

# 1. KARAKTERISTIČNA SVOJSTVA MAKROSKOPSKIH SISTEMA

## 1.1 FLUKTUACIJE U RAVNOTEŽI

jednostavan primjer sustava  $\rightarrow$  plin koji se sastoji od jednake molekula

RIJEDAK PLIN (dilute gas)  $\rightarrow$  prosječni razmak među molekulama je velik, a njihova međusobna interakcija je mala

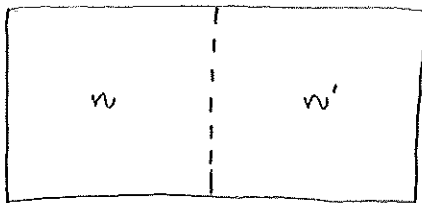
IDEALNI PLIN  $\rightarrow$  ako je dovoljno razrijeđen da je interakcija među molekulama gotovo zanemariva

(ako je ukupna potencijalna energija između molekula zanemariva u odnosu na njihovu kinetičku energiju, ali je dovoljno velika da molekule mogu interagirati i tako razmjenjivati energiju)

$\rightarrow$  svaka molekula provodi većinu vremena gibajući se kao slobodna čestica, samo se rijetko molekule sudaraju međusobno ili sa zidovima spremnika

IZOLIRANI SUSTAV N MOLEKULA unutar spremnika

ne interagiraju  
s drugim sustavima



$$n + n' = N$$

ako je N dovoljno velika  $\rightarrow n \approx n'$  samo approx

$\rightarrow$  kako se molekule sudaraju, neke ulaze u lijevu polovicu kutije, dok ju neke napuštaju.

$\rightarrow$  uobičajeno su te fluktuacije dovoljno male da se n ne razlikuje jako od  $\frac{1}{2}N$

KONFIGURACIJA  $\rightarrow$  svaki zaseban način na koji se molekule distribuiraju između dvije polovice kutije

1 molekula  $\rightarrow$  2 moguće konfiguracije  $\begin{cases} \text{lijevo} \\ \text{desno} \end{cases}$

2 molekule  $\rightarrow$  svaka može na 2 strane  $2 \times 2 = 2^2 = 4$

3 molekule  $\rightarrow 2 \times 2 \times 2 \rightarrow 2^3 = 8$

OPĆENITO ZA N MOLEKULA:

N molekula  $\rightarrow$  broj mogućih konfiguracija =  $2^N$

$P_N \rightarrow$  vjerojatnost da su sve molekule na lijevoj strani

$$P_N = \frac{1}{2^N}$$

$P_0 \rightarrow$  vjerojatnost da niti jedna molekula nije na lijevo

$$P_0 = \frac{1}{2^N}$$

Promotimo situaciju gdje je  $w$  molekula na lijevoj strani kutije

$C(w) \rightarrow$  broj mogućih konfiguracija  
za željeni slučaj

$$P_n = \frac{C(n)}{2^N}$$

$2^N \rightarrow$  ukupan broj mogućih konfiguracija

relativna frekvencija ili vjerojatnost nalazanja  $w$  molekula na lijevoj strani

- $\rightarrow$  situacija gdje je  $w=N$  ili  $w=0$  odgovara samo jednoj mogućoj konfiguraciji
- $\rightarrow$  situacija gdje je  $w \gg \frac{1}{2}N$  ili  $w \ll \frac{1}{2}N$  odgovara relativno malo konfiguracija i teško je ostvariva, za takvu situaciju kažemo da je **NEVJEROJATNA** ili **UREĐENA**

$C(n)$  je maksimalan za  $w=w' = \frac{1}{2}N$

najvjerojatnije su situacije gdje je  $w \approx w'$ , one se mogu ostvariti na mnogo načina i za njih kažemo da su **NASUŠIČNE** ili **NEUREĐENE**

\* Ako je ukupan broj čestica velik, fluktuacije koje odgovaraju jako neuniformnim distribucijama se ne događaju skoro nikad. \*

$$\Delta w \equiv w - \frac{1}{2}N$$

za veliki  $N$ , samo se vrijednosti  $w$  sa  $|\Delta w| \ll N$  javljaju relativno često

$\rightarrow$  mikroskopsko stanje (mikrostanje) je jako komplicirano za pratiti

$\rightarrow$  MAKROSKOPSKO STANJE (makrostanje) može se adekvatno opisati samo manjim brojem molekula koje se nalaze u kutiji

za sustav mnoštva čestica čije makroskopsko stanje nema tendenciju promjene u vremenu kažemo da je u ravnoteži!

## 1.2 IREVERZIBILNOST I PRIBLIŽAVANJE RAVNOTEŽI

posmatramo izolirani peru koji se sastoji od  $N$  molekula

RIJETKE VELIKE FLUKTUACIJE U RAVNOTEŽI

RELAKSACIJSKO VRIJEME - vrijeme (approx) potrebno da se velika fluktuacija "raspadne" nazad u situaciju ravnoteže

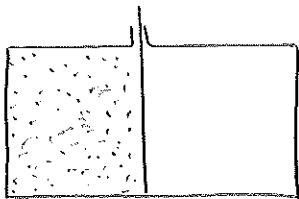
→ reamo da je sustav odjednom bio u  $u \gg \frac{1}{2}N$ , pa koliko mu treba da dođe nazad do  $u \approx \frac{1}{2}N$

SPECIJALNO PRIPREMLJENI POČETNI UVJETI

→ Nonrandom situacije se često događaju kao rezultat interakcija koje su NEDAVNO utjecale na sustav

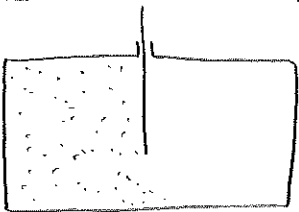
Ako je izolirani sustav u jako nenasumičnoj situaciji, on će se u vremenu mijenjati tako da dođe do svoje najnasumičnije situacije, gdje se nalazi u ravnoteži.

### IREVERZIBILNOST



IREVERZIBILAN PROCES - proces koji, da ga se puti unatrag ne bi imao nikakvu vjerojatnost da se dogodi

(npr da se razbijena čaša spontano sastavi)



→ preferiran smjer vremena se primjećuje kod izoliranih makroskopskih sistema koji su se u početnom trenutku nalazili u vrlo specifičnoj nenasumičnoj situaciji

1.3 → ne

# 1.4 SVOJSTVA STANJA RAVNOTEŽE

## JEDNOSTAVNOST STANJA RAVNOTEŽE

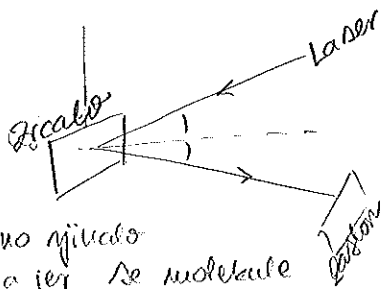
Stanje ravnoteže makroskopskog sistema je jako jednostavno:

- makroskopsko stanje sistema u ravnoteži je vremenski neovisno, osim za uvijek prisutne fluktuacije  
→ makrostanje sistema može se opisati određenim makroskopskim parametrima, njihova srednja vrijednost ostaje nepromijenjena u vremenu daleko god je sustav u ravnoteži
- makrostanje sustava u ravnoteži je, izuzev fluktuacija, najrasumičnije makrostanje sustava pod zadanim uvjetima.

SUSTAV U RAVNOTEŽI JE JEDINSTVENO KARAKTERIZIRAN:

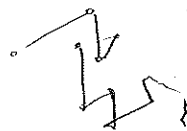
- ravnotežno makrostanje sistema je neovisno o prošlosti sistema
- ravnotežno makrostanje sistema može se potpuno opisati sa nekoliko makroskopskih parametara

MOŽEMO LI VIDJETI FLUKTUACIJE?



torzijsko njičanje  
oscilira jer se molekule  
zračenja sudaraju s njim

→ Brownovo gibanje



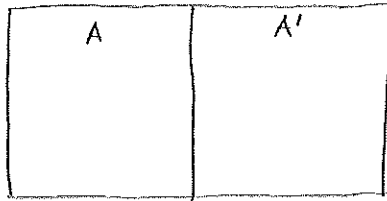
čestica se nepravilno  
giba pod utjecajem  
mogućih čest. koje su sudaraju

## 1.5 TOPLINA I TEMPERATURA

- moguće je da dva makroskopska sistema interagiraju, a da nikakav makroskopski rad nije obavljen.

TERMALNA INTERAKCIJA - energija se s jednog na drugo tijelo prenosi na atomskoj skali

TOPLINA - energija prenesena termalnom interakcijom



Sustav A i A' izmjenjuju energiju termalnom interakcijom

$E \rightarrow$  energija sustava A

$E' \rightarrow$  energija sustava A'

$$A^* \equiv A + A'$$

$$E + E' = \text{const}$$

· jednostavna situacija: A i A' se sastoje od istog plina (upi  $N_2$  molekule)  
 $E + E'$  bi trebala biti jednako podijeljena.

$\bar{e} \rightarrow$  srednja energija molekule A

$\bar{e}' \rightarrow$  srednja energija molekule A'

u ravnoteži:  $\bar{e} = \bar{e}'$

imaemo  $N$  molekula plina A i  $N'$  molekula plina A'

$$\bar{e} = \frac{E}{N}$$

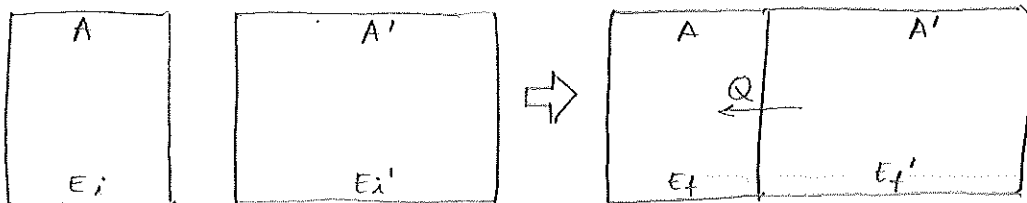
$$\bar{e}' = \frac{E'}{N'}$$

možemo pisati:

$$\frac{E}{N} = \frac{E'}{N'}$$

Neka su plinovi A i A' početno razdvojeni i početno svaki za sebe u ravnoteži.

energije:  $E_i$  i  $E_{i'}$ , Onda ih postavimo u termalni kontakt da slobodno izmjenjuju energiju.



$$\bar{e}_i < \bar{e}_{i'}$$

$$\bar{e}_i \neq \bar{e}_{i'}$$

Takva raspodjela energija je približno nerazumnjena i ultimativno će težiti stanju ravnoteže koje je razumnjeno

$$\rightarrow \bar{e}_f = \bar{e}_{f'} \quad \text{tj.} \quad \frac{E_f}{N} = \frac{E_{f'}}{N'}$$

U procesu interakcije koji vodi do dinamičnog stanja ravnoteže sustav s manjom srednjom energijom dobiva energiju, dok sustav s većom srednjom energijom po molekuli gubi energiju. Totalna energija ostaje konstantna.

$$E_f' + E_f = E_i' + E_i$$

$$\rightarrow \Delta E + \Delta E' = 0$$

$$\text{ili } Q + Q' = 0$$

$$Q \equiv \Delta E = E_f - E_i$$

$$Q' \equiv \Delta E' = E_f' - E_i'$$

$Q \rightarrow$  toplina koju je A apsorbirao

$Q = \Delta E$  može biti  $> 0$  ili  $< 0$

+ tijelo dobiva energiju

- tijelo gubi energiju

Za sustav koji prima energiju se kaže da je "hladniji", dok je onaj koji predaje energiju "topliji".

