocí adiabatické komprese. Uzavřeme tak cyklus. Abychom provedli adiabatickou kompresi, musíme na plynu vykonat práci. Tato práce je kladná.

Izotermická expanze + adiabatická expanze + izotermická komprese + adiabatická komprese = *Carnotův cyklus* (pojmenovaný podle francouzského inženýra).

Účinnost Carnotova cyklu - vratně

$$0 = \oint dS = \underbrace{\int_A \frac{\delta Q}{T} + \int_C \frac{\delta Q}{T}}_{\text{Izotermny}} + \underbrace{\int_B \frac{\delta Q}{T} + \int_D \frac{\delta Q}{T}}_{\text{Adiabatny}} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5.42)$$

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot Q_1 \quad (5.43)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} . \quad (5.44)$$

Př.:) Temelín:

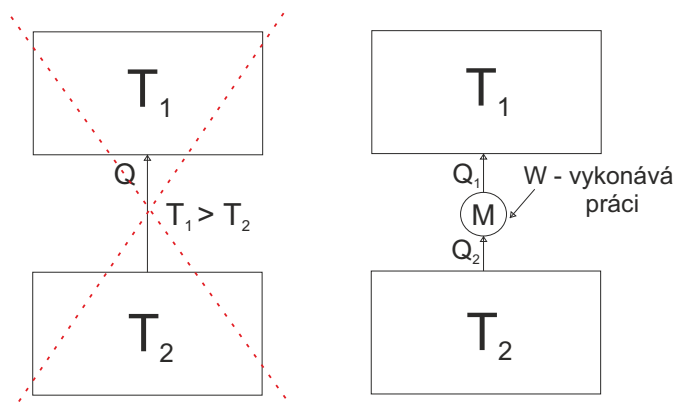
$t_1 = 239^\circ$ (Pára), $t_2 = 18.3^\circ$ (chladící voda). Maximální účinnost:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{273 + 18.5}{273 + 269} = 0.46 . \quad (5.45)$$

Reálná účinnost je 34 %.

5.1.2 Chladicí zařízení

Cílem je odejmout teplo z termodynamické soustavy.



Obrázek 5.12: Příklad chladicího zařízení.

První zařízení je v rozporu s druhou větou termodynamickou, musíme vykonat práci. Chladicí zařízení je pracovní stroj běžící opačně (dodáváme mu práci). Po prvním cyklu platí:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_M \geq 0 \quad (5.46)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (5.47)$$

$$Q_1 = W + Q_2 \quad (5.48)$$

$$\frac{W + Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (5.49)$$

$$W \geq Q_2 \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) . \quad (5.50)$$

Souvislost s vykonanou prací a teplem které bereme z rezervoáru.

5.1.3 Tepelná čerpadla

Přeměna práce na teplo ($W \rightarrow Q$). Chceme vykonat práci a tím ohřát nějaké zařízení.

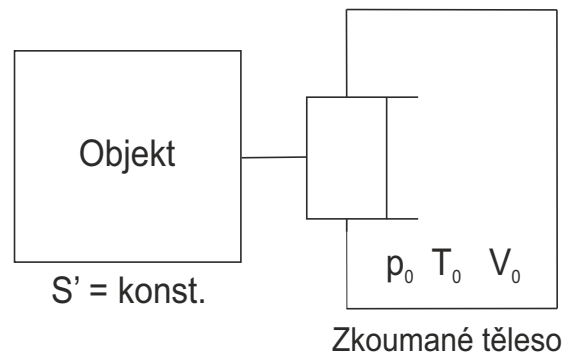
$$Q_1 = W + Q_2 \Rightarrow Q_2 = Q_1 - W \quad (5.51)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1 - W}{T_2} \geq \quad (5.52)$$

$$W \geq Q_1 \cdot \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) . \quad (5.53)$$

Maximální teplo Q_1 je tehdy, když se jedná o vratný děj.

5.2 Maximální práce vykonaná tělesem ve vnějším prostředí



Obrázek 5.13: Myšlenkový experiment.

Práce na objektu vykonává naše zkoumané těleso s parametry $p_0 = \text{konst.}$, $T_0 = \text{konst.}$, $V + V_0 = \text{konst.}$. Zajímá nás kdy vykoná těleso na objektu maximální práci (při stejných počátečních a koncových podmínkách. Pro změnu energie tělesa platí:

$$dE = -W + p_0 \cdot \Delta V_0 - \Delta Q_0 . \quad (5.54)$$

Práce kterou těleso vykoná je zastoupena $-W$. Práci vykonanou vnějším prostředím na tělese zastupuje $p_0 \cdot \Delta V_0$ a ΔQ_0 zastupuje teplo, které těleso dodá do vnějšího prostředí. Nyní využijeme druhou větu termodynamickou:

$$\Delta S' + \Delta S_0 + \Delta S \geq 0 . \quad (5.55)$$

$\Delta S'$ je entropie objektu, ΔS_0 zastupuje entropii tělesa a ΔS je vnější prostředí. Pro entropii vnějšího prostředí platí:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_0}{T_0} \Rightarrow \Delta S + \frac{\Delta Q_0}{T_0} = 0 \Rightarrow -\Delta Q_0 \leq T_0 \cdot \Delta S . \quad (5.56)$$

Vykonaná práce je:

$$W = -\Delta E + p_0 \cdot \Delta V_0 - \Delta Q_0 \leq -\Delta E + p_0 \cdot (-V_0) + T_0 \cdot \Delta S = \quad (5.57)$$

$$= -\Delta \underbrace{(E + p_0 \cdot V)}_{\text{Gibbsuv potencial}} - T_0 \cdot \Delta S \leq \Delta G . \quad (5.58)$$

Pro $W = 0$ platí $+\Delta G \geq 0$ vykonaná práce je maximální pro kvazistatické procesy.

5.3 Důsledky 3. věty termodynamické

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} S = 0 . \quad (5.59)$$

Při teplotě jdoucí k nule se soustava nachází v jednom konkrétním stavu. Jaké to má důsledky?

Izochorický děj při $T \rightarrow 0$; $V = \text{konst.}$

Chceme znát změnu entropie:

$$S_{(T)} - S_{(0)} = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT \Rightarrow \underbrace{\lim_{T \rightarrow 0^+} c_v = 0}_{\text{Jak zabránit divergenci?}} \quad (5.60)$$

$$\delta Q = c_v dT ; dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (5.61)$$

Izobarický děj při $T \rightarrow 0$; $p = \text{konst.}$

Chceme znát změnu entropie:

$$S_{(T)} - S_{(0)} = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow \underbrace{\lim_{T \rightarrow 0^+} c_p = 0}_{\text{Opet diverguje a tímhle tomu zabraním.}} \quad (5.62)$$

$$\delta Q = c_p dT ; dS = \frac{\delta Q}{T} . \quad (5.63)$$

Limita $\lim_{T \rightarrow 0^+} S = 0$ nezávisí na parametrech systému (tlak a objem). Pro objem V při $T \rightarrow 0$ platí:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 . \quad (5.64)$$

Poslední výraz je podmínka na stavovou rovnici. Pro tlak p při $T \rightarrow 0$ platí:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0 . \quad (5.65)$$

Stavovou rovnici nemůžeme použít pro nízké teploty ideálního plynu. Pro $T \rightarrow 0$, S nezávisí na V a p , ale jen na T . Pro $T \rightarrow 0$ splývá adiabata s izotermou. Z toho vyplývá, že nejsme schopni konečným počtem kroků dosáhnout absolutní nuly.

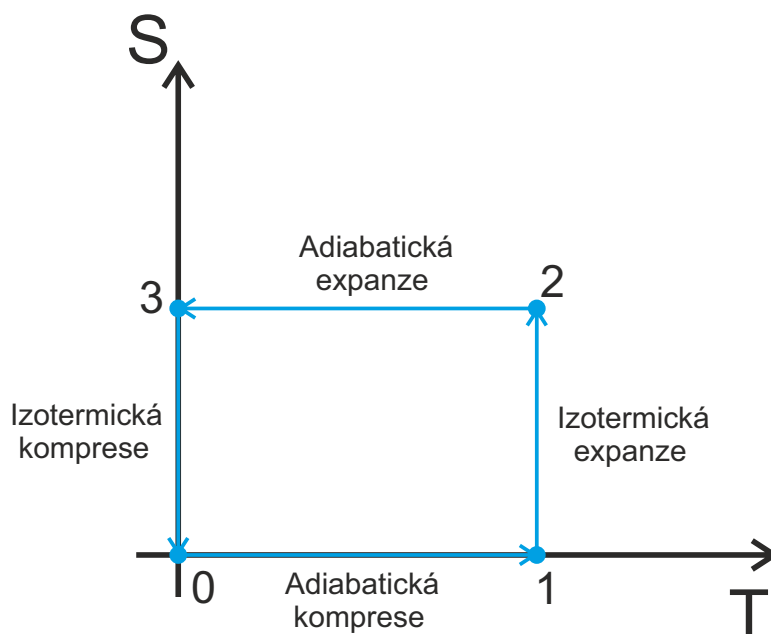
5.3.1 Carotův cyklus

Vedeno vratně:

$$\Delta S_{12} + \underbrace{\Delta S_{23}}_0 + \underbrace{\Delta S_{34}}_0 + \underbrace{\Delta S_{41}}_0 = 0 . \quad (5.66)$$

$$\Delta S_{12} = \frac{\Delta Q_{12}}{T} > 0 , \quad (5.67)$$

kde ΔQ_{12} je teplo, které přijal, což je ve sporu s 5.66. Můžeme tedy reformulovat třetí větu termodynamickou, tak že nejsme schopni dosáhnout konečným počtem kroků teploty $T = 0$.



Obrázek 5.14: Carnotův cyklus.

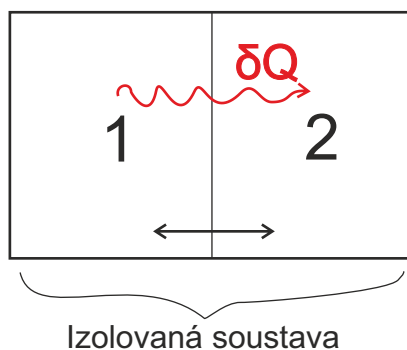
Kapitola 6

Podmínky stability

Máme izolovaný systém, kde úplný diferenciál entropie je roven $dS = 0$ toto je podmínka rovnováhy a $d^2S < 0$ je podmínka stability. Jedná se o vázané maximum: $E = \text{konst.}$ a $V = \text{konst.}$

6.1 Jak studovat podmínky rovnováhy

Př.):



Obrázek 6.1: soustava a v ní dva systémy oddělené pohyblivou přepážkou s výměnou tepla.

Pro tuto soustavu potom v rovnováze platí:

$$dS = 0 : \quad dS_i = \frac{dE_i}{T_i} + \frac{p_i}{T_i} dV_i \quad (6.1)$$

$$0 = dS_1 + dS_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2 \quad (6.2)$$

Součet změn entropie pro každou soustavu je při malých posunech přepážky nula. Musí platit:

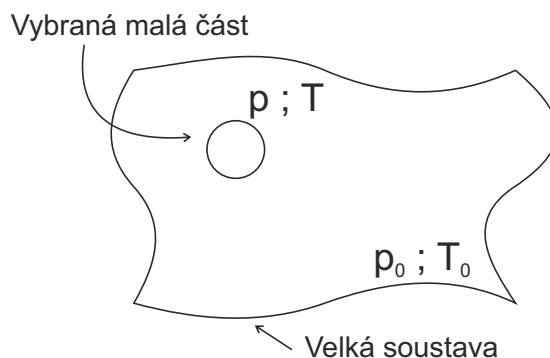
$$dE_1 = -dE_2 ; dV_1 = -dV_2 \quad (6.3)$$

$$0 = dS_1 + dS_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1}dV_1 + \frac{dE_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2}dV_2 = \quad (6.4)$$

$$= dE_1 \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}_{T_1=T_2} + dV_1 \underbrace{\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right)}_{p_1=p_2} . \quad (6.5)$$

Pro libovolné výchylky dE_1 a dV_1 musí $dV_2 = 0$. Můžeme tak zjistit podmínky rovnováhy systému, kdy je nalezená rovnováha stabilní a kdy není.

6.1.1 Systém s $T = \text{konst.}$ a $p = \text{konst.}$



Obrázek 6.2: Zkoumaný systém.

Na zkoumaném systému nás zajímá nás, kdy je rovnováha stabilní a kdy není.

$$TdS \geq dE + pdV . \quad (6.6)$$

Výraz 6.6 je důsledek první a druhé věty termodynamické pro malou pod-soustavu. Pro studium potenciálu v proměnných teplota a tlak (Gibbsův potenciál) přičteme k tomuto výrazu vhodný vztah abychom dostali právě Gibbsův potenciál.

$$Vdp - d(TS) + TdS \geq dE + pdV + Vdp - d(TS) \quad (6.7)$$

$$Vdp - TdS - SdT + TdS \geq d \underbrace{(E - TS + Vp)}_G \quad (6.8)$$

$$Vdp - SdT \geq dG . \quad (6.9)$$

V rovnováze je tedy G minimální a platí pro něj $dG = 0$ a $d^2G < 0$. Při přechodu k rovnováze G klesá.

