

Obsah

1 Fenomenologická termodynamika	9
1.1 Axiomy fenomenologické termodynamiky	10
1.2 Základní pojmy termodynamiky	12
1.2.1 Termodynamický systém	12
1.2.2 Termodynamické veličiny	12
1.2.3 Stav systému a jeho změny	13
1.2.4 Termodynamický děj	14
1.3 Definice základních termodynamických veličin	15
1.3.1 Entalpie	15
1.3.2 Helmholtzova energie	16
1.3.3 Gibbsova energie	16
1.3.4 Tepelné kapacity	16
1.3.5 Absolutní a relativní termodynamické veličiny	17
1.4 Spojené formulace I. a II. věty termodynamické	17
1.4.1 Některé vlastnosti totálního diferenciálu	17
1.4.2 Gibbsovy rovnice	19
1.4.3 Derivace U , H , F a G podle přirozených proměnných	19
1.4.4 Maxwellovy relace	20
1.4.5 Totální diferenciál entropie jako funkce T , V a T , p	20
1.4.6 Přejchod od přirozených proměnných k proměnným T, V nebo T, p	21
1.4.7 Podmínky termodynamické rovnováhy	21
1.5 Může být termodynamika aplikovanou mechanikou?	22

2	Statistická termodynamika	25
2.1	Termodynamický stav systému a mikrostavy	25
2.2	Statistický soubor	26
2.3	Fázový prostor, fázový bod, fázová trajektorie	26
2.4	Časový průměr termodynamické veličiny	27
2.5	Souborový průměr termodynamické veličiny	27
2.6	Postuláty statistické termodynamiky	28
3	Pravděpodobnost výskytu mikroskopického stavu systému	29
3.1	Pravděpodobnost v mikrokanonickém souboru	29
3.2	Pravděpodobnost v kanonickém souboru	30
4	Vztahy pro termodynamické funkce v kanonickém souboru	37
4.1	Vnitřní energie	37
4.2	Helmholtzova energie	38
4.3	Ostatní termodynamické veličiny	40
4.4	Ještě něco entropie	41
5	Ideální plyn	43
5.1	Partiční funkce ideálního plynu	44
5.1.1	Separace energie molekuly	45
5.2	Translační příspěvky	47
5.3	rotační příspěvky	49
5.3.1	Rotace lineární molekuly	50
5.3.2	Rotace nelineární molekuly	52
5.4	Vibrační příspěvky	53
5.4.1	Vibrace dvouatomové molekuly	53
5.4.2	Vibrace víceatomové molekuly	55
5.5	Příspěvky excitovaných elektronů	56
5.6	Směs ideálních plynů	57
5.7	Ideální plyn - závěrečné poznámky	58

6	Ideální krystal	59
6.1	Einsteinova teorie ideálního krystalu	59
6.2	Debyeova teorie ideálního krystalu	62
7	Mezimolekulární síly	65
7.1	Podstata mezimolekulárních sil	65
7.1.1	Odpudivé síly	66
7.1.2	Přitažlivé síly	66
7.2	Párový mezimolekulární potenciál, pravidlo párové aditivity	67
7.2.1	Párový potenciál	67
7.2.2	Vícečásticové mezimolekulární potenciály	68
7.2.3	Pravidlo párové aditivity	69
7.3	Modelové párové potenciály	70
7.3.1	Ideální plyn	70
7.3.2	Tuhé koule	70
7.3.3	Model pravoúhlé potenciálové jámy (square well)	70
7.3.4	Lennard-Jonesův model	71
7.3.5	Lineární a obecné molekuly	71
7.3.6	Potenciály skutečných molekul	72
8	Reálný plyn	73
8.1	Konfigurační integrál	73
8.2	Viriálový rozvoj ve statistické termodynamice	74
8.2.1	Odvození vztahu pro druhý viriálový koeficient	75
8.3	Druhý viriálový koeficient modelových párových potenciálů	78
8.4	Třetí viriálový koeficient.	80
8.5	Vyšší viriálové koeficienty - lesk a bída viriálového rozvoje	81
9	Struktura tekutiny	83
9.1	Pojem vnitřní struktury tekutiny	83
9.2	Párová distribuční funkce	84

9.3	Párová distribuční funkce a potenciální energie systému	85
9.4	Párová distribuční funkce a termodynamické veličiny	87
10	Počítačové experimenty	89
10.1	Integrace Monte Carlo	90
10.2	Experiment Monte Carlo - Metropolisův algoritmus	92
10.3	Molekulová dynamika	94
10.4	Počítačové experimenty a reálné experimenty	95
11	Teorie tekutin	97
11.1	Poruchové teorie	97
11.2	Teorie integrálních rovnic	99
12	Klasická termodynamika očima termodynamiky statistické	103
12.1	Axiom aditivity	104
12.2	Axiom o existenci termodynamické rovnováhy	105
12.3	Zobecnění pojmu teplota - záporné absolutní teploty	106
12.4	I. termodynamický zákon	108
12.5	II. termodynamický zákon	109
12.6	III. termodynamický zákon	110
12.7	Termodynamika a běh času	110
13	Dodatky	113
13.1	Dodatek 1	
	Extrémy funkce více proměnných	113
13.1.1	Vázané extrémy	114
13.1.2	Substituční metoda	114
13.1.3	Metoda Lagrangeových součinitelů pro funkci dvou proměnných	114
13.1.4	Metoda Lagrangeových součinitelů - obecný případ	115
13.2	Dodatek 2	
	Náhrada součtu řady integrálem	117

13.2.1	Aproximace $\ln n!$ - Stirlingův vzorec	118
13.3	Dodatek 3	
	Lineární diferenciální rovnice I. řádu - metoda variace konstant	121
13.4	Dodatek 4	
	Laplaceův - Gaussův integrál	123
13.5	Dodatek 5	
	Derivování integrálu podle parametru	125
13.6	Dodatek 6	
	Integrace ve sférických souřadnicích	127
13.6.1	Sférická soustava souřadnic	127
13.6.2	Substituce v trojném integrálu - jacobíán transformace	127

Literatura

129