POSEBAN SLUČAJ: ako su  $E_i$  i  $E_i'$  takve da je  $\bar{e}_i = \bar{e}_i'$  u tom slučaju nema izmjene topline.

## TEMPERATURA

poročitatno općenit slučaj termalnog kontakta dva sustava A i A'

$\rightarrow$  što ako se sastoje od različitih atoma s različitim masama itd.?

• Svaki sustav je okarakteriziran parametrom  $T$  ("apsolutna temperatura") koji je povezan sa srednjom energijom po atomu u sustavu.

Staje ravnoteže:  $T = T'$

TERMOMETAR - bilo koji mali makroskopski sustav  $M$  tako napravljen da se samt jedan od njegovih makroskopskih parametara mijenja kada  $M$  prima ili predaje toplinu

## TERMOMETRIČKI PARAMETAR

- jedini varijabilni makroskopski parametar termometra

# 1.6 TIPIČNI REDOVI VEZIČINE

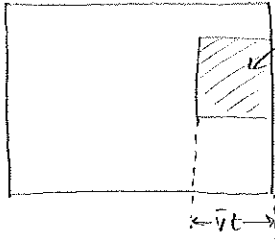
## TLAK IDEALNOG PLINA

TLAK  $p \rightarrow$  sila po jediničnoj površini

promatramo idealni plin  $N$  molekula, svaka ima masu  $m$ .  
plin je u ravnoteži, u kutiji volumena  $V$

$n \equiv N/V$  br. molekula po volumenu

$z, y, x$



promatramo jedan zid kutije

• koliko se molekula sudara s površinom  $A$  za vrijeme intervala  $t$ ?

$\bar{v}$  → srednja brzina

$\frac{1}{3}n$  se giba duž  $x$  osi  $\rightarrow$  od toga  $\frac{1}{2}$  ide u  $+x$  ( $\frac{1}{6}n$ )

$\frac{1}{3}n$  duž  $y$  i  $\frac{1}{3}$  duž  $z$

bilo koja molekula koja ima brzinu u  $+x$  smjeru proputuje  $\bar{v}t$  udaljenost  
 $\rightarrow$  u intervalu  $t$  se na  $A$  sudare samo molekule koje su udaljene do  $\bar{v}t$

Prosječan br. molekula koje se sudare sa  $A$  u  $t$ :

$$\left(\frac{1}{6}n\right)(A\bar{v}t) \quad /: A /: t$$

$f_0 \approx \frac{1}{6}n\bar{v}$  *molecular flux density* → prosječan broj molekula koje se zabijaju u jediničnu površinu u jediničnom vremenu.

Srednja sila?

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{m\bar{v}} +x \\ \xleftarrow{m\bar{v}} -x \end{array} \quad \Delta m\bar{v} = -2m\bar{v}$$

Zid do koje  $+2m\bar{v}\hat{x}$

$$F = \frac{dP}{dt}$$

$$\bar{P} = \left[ \begin{array}{l} \text{srednja kol. giba. } 2m\bar{v} \\ \text{koju je dobio zid} \\ \text{u jednom sudaru} \end{array} \right] \times \left[ \begin{array}{l} \text{srednji br. sudara} \\ \text{po jed. vremenu} \\ \text{po jed. površini zida} \end{array} \right]$$

$$\bar{P} \approx (2m\bar{v})f_0 = (2m\bar{v})\left(\frac{1}{6}n\bar{v}\right) \rightarrow \boxed{\bar{P} \approx \frac{1}{3}nm\bar{v}^2}$$

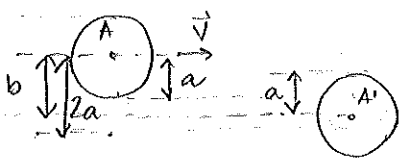
Srednja kinetička en. po molekuli  
 $\bar{E}_k \approx \frac{1}{2}m\bar{v}^2$

$$\rightarrow \bar{P} \approx \frac{2}{3}n\bar{E}_k$$

## SREDNJI SLOBODNI PUT (Mean free path)

↳ srednja udaljenost koju molekula prije prije nego se sudari s drugom molekulom

Zamislimo molekule kao tvrde kuglice radijusa  $a$

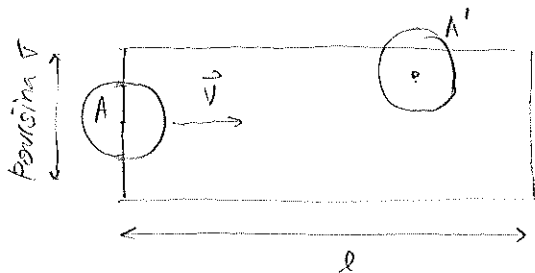


$A'$  gledano kao stacionarnu

$A$  ima relativnu brzinu  $\vec{v}$

$b > 2a \rightarrow$  nema sudara

$b < 2a \rightarrow$  ima sudara



Sudar među molekulama će se dogoditi samo ako centar  $A'$  leži unutar volumena prekrisaućeg cilindrom kojeg nosi  $A$

$$\sigma = \pi (2a)^2 = 4\pi a^2$$

→ total scattering cross section

Volumen kojeg dišlu prođe kad molekula prođe dužinom  $l$ :

$\sigma l$

Neka je volumen takav da u prosjeku sadrži još jednu molekulu:

$$(\sigma l)n \approx 1$$

$$\boxed{l \approx \frac{1}{n\sigma}} \quad \text{Mean free path!}$$

$$\text{za } N_2: \quad l \approx 3 \times 10^{-6} \text{ cm} \quad 2a = N_2$$



## 2. OSNOVNI KONCEPTI VJEROJATNOSTI

### 2.1 STATISTIČKI ANSAMBLI

STATISTIČKI ANSAMBL - skup jako velikog broja međusobno neinteragirajućih sistema, svaki od tih sistema iste vrste koje zadovoljava specifični sistem kojeg smo mjeli promatrati

$N \rightarrow$  broj sistema u ansamblu  $N$  je velik ( $N \rightarrow \infty$ )

VJEROJATNOST DOGADAJA  $r$

DOGADAJ  $\rightarrow$  rezultat eksperimenta ili opservacije

$$P_r = \frac{N_r}{N} \quad (\text{gdje } N \rightarrow \infty)$$

$N_r$  - br. sistema u kojemu se neki događaj  $r$  dogodi

$N$  - br. svih sistema

### PRIMJENA NA SUSTAVE MNOŠTVA ČESTICA

VREMENSKI NEOVISNI ANSAMBL - ansambl gdje u bilo koje vrijeme jednaku broj sistema pokazuje isto ponašanje.

RAVNOTEŽA: Izolirani makroskopski sistem je u ravnoteži ako je statistički ansambl tih sistema vremenski neovisan

### 2.2 ELEMENTARNE RELACIJE IZMEĐU VJEROJATNOSTIMA

- izvodimo eksperiment na sustavu  $A$  koji može rezultirati bilo kojim od  $d$  međusobno isključivih ishoda

$r = 1, 2, 3, \dots, d$

$1 \rightarrow N_1$  pošto su  
 $2 \rightarrow N_2$  međusobno isključivi

$$N_1 + N_2 + \dots + N_d = N \quad \left. \begin{array}{l} \text{svi sistemi u} \\ \text{ansamblu} \end{array} \right\} /: N$$

$d \rightarrow N_d \rightarrow$  br. sistema u kojima se desi  $d$

$$P_1 + P_2 + \dots + P_d = 1$$

$$P_r = \frac{N_r}{N}$$

$\downarrow$   
vjerojatnost događaja  $r$

NORMALIZACIJSKI UVJET VJEROJATNOSTI:

$$\sum_{r=1}^d P_r = 1$$

VJEROJATNOST DOGADAJA  $r$  ILI  $s$  ?

$$P(r \text{ ili } s) = \frac{N_r + N_s}{N}$$

$$P(r \text{ ili } s) = P_r + P_s$$

NEOVISNI DOGADAJI

$N_{rs} = N_r P_s \rightarrow$  broj sistema u kojima se dogodi  $r$  i  $s$

$$P_{rs} = P_r P_s \quad \text{za statistički neovisne događaje}$$

### 2.3 BINOMNA RASPODJELA

promotrimo sistem  $N$  spinova  $1/2$ , svaki s mag. momentom  $\mu_0$

→ svaki spin može pokazivati ili gore ili dolje. pretpostavimo da je tajan sistem u ravnoteži

$p$  → vjerojatnost da je neki spin ↑

$q$  → vjerojatnost da je neki spin ↓

normalizacijski uvjet:  $p+q=1 \rightarrow q=1-p$

u odsutstvu magnetskog polja nema preferirane orijentacije pa je  $p=q=\frac{1}{2}$

$$w+w'=N$$

$N$  - ukupno mag momentata

$$w'=N-w$$

$w$  - broj mag momentata ↑

$w'$  - broj mag momentata ↓

VJEROJATNOŠĆI OSTVARIVANJA

JEDNE SPECIFIČNE

KONFIGURACIJE SA

$w$  MOMENATA ↑,  $w'$

MOMENATA ↓

$$= \underbrace{p \dots p}_w \underbrace{q \dots q}_{w'} = p^w q^{w'}$$

$w$  faktora  $w'$  faktora

$C_N(w) \equiv$  broj konfiguracija  $N$  momenata gdje bilo koji  $w$  od njih pokazuje ↑ (i ostatak  $w'$  pokazuje ↓)

$$P(w) = C_N(w) p^w q^{N-w} \quad \text{gdje je } w' = N-w$$

Sada još trebamo izračunati  $C_N(w)$

$$C_N(w) = \frac{N!}{w!(N-w)!}$$

→

$$P(w) = \frac{N!}{w!(N-w)!} p^w q^{N-w}$$

Za dati broj  $N$ ,  $P(w)$  je funkcija broja  $w$  i zove se BINOMNA RASPODJELA

## 2.4 SREDNJE VRIJEDNOSTI

- recimo da varijabla  $u$  nekog sistema može poprimiti  $d$  mogućih vrijednosti

$u_1, u_2, \dots, u_d$  s vjerojatnostima:  $P_1, P_2, \dots, P_d$

→ ansambl  $N$  sistema:

$$u = u_r \quad \rightarrow \quad N_r = N P_r \quad \left( P_r = \frac{N_r}{N} \right)$$

SREDNJA VRIJEDNOST  $u$ :

$$\bar{u} \equiv \frac{\sum_{r=1}^d N_r u_r}{N}$$

$$\bar{u} \equiv \sum_{r=1}^d P_r u_r$$

Imamo li funkciju  $f(u)$ , tada je njena srednja vrijednost

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_{r=1}^d P_r f(u_r)$$

Za 2 funkcije varijable  $u$   $f(u)$  i  $g(u)$

$$\overline{f+g} = \overline{f} + \overline{g}$$

Množenje s konstantom:

$$\overline{cf} = c \overline{f}$$

Ako imamo funkcije različitih varijabli  $f(u)$ ,  $g(v)$

$$\overline{f(u)g(v)} = \sum_{r=1}^d \sum_{s=1}^b P_{rs} f(u_r) g(v_s)$$

$$\overline{fg} = \sum_r \sum_s P_r P_s f(u_r) g(v_s)$$

Za statistički nezavisne događaje:  $\overline{fg} = \overline{f} \overline{g}$

DISPERZIJA (VARIJANCA)

$$(\Delta u)^2 \equiv \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2$$

: koliko su mjerenja raspršena do  
srednje vrijednosti

$$(\Delta u)^2 \geq 0$$

STANDARDNA DEVIJACIJA

$$\Delta u \equiv [(\Delta u)^2]^{1/2}$$

2.5 ne treba

## 2.6 KONTINUIRANE RASPODJELE VJEROJATNOSTI

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Vjerojatnost da kontinuirana} \\ \text{varijabla } u \text{ leži između} \\ u \text{ i } u+du \end{array} \right] = p(u)du$$

$p(u)$  = GUSTOĆA VJEROJATNOSTI

$$\sum_r P(u_r) = 1$$



$$\int_{x_1}^{x_2} p(u)du = 1$$

Normalizacija kod kontinuiranih  
varijabli

$$\overline{f(u)} = \sum_r P(u_r) f(u_r)$$



$$\overline{f(u)} = \int_{x_1}^{x_2} p(u) f(u) du$$

Srednja vrijednost  
funkcije kontinuirane  
varijable

# 3 STATISTIČKI OPIS SUSTAVA ČESTICA

## 3.1 SPECIFIKACIJA STANJA SISTEMA

MIKROSTANJE (STANJE) SISTEMA - specifično kvantno stanje sistema, odgovara najdetaljnijoj mogućoj specifikaciji sistema opisanog kvantnom mehanikom

## 3.2 STATISTIČKI ANSAMBL

MAKROSTANJE (MAKROSKOPSKO STANJE) kompletna specifikacija sistema u terminima makroskopski mjerljivih parametara

Informacije koje se mogu dobiti mjerenjem makroskopskih parametara

- eksterni parametri sistema (makroskopski mjerljivi parametri čija vrijednost utječe na gibanje i energiju čest. u sistemu)
- informacija o početnom postavu sustava

DOSTUPNA STANJA - mikrostanja u kojima se sistem može naći a da zadovoljava dostupne makroskopske informacije o sistemu.