Př): Budeme mít zadán výraz pro fluktuaci Gibbsova potenciálu v rovnováze tímto vztahem:

$$\delta G = G(S + \delta S; V + \delta V) - G(S; V) . \quad (6.10)$$

Když si tento výraz rozepíšeme pro jednotlivé složky Gibbsova potenciálu dostaneme:

$$\delta G = E(S + \delta S; V + \delta V) - T(S + \delta S) + \quad (6.11)$$

$$+ p(V + \delta V) - E(S; V) + TS - pV . \quad (6.12)$$

Energii rozvedeme do Taylorovy řady a budeme uvažovat pouze členy prvního a druhého řádu.

$$E(S; V) + \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \quad (6.13)$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 - T(S + \delta S) + p(V + \delta V) - E(S; V) + TS - pV . \quad (6.14)$$

Vidíme, že některé výrazy se mohou mezi sebou pokrátit a nakonec získáme tento výraz:

$$\frac{1}{2} (\delta S; \delta V) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} > 0 . \quad (6.15)$$

Tato matice je pozitivně definitní aby pro libovolné fluktuace byl tento člen kladný. Pozitivně definitní matice je taková, jejíž determinant a parciální derivace na diagonále jsou kladné. Z matice ve výrazu 6.15 plyne několik skutečností:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Rightarrow \frac{T}{c_v} > 0 \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 \Rightarrow -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)^2 > 0 . \quad (6.17)$$

První výraz nám říká, že $c_v > 0$, protože teplota T je kladná veličina. Druhý výraz při použití podmínky z první výrazu říká, že:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S > 0 , \quad (6.18)$$

což je podmínka na stavovou rovnici. Nyní si znovu upravíme původní nerovnici akorát nebudeme dosazovat přímo za derivace.

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V > 0 \quad (6.19)$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \right] > 0 \quad (6.20)$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \cdot \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \right] = 0 \quad (6.21)$$

Na poslední výraz z této trojice jsme uplatnili tuto pomůcku:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -1 \quad (6.22)$$

Dále víme že tlak je funkcí objemu a entropie $p = p(V; S)$ a entropie je funkcí objemu a teploty $p(V; S) = p(V; S(V; T))$. Toto je možné s pomocí vztahů popsaných výše zapsat takto:

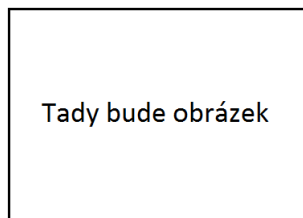
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (6.23)$$

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \Rightarrow -\frac{T}{c_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (6.24)$$

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0 \quad (6.25)$$

6.2 Závislost Termodynamických veličin na množství hmoty

Rozdělení termodynamických veličin na extenzivní a intenzivní.



Obrázek 6.3: Zkoumaný systém s dvěma podsoustavami.

Celková soustava y je v rovnováze (y je parametr). Extenzivní parametr je takový parametr, že celkový parametr je roven $y = y_1 + y_2$. Mezi extenzivní parametry patří například objem V , energie E atd. ($F, G, H, S, c_v, c_p \dots$).

Intenzivní parametry jsou naopak takové pro které platí $y = y_1 = y_2$. Patří mezi ně teplota T a tlak p . Poměr dvou extenzivních parametrů je intenzivní parametr.

Příklad 1:

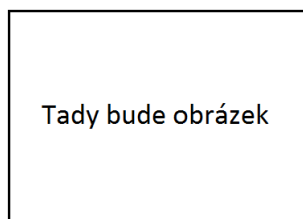
$$\rho = \frac{M}{V} \quad c_v = \frac{C_v}{V} . \quad (6.26)$$

Při přechodu systému do rovnovážného stavu může docházet ke změně počtu částic.

Příklad 2:

- Chemické reakce: $H_2 + Cl \leftrightarrow 2HCl$
- Migrace iontů v roztoku
- Absorpce plynu na stěny nádoby

Příklad 3:

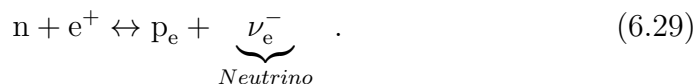


Obrázek 6.4: Fotonový plyn.

Příklad 4: Procesy ionizace a rekombinace, dochází k nim díky srážce nebo absorpci záření:



Příklad 4: Jaderné reakce v raném vesmíru:



Ve všech těchto případech se nám mění počet částic.

6.2.1 Změna počtu částic v systému

Když se nám v systému mění počet částic N změní se nám i vztah pro změnu energie dE v tomto systému:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN , \quad (6.30)$$

změnu počtu částic označujeme jako dN a μ vyjadřuje chemický potenciál. Do systému dodám jednu částici a tím změním energii systému. Chemický potenciál je změna energie systému při přidání jedné částice za konstantní entropie a objemu. Pro chemický potenciál platí $\mu \leq 0$, pro fotony je chemický potenciál roven nule.

$$dE = TdS - pdV + \sum_r \mu_r dN_r . \quad (6.31)$$

Dříve jsme měli termodynamické potenciály ve dvou proměnných nyní je budeme mít ve třech proměnných.

$$E = E(S; V; N) : \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S;V} \quad (6.32)$$

$$F = F(T; V; N) : \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T;V} \quad (6.33)$$

$$H = H(S; p; N) : \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S;p} \quad (6.34)$$

$$G = G(T; p; N) : \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T;p} . \quad (6.35)$$

6.2.2 Chemický potenciál ideálního plynu

Začneme s tím, že si vezmeme Gibbsův potenciál $G(T; p; N)$, který nám rovněž závisí na počtu částic a rozepíšeme si ho jako změnu Gibbsova potenciálu.

$$dG = -SdT - Vdp + \mu dN , \quad (6.36)$$

z tohoto vztahu si můžeme vyjádřit Maxwellovu relaci s chemickým potenciálem:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T;N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T;p} . \quad (6.37)$$

Když si nyní za objem V dosadím ze stavové rovnice pro ideální plyn:

$$pV = NkT \Rightarrow V = \frac{NkT}{p} \quad (6.38)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T;p} = \frac{kT}{p} . \quad (6.39)$$

Tento výraz dosadím do rovnice 6.37 a zintegruji podle tlaku:

$$\mu = kT \cdot \ln p + \chi(T; N) . \quad (6.40)$$

χ je integrační konstanta. Pokud by $\chi(T; N)$ závisel na počtu částic, chemický potenciál μ by pak nebyla intenzivní veličina. Platí tedy:

$$\mu = kT \cdot \ln p + \chi(T) . \quad (6.41)$$

pro zjištění $\chi(T; N)$ je třeba využít výsledků statistické fyziky.

$$\left[z \cdot \frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] . \quad (6.42)$$

V tomto výrazu m zastupuje hmotnost částic a z je partiční funkce, která souvisí s tím, že se daná částice ideálního plynu má stupně volnosti.

6.2.3 Gibbsův paradox

Mějme soustavu s ideálním plynem, pro který platí:

$$S = n \cdot (c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V) , \quad (6.43)$$

kde neznámá n zastupuje počet molů ideálního plynu. Soustavu si myšlenkově rozdělíme na dvě části $n = n_1 + n_2$ a $V = V_1 + V_2$. Potom můžeme výraz 6.43 takto rozepsat:

$$S = (n_1 + n_2) \cdot [c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln (V_1 + V_2)] \quad (6.44)$$

$$S' = S_1 + S_2 = n_1 \cdot (c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V_1) + n_2 \cdot (c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V_2) = \quad (6.45)$$

$$= (n_1 + n_2) \cdot c_v \cdot \ln T + n_1 \cdot R \cdot \ln V_1 + n_2 \cdot R \cdot \ln V_2 \neq S . \quad (6.46)$$

Můžeme si tedy vybrat zda vypočítáme entropii celku nebo vypočítáme entropii jedné i druhé části a sečteme. Součet příspěvků obou částí systému se však nerovná celkové entropii soustavy. Dochází totiž k tomu, že při myšlenkovém rozdělení systému vzroste jeho entropie, což je hloupost. Udělali jsme totiž chybu v tom, že jsme nezapočetali závislost entropie na počtu částic.

$$S(T; V; N) = n \cdot [c_v \cdot \ln T + R \cdot \ln V] - R \cdot n [\ln n + c] . \quad (6.47)$$

6.3 Landauův potenciál

Označujeme jako Ω , platí pro něj následující vztah:

$$\Omega = F - \mu \cdot N = E - TS - \mu N \quad (6.48)$$

$$d\Omega = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = \quad (6.49)$$

$$= -pdV - SdT - Nd\mu \Rightarrow \Omega(T; V; \mu) . \quad (6.50)$$

Pro entropii, tlak a počet částic pak platí:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V; \mu} \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T; \mu} \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T; V} . \quad (6.51)$$

Tepelná kapacita nejenom při konstantním objemu, ale i při konstantním počtu částic N .

$$c_{v; N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V; N} . \quad (6.52)$$

Nyní budeme hledat, čemu je rovno $c_{v; \mu} = ?$. Začneme tím, že si rozepíšeme parciální derivaci entropie podle teploty.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V; \mu} = \left(\frac{\partial S(T; V; N(T; V; \mu))}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V; N} + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T; V} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V; \mu} . \quad (6.53)$$

Využijeme Maxwellovu relaci, která plyne z toho, že to potřebujeme mít jako funkci $(T; V; N)$ a tím potenciálem je volná energie:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T; V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N; V} , \quad (6.54)$$

budeme uvažovat konstantní počet částic:

$$dN = 0 = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V; \mu} dT + \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T; \mu} \underbrace{dV}_0 + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T; V} d\mu . \quad (6.55)$$

Objem je v našem případě konstantní, takže je jeho změna $dV = 0$. Z tohoto vztahu si můžeme vyjádřit parciální derivaci chemického potenciálu podle teploty:

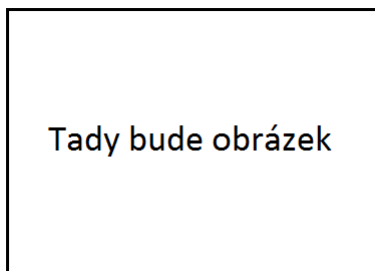
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V; N} = \frac{- \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V; \mu}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V; T}} \quad (6.56)$$

$$c_{v; \mu} = c_{v; N} + T \cdot \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V; \mu}^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V; T}} . \quad (6.57)$$

Tímto způsobem můžeme přecházet ze závislosti termodynamických veličin na počtu částic na závislost na chemickém potenciálu apod.

6.4 Podmínky rovnováhy dvou podsystémů

Budeme zkoumat systém (ledu a vody), který je složen ze dvou podsystémů, které si navzájem mohou přes přepážku vyměňovat teplo a částice. Celý systém je izolovaný od okolního prostředí.



Obrázek 6.5: Soustava ledu a vody.

Začneme tak, že si zapíšeme první větu termodynamiky pro oba systémy.

$$dE_i = T_i dS_i - p_i dV_i + \mu_i dN_i \quad (6.58)$$

$$E = E_1 + E_2 = \text{konst.} \quad (6.59)$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{konst.} \quad (6.60)$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{konst.} \quad (6.61)$$

Vyjádríme si diferenciál entropie a zapíšeme ho jako entropii dvou podsoustav:

$$dS_i = \frac{dE_i}{T_i} + \frac{p_i}{T_i} dV_i - \frac{d\mu_i}{T_i} dN_i \quad (6.62)$$

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 = \frac{dE_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{d\mu_1}{T_1} dN_1 + \quad (6.63)$$

$$+ \frac{dE_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{d\mu_2}{T_2} dN_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \quad (6.64)$$

$$+ \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 + \left(\frac{d\mu_2}{T_2} - \frac{d\mu_1}{T_1} \right) dN_1 = 0 \quad (6.65)$$

Aby celková změna entropie byla nulová musí platit $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$ a $\mu_1 = \mu_2$. Podmínka pro rovnováhu dvou podsoustav, které si mohou vyměňovat teplo, částice a mohou na sobě vykonávat práci je taková, že teploty, tlaky a chemické potenciály jsou si rovny. Tohoto využijeme u fázových přechodů.

6.4.1 Gibbsův potenciál

Je funkcí teploty, tlaku a počtu částic $G(T; p; N)$ jeho změnu lze zapsat takto:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad , \quad (6.66)$$

tento vztah zintegrujeme podle počtu částic a dostaneme:

$$\mu \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \equiv \mu(T; p; N) = \mu(T; p) \Rightarrow G(T; p) = N \cdot \mu(T; p) + 0 \quad . \quad (6.67)$$

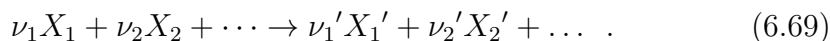
Závislost chemického potenciálu na počtu částic v druhé části výrazu zmizela z toho důvodu, že chemický potenciál je intenzivní veličina a nemůže záviset na počtu částic N . Počet částic totiž není intenzivní veličina.

