

Obsah

1 Fenomenologická termodynamika	7
1.1 Axiomy fenomenologické termodynamiky	8
1.2 Základní pojmy termodynamiky	10
1.2.1 Termodynamický systém	10
1.2.2 Termodynamické veličiny	11
1.2.3 Stav systému a jeho změny	11
1.2.4 Termodynamický děj	13
1.3 Definice základních termodynamických veličin	13
1.3.1 Entalpie	13
1.3.2 Helmholtzova energie	14
1.3.3 Gibbsova energie	14
1.3.4 Tepelné kapacity	14
1.3.5 Absolutní a relativní termodynamické veličiny	15
1.4 Spojené formulace I. a II. věty termodynamické	15
1.4.1 Některé vlastnosti totálního diferenciálu	15
1.4.2 Gibbsovy rovnice	17
1.4.3 Derivace U , H , F a G podle přirozených proměnných	17
1.4.4 Maxwellovy relace	18
1.4.5 Totální diferenciál entropie jako funkce T , V a T , p	18
1.4.6 Přejchod od přirozených proměnných k proměnným T, V nebo T, p	19
1.4.7 Podmínky termodynamické rovnováhy	20
1.5 Může být termodynamika aplikovanou mechanikou?	20

2	Statistická termodynamika	23
2.1	Termodynamický stav systému a mikrostavy	23
2.2	Statistický soubor	24
2.3	Fázový prostor, fázový bod, fázová trajektorie	24
2.4	Časový průměr termodynamické veličiny	25
2.5	Souborový průměr termodynamické veličiny	25
2.6	Postuláty statistické termodynamiky	26
3	Pravděpodobnost výskytu mikroskopického stavu systému	27
3.1	Pravděpodobnost v mikrokanonickém souboru	27
3.2	Pravděpodobnost v kanonickém souboru	28
4	Vztahy pro termodynamické funkce v kanonickém souboru	35
4.1	Vnitřní energie	35
4.2	Helmholtzova energie	36
4.3	Ostatní termodynamické veličiny	38
4.4	Ještě něco entropie	39
5	Ideální plyn	41
5.1	Partiční funkce ideálního plynu	42
5.1.1	Separace energie molekuly	43
5.2	Translační příspěvky	45
5.3	Rotační příspěvky	47
5.3.1	Rotace lineární molekuly	47
5.3.2	Rotace nelineární molekuly	50
5.4	Vibrační příspěvky	51
5.4.1	Vibrace dvouatomové molekuly	51
5.4.2	Vibrace víceatomové molekuly	53
5.5	Příspěvky excitovaných elektronů	54
5.6	Směs ideálních plynů	54
5.7	Ideální plyn - závěrečné poznámky	56

6	Ideální krystal	57
6.1	Einsteinova teorie ideálního krystalu	57
6.2	Debyeova teorie ideálního krystalu	60
7	Mezimolekulární síly	63
7.1	Podstata mezimolekulárních sil	63
7.1.1	Odpudivé síly	64
7.1.2	Přitažlivé síly	64
7.2	Párový mezimolekulární potenciál, pravidlo párové aditivity	66
7.2.1	Párový potenciál	66
7.2.2	Vícečásticové mezimolekulární potenciály	67
7.2.3	Pravidlo párové aditivity	68
7.3	Modelové párové potenciály	68
7.3.1	Ideální plyn	68
7.3.2	Tuhé koule	68
7.3.3	Model potenciálové jámy (square well)	69
7.3.4	Lennard-Jonesův model	70
7.3.5	Lineární a obecné molekuly	70
7.3.6	Potenciály skutečných molekul	71
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	86
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	109
12.5	II. termodynamický zákon	109
12.6	III. termodynamický zákon	110
12.7	Termodynamika a běh času	111
13	Dodatky	115
	Dodatek 1	
	Extrémy funkce více proměnných	117
	Dodatek 2	
	Náhrada řady integrálem; Stirlingův vzorec	121
	Dodatek 3	
	Lineární diferenciální rovnice I. řádu - metoda variace konstanty	125
	Dodatek 4	
	Laplaceův - Gaussův integrál	127

Dodatek 5

Derivování integrálu podle parametru 129

Dodatek 6

Integrace ve sférických souřadnicích 131

13 Literatura

133

Fenomenologická termodynamika