## 3.3 STATISTIČKI POSTULATI

IZOLIRANI SISTEM - sistem koji ne interagira ni sa kojim drugim sistemom tako bi izmjenjivao energiju

- Ako je vjerojatnost nalazača izoliranog sustava u bilo kojem od njegovih dostupnih stanja jednaka, onda je taj sustav u ravnoteži. •
- Ako izolirani sustav nije u jednakom vjerojatnošću u svim svojim dostupnim stajanjima, onda NIJE u ravnoteži. Tada ima tendenciju promjene u vremenu dok ultimativno ne dođe do stanja ravnoteže i nalazimo ga s jednakom vjerojatnošću u njemu dostupnim stajanjima. •
- Ako je izolirani sustav u ravnoteži, možemo ga s jednakom vjerojatnošću pronaći u svim njegovim dostupnim stajanjima. •



POSTULAT JEDNAKI A PRIORI VJEROJATNOSTI

fundamentalni postulat ravnotežne statističke mehanike

### 3.4 RAČUNANJE VJEROJATNOSTI

posmatramo izdani sustav u ravnoteži

$\Omega$  = ukupan broj stanja dostupnih sustavu  
kad je sustav u nekom posebnom stanju  $\Omega_i$  parametar  $y$  poprima vrijednost  $y_i$  ↗ neki parametar sustava

$\Omega \rightarrow$  broj stanja u kojima parametar  $y$  poprima vrijednost  $y_i$

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{vjerojatnost da } y \text{ poprimi} \\ \text{vrijednost } y_i \end{array} \right.$$

Srednja vrijednost  $y$ :

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^n \Omega_i y_i$$

### 3.5 BROJ STANJA DOSTUPNIH MAKROSKOPSKOM SISTEMU

→ promatramo makroskopski sistem sa zadanim vanjskim parametrima tako da su mu energetske nivoe određeni

$E$  - ukupna energija sistema

$\delta E$  - podjelimo energiju na male intervale (infinitesimalno u makroskopskom smislu, ali ne i u mikroskopskom tako da  $\delta E$  sadrži mnoštvo mogućih kvantnih stanja sistema)

Modimo:

$\Omega(E)$

$\Omega(E) \equiv$  broj stanja s energijama u intervalu između  $E$  i  $E + \delta E$   $\Omega(E) \sim \delta E$

→  $\boxed{\Omega(E) = g(E)\delta E}$   $g(E)$  je nezavisno o veličini  $\delta E$

$g(E) =$  GUSTOĆA STANJA (number of states per unit energy range at a given energy  $E$ )

$\Omega(E)$  - glatka funkcija od  $E$

$\Omega(E)$  se mijenja samo malo za promjenu energije  $\delta E$  moguće je dobiti  $\Omega(E)$  ako znamo veličinu:

$\Phi(E) \equiv$  ukupan broj stanja s energijom manjom od  $E$

→ Broj stanja  $\Omega(E)$  s energijom u intervalu  $E, E + \delta E$ :

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E$$

• Idemo vidjeti kako  $\Omega(E)$  ovisi o  $E$  u makroskopskom sustavu čestica

$f \rightarrow$  br. stupnjeva slobode (red veličine Avogadrovog broja  $\sim 10^{24}$ ) (imamo  $f$  kvantnih brojeva) svaki kvantni broj doprinosi energiju  $\epsilon$  ukupnoj energiji  $E$

$\Psi(E) \rightarrow$  ukupni broj mogućih vrijednosti nekog kvantnog broja kad mu je energija doprinosila manje od  $\epsilon$ .

$\Psi \sim 1$  kad  $E = \epsilon_0$  i raste kako  $E$  raste

$$\Psi(E) \propto (E - \epsilon_0)^d \quad d \sim 1$$

promotrimo sada cijeli sustav sa  $f$  stupnjeva slobode

→ totalna energija  $E$  (suma svih  $E_k$  i  $E_{pot}$  čestica u sustavu) je suma energija koje dolaze po svakom stupnju slobode

$$E - E_0 \sim f (e - e_0)$$

ukupan broj stanja energije  $E$  ili manje:

$$\Phi(E) \sim [\Psi(E)]^f$$

Broj stanja s energijom u intervalu  $E, E + \delta E$ :

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} \delta E \sim f \Psi^{f-1} \frac{d\Psi}{dE} = \Psi^{f-1} \frac{d\Psi}{dE} \delta E$$

$$\frac{d\Psi}{dE} = f^{-1} \frac{d\Psi}{dE}$$

• Broj stanja  $\Omega(E)$  dostupnih bilo kojem uobičajenom makroskopskom sustavu čestica je jako brzo rastuća funkcija energije  $E$ .

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^{f-1} \propto \left( \frac{E - E_0}{f} \right)^{f-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega(E) \propto (E - E_0)^f} \quad \text{*approx}$$

$$\ln \Omega(E) = (f-1) \ln \Psi + \ln \left( \frac{d\Psi}{dE} \delta E \right)$$

$$f \gg \ln f \quad \downarrow \text{reda veličine } f$$

$$(f \approx 10^{24})$$

→ ova vrijednost, ovisno o  $\delta E$  leži između 1 i  $10^{100}$

$\ln(\dots)$  je onda između 0 i 230

→ to je potpuno zanemarivo u odnosu na prvi član

⇒ U slučaju makroskopskog sistema, broj stanja  $\Omega(E)$  sa energijom između  $E$  i  $E + \delta E$  je u jako dobroj aproksimaciji:

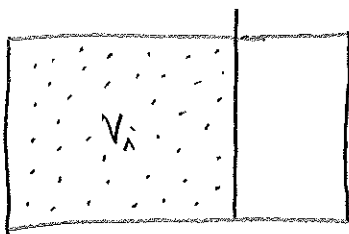
za  $E \neq E_0$   $\ln \Omega(E)$  je neovisno o  $\delta E$

$$\ln \Omega(E) \sim f$$

\*dokle god energija  $E$  nije jako blizu osnovnom stanju,  $\ln \Omega$  nije ovisan o veličini odabrane subdivizije  $\delta E$  i reda je veličine broja stupnjeva slobode sistema

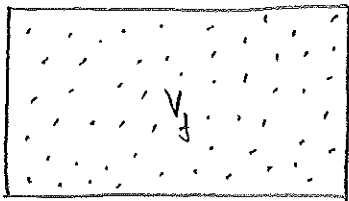


### 3.6 OGRANIČENJA, RAVNOTEŽA I IREVERZIBILNOST



→ u ravnoteži, broj dostupnih stanja sustavu je  $\Omega_i$

malenim pregradu



kada malenim pregradu, sustav ima manje ograničenja nego prije, pa se broj stanja dostupnih sustavu povećava.

$\Omega_f \rightarrow$  konačan broj stanja dostupnih sustavu

$$\Omega_f > \Omega_i$$

Može se dogoditi 2 slučaja:

1) Specijalni slučaj gdje je  $\Omega_i = \Omega_f$

Ako sustavu malenim nemo ograničenje i  $\Omega_i = \Omega_f$   
→ stanje ravnoteže se nastavlja

2) Uobičajeni slučaj  $\Omega_f > \Omega_i$

troukutno nakon uklanjanja barijere su dva stanja  $\Omega_i$  i dalje jednako vjerojatna, a ostala stanja ( $\Omega_f - \Omega_i$ ) imaju vjerojatnost 0.

→ to nije ravnotežna situacija i sustav se kreće mijenjati u vremenu do konačnog postizanja ravnoteže gdje je svih  $\Omega_f$  stanja jednako vjerojatno

Vjerojatnost da se sustav spontano opet nađe samo u  $\Omega_i$  stanjima:

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}$$

$$\Omega_f \gg \Omega_i$$

→ vjerojatnosti za ovo su skoro nikad veće  
takav proces zovemo ireverzibilnim

#### IREVERZIBILNI PROCES

proces koji je takav da se početna situacija ansambla izoliranih sustava podvrgnutih tom procesu ne može biti vraćena na staro samo nametanjem ograničenja (koje je tamo bilo prije)

→ u ireverzibilnim procesima raste stupanj nasumičnosti u sustavu

#### REVERZIBILNI PROCES

proces u kojem se početna situacija ansambla izoliranih sustava može rekonstruirati nametanjem ograničenja

### 3.7 INTERAKCIJA IZMEĐU SISTEMA



opet promatramo ansamblu  $N$  sistema poput  $A^*$   
 → možemo diskutirati o srednjoj prenosu energije  
 zbog procesa interakcije dva podsustava

početne energije:  $A \rightarrow \bar{E}_i$       konačne energije  $A \rightarrow \bar{E}_f$   
 $A' \rightarrow \bar{E}_i'$        $A' \rightarrow \bar{E}_f'$

ukupna energija izoliranog sustava  $A^*$  ostaje konstantna

$$\bar{E}_f + \bar{E}_f' = \bar{E}_i + \bar{E}_i'$$

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i$$

Očuvanje energije:  $\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0$

$$\Delta \bar{E}' = \bar{E}_f' - \bar{E}_i'$$

#### TERMALNA INTERAKCIJA

interakcija u kojoj entalpijski parametri sustava (pa tako i energetske  
 nivou) ostaju nepromijenjeni

$Q$  → toplina koju je sustav apsorbirao

(rezultirajuća promjena u srednjoj energiji sustava od termalne interakcije)

$$Q \equiv \Delta \bar{E}$$

$$Q' \equiv \Delta \bar{E}'$$

$$Q + Q' = 0 \quad (\text{gledamo sisteme } A \text{ i } A')$$

HLADNIJA SUSTAV - onaj koji prima en.

$$Q = -Q'$$

TOPLJI SUSTAV - onaj koji daje en.

#### TERMALNA IZOLACIJA (ADIJABATSKA IZOLACIJA)

Sistem je adijabatски (ili termalno) izoliran ako se može termalno  
 interagirati ni sa jednim drugim sistemom.