Nula stojící na konci tohoto výrazu zastupuje takzvané nulování integrační konstanty, protože Gibbsův potenciál je extenzivní veličina. Pokud budeme mít více druhů látky v systému, pak pro Gibbsův potenciál platí:

$$G = \sum_i N_i \mu_i(T; p) \quad . \quad (6.68)$$

6.5 Zákon působících hmot

Popisuje rovnováhu reakcí v plynných směsí (důležité v chemii). Obecná interakce:



proměnné ν_i jsou stechiometrické koeficienty, říkají nám kolik daných reaktantů vstupuje do chemické reakce. Pro stechiometrické koeficienty platí:

$$\nu_i > 0 \dots \text{Látka do reakce vstupuje} \quad (6.70)$$

$$\nu_i < 0 \dots \text{Látka z reakce vystupuje} \quad (6.71)$$

$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad . \quad (6.72)$$

Zajímá nás, jaký je rovnovážný poměr jednotlivých reaktantů pro daný tlak a teplotu.

Příklad:



$$X_1 = \text{H}_2 \quad X_2 = \text{O}_2 \quad X_3 = \text{H}_2\text{O} \quad (6.74)$$

$$\nu_1 = 2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = -2 \quad (\text{z reakce vystupuje}) \quad . \quad (6.75)$$

Pakliže platí, že reakce probíhá při konstantním tlaku a teplotě, pak je rovnováha charakterizována minimem Gibbsova potenciálu $dG = 0$.

Podmínka rovnováhy tedy vypadá takto:

$$dG = 0 = \sum_i \mu_i dN_i \quad (6.76)$$

$$dN_i = \lambda \cdot \nu_i \rightarrow \sum_i \mu_i \cdot \lambda \cdot \nu_i = 0 \Rightarrow \sum_i \mu_i \cdot \nu_i = 0 \quad (6.77)$$

Změna počtu částic je úměrná stechiometrickým koeficientům, proměnná λ je konstanta úměrnosti. Chemická reakce musí probíhat podle nějakého konkrétního zákona. Zákon působících hmot tedy v nejobecnějším tvaru vypadá takto:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (6.78)$$

Nyní se pokusíme zákon působících hmot použít na ideální plyn.

$$\mu_i = k \cdot T \cdot \ln \frac{N_i kT}{V} + X_i(T) \quad (6.79)$$

$$\sum_i \nu_i \cdot k \cdot T \cdot \ln \frac{N_i kT}{V} + \sum_i \nu_i \cdot X_i = 0 \quad / \frac{1}{kT} \quad (6.80)$$

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i kT}{V} \right)^{\nu_i} = -\frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i X_i(T) \quad (6.81)$$

$$\ln \prod_i \left(\frac{N_i kT}{V} \right)^{\nu_i} = -\frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i X_i(T) \quad (6.82)$$

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \left(\frac{V}{kT} \right)^{\sum_i \nu_i} \cdot k_p(t) \quad (6.83)$$

Poslednímu vztahu se říká Guldbergův–Waagenův zákon, proměnná $k_p(t)$ je reakční konstanta nebo koeficient Guldbergova–Wagenova zákona. Pro tuto konstantu platí následující vztah:

$$k_p(T) = e^{-\frac{1}{kT} \cdot \sum_i \nu_i \cdot X_i(T)} \quad (6.84)$$

Pokud známe k_p můžeme spočítat rovnováhu v libovolné reakční plynné soustavě.

Příklad:



$$X_1 = \text{H}_2 \quad X_2 = \text{Cl}_2 \quad X_3 = \text{HCl} \quad (6.86)$$

$$\nu_1 = 1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = -2 \quad (6.87)$$

$$N_{\text{H}_2}^1 \cdot N_{\text{Cl}_2}^1 \cdot N_{\text{HCl}}^{-2} = \left(\frac{V}{kT} \right)^{1+1-2} \cdot k_p(T) \quad (6.88)$$

$$k_p(T) = \frac{N_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{Cl}_2}}{N_{\text{HCl}}^2} . \quad (6.89)$$

Proměnná N v těchto vztazích zastupuje koncentraci. Pro tyto reakce platí pravidla:

$$” \rightarrow ” \text{ reakce tímto směrem je úměrná koncentraci } \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \quad (6.90)$$

$$” \leftarrow ” \text{ reakce tímto směrem je úměrná koncentraci } N_{\text{HCl}}^2 . \quad (6.91)$$

Rovnováha je tedy funkcí POUZE teploty.

6.5.1 Ionizační rovnováha

Aplikujeme zákon působících hmot, rovnici popisující ionizaci lze zapsat jako:

$$A_i \leftrightarrow A_{i+1} + e^- , \quad (6.92)$$

kde A_i je i -tý iont (například absorpce fotonu). Pokud reakce probíhá tímto směrem \rightarrow jedná se o ionizaci, pokud reakce probíhá směrem tímto \leftarrow pak se jedná o rekombinaci.

Příklad reakcí:



Naším úkolem je zjistit je roven podíl jednotlivých ionizačních stupňů v rovnováze.

$$\mu_i = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_i}{n_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \varepsilon_i . \quad (6.96)$$

Proměnná z_i je partiční funkce, souvisí tedy s vnitřním počtem stavů, té dané soustavy. Dále n_i je koncentrace a je rovna podílu počtu atomů ku celkovému objemu které zaujímají:

$$n_i = \frac{N}{V} . \quad (6.97)$$

$$\mu_{i+1} = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_{i+1}}{n_{i+1}} \left(\frac{2\pi m_{i+1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \varepsilon_{i+1} \quad (6.98)$$

$$\mu_e = -kT \cdot \ln \left[\frac{z_e}{n_e} \left(\frac{2\pi m_{i+1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \underbrace{\varepsilon = 0}_{\text{zadna ion. energie}} \quad (6.99)$$

$$X_1 = A_i \quad X_2 = A_{i+1} \quad X_3 = e^- \quad (6.100)$$

$$\nu_1 = 1 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = -1 \quad , \quad (6.101)$$

poslední dva vztahy výše dají:

$$\mu_i - \mu_{i+1} - \mu_e = 0 \quad (6.102)$$

když za hodnoty μ dosadíme ze vztahů 6.96 a 6.98 dostaneme následující vztah:

$$-kT \cdot \ln \left[\frac{z_i}{n_i} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \varepsilon_i + kT \cdot \ln \left[\frac{z_{i+1}}{n_{i+1}} \left(\frac{2\pi m_{i+1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \quad (6.103)$$

$$-\varepsilon_{i+1} + kT \cdot \ln \left[\frac{z_e}{n_e} \left(\frac{2\pi m_{i+1} kT}{h^2} \right)^{3/2} \right] = 0 \quad . \quad (6.104)$$

V našem případě můžeme předpokládat, že hmotnosti $m_i = m_{i+1}$, protože hmotnost elektronu je velmi malá, potom po provedení logaritmu se nám odečte celá závorka. Partiční funkce souvisí s počtem stavů dané soustavy a elektron může mít jen dva spiny pak $z_e = 2$.

$$\ln \left(\frac{n_i}{z_i} \right) - \ln \left(\frac{n_{i+1}}{z_{i+1}} \right) - \ln \left(\frac{n_e}{2} \right) = \frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{kT} - \ln \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad , \quad (6.105)$$

rozdíl ionizačních energií $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ je roven $\varepsilon_{I,i}$, což je energie potřebná k ionizaci i-tého iontu. Rovnici 6.105 odlogaritmujeme a získáme Sahovu rovnici:

$$\frac{n_i}{n_{i+1} \cdot n_e} = \frac{1}{2} \frac{z_i}{z_{i+1}} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m_e kT} \right)^{3/2} \cdot e^{\frac{\varepsilon_{I,i}}{kT}} \quad . \quad (6.106)$$

Sahova ionizační energie popisuje ionizační rovnováhu. S rostoucí teplotou roste pravděpodobnost ionizace, s rostoucí koncentrací volných elektronů tak je pravděpodobnější rekombinace.

Kapitola 7

Fázové přechody

Fáze jsou homogenní systémy, které mohou existovat v dotyku v rovnováze. Pozor fáze nerovná se skupenství!

Příklad 1: Voda, pevná fáze, kapalná a plynná jsou tři různé fáze a shodou okolností i tři různá skupenství.

Příklad 2: Sillimanit, Andaluzit, Kyanit jsou minerály (pevná skupenství). Toto jsou tři různé fáze látky, se stejným chemickým vzorcem Al_2SiO_5 . Tato trojice patří mezi minerály, liší se však různými fyzikálními vlastnostmi (hustota, krystalografická struktura).

Podmínkou rovnováhy heterogenních podsystemů je to, že chemické potenciály jsou stejné (během fázového přechodu se nemění chemický potenciál té které látky), může se, ale měnit derivace chemických potenciálů.

Gibbsův potenciál $G = \sum_i N_i \mu_i$ při přechodu se nemění, mění se jen jeho první derivace. Podle toho, které derivace se mění klasifikujeme fázové přechody.

7.1 Fázové přechody 1. druhu

Jsou to takové, při kterých se nemění Gibbsův potenciál, ale mění se první derivace Gibbsova potenciálu.

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (7.1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (7.2)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p^{(1)} \neq 0 . \quad (7.3)$$

Poslední vztah vyjadřuje změnu entropie při fázovém přechodu, derivace Gibbsova potenciálu symbolizují entropii pro první a druhou složku. Vidíme, že při fázovém přechodu první druhu má entropie nespojitost. Tato skutečnost má následky pro změnu tepla ΔQ :

$$\Delta Q = \int_1^2 T dS = T \int_1^2 dS = \underbrace{T \Delta S}_{\text{nenulové}} . \quad (7.4)$$

ΔQ nám zastupuje latentní teplo, které je nenulové. K tomu aby došlo k fázovému přechodu, musíme systému dodat latentní teplo nebo naopak se při něm latentní teplo uvolní. Když například dodám latentní teplo vodě vznikne pára, naopak když se uvolní latentní teplo z páry vznikne kapalina. Při fázovém přechodu se mění i objem ΔV obou složek:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \Delta V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T^{(2)} - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T^{(1)} \neq 0 . \quad (7.5)$$

Hezký příklad, kdy se při fázovém přechodu mění objem, je přeměna vody na led.

7.2 Fázové přechody 2. druhu

U těchto přechodů se nám nemění G ani jeho první derivace. Mění se nám druhá derivace Gibbsova potenciálu. Při tomto fázovém přechodu se mění c_p :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_p}{T} \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p^{(2)} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p^{(1)} = - \frac{\Delta c_p}{T} \quad (7.6)$$

Při tomto fázovém přechodu se mění roztažnost látky:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \neq 0 . \quad (7.7)$$

Roztažnost látky se mění s faktorem:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \quad (7.8)$$

Při fázovém přechodu druhého druhu se rovněž mění kompresibilita látky:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 p} \right)_T \neq 0 . \quad (7.9)$$

Kompresibilita látky se mění s faktorem:

$$-\frac{\partial V}{\partial p}_T \equiv \kappa_T . \quad (7.10)$$

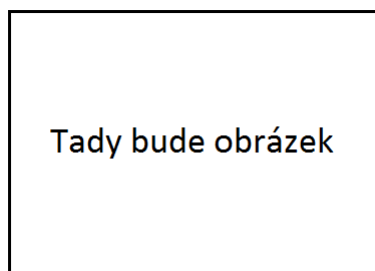
Fázovým přechodem druhého druhu je například přechod látky do supravodivého stavu bez přítomnosti vnějšího magnetického pole. Dále nás budou zajímat pouze fázové přechody prvního druhu, protože jsou častější.

7.3 Fázová rovnováha mezi dvěma fázemi

Dvě fáze jsou schopny existovat v dotyku v rovnováze. Podmínka rovnováhy těchto dvou fází je:

$$\mu^{(2)}(T; p) = \mu^{(1)}(T; p) . \quad (7.11)$$

Chemické potenciály v tomto vztahu odpovídají první a druhé fázi. Tato podmínka rovnováhy definuje křivku fázové rovnováhy. Tlak je funkcí teploty a teplotu získám z podmínky fázové rovnováhy.



Obrázek 7.1: Křivka fázové rovnováhy.