#### ADIJABATSKA INTERAKCIJA

interakcija u kojoj su interagirajući sistemi adijabatски izolirani  
 → u tom slučaju proces interakcije uključuje promjene u nekim vanjskim  
 parametrima sistema

#### RAD IZVRŠEN NA SISTEMU

povećanje u srednjoj energiji sistema koji je adijabatски izoliran

$$W = \Delta \bar{E} \quad \text{i} \quad W' = \Delta \bar{E}'$$

Vrijedi očuvanje:  $W + W' = 0$

$$\rightarrow W = -W'$$

## OPĆENITA INTERAKCIJA

- u općenitom slučaju interagirajući sustavi nisu adijabatski izolirani, miti su njihovi vanjski parametri fiksni

$$\Delta \bar{E} = W + Q$$

totalna srednja promjena energije  
interagirajućeg sustava

$W \rightarrow$  dio promjene srednje energije  
proizročen promjenom vanjskih parametara

$Q \rightarrow$  promjena srednje energije koja nije proizročena  
promjenom vanjskih parametara

PRVI ZAKON

TERMODINAMIKE

## INFINITEZIMALNA OPĆENITA INTERAKCIJA

$$\Delta \bar{E} \rightarrow d\bar{E}$$

$$W \rightarrow \delta W$$

$$Q \rightarrow \delta Q$$

$$d\bar{E} = \delta W + \delta Q$$

# 4 TERMALNA INTERAKCIJA

## 4.1 DISTRIBUCIJA ENERGIJE MEĐU MAKROSKOPSKIM SISTEMIMA

promatamo dva makroskopska sistema, A i A'. Njihove energije su E i E'.

→ podijelimo energetske skale na intervale  $\Delta E$

$\Omega(E) \rightarrow$  br. stanja dostupna A u intervalu energije između E i E +  $\Delta E$

$\Omega'(E') \rightarrow$  br. stanja dostupna A' u intervalu (E', E' +  $\Delta E$ )

A i A' imaju <sup>fiksirane</sup> zadane parametre, ali slobodno izmjenjuju energiju

$A^* \equiv A + A' \rightarrow$  sustav A\* je izoliran

$$E + E' = E^* = \text{konst.}$$

$$\rightarrow E' = E^* - E$$

promotrimo situaciju kada su A i A' međusobno u ravnoteži npr gdje je A\* u ravnoteži

→ koja je vjerojatnost P(E) da je energija sustava A jednaka E, gdje je E neka zadana vrijednost?

↳ među  $\Omega_{\text{tot}}^*$  mogućih stanja dostupnih A\*, koliko ih je  $\Omega^*(E)$  takvih gdje podsistemu A ima energiju E?

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega_{\text{tot}}^*} = C \Omega^*(E)$$

$C = \Omega_{\text{tot}}^{-1}$  konstanta nezavisna o energiji

$$\Omega^*(E) = \underbrace{\Omega(E)}_{\text{br. stanja u kojem A može biti a da ima energiju E}} \underbrace{\Omega'(E^* - E)}_{\text{broj stanja u kojem A' može biti, za zadanu energiju A (E) \rightarrow E' = E^* - E}}$$

br. stanja u kojem A može biti a da ima energiju E

broj stanja u kojem A' može biti, za zadanu energiju A (E)

$\rightarrow E' = E^* - E$

Vjerojatnost da sistem A ima energiju E:

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E)$$

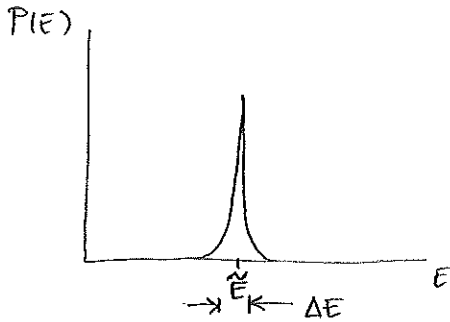
istražimo sada ovisnost  $P(E)$  o energiji  $E$ .

$\Omega(E) \rightarrow$  raste jako sa  $E$

$\Omega'(E') \rightarrow$  jako raste sa  $E'$

$\underbrace{\Omega(E)}_{\text{jako raste sa } E}$   $\underbrace{\Omega(E^* - E)}_{\text{jako pada sa } E}$

$\Rightarrow$  rezultira time da  $P(E)$  ima jako oštar maksimum na nekoj vrijednosti  $\tilde{E}$



$$\Delta E \ll \tilde{E}$$

na nekom području

$\Delta E$  je  $P(E)$  posebno velika

$\rightarrow$  mnogo je zgodnije promatrati vrijednost  $\ln P(E)$ , pošto logaritamska funkcija mnogo sporije varira.

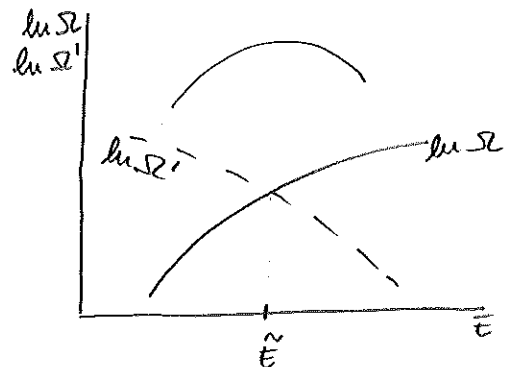
$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E) \quad \ln$$

$$E' = E^* - E$$

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E')$$

$E = \tilde{E} \rightarrow$  odgovara maksimumu  $\ln P$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 \rightarrow \text{mjest za maksimum } \ln P, \text{ odgovara i maksimumu } P(E).$$



$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

$$\rightarrow \boxed{\beta(E) = \beta'(E')}$$

gdje smo uveli definiciju:

$$\boxed{\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}}$$

## NEKE KONVENCIONALNE DEFINICIJE

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}$$

$\beta$  ima dimenziju recipročne energije

$$\boxed{\frac{1}{\beta} \equiv kT}$$

$k$  - Boltzmannova konstanta

$T$  - apsolutna temperatura sustava

Uvodimo definiciju  $T$  "in terms of"  $\ln \Omega$ :

$$\boxed{\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E}}$$

Gdje smo uveli novu veličinu  $S$  koju smo definirali kao:

$$\boxed{S = k \ln \Omega}$$

ENTROPIJA promatranog sustava

- entropija nam daje kvantitativnu mjeru nasumičnosti u sustavu

uvjet da  $P(E)$  bude maksimalna (od prije) je ekvivalentan izjavi da je entropija  $S^* \equiv k \ln \Omega^*$  cijelog sistema maksimalna obzirom na energiju  $E$  podsistema  $A$ .

$$S^* = S + S' = \max$$

Taj uvjet je zadovoljen ako:

$$T = T'$$

→ energija  $E$  podsistema  $A$  se mijenja tako da entropija cijelog izoliranog sustava  $A^*$  bude što veća

Tada je sustav  $A^*$  distribuiran preko najvećeg mogućeg broja stanja, pa je u svojem najnasumičnijem makroskopskom stanju.

## 4.2. PRIBLIŽAVANJE TERMALNOJ RAVNOTEŽI

Vjerojatnost  $P(E)$  ima jako šiljasti maksimum na energiji  $E = \tilde{E}$

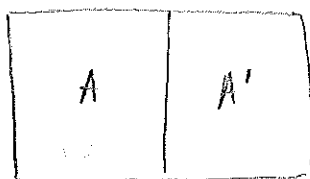
→ u stanju ravnoteže gdje su sustavi A i A' u termalnom kontaktu sustav A skoro uvijek ima energiju  $E$  jako blizu  $\tilde{E}$ ,

a A' ima energiju jako blisku  $\tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$

možemo jako dobro aproksimirati i reći da su te energije jednake

$$\bar{E} = \tilde{E} \quad \bar{E}' = \tilde{E}'$$

promotrimo sada situaciju gdje su A i A' početno izolirani



$\bar{E}_i, \bar{E}'_i \rightarrow$  početne energije A i A'

→ uspostavimo termalni kontakt između A i A'

Sustavi će izmjenjivati energiju i ne uspostavi se ravnoteža:

konačne energije:  $\bar{E}_f = \tilde{E}$  i  $\bar{E}'_f = \tilde{E}'$

$\beta$ -parametri sustava će onda biti međusobno jednaki:

$$\beta_f = \beta'_f$$

$$\beta_f = \beta_f(\bar{E}_f) \quad \beta'_f = \beta'_f(\bar{E}'_f)$$

→ izmjena energije dođe se ne postigne stanje maksimalne entropije  
Konačna vjerojatnost (ili entropija) nikada ne može biti manja od početne

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i)$$

$$\boxed{\Delta S + \Delta S' \geq 0}$$

$$\Delta S = S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i)$$

$$\Delta S' = S'(\bar{E}'_f) - S'(\bar{E}'_i)$$

Sustavi će se mijenjati  
do ne uspostave situaciju  
maksimalne vjerojatnosti

U procesu izmjene energije, totalna energija sistema je očuvana

$$\rightarrow \boxed{Q + Q' = 0}$$

OPĆENITO:

ako su energije sustava takve da  $\beta_A \neq \beta_{A'}$  sustavi će u vremenu izmjenjivati energiju preko izmjene topline sve dok ne dođe do stanja ravnoteže, tj. maksimalne entropije i bude:

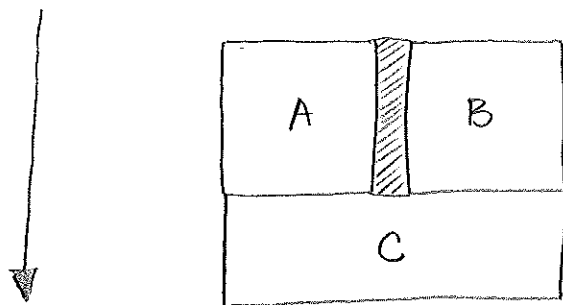
$$\beta_f = \beta'_f$$

### 4.3 TEMPERATURA

Parametar  $\beta$  (odnosno  $T = \frac{1}{k\beta}$ ) ima dva svojstva:

- 1) Ako su dva sistema zasebno u ravnoteži i imaju istu vrijednost parametra, onda će dovodenjem u termalni kontakt jedan s drugim i ostati u ravnoteži. Neće biti prijenosa topline.
- 2) Ako su sistemi karakterizirani različitim vrijednostima parametra, a svaki je za sebe u ravnoteži, kada ih dovedemo u termalni kontakt ravnoteža više neće biti očuvana. Doći će do prijenosa topline.

#### NULTI ZAKON TERMODINAMIKE



A je u ravnoteži sa C  
B je u ravnoteži sa C  
→ Onda su i A i B međusobno u ravnoteži

\* Ako su dva sistema u termalnoj ravnoteži sa trećim, onda su i međusobno u ravnoteži. \*

#### TERMOMETAR

relativno mali makroskopski sistem tako napravljen da samo jedan od njegovih makroskopskih parametara mijenja kada sistem dobiva ili gubi energiju usljed termalne interakcije.

#### TERMOMETRIČKI PARAMETAR

varijabilni makroskopski parametar nekog termometra

- Dva sistema će nakon stavljanja u termalni kontakt ostati u ravnoteži ako i samo ako imaju istu temperaturu u odnosu na isti termometar.
- Ako je parametar  $\beta$  korišten kao termometrički parametar nekog termometra, onda neki takav termometar daje jednaku vrijednost pri čitanju temperature nekog sustava.

#### APSOLUTNA TEMPERATURA

$$T = (k\beta)^{-1}$$



# SVOJSTVA APSOLUTNE TEMPERATURE

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

- Absolutna temperatura bilo kojeg uobičajenog sustava je pozitivna

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f \quad \begin{array}{l} f - \text{br. stupnjeva slobode} \\ E_0 - \text{osnovno stanje} \end{array}$$

$$\ln \Omega \sim f \ln(E - E_0) + \text{const}$$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0} \quad \begin{array}{l} \text{pogledimo veličinu } T \text{ da postavimo} \\ \bar{E} = \bar{E} \end{array}$$

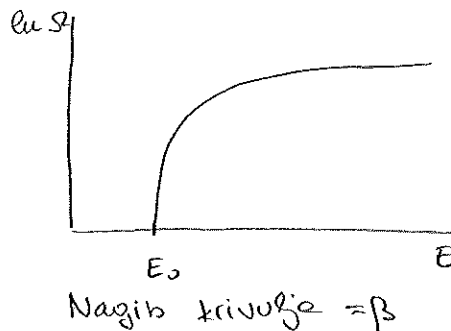
$$kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f}$$

- Za bilo koji uobičajeni sistem na apsolutnoj temperaturi  $T$ , veličina  $kT$  je od priroke jednaka srednjoj energiji po stupnju slobode sistema

kako parametar  $\beta$ , odnosno  $T$  variraju s energijom  $E$ ?

$\beta \rightarrow$  daje nagib krivulje  $\ln \Omega$  u ovisnosti o  $E$

$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0$  za bilo koji sistem



$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{(E - E_0)^2} < 0$$

$\beta$  pada kako  $E$  raste  $\Rightarrow T$  raste sa  $E$

- apsolutna temperatura nekog sistema je rastuća funkcija energije tog sistema

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{k\beta} \right) = -\frac{1}{k\beta^2} \frac{\partial \beta}{\partial E} \rightarrow \frac{\partial T}{\partial E} > 0$$

- kada postavimo dva sustava u termalni kontakt, toplinu daje onaj sistem s većom apsolutnom temperaturom, a prima ju onaj s manjom

#### 4.4 MALI PRIJENOS ENERGIJE

postavimo sustav A u termalnu kontakt s velikim drugim sustavom, A apsorbira malu količinu toplive

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0$$

rezultantna promjena u srednjoj energiji je mala u odnosu na srednju energiju

$$\Delta \bar{E} = Q \ll \bar{E} \quad (\text{iznad osnovnog stanja})$$

tada se i temperatura promijeni za malu vrijednost

$$\Delta \beta = \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \sim \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} Q \sim -\frac{\beta}{\bar{E} - E_0} Q$$

$$\Rightarrow |\Delta \beta| = \left| \frac{\partial \beta}{\partial E} Q \right| \ll \beta$$

$$T = (k\beta)^{-1} \quad \ln T = -\ln \beta - \ln k \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\Delta T}{T} \right) = - \left( \frac{\Delta \beta}{\beta} \right)$$

$$|\Delta T| \ll T$$

U procesu apsorpcije energije se i broj stanja  $\Omega(E)$  dostupam A također mijenja

→ razvojem u Taylorov red

$$\begin{aligned} \ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) &= \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right) Q + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right) Q^2 + \dots \\ &= \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \dots \end{aligned}$$

Pošto je  $Q \ll$ , apsolutna temp. A je u principu nepromijenjena pa zadržavamo  $\partial \beta / \partial E$

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} Q = \beta Q$$

U procesu apsorpcije toplive Q, entropija sustava na temperaturi T se promijeni za  $\Delta S$ :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{za mali } Q$$

→ infinitezimalni zapis:

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$$

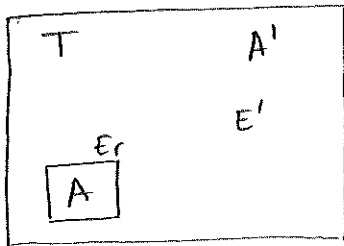
$dS$  - pravi diferencijal

$\delta Q$  - infinitezimalna veličina nije pravi diferencijal

## 4.5 SISTEM U KONTAKTU S TOPLINSKIM SPREMNIKOM

→ imamo sistem A koji je u kontaktu s toplinskim spremnikom temperature  $T$ .

pod uvjetima ravnoteže, koja je vjerojatnost da nađemo A u bilo-kakvom specifičnom stanju  $r$  energije  $E_r$ ?



$$P_r = ?$$

$$A^* \quad E' = E^* - E_r$$

$E^*$  Kad je A u jednom definiranom stanju  $r$ , broj stanja dostupnih  $A^*$  je

$$\Omega'(E^* - E_r) \rightarrow \text{br. stanja dostupnih } A'$$

A je mnogo manji od topl. spremnika

$P_r \propto \Omega'(E^* - E_r)$  vjerojatnost da se A nađe u  $r$  je proporcionalna broju stanja dostupnih  $A^*$  za znanu A u stanju  $r$

netko je A mnogo manji od ostatka rezervoara  $A'$  i da  $E_r$  zadovoljava:

$$E_r \ll E^*$$

Razvijemo  $\ln \Omega'(E')$  oko vrijednosti  $E' = E^*$

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E^* - E_r) &= \ln \Omega'(E^*) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] E_r \\ &= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r \end{aligned}$$

$$\beta \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]$$

$$\beta = 1/kT$$

$$\rightarrow \Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r}$$

$\Omega'(E^*) \rightarrow$  konstanta neovisna o  $r$

$$\Rightarrow \boxed{P_r = C e^{-\beta E_r}} \quad C - \text{konstanta proporcionalnosti neovisna o } r$$

### BOLTZMANN FACTOR

Factor  $e^{-\beta E}$

gdje je  $E$  energija,

$$\text{a } \beta = \frac{1}{kT}$$

Boltzmannov faktor  $e^{-\beta E}$  odgovara određenoj raspodjeli vjerojatnosti zvanjoj KANONSKA RASPODJELE

### KANONSKA RASPODJELE

raspodjele vjerojatnosti gdje je vjerojatnost  $P_r$  da nađemo sistem u stanju  $r$  s energijom  $E_r$  dana sa:

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}$$

gdje je  $\beta = (kT)^{-1}$  parametar apsolutne temperature toplinskog spremnika s kojim je sustav u ravnoteži

KANONSKI ANSAMBL - Ansambl sistema koji su  $N_i$  u kontaktu s toplinskim spremnikom temperature  $T$

Konstantu proporcionalnosti određujemo iz uvjeta normalizacije:

$$\sum_r P_r = 1$$
$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1$$

$$\rightarrow P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

### SREDNJA VRIJEDNOST NEKE VEIČINE

$y_r$  → neka veličina koja poprima vrijednost  $y_r$  u stanju  $r$  sustava  $A$

$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

→ Sumacija je po svim stanjima sustava  $A$ .

### 4.6 PARAMAGNETIZAM

→ prethodno

## 4.7 SREDNJA ENERGIJA IDEALNOG PLINA

posmatramo idealni plin  $N$  molekula (istih), svaki ima masu  $m$ , u kutiji s koordinatama dužine  $L_x, L_y, L_z$

→ pretpostavimo da je plin dovoljno rijedak da je broj  $N$  molekula u volumenu  $V = L_x L_y L_z$  dovoljno mali tako da je srednji razmak među molekulama dovoljno velik.

Da pojednostavljujuća uvjeta su ouda zadovoljena:

- srednja potencijalna energija među molekulama je jako mala u odnosu na srednju kinetičku energiju
- dovoljno je fokusirati se samo na jednu molekulu kao entitet kojeg možemo identificirati unatoč nerazpoznatljivosti molekula  
→ za takav plin kažemo da je **NEDEGENERIRAN** (razmak među molekulama je mnogo veći od De Broglieove velike dužine molekula)

Vjerojatnost pronađenja neke molekule u jednom od svojih kvantnih stanja  $r$ , s energijom  $\epsilon_r$  je dana kanonskom raspodjelom:

$$P_r = \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}$$

→ SLUČAJ MONOATOMNOG PLINA (npr He)

energija 1 molekule:

$$\epsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

↳ samo kinetička energija

svako moguće kvantno stanje molekule  $r$  je označeno kvantnim brojevima  $\{n_x, n_y, n_z\}$

→ AUO IMAMO POLIATOMNI PLIN: (npr  $O_2, N_2, CH_4$ )

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)} \quad \text{intra molekularna energija (rotacija i vibracija)}$$

↳ kin. energija translacije

imamo  $r \rightarrow \{n_x, n_y, n_z; n_i\}$

$$\epsilon_r = \epsilon^{(k)}(n_x, n_y, n_z) + \epsilon^{(i)}(n_i)$$

$\epsilon^{(i)}$  ne ovisi o  $L_x, L_y, L_z$

# RACUN SREDNJE ENERGIJE

Srednja energija:

$$\bar{\epsilon} = \sum_r P_r \epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \rightarrow \text{ovo možemo jednostavnije zapisati tako da brojnik izrazimo preko matricijala}$$

$$\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \epsilon_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\sum e^{-\beta \epsilon_r})$$

$$\boxed{Z \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \quad \text{PARTICIJSKA FUNKCIJA}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{-\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \rightarrow \boxed{\bar{\epsilon} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

MONOATOMSKI PLIN:

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right]$$

$$\rightarrow \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] = \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

$n_x$  se javlja samo u 1. členu,  $n_y$  samo u 2. i  $n_z$  samo u 3., tako da sumu možemo preobratiti u produkt

$$Z = Z_x Z_y Z_z$$

$$Z_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right]$$

$$Z_y = \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right]$$

$$Z_z = \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp \left[ - \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x$$

$$= \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{L_x}{\pi \hbar} \right) \int_0^{\infty} \exp(-u^2) du$$

ovo smo postavili u 0 i to je ok approx

koefficienti  $n_x, n_y, n_z$  su jako mali, osim za jako veliki  $\beta$  (ekstremno)

$\rightarrow$  kod evaluiranja upr  $Z_x$  možemo sumu zamijeniti integralom

$$u \equiv \left( \frac{\beta}{2m} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi \hbar}{L_x} \right) n_x$$

$$n_x = \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{1/2} \left( \frac{L_x}{\pi \hbar} \right) u$$

$$\rightarrow \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

(već je)

$$Z_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}$$

$b =$  konstanta koja je određena masom molekule

$$\parallel b = \sqrt{\frac{m}{2\pi}} \cdot \frac{1}{v} \parallel$$

Odgovarajući:  $Z_y$  i  $Z_z$  se dobivaju analogno postupku za  $Z_x$

Konačno:

$$Z = \left( b \frac{L_x}{\beta^{1/2}} \right) \left( b \frac{L_y}{\beta^{1/2}} \right) \left( b \frac{L_z}{\beta^{1/2}} \right)$$

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} \quad V \equiv L_x L_y L_z \rightarrow \text{Volumen kutije}$$

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b$$

A time u principu završavamo račun i dobivamo izraz za srednju energiju.

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \left( - \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{\beta} \right)$$

Za monoatomsku molekulu:

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} kT}$$

Ali molekule plina nisu monoatomske imamo srednju energiju molekule:

$$\bar{E} = \bar{E}^{(k)} + \bar{E}^{(i)} = \frac{3}{2} kT + \bar{E}^{(i)}(T)$$

$\rightarrow$  pošto je ovo neovisno o dimenzijama kutije može samo biti funkcija temperature.