Z tohoto grafu určím, která fáze pro daný tlak a teplotu je stabilní. Pro konkrétní hodnoty tlaku a teploty je systém v rovnováze pokud je Gibbsův potenciál minimální:

$$dG = \mu^{(2)}dN^{(2)} + \mu^{(1)}dN^{(1)} . \quad (7.12)$$

Stabilní fáze je ta fáze, co má menší chemický potenciál. Nyní vyjdeme z podmínky rovnováhy a budeme derivovat chemické potenciály podél křivky fázové rovnováhy:

$$\mu^{(2)}(T; p) = \mu^{(1)}(T; p) \quad / \frac{d}{dT} \quad (7.13)$$

$$\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} . \quad (7.14)$$

V tomto místě nám pomohou Maxwellovy relace:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (7.15)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p;N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T;p} = -\mathbf{s} \quad (7.16)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T;N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T;p} = -\mathbf{v} . \quad (7.17)$$

Proměnná \mathbf{s} zastupuje entropii na jednu částici a \mathbf{v} je objem připadající na jednu částici.

$$-\mathbf{s}^{(2)} + \mathbf{v}^{(2)} \cdot \frac{dp}{dT} = -\mathbf{s}^{(1)} + \mathbf{v}^{(1)} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (7.18)$$

$$\frac{\mathbf{s}^{(2)} - \mathbf{s}^{(1)}}{\mathbf{v}^{(2)} - \mathbf{v}^{(1)}} = \frac{dp}{dT} \quad (7.19)$$

$$\mathbf{s}^{(2)} - \mathbf{s}^{(1)} = \dots \frac{\Delta q}{T} \quad (7.20)$$

$$\Delta q = \int T ds = T \cdot (\mathbf{s}^{(2)} - \mathbf{s}^{(1)}) . \quad (7.21)$$

Vztah pro rozdíl entropií dvou částic je odvozen z latentního tepla. Když tyto vztahy spojíme dohromady, dostaneme tak zvanou Clausiovu – Klaperyovu rovnici:

$$\boxed{\frac{\Delta q}{T \cdot \Delta v} = \frac{dp}{dT}} , \quad (7.22)$$

V tomto vztahu Δv je rovno rozdílu $\mathbf{v}^{(2)} - \mathbf{v}^{(1)}$.

7.3.1 Clausiova – Klaperyova rovnice pro vypařování

V tomto případě využijeme Gibbsův potenciál, kde budeme sledovat změnu energie systému při přidání jedné částice.

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (7.23)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (7.24)$$

$$n = \frac{N}{N_A} , \quad (7.25)$$

proměnná n zastupuje látkové množství a obsahuje Avogadrovu konstantu N_A . Pro vypařování bereme (kapalná \rightarrow plynná) mění se objem, kde $\mathbf{v}^{(1)}$

můžeme zanedbat:

$$\mathbf{v}^{(2)} \gg \mathbf{v}^{(1)} \quad (7.26)$$

$$\Delta \mathbf{v} = \mathbf{v}^{(2)} - \mathbf{v}^{(1)} \approx \mathbf{v}^{(2)} \quad (7.27)$$

$$p \cdot V = nRT \Rightarrow \mathbf{v}^{(2)} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \Delta v \quad (7.28)$$

Pokusíme se popsat plynnou fázi pomocí rovnice ideálního plynu:

$$\frac{\Delta q}{T \cdot \Delta v} = \frac{dp}{dT} \Rightarrow \int \frac{\Delta q_T dT}{RT^2} = \int \frac{dp}{p} \quad (7.29)$$

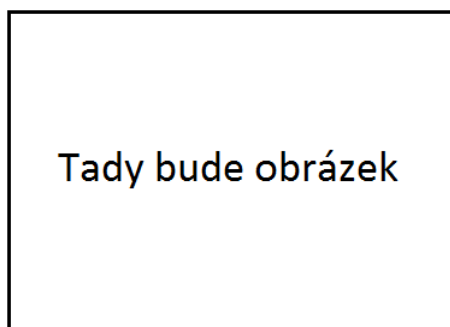
$$\ln p = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta q_T}{T^2} dT + c \quad (7.30)$$

$$p = p_0 e^{\frac{1}{R} \int \frac{\Delta q_T}{T^2} dT} \quad (7.31)$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\Delta q}{RT}} \quad (7.32)$$

$$T(p) = \frac{\Delta q}{R} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_0}{p}} \quad (7.33)$$

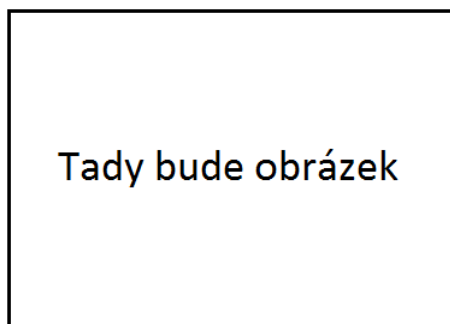
Předposlední zmíněný vztah platí za předpokladu, že Δq nezávisí na teplotě. Z posledního vztahu vidíme, že s rostoucím tlakem roste i bod varu.



Obrázek 7.2: Fázový přechod mezi vodou(kapalina) \rightarrow voda(pára).

Platí $\Delta q > 0$ musíme tedy dodat teplo aby se z kapaliny stala pára, rovněž platí:

$$\frac{dp}{dT} > 0 \leftarrow \Delta v > 0 \quad (7.34)$$



Obrázek 7.3: Fázový přechod mezi vodou(led) \rightarrow voda(kapalina.)

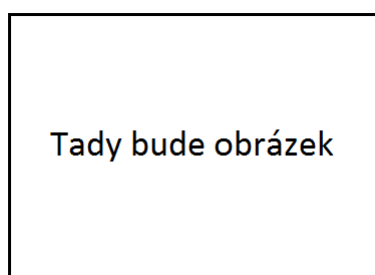
Opět do systému musíme dodat teplo $\Delta q > 0$ aby došlo k přechodu, dále $\Delta v < 0$ protože led plave na vodě, klesá tedy objem na jednu částici. Z poslední podmínky rovněž vyplývá:

$$\frac{dp}{dT} < 0 . \quad (7.35)$$

7.3.2 Fázová rovnováha mezi třemi fázemi

$$\mu^{(1)}(T; p) = \mu^{(2)}(T; p) = \mu^{(3)}(T; p) . \quad (7.36)$$

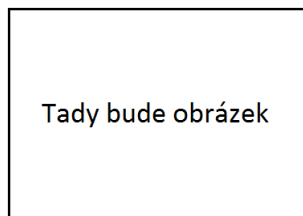
Chemické potenciály musí být stejné. Fázová rovnováha může být splněna pouze v izolovaných bodech fázového diagramu. Trojný bod je takový izolovaný bod ve kterém mohou být tři fáze v rovnováze.



Obrázek 7.4: Fázový diagram vody.

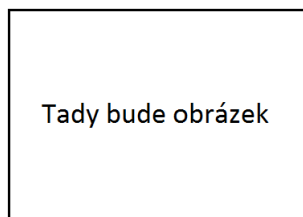
Na tomto obrázku najdeme tři význačné body. První je tak zvaný trojný bod, je to izolovaný bod v p, T diagramu, má jasně danou teplotu 273.16 K (0.01°C) a tlak $p = 0.006 \text{ atm} = 610 \text{ pa}$.

Dalším důležitým bodem je kritický bod, končí v něm křivka příslušné fázové rovnováhy. Kritickému bodu odpovídá kritický tlak p_c , kritická teplota $T_c = 650 \text{ K}$. Pro teplotu vyšší než p_c a T_c mizí rozdíly mezi fázemi.



Obrázek 7.5: Kritický bod v $T - v$ diagramu.

Fázový přechod v $T - v$ diagramu není dán jedinou křivkou, ale dvěma křivkami, protože při daném fázovém přechodu se mění objem soustavy.



Obrázek 7.6: Kritický bod v $p - V$ diagramu.

V červeně vyšrafovaných místech se systém nesmí vyskytovat v podmínce stability:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 . \quad (7.37)$$

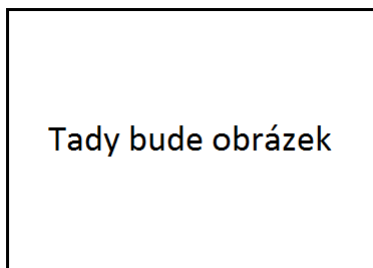
Křivce v oblasti mezi body C a D se říká přechlazená pára, ta je až do určitého tlaku stabilní, ale pro stejný tlak může látka existovat jako plyn i jako kapalina. Křivce v oblasti mezi body A a B se říká přehřátá kapalina, pro stejný tlak může látka existovat jako plyn i jako kapalina.

Přehřátá pára a přehřátá kapalina jsou metastabilní stavy, nachází se v nich minimum Gibbsova potenciálu, jedná se o lokální minimum. Plyn zkapalníme (při $T < T_c$) pouze izotermicky při stlačení. V kritickém bodě platí:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 , \quad (7.38)$$

izoterma je tečná ke křivce fázové rovnováhy.

7.4 Boltzmanovo rozdělení



Obrázek 7.7: Izolovaná soustava složená ze dvou podsystemů.

Máme dva systémy A a A' v kontaktu, ty tvoří izolovanou soustavu. Zajímá nás s jakou pravděpodobností se soustava A bude nacházet v jednotlivých energetických stavech. To nám umožní spočítat rozložení hybností v ideálním plynu. Pro tento systém platí rovnice:

$$E^{(0)} = E + E' = \text{konst.} \quad (7.39)$$

$$\Gamma^{(0)}(E^{(0)}) = \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E') = \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E^{(0)} - E) . \quad (7.40)$$

Jak již víme Γ zastupuje počet mikrostavů celé soustavy. Předpokládáme, že $A \ll A'$ a $E \ll E'$. Budeme sledovat pravděpodobnost toho, že se soustava A nachází ve stavu r s energií E_r . Pravděpodobnost, že se soustava A bude nacházet ve stavu r zapíšeme takto:

$$P_r \sim \Gamma'(E^{(0)} - E_r) . \quad (7.41)$$

Nebudeme ale počítat pravděpodobnost, ale přirozený logaritmus pravděpodobnosti:

$$\ln \Gamma'(E^{(0)} - E_r) \underset{\substack{\approx \\ \text{Tayloruv rozvoj}}}{\approx} \ln \Gamma'(E^{(0)}) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Gamma'}{\partial E'}}_{1/kT} \cdot E_r \Rightarrow P_r = c \cdot e^{-\frac{E_r}{kT}} , \quad (7.42)$$

v tomto vztahu jsme si Γ' rozvedli to Taylorovy řady a získaly vztah pro pravděpodobnost ve stavu r , tomuto vztahu se říká Boltzmanovo rozdělení. Vystupuje v něm konstanta c , tu můžeme zjistit z podmínky pro pravděpodobnost $\sum_r P_r = 1$. Z této normovací podmínky můžeme získat konstantu c .

7.4.1 Maxwellův–Boltzmanův plyn

Jedná se o speciální případ ideálního plynu, je to dostatečně zředěný plyn, jehož částice na sebe působí pouze při srážkách, můžeme tedy zanedbat interakci částic (mimo srážky). Máme ale problém při výpočtu Boltzmanova rozdělení, kde předpokládáme, že se soustava nachází v nějakém konkrétním stavu r , ale platí Heisenbergův princip neurčitosti.

Ten říká, že nejsme schopni rozlišit mezi stavy nacházejícími se v elementu fázového prostoru o velikosti h^3 :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad , \quad (7.43)$$

počet stavů je pak úměrný:

$$\frac{dp^3 dx^3}{h^3} \quad , \quad (7.44)$$

za soustavu A si vezmeme jeden hmotný bod, potom je energie E rovna:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \underbrace{\mathcal{U}}_0 \quad , \quad (7.45)$$

potenciální energie U je rovna nule protože částice na sebe působí pouze srážkami. Hustota pravděpodobnosti potom vypadá následovně:

$$P(\vec{p}; \vec{x}) dp^3 dx^3 = \underbrace{c \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}_{\text{Boltz. rozdělení}} \cdot \underbrace{\frac{dp^3 dx^3}{h}}_{\text{počet stavu}} \quad (7.46)$$

$$\int P(\vec{p}; \vec{x}) dp^3 dx^3 = 1 \quad (7.47)$$

$$\int P(\vec{p}; \vec{x}) \underbrace{dx^3}_{\text{objem}} = P(\vec{p}) \quad , \quad (7.48)$$

tato pravděpodobnost závisí jen na hybnosti, liší se pouze o objem soustavy. Prostorová závislost potom vypadá takto:

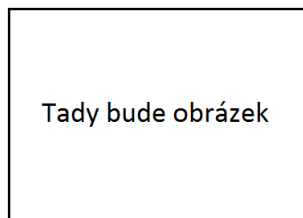
$$V \cdot P(\vec{p}; \vec{x}) = P(\vec{p}) \quad , \quad (7.49)$$

prostorová závislost je triviální budeme se zabývat pouze závislostí na impulzu, kde budeme integrovat přes celou impulzní část:

$$\int P(\vec{p}) dp^3 = \int c \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot \frac{dp^3}{h^3} = c \cdot \frac{(2\pi mkT)}{h^3} \Rightarrow c = \frac{h^3}{(2\pi mkT)} \quad (7.50)$$

$$P(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \quad . \quad (7.51)$$

Vztahu 7.51 říkáme Maxwellovo–Boltzmanovo rozdělení rychlostí.