IDEALNI PLIN  $\rightarrow$  zanemariva međumolekulska interakcija

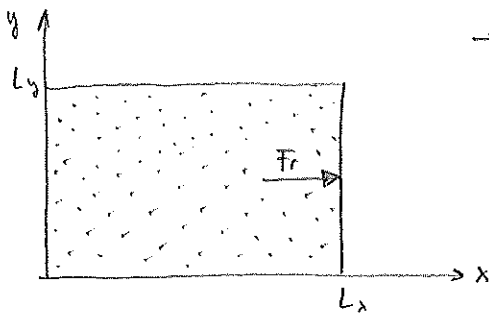
$$\bar{E} = N \bar{E} \rightarrow \text{Srednja energija cijelog plina je sama srednja energija zasebnih molekula}$$

Za idealni plin

$$\bar{E} = E(T)$$

neovisno o dimenzijama spremnika

### 4.8 SREDNJI TLAK IDEALNOG PLINA



→ spremnik ispunjen idealnim plinom  
molekula u stanju  $r$  na zid djeluje  
silom  $F_r$  u  $x$  smjeru

$$F_r dL_x = -d\varepsilon_r$$

$$\Rightarrow F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}$$

Srednja sila  $\bar{F}$  kojom molekula djeluje na zid:

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \left(-\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}\right)}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}$$

$$-\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} = -\sum_r \left(-\frac{1}{\beta}\right) \frac{\partial}{\partial L_x} (e^{-\beta \varepsilon_r})$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}\right)$$

Upotrijebimo 2-partičnu funkciju kao pokazat:

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial L_x} \Rightarrow \boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}}$$

Od prije imamo:  $\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b$  ↑  
molekula

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x} \Rightarrow \boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}}$$

ako molekula nije monoatomska:

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x} [\varepsilon_r^{(k)} + \varepsilon_r^{(a)}] = -\frac{\partial \varepsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}$$

jer znamo da  $\varepsilon_r^{(a)}$  ne ovisi o dimenzijama kutije

→ idealni plin → totalna srednja normalna sila:  $\bar{F} \cdot N$  ↑  
br. molekula u plinu

$$\bar{p} = \frac{N \bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V} kT$$

površina



$$\bar{p}V = NkT$$

odnosno

$$\bar{p} = nkT$$

$$V = L_x L_y L_z$$

$n = \frac{N}{V}$  → broj molekula po jedinici volumena

## DISKUSIJA

drugi način zapisati:

$$\bar{p}V = \nu RT \quad N = \nu N_A$$

$\nu$  = broj molova u plinu

$N_A$  = Avogadrov broj

$R$  → plinska konstanta

$$R = N_A k$$

## JEDNADŽBA STANJA

relacija koja povezuje volumen, srednji tlak i apsolutnu temperaturu nekog makroskopskog sistema.

### • BOYLE-OV ZAKON

$\bar{p}V = \text{const}$  za idealni plin na stalnoj temperaturi

•  $V = \text{const} \rightarrow \bar{p} \sim T$

• jednadžba stanja ovisi samo o broju molekula, ali nema spomena o prirodi tih molekula

→ Jednadžba stanja je ista za bilo koji plin akole gas je on dovoljno rijedak da ga možemo smatrati idealnim

# 5 MAKROSKOPSKA TEORIJA I MAKROSKOPSKA MJERENJA

## 5.1 ODREĐIVANJE APSOLUTNE TEMPERATURE

- bilo koji plin, dovoljno razrijeđen da bismo ga smatrali idealnim može poslužiti za mjerenje apsolutne temperature
- trećom točku s kojom ćemo usporediti temperaturu nečega, međunarodnom konvencijom je za to odabrana trojna točka vode

TROJNA TOČKA → makrostanje njeke čiste supstance gdje njena plinovita, tekuća i kruta faza mogu koegzistirati u ravnoteži

$T_t \equiv 273.16$  točno apsolutna temperatura trojne točke vode

## KELVINOVA TEMPERATURNNA SKALA

apsolutna temperatura izražena na skali gdje je temperatura trojne točke vode 273.16 K.

VRIJEDNOSTI KONSTANTI:

plinska konstanta:  $R = 8.31434 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Avogadrov broj:  $N_A = 6.02252 \times 10^{23}$  molekula/mol

Boltzmannova konstanta:  $k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$  (J/K)

## TEMPERATURA U CELZIJUSIMA

$$\theta_c \equiv (T - 273.15) ^\circ \text{C}$$

na ovoj skali se voda smrzava na  $0^\circ \text{C}$ , a kuha na  $100^\circ \text{C}$

## 5.2 VISOKE I NISKE APSOLUTNE TEMPERATURE

TOČKA TALISTA - temperatura na kojoj kruto i tekuće stanje neline tvori koegzistenciju u ravnoteži

TOČKA VRELIŠTA - temperatura na kojoj tekuće i plinovito stanje neline tvori koegzistenciju u ravnoteži.

promotrimo tako koji nubičajeni makroskopski sistem. Absolutna temperatura je pozitivna i  $kT$  je reda veličine:

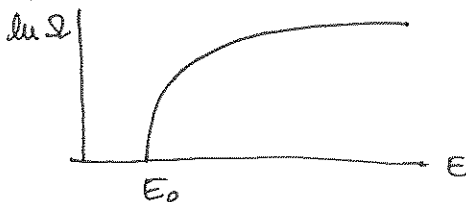
$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f} \quad \begin{array}{l} \bar{E} - \text{srednja energija} \\ E_0 - \text{osnovno stanje} \end{array} \quad f - \text{br. stupnjeva slobode}$$

svaki sustav ima svoju minimalnu moguću energiju,  $E_0$ , slijedi da apsolutna temperatura ima svoju najmanju moguću vrijednost  $T=0$  kojoj sistem poprima kako prikazi svojem osnovnom stanju.

→ nema gornjeg limita na temperaturu, kao što ni nema gornjeg limita za maksimalnu kinetičku energiju

⇒ sve je to posljedica definicije apsolutne temperature

$$\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$



entropija  $S = k \ln \Omega$  je oko  
ravnotežnog stanja jako mala

$$E \rightarrow E_0 \quad S \rightarrow 0$$

Broj stanja jako raste s porastom energije sistema

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}$$

Kako energija  $E$  pada do svoje najniže vrijednosti  $E_0$ ,  $\beta$  jako raste,  
a  $T \propto \beta^{-1} \rightarrow 0$

kako  $T \rightarrow 0$   $S \rightarrow 0$

← ovo nazivamo i TREĆIM  
ZAKONOM TERMODINAMIKE

Niska temperatura → mala entropija → povećani red u sustavu  
vodi do zanimljivih svojstava poput supravodljivosti  
ili superfluidnosti

eksperimentalno se lako dođe do temperatura do  $0.3^\circ\text{K}$   
mnogo teže, ali izvedivo → čak do  $10^{-6}\text{K}$

### 5.3 RAD, UNUTARNJA ENERGIJA I TOPLINA

$\Delta E = W + Q$  osnovna veza između promjene srednje energije sistema, rada koji je na njemu izvršen i topline koju je apsorbirao

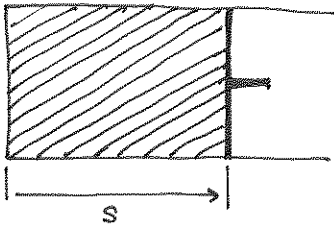
#### RAD

• povećanje srednje energije sistema kada je on termalno izoliran i neli makroskopski parametar mu se promijeni

#### KVAZISTATIČKI PROCESI

procesi koji su dovoljno spori da za njih možemo reći da cijelo vrijeme ostaju u ravnoteži:

↳ njih nam je zgodnije promatrati



• fluid u cilindru s pomičnim klipom površine  $A$

$$V = As \text{ volumen fluida}$$

$$p = F/A \rightarrow \text{sila kojom fluid djeluje na klip} = \bar{p}A \text{ (u desno)}$$

$$\text{sila kojom klip djeluje na fluid} = \bar{p}A \text{ (u lijevo)}$$

neka se klip pomikne (vrlo sporo) u desno za  $ds$   
promjena volumena:  $dV = AdS$

$$\text{Rad izvršen na fluidu: } \delta W = (-\bar{p}A)ds = -\bar{p}(AdS)$$

$$\boxed{\delta W = -\bar{p}dV}$$

- se javlja jer su pomeni  $ds$  i sila koja djeluje na plin u suprotnim smjerovima

UKUPAN RAD NA PLIN:

$V_i$  - početni volumen,  $V_f$  - konačni volumen

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \bar{p} dV = \int_{V_f}^{V_i} \bar{p} dW$$

rad izvršen na fluidu je:

pozitivan ako  $V_f < V_i$

Negativan ako  $V_f > V_i$

## UNUTARNJA ENERGIJA

↳ totalna energija svih čestica nekog malog skopskog sistema u referentnom sustavu gaje je centar mase sistema u mirovanju

• kao i inače, srednju unutrašnju energiju ima misla razmatrati u odnosu na neku njeenu vrijednost u nekom standardnom makrostanju tog sistema

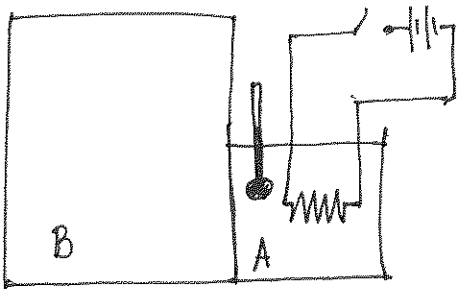
→ samo su PROMJENE u srednjoj energiji d'izhalno relevantne

## TOPLINA

Mjerenje topline (kalorimetrija) se može reducirati na mjerenje rada.

Toplinu  $Q$  koju je neki sistem apsorbirao možemo mjeriti na dva načina:

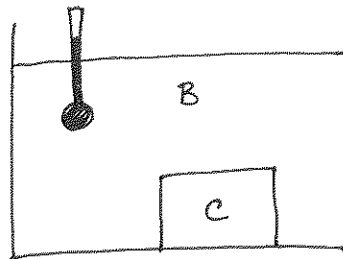
- direktno mjerenje preko rada
- usporedbom sa znanom promjenom unutarnje energije nekog drugog sistema koji je predao toplinu  $Q$ .



$$W = \Delta \bar{E}_A + \Delta \bar{E}_B$$

$$\Delta \bar{E}_B = Q_B$$

$$Q_B = W - \Delta \bar{E}_A$$



$$Q_C + Q_B = 0$$

$$\Delta \bar{E}_B = Q_B \rightarrow \text{odmah znamo } Q_C$$

## 5.4 TOPLINSKI KAPACITET

Ako <sup>Q</sup> dodavanjem infinitezimalnog "kolicine" topline  $\delta Q$  temperatura sistema porisi za  $dT$  dok su svi drugi makroskopski parametri tog sistema ostali isti, toplinski kapacitet sistema  $C_y$  (za fiksni  $y$ ) je definiran kao:

$$C_y \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_y$$

SPECIFIC HEAT  $\rightarrow$  količina topline  $\delta Q$  koju trebamo dodati homogenu (to je nama) <sup>istota topl.</sup> sistem da bi mu se temperatura digla za  $dT$  ovini o ukupnom broju čestica  $n$  u sistem.

MOLARNI TOPLINSKI KAPACITET  $C_y$  po  $n$  molar:

$$c_y \equiv \frac{1}{n} C_y = \frac{1}{n} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_y$$

SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITET (po jedinici mase)

$$c_y' \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_y$$

Ako na sustav nije izvršen nikakav rad imamo:

$$C_x \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x = \left( \frac{\delta \bar{E}}{\delta T} \right)_x \quad x \rightarrow \text{uvijesti parametri, kolektivni}$$

toplinski kapacitet je uvijek pozitivan

$$C_x > 0$$

Za plin dovoljno razrijeden da bude idealan i nede degeneriran.

Monoatomni plin:  $\bar{E} = \frac{3}{2} N_A k T = \frac{3}{2} R T$   $R = N_A k$

Specifični molarni toplinski kapacitet  $C_v$ :

$$C_v = \left( \frac{\delta \bar{E}}{\delta T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad \text{za monoatomni idealni plin.}$$

## 5.5 ENTROPIJA

$dS = \frac{\delta Q}{T}$  ova relacija sugerira da bismo mogli odrediti entropiju sistema mjerenjem topline i apsolutne temperature

Ali je toplinski kapacitet funkcija temperature, onda bi računanje entropije trebalo biti jednostavno.