Obrázek 7.8: Závislost pravděpodobnosti $P(\vec{p})$ na p_x .

Můžeme vypočítat střední hodnoty veličiny z :

$$\langle z \rangle = \sum_r P_r \cdot z_r \quad (7.52)$$

v tomto případě je z diskrétní veličina, pro spojitě z tento vztah bude vypadat následovně:

$$\langle z \rangle = \int P(\vec{p}; \vec{x}) \cdot z(\vec{p}; \vec{x}) dp^3 dx^3 \quad (7.53)$$

Příklad: Chceme spočítat střední veličinu

Budeme počítat střední hodnotu hybnosti ve směru osy x , kde budeme integrovat přes celý fázový prostor:

$$\langle p_x \rangle = \int P(\vec{p}) \cdot p_x \cdot dp^3 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\delta \int_0^\infty dp \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad (7.54)$$

$$\cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} \cdot p \cdot (\cos \varphi \cdot \sin \delta \cdot \sin \delta \cdot p^2) \quad (7.55)$$

$$\langle p_y \rangle = 0 \quad \langle p_r \rangle = 0 \quad \langle p_x^2 \rangle = mkT = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_r^2 \rangle \quad (7.56)$$

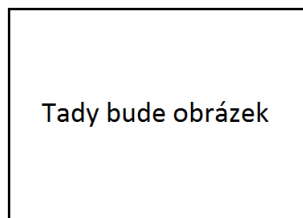
$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2m} (3mkT) = \frac{3}{2} kT \quad (7.57)$$

V poslední rovnici máme střední hodnotu energie pro jednu částici plynu. Tato energie je rovna ekvipartičnímu teorému. Ekvipartiční teorém říká, že na každou souřadnici, která vystupuje kvadraticky přísluší hodnoty $\frac{1}{2}kT$. Pro plyn složený z N částic platí:

$$\langle E \rangle = N \cdot \frac{3}{2} kT \quad (7.58)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} Nk \quad (7.59)$$

Nyní budeme studovat plyn v nějakém objemu a budeme pozorovat záření, které ten plyn vyzáří v některé spektrální čáře (které nejsou nekonečně ostré).



Obrázek 7.9: Plyn v objemu.

Rychlost atomu v nějakém směru lze vyjádřit vztahem:

$$\Delta\nu = \nu_0 \frac{v_x}{c} . \quad (7.60)$$

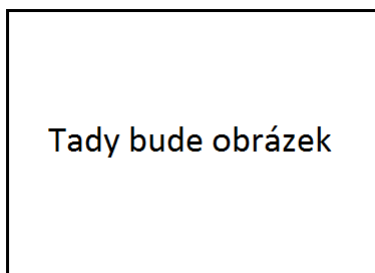
Jedním z důvodů proč nejsou ostré, je to, že se zářící atomy pohybují vzhledem k pozorovateli nenulovou radiální rychlostí. V důsledku Dopplerova jevu to vede k posunu frekvence.

Názorné je vynést frekvenci v závislosti na intenzitě I pomocí vztahů:

$$p_x^2 = m^2 \cdot v_x^2 \quad v_x = \frac{\Delta\nu c}{\nu_0} \quad (7.61)$$

$$I(\Delta\nu) d\Delta\nu \approx e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \Rightarrow I(\Delta\nu) d\Delta\nu \approx e^{-\frac{c^2 \nu_0^{-2} m \Delta\nu^2}{2kT}} \cdot \frac{mc}{\nu_0} d\Delta\nu . \quad (7.62)$$

Spektrální čára může mít Gaussovský profil, je rozšířená kvůli pohybu částic, čím vyšší teplota tím širší spektrální čára.



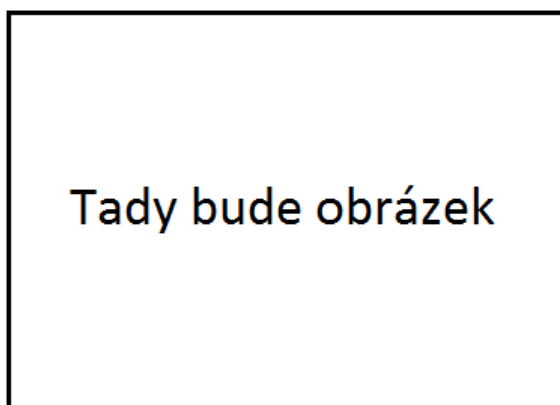
Obrázek 7.10: Plyn v objemu.

Hustotu pravděpodobnosti nalezení částice s hybností p získáme tak, že

pravděpodobnost zintegrujeme přes všechny směry a úhly.

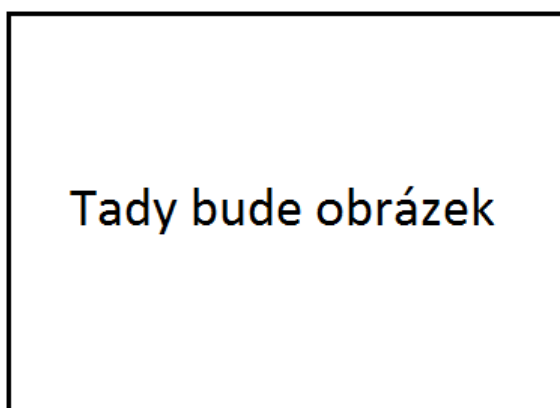
$$P(\vec{p}) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\delta \cdot \underbrace{p^2 \cdot \sin\delta}_{\text{Jakobian}} \cdot \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \quad (7.63)$$

$$= \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot p^2 \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} . \quad (7.64)$$



Obrázek 7.11: Závislost pravděpodobnosti P na hybnosti.

Chceme spočítat stavovou rovnici pro celý plyn. Tlak, který působí na nějakou stěnu. Představme si stěnu, na kterou narážejí částice za čas t a chceme znát jejich množství.



Obrázek 7.12: Částice dopadající na plochu A s hybností p .

Počet částic, které dopadnou na plochu je dán objemem toho útvaru:

$$\frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos\delta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot P(\vec{p}) \cdot dp^3 . \quad (7.65)$$

Celkový počet částic, opět budeme integrovat přes celý fázový prostor:

$$\int \frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos\delta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2m\pi kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p}{2mkT}} \cdot p^2 \cdot \sin\delta d\varphi d\delta = \quad (7.66)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\delta \cdot \cos\delta \cdot \sin\delta \int_0^\infty dp \cdot p^3 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \quad (7.67)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}+\frac{1}{2}}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty u^3 \cdot e^{-u^2} du = \left| \begin{array}{l} \text{Substitute} \\ u = \frac{p}{\sqrt{2mkT}} \end{array} \right| = \quad (7.68)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{2\pi^{3/2}} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty t^{3/2} \cdot e^{-t} dt = \left| \begin{array}{l} \text{Substitute} \\ u = t^{1/2} \end{array} \right| . \quad (7.69)$$

Tento integrál se dá řešit pomocí Γ funkce:

$$\Gamma(z) = (z-1) \cdot \Gamma(z-1) \quad (7.70)$$

$$\Gamma(1) = 1 \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (7.71)$$

$$P(z) = \int_0^\infty t^{z-1} \cdot e^{-t} dt = \frac{AtN}{mV} \cdot \left(\frac{2mkT}{\pi^{3/2}} \right)^{1/2} \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{4} \cdot \Gamma(2) . \quad (7.72)$$

Počet částic, které dopadnou na jednotku plochy za jednotku času je roven:

$$\frac{N}{V} \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{2mkT}{\pi} \right) \cdot \frac{1}{2} , \quad (7.73)$$

nyň máme počet částic, ale chceme tlak. Změnou hybnosti je dán tlak, změna hybnosti je $\langle 2p_z \rangle$. Spočítáme průměrnou změnu hybnosti všech částic, které za čas t dopadají na plochu A .

$$\int \frac{A \cdot p}{m} \cdot \cos\delta \cdot t \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{(2m\pi kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p}{2mkT}} \cdot \underbrace{2p_z}_{p \cdot \cos\delta} \cdot p^2 \cdot \sin\delta d\varphi d\delta = \quad (7.74)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \frac{2}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\delta \cdot \cos^2\delta \sin\delta \int_0^\infty dp \cdot p^4 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \quad (7.75)$$

$$= \left| \begin{array}{l} \text{Substitute} \\ u = \frac{p}{(2mkT)^{1/2}} \end{array} \right| = \quad (7.76)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{2+\frac{1}{2}}}{(2\pi mkT)^{3/2}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \int_0^\infty u^4 \cdot e^{-u^2} du = \quad (7.77)$$

$$= \frac{AtN}{mV} \cdot \frac{(2\pi mkT)^{\frac{5}{2}}}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_0^\infty t^{3/2} \cdot e^{-t} dt = \left| \begin{array}{l} \text{Substituce} \\ u = t^{1/2} \end{array} \right| \cdot (7.78)$$

Opět na výpočet integrálu použijeme Gama funkci:

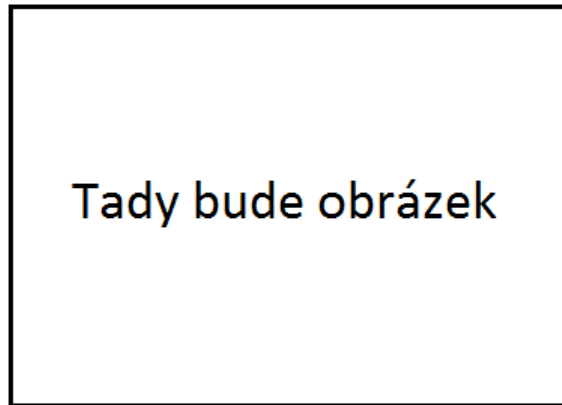
$$\int t^{3/2} \cdot e^{-t} dt = \Gamma(5/2) = \frac{3}{2} \cdot \Gamma(3/2) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma(1/2) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} \cdot (7.79)$$

Víme, že síla je rovna změně hybnosti za čas a tlak je roven síle působící na nějakou plochu. Celkový tlak tedy vyjde:

$$p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{2mkT}{\pi^{3/2}} \cdot 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi} = \frac{N}{V} kT \cdot (7.80)$$

7.5 Termodynamické vlastnosti magnetik

Budeme mít systém v magnetickém poli - jádro cívky. Toto jádro je obalenou cívkou s N závitů a délkou L .



Obrázek 7.13: Cívka s jádrem a plochou přes kterou integrujeme

Pro řešení tohoto problému můžeme použít dvě soustavy jednotek SI nebo GCS. Pro soustavu SI platí:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (7.81)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cdot (7.82)$$

V soustavě GCS pak platí tyto vztahy:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (7.83)$$

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{4\pi}{c} \cdot \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (7.84)$$

Vyškrtnutí výrazu pro posuvný proud se říká kvazistatická aproximace. Naším cílem je získat magnetickou intenzitu v cívce:

$$\int_S \text{rot}\vec{H} dS = \frac{4\pi}{c} \int \vec{j} d\vec{S} \quad (7.85)$$

$$\int_{\partial S} \vec{H} d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} NI \quad (7.86)$$

$$H \cdot L = \frac{4\pi}{c} NI \Rightarrow H = \frac{4\pi}{c \cdot L} NI \Rightarrow I = \frac{HcL}{4\pi N} . \quad (7.87)$$

Zapneme proud I a na cívce se začne indukovat napětí:

$$U = -\frac{1}{c} \frac{d\phi}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d(ANB)}{dt} = -\frac{AN}{c} \frac{dB}{dt} . \quad (7.88)$$

Počítáme změnu magnetického toku, ten je dán plochou cívky. Proud vykonává zápornou práci kvůli tomu, že je indukovaný:

$$\delta W = -UI dt = \frac{AN}{c} \cdot \frac{dB}{dt} \cdot \frac{HcL}{4\pi N} \cdot dt = \frac{1}{4\pi} VH dB = \quad (7.89)$$

$$= \frac{1}{4\pi} VH \underbrace{\left(d\vec{H} + 4\pi \cdot dM \right)}_{dB} = V \cdot \left[d \left(\frac{H^2}{8\pi} \right) + HdM \right] . \quad (7.90)$$

Výraz HdM zastupuje změnu energie tělesa a hustotu elektromagnetického pole zastupuje výraz $d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right)$. Z těchto výrazů lze odvodit první větu termodynamickou v magnetickém poli $E(S; M)$:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad \delta W = \sum_i A_i da_i \equiv pdV \quad (7.91)$$

$$\sqrt{dE = \delta Q + VHdM} \quad dE = TdS + VHdM . \quad (7.92)$$

7.5.1 Metoda magnetického ochlazování

Je založena na stejném principu, jako ochlazování plynu pomocí posloupnosti:



Obrázek 7.14: Izotermická komprese (nalevo) a adiabatická expanze (na-pravo).

První křivka je pro nulové magnetické pole ($H = 0$), další jsou už pro nenulové magnetické pole. Při nějaké teplotě T_2 budeme izotermicky zvyšovat hodnotu magnetického pole až na hodnotu H_2 . Při tomto procesu klesá entropie studované látky, protože tlak předává teplo tepelnému rezervoáru. Poté přeruším kontakt s tepelným rezervoárem a postupně vypínám magnetické pole.

Díky tomu se látka dostane z teploty T_2 na teplotu T_0 a tak tedy ochladíme látku. Při druhém ději musí platit:

$$S(T_2; H_2) = S(T_0; 0) \quad (7.93)$$

a potom můžeme spočítat, jak se látka ochladí, když vypnu magnetické pole. Abychom to mohli spočítat potřebujeme znát, jak se mění teplota s magnetickou intenzitou při konstantní entropii.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = ? \quad (7.94)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H}_{\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_H} = -1 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{c_H} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (7.95)$$

Potřebujeme znát termodynamický potenciál vyjádřený v intenzitě magne-

tického pole a teplotě. Zavedeme si obdobu Gibbsova potenciálu G^* :

$$G^* = E - TS - VHM \quad (7.96)$$

$$dG^* = TdS + VdM - TdS - VdM - SdT - VdH \cdot M \quad (7.97)$$

$$dG^* = -SdT - VdH \cdot M \Rightarrow G^*(T; H) \quad (7.98)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = V \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad M = \chi(T; H) \cdot H \quad (7.99)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{c_H} \cdot V \cdot H \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_H \quad (7.100)$$

Paramagnetická jsou látky, které se skládají z atomů, které mají vlastní magnetický dipól, který se orientuje ve směru vnějšího magnetického pole. Pro ně platí v jistém oboru teplot Curierův zákon:

$$\chi = \frac{a}{T} \quad (7.101)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{c_H} \cdot V \cdot H \cdot \frac{a}{T} = \frac{V \cdot M}{c_H} \quad (7.102)$$

Kapitola 8

Popis fluktuací pomocí termodynamiky

Stav termodynamické rovnováhy znamená, že bez změny vnějších parametrů se stav systému nemění (nultá věta termodynamická). To, že stav systému se nemění znamená, že makroskopické stavy v termodynamické rovnováze nemění. Jednomu makrostavu přísluší více mikrostavů.

Měříme velice přesně tlak plynu na stěny nádoby v termodynamické rovnováze, zjistíme, že tlak není konstantní (i když by měl být), ale mění se, protože je důsledkem toho, že na stěnu nádoby narážejí částice (molekuly) občas více občas méně a díky tomu se tlak v čase drobně mění.

Fluktuace je odchylka okamžité hodnoty dané veličiny od její střední hodnoty

$$\text{Fluktuace} = \text{Okamžitá} - \text{Střední} \quad (8.1)$$

$$\Delta x = x - \langle x \rangle \quad , \quad (8.2)$$

míra fluktuace

$$\Delta x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \cdot \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \quad (8.3)$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad . \quad (8.4)$$

Máme dvě soustavy v tepelném kontaktu. Podsoustavy budou mít konstantní objem, mohou si vyměňovat teplo, ale nemohou na sobě vykonávat práci. Zajímat nás bude, jaké fluktuace mohou nastat v tomto rovnovážném systému. Když dojde ke fluktuaci, tak hodnota energie jednoho systému není rovna její rovnovážné hodnotě (trochu se liší).

Tady bude obrázek

Obrázek 8.1: Izolovaná soustava.

Chceme popsat fluktuační jevy, jak pravděpodobné jsou různé velké fluktuační energie třeba nečárkovaného systému.

$$P \sim \Gamma(E) \cdot \Gamma'(E') = e^{\frac{S}{k}} \cdot e^{\frac{S'}{k}} \quad (8.5)$$

$$S = k \cdot \ln \Gamma \quad (8.6)$$

Představme si, že v naší soustavě dochází k fluktuaci energie. \bar{E} si označíme rovnovážnou hodnotu energie a rozvedeme si entropii do Taylorova rozvoje pro kladou i zápornou fluktuaci energie (kvůli zákonu zachování energie):

$$S(\bar{E} + \delta E) = S(\bar{E}) + \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right)_V \cdot \delta E + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}^2} \cdot \delta E^2 \quad (8.7)$$

$$S(\bar{E}' - \delta E) = S(\bar{E}') + \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}'} \right)_V \cdot (-\delta E) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial \bar{E}'^2} \cdot \delta E^2 \quad (8.8)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V = -\frac{1}{T^2 \cdot c_V} \quad (8.9)$$

Pravděpodobnost realizace fluktuace je úměrná:

$$P(\delta E) \sim \underbrace{e^{\frac{S(\bar{E}) + \frac{1}{T} \cdot \delta E - \frac{1}{2T^2 \cdot c_V} \cdot \delta E^2}{k}}}_{\text{Entropie 1. soustavy}} \cdot \underbrace{e^{\frac{S'(\bar{E}') - \frac{1}{T} \cdot \delta E - \frac{1}{2T^2 \cdot c_{V'}} \cdot \delta E^2}{k}}}_{\text{Entropie 2. soustavy}} \quad (8.10)$$

$$P(\delta E) \sim \underbrace{e^{\frac{S(\bar{E}) + S'(\bar{E}')}{k}}}_{\text{Konstanta}} \cdot e^{-\frac{1}{2T^2 k} \cdot \left(\frac{1}{c_V} + \frac{1}{c_{V'}} \right) \delta E} \quad (8.11)$$

$$P(\delta E) = P_0 \cdot e^{-\frac{1}{2T^2 k} \cdot \left(\frac{1}{c_V} + \frac{1}{c_{V'}} \right) \delta E} \quad (8.12)$$

Poslednímu výrazu se říká Gaussova funkce, konstantu P_0 získám znormováním:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) d\delta E \quad (8.13)$$

Střední hodnoty energie je pak rovna:

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) \cdot E \cdot d\delta E = \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) (\bar{E} + \delta E) d\delta E = \quad (8.14)$$

$$= \bar{E} \int_{-\infty}^{\infty} P(\delta E) \cdot d\delta E + \int_{-\infty}^{\infty} \delta E \cdot P(\delta E) d\delta E = \bar{E} \quad (8.15)$$

První integrál pravděpodobnosti $P(\delta E)$ je roven jedné díky normovací podmínce, druhý integrál $\delta E \cdot P(\delta E)$ je roven nule, protože se jedná o symetrickou funkci. Chceme zjistit míru fluktuace, k tomu musíme spočítat kvadrát střední hodnoty energie:

$$\langle E^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\bar{E} + \delta E)^2 \cdot P(\delta E) d\delta E \quad (8.16)$$

$$\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{\frac{k \cdot T^2 \cdot c_v \cdot c_v'}{c_v + c_v'}} \quad (8.17)$$

platí $c_v \ll c_v'$ protože tepelná soustava je v kontaktu s tepelným rezervoárem, dostaneme pak vztah:

$$\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{k \cdot T^2 \cdot c_v} \quad (8.18)$$

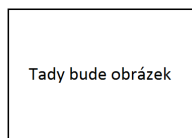
Příklad: Ideální plyn a jeho fluktuace

$$\sqrt{\Delta E^2} = \sqrt{k \cdot T^2 \cdot \frac{3}{2} N k} = \sqrt{k^2 \cdot T^2 \cdot \frac{3}{2} N} = \text{Rozsirim o } \frac{3}{2} N = \quad (8.19)$$

$$= \sqrt{\frac{(\frac{3}{2} N)^2 k^2 \cdot T^2}{\sqrt{\frac{3}{2} N}}} = \frac{\bar{E}}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} \Rightarrow \bar{E} = \frac{3}{2} N k T \quad (8.20)$$

Fluktuace energie soustavy v termodynamické rovnováze jsou velice malé.

8.1 Fluktuace v malé části objemu



Obrázek 8.2: Izolovaná soustava s malou podsoustavou

Rovnováha nastane, když bude Gibbsův potenciál minimální, tedy když entropie bude minimální. V tomto případě budeme určovat fluktuační vztahy z rovnovážného vztahu pro Gibbsův potenciál.

Fluktuační Gibbsova potenciálu:

$$\delta G = G(S + \delta S; V + \delta V) - G(S; V) \quad (8.21)$$

Proměnné δS a δV jsou fluktuační, potřebujeme ale potenciál v proměnných $E; V$.

$$\delta G = E(S + \delta S; V + \delta V) - T(S + \delta S) + p(V + \delta V) - E(S; V) - TS + pV = \quad (8.22)$$

$$= \text{Taylorův rozvoj} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 = \quad (8.23)$$

$$= \frac{1}{2} (\delta S; \delta V) \cdot \begin{pmatrix} \frac{T}{c_V} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} \quad (8.24)$$

Hustota pravděpodobnosti nalezení fluktuační entropie a objemu:

$$P(\delta S; \delta V) = P_0 \cdot e^{-\frac{\delta G(\delta S; \delta V)}{kT}} \quad (8.25)$$

naším úkolem bude spočítat fluktuační energie, entropie a objemu, abychom to spočetli, tak musíme konstantu P_0 . opět použijeme normovací podmínku:

$$\int \delta S \cdot \delta V \cdot P(\delta S; \delta V) = 1 \quad (8.26)$$

Toto nebude jednoduchý integrál, řešíme je takto:

$$I = \int dx dy \cdot e^{-(x \ y) \cdot M \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}} = \int dv^2 \cdot e^{-v^T \cdot M \cdot v} \quad (8.27)$$

$$v = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad M = \frac{1}{2kT} \begin{pmatrix} \frac{T}{c_V} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{pmatrix} \quad (8.28)$$

Problém s výpočtem s těmito integrály je to, že matice M má nediagonální členy, lepší by bylo, kdyby diagonální členy neměla. Přes podobnostní transformaci to zajistíme, pakliže je M symetrická potom existuje matice O a platí pak, že $O^T \cdot O = 1 \dots \det O = 1$ a další matice D je rovna $D = O^T \cdot M \cdot O$ je diagonální matice. V integrálu zavedeme substituci proměnných, takovou že:

$$\underbrace{v}_{\text{Vektor}} = \underbrace{O}_{\text{Matice}} \cdot \underbrace{u}_{\text{Proměnná}} \quad d^2 v = \det O \cdot du^2 = d^2 u \quad (8.29)$$

$$I = \int d^2 u \cdot e^{-u^T \cdot \underbrace{O^T \cdot M \cdot O}_D \cdot u} = \int d^2 u \cdot e^{-u^T D u} \quad (8.30)$$

protože D je diagonální, tak se nám to rozpadne na součin dvou integrálů:

$$I = \int du_1 \cdot e^{-u_1 D_{11}} \cdot \int du_2 \cdot e^{-u_2 D_{22}} \quad (8.31)$$

$$\Rightarrow = \sqrt{\frac{\pi}{D_{11}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{D_{22}}} = \frac{\pi}{\sqrt{\det D}} = \frac{\pi}{\sqrt{\det M}} \quad P_0 = \frac{\det M}{\pi} . \quad (8.32)$$

P_0 jsme získali z normovací podmínky. Zajímá nás fluktuace jednotlivých veličin, ty zapíšeme do matice:

$$\begin{pmatrix} \langle \delta S^2 \rangle & \langle \delta S \delta V \rangle \\ \langle \delta S \delta V \rangle & \langle \delta V^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{\det M}}{\pi} \cdot \int d^2 v \cdot v \cdot v^T \cdot e^{-v^T \cdot M \cdot v} = \quad (8.33)$$

$$= \frac{\sqrt{\det M}}{\pi} \cdot \int d^2 u \cdot u \cdot O u u^T O^T \cdot e^{-u^T \cdot O^T \cdot M \cdot O \cdot u} = \begin{pmatrix} v^T = u^T \cdot O^T \\ v = u \cdot O \end{pmatrix} = \quad (8.34)$$

$$= \frac{\sqrt{\det M}}{\pi} \cdot \int d^2 u \cdot O \begin{pmatrix} u_1 u_1 & u_1 u_2 \\ u_1 u_2 & u_2 u_2 \end{pmatrix} \cdot O^T \cdot e^{-u^T \cdot O \cdot u} = * , \quad (8.35)$$

yní bychom spočítali čtyři integrály pomocí Γ funkce. Například:

$$\int d^2 u \cdot u_1 \cdot u_1 \cdot e^{-u^T \cdot D \cdot u} = \int_{-\infty}^{\infty} du_1 \cdot u_1^2 \cdot e^{-u_1^2 \cdot D_{11}} . \quad (8.36)$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{\infty} du_2 \cdot e^{-u_2^2 \cdot D_{22}} = \frac{1}{2 \cdot D_{11}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{D_{11}}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{D_{22}}} \quad (8.37)$$

integrál, kde se vyskytuje $u_1 \cdot u_2$ je roven nule, protože integrujeme lichou funkci přes symetrický integrál.

$$* = \frac{\sqrt{\det M}}{\pi} \cdot O \begin{pmatrix} \frac{1}{2 \cdot D_{11}} \frac{\pi}{\sqrt{\det M}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2 \cdot D_{22}} \frac{\pi}{\sqrt{\det M}} \end{pmatrix} O^T = \quad (8.38)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \underbrace{O \begin{pmatrix} \frac{1}{D_{11}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{D_{22}} \end{pmatrix} O^T}_{D^{-1}} = \frac{1}{2} \cdot M^{-1} . \quad (8.39)$$

Proměnnou M^{-1} nyní potřebujeme zjistit pro výpočet fluktuací:

$$M^{-1} = \frac{2kT}{\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\frac{T}{c_v} \end{pmatrix} . \quad (8.40)$$

Tady využijeme toho, že členy inverzní matice jsou determinanty, které získáme vyloučením určitého řádku a sloupce. Tato matice nám určuje fluktuace určitých termodynamických veličin.