• uela je sustav u ravnoteži na temperaturi  $T$  i doala mu se termalnim kontaktom  $\delta Q$

promjena entropije:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_x(T) dT}{T}$$

• sad recimo da želimo uspoređivati entropiju u dva različita makrostanja sistema gdje su ekstermi parametri isti

inamo  $T_a$  u jednom i  $T_b$  u drugom stanju

$$S_a \equiv S(T_a)$$

možemo izračunati razliku u entropiji ako zamislimo

$$S_b \equiv S(T_b)$$

da sustav ide iz stanja  $a$  u  $b$

$$T_a \rightarrow T_b$$

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT$$

Ako toplinski kapacitet ne ovisi o temperaturi:

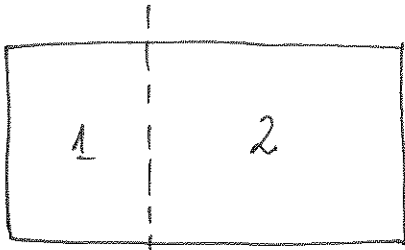
$$S_b - S_a = C_x (\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a}$$

$$T \rightarrow 0 \quad C_x(T) \rightarrow 0$$

↳ Ovo se brine da  $\int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT$  ne divergira za  $T_a = 0$

• to je općenito svojstvo koje mora zadovoljavati toplinski kapacitet bilo koje supstance

## 5.6 INTENZIVNI I EKSTENZIVNI PARAMETRI



Subdivizija homogenog makroskopskog sistema na dva dijela

Neka je  $y$  → parametar koji karakterizira cijeli sistem  
 $y_1$  → parametar koji karakterizira podsistem 1  
 $y_2$  → parametar koji karakterizira podsistem 2

• Parametar  $y$  je INTENZIVAN ako:

$$y = y_1 = y_2$$

• Parametar  $y$  je EKSTENZIVAN ako:

$$y = y_1 + y_2$$

INTENZIVNI PARAMETAR - makroskopski parametar koji opisuje sustav u ravnoteži i ima jednaku vrijednost za bilo koji dio sistema.

( $S$ ,

EKSTENZIVNI PARAMETAR - makroskopski parametar koji opisuje sustav i vrijednost mu je suma njegove vrijednosti po svakom dijelu sistema

( $\bar{E}, S, V, \dots$ )



# 6 KANONSKA RASPODJELA U KLASIČNOJ APROKSIMACIJI

## 6.1 KLASIČNA APROKSIMACIJA

### VALJANOST KLASIČNE APROKSIMACIJE

{ klasični opis ne može biti valjan } → tada kod jedne do druge  
 { ako:  $kT \lesssim \Delta E$  } energije (povećati sa  $\Delta E$ )  
 vjerovatnost straću mijenja

klasična approx:  $\Delta E \ll kT \rightarrow$  tu možemo koristiti klasični opis

- klasična aproksimacija je valjana ako pokazemo da su kvantumehantički efekti na sustav zanemarlivi

Heisenbergova neodređenost: (fundamentalno kvantumehantičko ograničenje za misleuo korištenje klasičnih koncepata)

$$\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar$$

da bi bio smislen, klasični opis sistema na nekoj temperaturi mora moći razmatrati česticu lokaliziranu na nekoj tipičnoj minimalnoj udaljenosti  $s_0$ . Po je onda tipična količina gibanja te čestice ako su  $s_0$  i  $p_0$  dovoljno veliki da:

$s_0 p_0 \gg \hbar$ , tada su ograničenja nametnuta Heisenbergovim principu zanemarliva.

KLASIČNI OPIS JE VALJAN AKO:  
 $s_0 p_0 \gg \hbar$   
 $s_0 \gg \lambda_0$

→ gdje smo uveli tipičnu duljinu  $\lambda_0$

$$\lambda_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{h}{p_0}$$

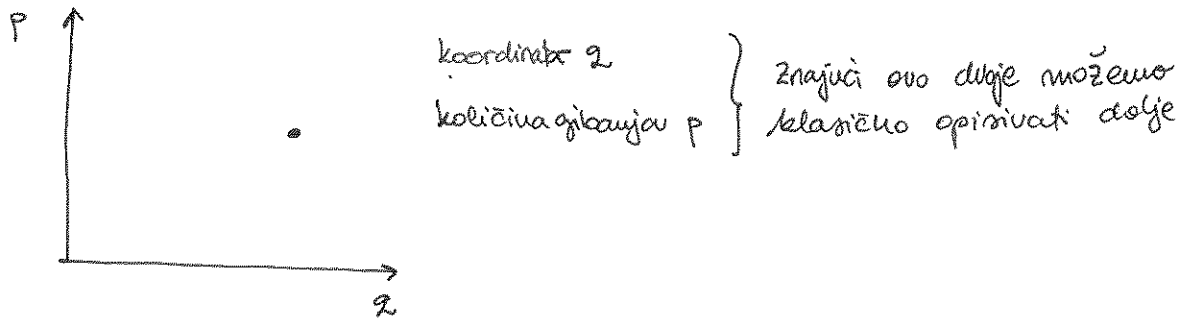
↳ tada su valna svojstva čestice zanemarliva

→ to je samo de Broglieva valna duljina  $h/p_0$  podijeljena s  $2\pi$

## KLASIČNI OPIS

→ kako specificirati mikrotajne terminima klasične mehanike?

promotrimo jednu česticu koja se gibala u jednoj dimenziji:



### FAZNI PROSTOR

Kartezijanski višedimenzionalni prostor na čijem su onima sve koordinate i količine gibanja koje opisuju sustav u klasičnoj mehanici.

Točka u tom prostoru precizira sve koordinate i momente (ukl. giba.) tog sistema.

- napravimo subdiviziju  $p$  i  $q$  u male intervale  $\Delta p$  i  $\Delta q$   
fazni prostor je tada podijeljen na male ćelije jednake veličine dvodimenzionalnog "volumena"

$$\Delta q \Delta p = h_0$$

$h_0 \rightarrow$  mala konstanta (dimenzije angularnog momenta)

$\{q, p\} \rightarrow$  ovalnim zapisom znamo da por brojem leži između

Generalizacija na proizvoljno složen sustav:

$$p_1, p_2, \dots, p_f \text{ i } q_1, q_2, \dots, q_f$$

$f$  koordinata  $q_1, \dots, q_f$  i  $f$  odgovarajućih momenta  $p_1, \dots, p_f$   
↳ broj stupnjeva slobode

Za svaki  $i$ :  $\Delta q_i \Delta p_i = h_0$   $h_0 \rightarrow$  mala konst. nezavisna o  $i$

$\{q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f\} \rightarrow$  ovo je opet "točka" u faznom prostoru dimenzije  $2f$

$$(\Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_f \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_f) = h_0^f$$

\* Sustav sistema može biti opisanu određivanjem u kojemu setu intervala (u kojoj ćeliji u faznom prostoru) koordinate  $q_1, q_2, \dots, q_f$  i momenti  $p_1, p_2, \dots, p_f$  leže

# KLASIČNA STATISTIČKA MEHANIKA

Ako je izolirani sustav u ravnoteži, možemo ga s jednakom vjerojatnošću naći u svim njemu dostupnim stanjima, tj. u svakoj od njemu dostupnih delija u faznom prostoru.

→ brojaje stanja je ekvivalentno u faznom prostoru

Ako je klasično opisani sistem A u termalnoj ravnoteži sa toplinskim spremnikom temperature  $T = (k\beta)^{-1}$ , vjerojatnost  $P_r$  nalaziti se u tom sistemu u nekom stanju  $r$  energije  $E_r$  je:

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \quad *$$

tu je stanje  $r$  odnosi na neki  $r$ -ti dio faznog prostora gdje koordinate i momenti sustava A imaju iznose  $\{q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f\}$

onda je energija  $E_r$ :

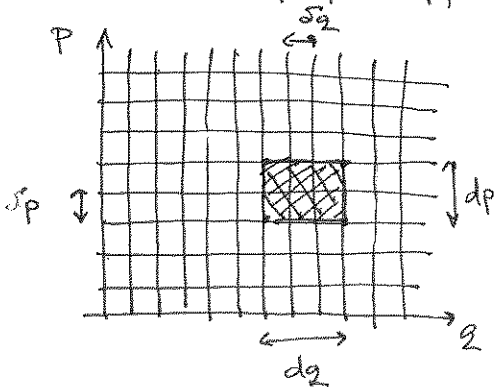
$$E_r = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$$

Zgodno je zapisati kanonsku raspodjelu u terminima gustoće vjerojatnosti:

\*\*  $\rho(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \equiv$  vjerojatnost da sistem A u kontaktu s toplinskim spremnikom materije s prvu koordinatu između  $q_1$  i  $q_1 + dq_1$  ... f-tom koordinatu između  $q_f$  i  $q_f + dq_f$  prvu momentu između  $p_1$  i  $p_1 + dp_1$ , ... f-tim momentu između  $p_f$  i  $p_f + dp_f$ .

dio intervale  
 $dq_i \gg \delta q_i$   
 $dp_i \gg \delta p_i$   
 → subdivizija faznog prostora

$(dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f)$  sadrži unostvo delija volumena  $(\delta q_1 \dots \delta q_f \delta p_1 \dots \delta p_f) = h^{2f}$



Vjerojatnost \*\* dobivamo tako da pomnožimo \* materije A u bilo kojoj deliji s ukupnim brojem delija u faznom prostoru  $(dq_1 \dots dp_f) / h^{2f}$

$$\rho(q_1, \dots, p_f) dq \dots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h^{2f}}$$

$$\rho(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = C e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f$$

C - konstanta proporcionalnosti koja uključuje i  $h^{2f}$

C određimo iz normalizacije:

$$\int \rho(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = 1 \quad \rightarrow \quad C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f$$

## 6.2 MAXWELLOVA DISTRIBUCIJA BRZINA

• Imamo idealni plin u spremniku volumena  $V$  u ravnoteži na temperaturi  $T$

- plin može sadržavati mnoštvo različitih vrsta molekula  
energija  $\epsilon$  jedne molekule (nema vanjskih sila)

$$\epsilon = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2} \frac{\vec{p}^2}{m} \quad \left. \begin{array}{l} \vec{v} \rightarrow \text{brzina čestice} \\ \vec{p} \rightarrow \text{impuls čestice} \end{array} \right\} \text{mase } m$$

idealni plin  $\rightarrow$  svaka pot. energija je zamecniriva

3 koordinate položaja i 3 koord. impulsa čestice

$x, y, z$

$p_x, p_y, p_z$

"Volumen" faznog prostora  $(dx dy dz dp_x dp_y dp_z) \equiv d^3\vec{r} d^3\vec{p}$

$$d^3\vec{r} \equiv dx dy dz$$

$$d^3\vec{p} \equiv dp_x dp_y dp_z$$

Koristeći kanonsku raspodjelu dobivamo vjerojatnost da se čestica nalazi između  $\vec{r}$  i  $\vec{r} + d\vec{r}$  i  $\vec{p}$  i  $\vec{p} + d\vec{p}$ .

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)} d^3\vec{r} d^3\vec{p} \quad \beta = (kT)^{-1}$$

Možemo izraziti rezultate u ovisnosti o  $p^2 = \vec{p}^2$   
brzini ako pišemo  $\vec{v} = \vec{p}/m$

$$P(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v} \propto e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3\vec{r} d^3\vec{v}$$

Vjerojatnost da se čestica nalazi između  $\vec{r}$  i  $\vec{r} + d\vec{r}$  i ima brzinu između  $\vec{v}$  i  $\vec{v} + d\vec{v}$

$$d^3\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z \quad \text{i} \quad v^2 = \vec{v}^2$$

$f(\vec{v}) d^3\vec{v} \equiv$  srednji broj molekula (specifične vrste) po jediničnom volumenu koje imaju brzinu između  $\vec{v}$  i  $\vec{v} + d\vec{v}$ .