Fluktuace δS^2 (měla by být kladná):

$$\langle \delta S^2 \rangle = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} \cdot kT \quad (8.41)$$

Fluktuace $\delta S \delta V$:

$$\langle \delta S \delta V \rangle = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} \cdot kT \quad (8.42)$$

Fluktuace δV^2 :

$$\langle \delta V^2 \rangle = \frac{-kT^2 \cdot \frac{1}{c_v}}{\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2} \quad (8.43)$$

Od těchto fluktuací můžeme přejít i k jiným veličinám:

$$\langle \delta S; \delta V \rangle \rightarrow (\delta T; \delta V) \quad (8.44)$$

využijeme :

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \delta V \quad (8.45)$$

vektor $v = \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix}$ složený z fluktuace entropie a objemu:

$$v = \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \end{pmatrix} \rightarrow v' \begin{pmatrix} \delta T \\ \delta V \end{pmatrix} \dots v = A \cdot v' \quad (8.46)$$

$$A = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad d^2v = \det A \cdot d^2v' \quad (8.47)$$

$$\begin{pmatrix} \langle \delta T^2 \rangle & \langle \delta T \delta V \rangle \\ \langle \delta T \delta V \rangle & \langle \delta V^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{\det \tilde{M}}}{\pi} \cdot \int d^2v \cdot v' \cdot v'^T \cdot e^{-v^T \cdot M \cdot v} = \quad (8.48)$$

$$= \frac{\sqrt{\det A^T \cdot M \cdot A}}{\pi} \cdot \int d^2v' \cdot v' \cdot v'^T \cdot e^{-v'^T \cdot \underbrace{A^T \cdot M \cdot A}_{\tilde{M}} \cdot v'} = \frac{1}{2} \tilde{M}^{-1} \quad (8.49)$$

Potřebujeme zjistit čemu je rovna matice \tilde{M} a k ní spočítáme matici inverzní $\tilde{M} = A^T \cdot M \cdot A$. V matici A není problém, ale v matici M problém je. Vyskytuje se tam totiž $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = ?$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (8.50)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (8.51)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p(T(V; S); V)}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = * \quad (8.52)$$

tady předpokládáme, že tlak je funkcí teploty, která je funkcí objemu a entropie, tlak je i zároveň funkcí objemu).

$$* = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \frac{T}{c_v} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \quad (8.53)$$

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2kT} \begin{pmatrix} \frac{T}{c_v} & -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ -\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \frac{T}{c_v} - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_V = \quad (8.54)$$

$$= \frac{1}{2kT} \cdot \frac{1}{c_v} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 - \frac{c_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_V = \quad (8.55)$$

$$= \frac{1}{2kc_v} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{c_v}{T} & 0 \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{c_v}{T} & -\frac{c_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{pmatrix} = \quad (8.56)$$

$$= \frac{1}{2kT} \cdot \begin{pmatrix} \left(\frac{c_v}{T} \right)^2 & 0 \\ 0 & -\frac{c_v}{T} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{array}{l} \langle \delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_v} \quad \text{Ma byt kladne} \\ \langle \delta T \delta V \rangle = 0 \quad \text{Meni se v antifazi} \\ \langle \delta V^2 \rangle = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad \text{Ma byt kladne} \end{array} \quad (8.57)$$

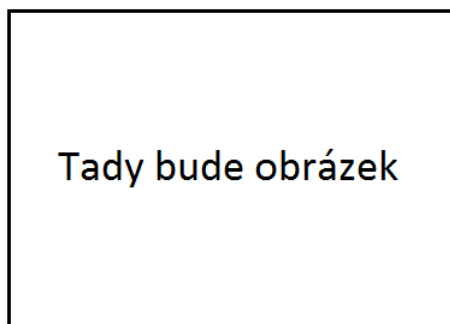
Příklad: Ideální plyn

$$\sqrt{\langle \delta T^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{\frac{3}{2} \cdot N \cdot k}} = \frac{T}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} = 10^{20} \text{ castic, fluktuace } T \cdot 10^{-10} \quad (8.58)$$

$$\sqrt{\langle \delta V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{-kT}{N \cdot kT}} = \frac{V}{\sqrt{N}} \quad (8.59)$$

8.2 Brownův pohyb

Důležitý experiment pro výzkum kinetické teorie plynů. Na počátku 20. století neexistoval žádný kvantitativní důkaz správnosti kinetické teorie plynů. Nebyla tehdy známa přesně Avogadrova konstanta a tím pádem ani Boltzmannova konstanta, nebyly známy rozměry plynů. Objeven v roce 1827 Robertem Brownem, studoval pohyb pylových zrn pod mikroskopem, zjistil, že tato pylová zrna vykonávají neuspořádaný pohyb a chaoticky se pohybují ve vzorku. Brown usoudil, že tento chaotický pohyb je dán tím, že v okolí pylového zrnka jsou molekuly a ty náhodně narážejí do těchto zrn a předávají impulz a tím se zrnko pohybuje.



Obrázek 8.3: Pylové zrno a prachové částice.

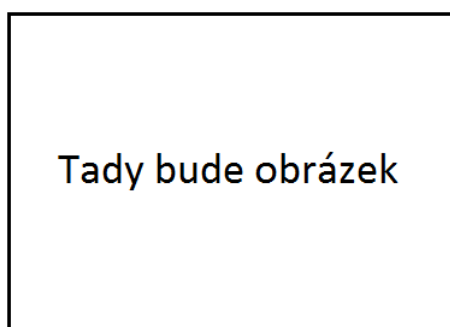
V roce 1908 Jean Perrin využil Brownův pohyb pro výpočet Boltzmannovy konstanty.

Budeme studovat Brownův pohyb v 1D, sledujeme pohyb částice o hmotnosti m v jednorozměrné soustavě. Můžeme pro tuto částici napsat Newtonovu pohybovou rovnici, kde $G(t)$ zastupuje vnější pole a $F(t)$ je síla, kterou na částici o hmotnosti m působí její okolí, pohybem částic, které narážejí na naši částici, předávají jí hybnost a způsobují neuspořádaný pohyb.

$$m \frac{dv}{dt} = G(t) + F(t) \quad , \quad (8.60)$$

toto je pohybová rovnice, jedná se o hrubou aproximaci. Proměnná $F(t)$ souvisí s neuspořádaným pohybem molekul plynu v okolí té částice o hmotnosti m .

Závislost $F(t)$ na čase je dána nárazy molekul na částici m .



Obrázek 8.4: Závislost $F(t)$ na čase τ .

$F(t)$ se rychle mění, zapíšeme ji jako součet $F(t) = \bar{F} + F'(t)$, kde \bar{F} je střední hodnota síly a $F'(t)$ je vystředovaná přes čas τ , velmi rychle osciluje.

Předpokládáme, že když se částice nepohybuje pak $\bar{F} = 0$, pokud se pohybuje, pak \bar{F} závisí na rychlosti. Aproximace $\bar{F} = -\alpha \cdot \bar{v}$, α ze Stokesova zákona (odpor, který cítí částice v laminárním proudění):

$$\alpha = G \cdot \pi \cdot \eta \cdot a \quad (8.61)$$

$$v = \bar{v} + v' \quad , \quad (8.62)$$

kde v' velmi rychle osciluje a v mohu zaměnit za \bar{v} (předpokládám, že se nic nestane). Můžeme pak zapsat:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha \cdot v + G(t) + F'(t) \quad (8.63)$$

tomuto vztahu říkáme Langevinova rovnice. U Brownova pohybu nás místo rychlosti spíš zajímá střední hodnoty kvadrátu souřadnice $\langle x^2 \rangle = ?$. Zkusíme ji dostat z Langevinovy rovnice. Nejdříve zanedbáme vnější sílu $G(t)$ (řekneme, že je zanedbatelná a celé to vynásobíme souřadnicí x).

$$m \cdot x \cdot \frac{d\dot{x}}{dt} = -\alpha \cdot \dot{x} \cdot x + x \cdot F'(t) \quad (8.64)$$

$$m \cdot \left[\frac{d}{dx} (\dot{x}x) - \dot{x}^2 \right] = -\alpha \cdot \dot{x} \cdot x + x \cdot F'(t) \quad . \quad (8.65)$$

Vezmeme si pylové zrnko, podíváme se kam se po určité době dostalo a ten experiment zopakujeme několikrát a tím pádem získáme střední hodnotu kvadrátu vzdáleností od místa, ze kterého se částice dostala.

$$m \left\langle \frac{d}{dt} (x \cdot \dot{x}) \right\rangle = \underbrace{m \cdot \langle \dot{x}^2 \rangle}_{\frac{p}{m}} - \alpha \cdot \langle x \cdot \dot{x} \rangle + \langle x \cdot F'(t) \rangle \quad (8.66)$$

$$\langle p_x^2 \rangle = m \cdot k \cdot T \Rightarrow \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{m^2} = \quad (8.67)$$

$$= \frac{kT}{m} = \text{Maxwellovo - Boltzmannovo rozdělení} \quad (8.68)$$

$$\langle x \cdot F'(t) \rangle = \langle x \rangle \cdot \langle F'(t) \rangle = 0 \quad (8.69)$$

$$m \cdot \frac{d}{dt} \cdot \langle x \cdot \dot{x} \rangle = \cancel{m} \cdot \frac{kT}{\cancel{m}} - \alpha \langle x \cdot \dot{x} \rangle \Rightarrow \quad (8.70)$$

$$\Rightarrow \langle x \cdot \dot{x} \rangle = A \cdot e^{-\frac{\alpha}{m} \cdot t} + \frac{kT}{\alpha} \quad (8.71)$$

$$\langle x \cdot \dot{x} \rangle = \frac{kT}{\alpha} \cdot (1 - e^{-\gamma \cdot t}) \quad (8.72)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \left\langle \frac{d}{dt} \cdot x^2 \right\rangle = 2 \cdot \langle x \cdot \dot{x} \rangle \quad (8.73)$$

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot (1 - e^{-\frac{\alpha}{m}t}) \quad (8.74)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t + \frac{1}{\gamma} \cdot e^{-\gamma t} - \frac{1}{\gamma} \right) \quad (8.75)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t + \frac{1}{\gamma} \cdot (1 - e^{-\gamma t}) \right) \quad (8.76)$$

$\langle x^2 \rangle$ můžeme z experimentu změřit. Nyní jak se to chová pro různé časy.

Pro $t \rightarrow 0$:

$$e^{-\gamma t} = 1 - \gamma \cdot t + \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot t^2 \quad (8.77)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t + \frac{1}{\gamma} \cdot \left(1 - 1 + \gamma \cdot t - \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot t^2 \right) \right) = \quad (8.78)$$

$$= \frac{2kT}{\alpha} \cdot \frac{1}{2} \cdot \underbrace{\gamma}_{\frac{\alpha}{m}} \cdot t^2 = \underbrace{\frac{kT}{m}}_{\langle v^2 \rangle} \cdot t^2 \quad (8.79)$$

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \cdot t \quad (8.80)$$

Pro $t \rightarrow \infty$:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot \left(t + \frac{1}{\gamma} \cdot \underbrace{(1 - e^{-\gamma t})}_{\text{Zanedbáme}} \right) \quad (8.81)$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\alpha} \cdot t = \frac{kT}{3\pi \cdot \nu \cdot a} \cdot t \quad (8.82)$$

$$\alpha = G \cdot \pi \cdot \eta \cdot a = \text{Stokesuv vztah} \quad (8.83)$$

8.3 Popis přechodu látky do supravodivého stavu pomocí termodynamiky

8.3.1 Supravodivost

Je to jev související s tím, že když ochladíme látku pod kritickou teplotu, tak dojde k prudkému poklesu odporu těchto látek (v podstatě nulový). Objevna v roce 1911 vědcem Heike Kamerlingh Onnes. Teoreticky vysvětlena v roce 1957 pány J. Bardeen, L. Cooper & J.R. Schiffer. Toto vysvětlení souvisí s tím, že při nízkých teplotách pod kritickou teplotou se ve supravodičích vytvářejí páry elektronů, které vykazují koherentní chování a díky tomu odpor klesá až na nulu.

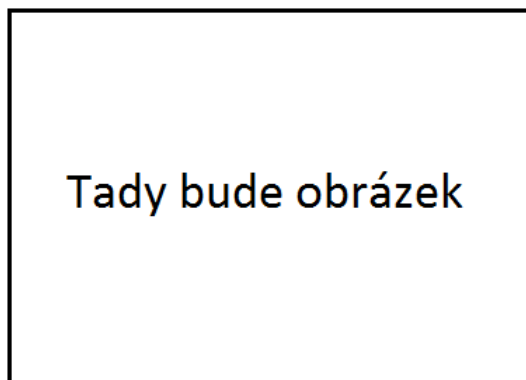
Jak lze popsat supravodivost pomocí termodynamiky? Přechod z nesupravodivého do supravodivého stavu je vlastně fázovým přechodem v látce. Látky v magnetickém poli první větu termodynamickou lze přepsat takto:

$$dE = TdS + VHdM \quad . \quad (8.84)$$

Pro popis rovnováhy při fázových přechodech budeme používat Gibbsův potenciál:

$$G^* = E - TS - VHM \Rightarrow dG^* = -SdT - VMdH \quad . \quad (8.85)$$

Fázová rovnováha je charakterizována $G_s^* = G_n^*$, což jsou Gibbsovy potenciály pro supravodiče a nesupravodiče.



Obrázek 8.5: Fázový diagram pro supravodiče.

Na teplotu T_c musíme látku ochladit, bez přítomnosti magnetického pole aby látka vykazovala supravodivost. Pokud máme přítomno magnetické pole, pak tato teplota klesá s rostoucí intenzitou magnetického pole. Podobně jako u Clausiovy–Klapeyrovovy rovnice zderivují podle teploty podél křivky fázové rovnováhy $G_s^*(T; H)$.

$$\frac{\partial G_s^*}{\partial T} + \frac{\partial G_s^*}{\partial H} \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{\partial G_n^*}{\partial T} + \frac{\partial G_n^*}{\partial H} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (8.86)$$

$$-S_s - VM_s \cdot \frac{dH}{dt} = -S_n - VM_n \cdot \frac{dH}{dt} \quad (8.87)$$

$$S_n - S_s = -V(M_n - M_s) \cdot \frac{dH}{dt} \quad . \quad (8.88)$$

Existují supravodiče 1. a 2. druhu, my se budeme zabývat supravodiči 1. typu. U nich platí to, že se jedná o látky s velice malou magnetickou susceptibilitou ... $\chi_n \rightarrow 0 \Rightarrow M_n = 0$ zajímá nás M_s .

Tady bude obrázek

Obrázek 8.6: Supravodič v magnetickém poli.

Na obrázku máme supravodivý vodič, vložený do magnetického pole kolmého na sešit, uprostřed vodiče $\vec{B} = 0$, to je způsobeno tím, že v povrchové vrstvě supravodiče teče proud, který kompenzuje magnetické pole do kterého je vnořen.

$$B = H + 4\pi M \quad B_s = 0 \quad M_s = -\frac{1}{4\pi} \cdot H , \quad (8.89)$$

dosadíme do předchozích vztahů a dostaneme obdobu Claus–Klaapeyrovu rovnici:

$$S_n - S_s = -\frac{V}{4\pi} \cdot H \cdot \frac{dH}{dT} , \quad (8.90)$$

říká nám jaký je sklon křivky na fázovém diagramu:

$$\frac{dH}{dT} < 0 \Rightarrow S_n > S_s . \quad (8.91)$$

Protože $S_n \neq S_s$ pak existuje latentní teplo $L = (S_n - S_s) \cdot T$, toto latentní teplo je absorbováno při přechodu látky ze supravodivého stavu do nesupravodivého. Je to fázový přechod 1. druhu. Pro $H = 0 \Rightarrow S_n = S_s$ toto už je fázový přechod 2. druhu. Pro teplotu jdoucí do nuly musí platit, že entropie má limitní hodnotu. Pro $T \rightarrow 0 \dots S_n - S_s = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dT} = 0$. Pro tento případ je křivka fázové rovnováhy rovnoběžná s osou x .

8.4 Promíchávání látek

Jak se mění entropie při promíchávání? Obecně, komplikovaně. Máme směs m látek a celkový tlak $p = \sum_{j=1}^m p_j$, kde sčítáme tlak jednotlivých látek. Relativní koncentrace $x_j = \frac{N_j}{N} \dots N = \sum_{j=1}^m N_j$, kde N_j je počet

molekul dané složky, N je celkový počet molekul. Máme zavedený Gibbsův potenciál:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j \quad (8.92)$$

Gibbsův potenciál není funkcí koncentrací (nebo počtu částic N_j , ale je funkcí $\mu(x_1; \dots; x_N; T; p)$.

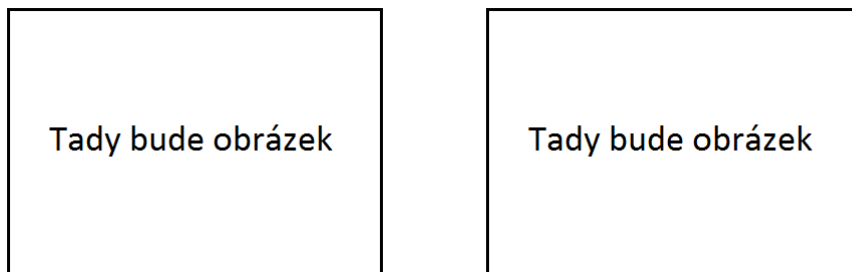
Budeme předpokládat, že v důsledku promíchávání nedojde k interakci, mezi jednotlivými složkami a tedy můžeme předpokládat, že ten rozdíl mezi entropiemi je stejný jako by to bylo pro případ ideálního plynu, rozdíl entropií je pak dán pouze změnou počtu stavů. Chemický potenciál ideálního plynu:

$$\mu = kT \cdot \ln p + \chi(T) \quad (8.93)$$

$$G = \sum \mu_j N_j \quad (8.94)$$

Nyní provedeme myšlenkový experiment, kde budeme mít izolovaný systém, obsahující více vzájemně oddělených podsoustav. Gibbsův potenciál na počátku experimentu bude ve tvaru:

$$G^{(i)} = \sum_j (kT \cdot \ln p + \chi(T)) \cdot N_j \quad (8.95)$$



Obrázek 8.7: Soustava v počátečním stavu (nalevo), soustava po zrušení přepážky (napravo).

Gibbsův potenciál na konci experimentu bude ve tvaru:

$$G^{(f)} = \sum_j (kT \cdot \ln p + \chi(T)) \cdot N_j \quad (8.96)$$

čemu je roven tlak j -té složky, můžeme pro něj předpokládat:

$$\frac{p_j}{p} = \frac{N_j}{N} = x_j \quad (8.97)$$

kde p je celkový tlak. Rozdíl Gibbsových potenciálů na konci a na počátku experimentu je roven:

$$\Delta G = G^{(f)} - G^{(i)} = \sum_j (kT \cdot \ln p + kT \cdot \ln x_j + \chi(T)) \cdot N_j - \quad (8.98)$$

$$- \sum_j (kT \cdot \ln p + \chi(T)) = kT \cdot \sum_j \ln x_j \cdot N_j . \quad (8.99)$$

Entropie je daná:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} \Rightarrow \Delta S = S^{(f)} - S^{(i)} = -k \sum_j \ln x_j \cdot N_j . \quad (8.100)$$

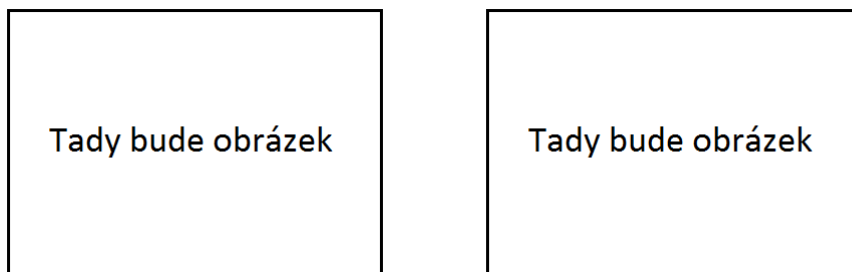
Jak se tedy mění? Intuitivně bychom řekli, že roste protože $x_j < 0$ potom $\ln x_j < 0$ a $\Delta S > 0$ takže ano entropie po smíšení roste. Chemický potenciál j -té složky po smíšení:

$$\mu_j^{(f)} = (kT \cdot \ln p + kT \cdot \ln x_j + \chi(T)) \quad (8.101)$$

této vlastnosti potom využijeme při studiu osmózy. Dvě stejné látky (stejněho typu) entropie roste \Rightarrow Gibbsův paradox, dojde k tomu, protože jsme v úvaze zanedbali závislost entropie na počtu částic. Takto můžeme počítat pouze v případě když promícháváme dvě různé látky, pokud bychom smíchávali dvě stejné látky, pak by ke zvýšení entropie nemělo dojít.

8.4.1 Osmóza

Důležitá v biologických systémech. Máme nádobu s kapalinou, do které vložíme válec s polopropustnou membránou. Hladina ve válci i v nádobě je stejná. Membrána bude propouštět pouze H_2O ne však cukr.



Obrázek 8.8: Skleněný válec s polopropustnou membránou v nádobě (nalevo), napravo to stejné, ale ve válci je cukr.

Do válce jsme nyní nasypali cukr. Hladina ve válci stoupne, na membránu ve spodku válce působí tlak, který kompenzuje hydrostatický tlak toho roztoku v nádobě, osmotický tlak $\pi = \rho_B \cdot g \cdot h$. Rozdíl $p_B - p_A = \pi$ což je osmotický tlak mimo válec. Musí platit, že chemický potenciál:

$$\mu^A(p_A; T) = \mu^B(p_B; T) \quad (8.102)$$

$$\mu^A(p_A; T) = \mu^o(p_A; T) \quad (8.103)$$

$$\mu^B(p_B; T) = \mu^o(p_B; T) + kT \cdot N_V \cdot \ln x_V \quad (8.104)$$

před přidáním cukru jsme tam měli pouze $\mu^B(p_B; T) = \mu^o(p_B; T)$ po přidání cukru se nám tento vztah rozrostl o počet molekul vody N_V a o logaritmus relativní koncentrace vody. Gibbsův potenciál je úplným diferenciálem a potom:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T; N} = V \quad (8.105)$$

a chceme zjistit $\mu^o(p_B; T)$:

$$\mu^o(p_B; T) = \mu^o(p_A; T) + \int_{p_A}^{p_B} V dp \quad , \quad (8.106)$$

tento integrál chceme vypočítat pomocí kompresibility:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \kappa_T = \text{konst. (Pro ideální plyn)} \quad (8.107)$$

$$\frac{\partial V}{V} = -\kappa_T dp \quad V(p) = V(0) \cdot e^{-\kappa_T \cdot p} \quad \kappa_T = k_T \quad (8.108)$$

vyřešili jsme tedy diferenciální rovnici. Protože voda mění objem málo při změně tlaku, rozvedeme vztah pro $V(p)$ do Taylorova rozvoje:

$$V(p) \approx V(0) \cdot (1 - k_T \cdot p) \quad . \quad (8.109)$$

Tento vztah využijeme pro výpočet integrálu ve vztahu 8.106.

$$\mu^o(p_B; T) = \mu^o(p_A; T) + V(0) \cdot \left(\underbrace{p_B - p_A}_{\pi} - \frac{1}{2} k_T \cdot (p_B^2 - p_A^2) \right) = \quad (8.110)$$

$$= \mu^o(p_A; T) + \underbrace{\pi \cdot V(0) \cdot \left(1 - \frac{1}{2} k_T (p_B + p_A) \right)}_{\langle V \rangle} \quad (8.111)$$

$$\pi \cdot \langle V \rangle = k_T \cdot N_V \cdot \ln x_V \quad , \quad (8.112)$$

kde $\langle V \rangle$ je střední objem vody. Pro slabý roztok potom platí $x_V \approx 1$ díky tomu dostaneme $\ln x_V = \frac{x_V - 1}{x_V} \approx x_V - 1$:

$$-k_T N_V \left(\frac{N_V}{N_V + N_C} - 1 \right) = \frac{k_T N_V N_C}{N_C + N_V} = k_T N_C = \pi V_B = k_T N_C \quad . \quad (8.113)$$

Poslednímu výrazu se říká Van't Hoffův zákon, vystupují v něm N_C což zastupuje počet molekul cukru a N_V zastupuje počet molekul vody. Osmotický tlak odpovídá tlaku, který by měl ideální plyn složený z molekul cukru.