$N$  molekula  $\propto$  nezavisno kreće

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{N P(\vec{r}, \vec{v}) d^3\vec{r} d^3\vec{v}}{d^3\vec{r}}$$

MAXWELLOVA RASPODJELE BRZINA

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v} = C e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3\vec{v}$$

$P'$  (ili  $f$ ) ovisi samo o iznosu brzine, ne smjeru.

$$f(\vec{v}) = f(v) \quad v = |\vec{v}|$$

po simetriji nema preferiranog smjera kretanja

## 6.3 DISKUSIJA O MAXWELLOVOJ RASPODJEI

### RASPODJEI KOMPONENTE BRZINE

pratimo komponentu brzine neke čestice u nekom mjeru, npr  $x$ .

$g(v_x)dv_x \equiv$  srednji broj čestica po jediničnom volumenu koji ima  $x$  komponentu brzine u rasponu između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$  (bez obzira na vrijednosti drugih komponenti brzine)

$$g(v_x)dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

počnemo sve čestice koje imaju  $x$  komponentu u tom rasponu brzina

integrali idu preko svih mogućih  $y$  i  $z$  vrijednosti komponenti

$$f(\vec{v})d^3\vec{v} = C e^{-(1/2)\beta m v^2} d^3\vec{v}$$

$$\rightarrow g(v_x)dv_x = C \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-(1/2)\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z$$

$$= C e^{-(1/2)\beta m v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m (v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z$$

$$\boxed{g(v_x)dv_x = C' e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x}$$

$C' \leftarrow$  sve nmo stropali u jednu konstantu

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x^2} dv_x = n$$

lijet da je ukupan srednji broj čestica po volumenu  $n$

$$C' = n \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2}$$

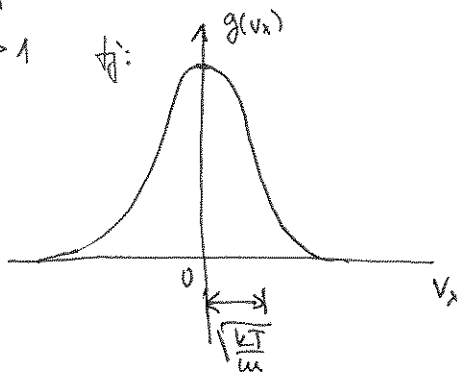
$\rightarrow$  vidimo da će se komponenta brzine  $v_x$  distribuirati simetrično oko  $v_x = 0$

$$\rightarrow \bar{v}_x = 0$$

$$\bar{v}_x \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x$$

$g(v_x)$  ima max u  $v_x = 0$  i jako pada kako  $|v_x|$  raste  
 $\rightarrow$  postoje zanimljivo male za  $|\beta m v_x^2| \gg 1$  tj:

$$|v_x| \gg (kT/m)^{1/2}, \quad g(v_x) \rightarrow 0$$



# RASPODJEZA BRZINA MOLEKULA

promatrajući neku malu vrstu molekula

$F(v)dv \equiv$  srednji broj molekula po jediničnom volumenu  
koje imaju brzinu  $|v|$  u rasponu između  $v$  i  $v+dv$

Zbrajamo sve molekule s brzinom u tom rasponu, bez obzira na smjer

$$F(v)dv = \int f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

'na integralu: integracija je preko svih brzina koje zadovoljavaju:

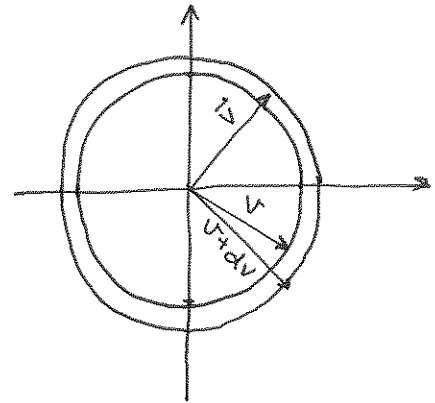
$$v < |\vec{v}| < v+dv$$

integriramo preko svih vektora brzine koji u prostora brzina završavaju na sfernoj ljuski unutrašnjeg radijusa  $v$ , a vanjskog radijusa  $v+dv$

$dv$  - radijikalno

$F(v)$  ovisi samo o  $v$

↳ možemo reći da je  $F(v)$  konstant na cijelom području integracije i možemo ga izbaciti iz integrala



Volumen sfere:  $4\pi v^2$   
u  $v$ -prostoru

od integrala ostane:  $4\pi v^2 dv$

$$\rightarrow F(v)dv = 4\pi f(v)v^2 dv$$

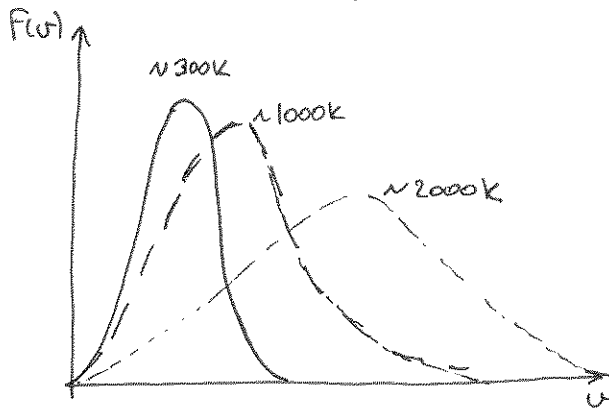
$$F(v)dv = 4\pi C e^{-(1/2)\beta m v^2} v^2 dv$$

MAXWELLOVA RASPODJEZA BRZINA

$$C = n \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}$$

$v$  raste  $\rightarrow$  exp faktor pada  
 $v^2$  raste

$\Rightarrow$  blaži maksimum kao rezultat



Kada  $F(v)dv$  promislimo po svim brzinama dobijemo  $n$ , broj molekula po volumenu

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n$$

NAJVJEROJATNIJA BRZINA  $\tilde{v}$ ?

$$\frac{dF}{dv} = 0$$

$$(-\beta m v e^{-(1/2)\beta m v^2}) v^2 + e^{-(1/2)\beta m v^2} (2v) = 0$$

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

## VAJANOST KLASIČNOG OPISA PLINA

pod kojim uvjetima je Maxwellova raspodjela valjana za proučavati?

tipična vrijednost impulsa  $p_0$ :

$$p_0 \approx m\bar{v} = \sqrt{2mkT}$$

pripadna de Broglieva valna dužina molekule  $\lambda_0$

$$\lambda_0 \equiv \frac{h}{p_0} \approx \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

klasični opis smatra molekule raspoznatljivim česticama koje se kreću po dobro-definiranom trajektorijama.

$\Delta_0 \rightarrow$  tipična udaljenost među molekulama

$$\boxed{\Delta_0 \gg \lambda_0} \rightarrow \text{tada je de klasično proučavanje}$$

ako se taj uvjet preokrene, kvantni efekt postaju značajni  
procjena veličine  $\Delta_0$ :

$\Delta_0^3 N = V \rightarrow$  svaka molekula se nalazi u "kockici" stranice  $\Delta_0$ ,  
kockice ispunjavaju cijeli prostor volumena  $V$ ,  
a imaju  $N$  molekula

$$\Delta_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx n^{-1/3} \quad n \equiv N/V$$

$$\frac{\lambda_0}{\Delta_0} \approx \frac{h}{\sqrt{2mkT}} n^{1/3} \ll 1$$

Ovaj uvjet je zadovoljen ako  
je  $T$  dovoljno visoka,

$n$  dovoljno mali (razrijeden plin)  
i da masa čestice nije pre mala

6.4  $\rightarrow$  ne

## 6.5 EKVIPARTICIJSKI TEOREM

klasična raspodjela u klasičnoj formi je funkcija koordinate i impulsa što su kontinuirane varijable.

$$\Sigma \rightarrow \int$$

$$E = E(q_1, \dots, p_f)$$

Često se dešava da je energija u obliku:  $E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f)$

$\epsilon_i \rightarrow$  funkcija nekog momenta  $p_i$   
(samo jednog)

$E' \rightarrow$  funkcija svega ostalog osim  $p_i$

• promatramo sustav u kontaktu s termostatom na  $T$ . Koja je srednja vrijednost doprinosa energije  $\epsilon_i$ ?

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f} \rightarrow \text{integriraj na preko svih vrijednosti } q \text{ i } p$$

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i + E')} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}$$

\* koristimo multiplikativno svojstvo exp funkcije

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}$$

↑ integracija po svemu osim  $p_i$   
→ obratno da  $\epsilon_i$  ovim samo o varijabli  $p_i$ , ostale nism relevantne u izračunu  $\bar{\epsilon}_i$ .

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \rightarrow \bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right)$$

pretpostavimo da je upr  $\epsilon_i$  kvadratna funkcija od  $p_i$  upr:

$$\epsilon_i = b p_i^2 \quad b = \text{const}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy$$

substitucija:  $y = \beta^{1/2} p_i$   
OVO NE SADEŽI  $\beta$ !

$$\ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \right) \quad \bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta}$$

$$\boxed{\epsilon_i = \frac{1}{2} kT}$$

AKO JE SISTEM OPISAN KLASIČNOM STATISTIČKOM MEHANIČKOM U RAVNOTEŽI NA TEMPERATURI  $T$ , SVAKI NEZAVISNI KVADRATNI ČLAN U NJEHOVOJ ENERGIJI IMA SREDNJU VRIJEDNOST JEDNAKU  $\frac{1}{2} kT$ .

↗ EKVIPARTICIJSKI TEOREM ( $\frac{1}{2} kT$  po stupnju slobode)



## G.G PRIMJENA EKVIPARTICIJSKOG TEOREMA

### SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITET MONOATOMNOG PLINA

energija molekule talnog plina je samo kinetička

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

1 mol plina ima  $N_A$  molekula, pa je po molu:

$$\bar{E} = N_A \left( \frac{3}{2}kT \right) = \frac{3}{2}RT \quad R = N_A k \text{ plinska konst}$$

$$c_v = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right) = \frac{3}{2}R \quad \checkmark$$

### KINETIČKA ENERGIJA MOLEKULE BILIKOJEG PLINA

(plin nije nužno idealni)

energija molekule mase  $m$ :

$$\varepsilon = \varepsilon^{(k)} + \varepsilon' \quad \varepsilon^{(k)} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \rightarrow \text{kinetička energija}$$

$\varepsilon'$  može uključivati poziciju centra mase molekule, koordinate koje opisuju rotaciju ili vibraciju ali NE UKLJUČUJE  $\vec{p}$ .

$$\frac{1}{2m} p_x^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad \text{ili} \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

$\overline{v_x} = 0$ , pa ouda predstavlja i disperziju komponente brzine  $v_x$   
imamo 3 kvadratna termina u energiji

$$\bar{\varepsilon}^{(k)} = \frac{3}{2}kT$$

### BROWNOVO GIBANJE

makroskopska čestica mase  $m$  u fluidu apsolutne temperature  $T$   
energija čestice:

$$\varepsilon = \underbrace{\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{\text{kinetička energija}} + \varepsilon'$$

$$\text{ekviparticijski teorem} \rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{v_x} = 0$$

↑  
disperzija od  $v_x$

→ ta disperzija znači da čestica ne može ostati u mirovanju, nego se mrda fluktuirajućom brzinom.

### HARMONIJSKI OSCILATOR

čestica mase  $m$  harmonički oscilira u jednoj dimenziji

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2$$

↑            ↑

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

## G.7 SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITET KRUTIH TIJELA

- meko jednostavno kruto tijelo od  $N$  atoma (npr. bakar)  
Nije meko atominima → atomi su postavljeni u kristalnu rešetku, svaki atom se može malo micati oko svog ravnotežnog položaja  
- gibanje atoma oko jedne osi je harmonijsko i energija za to gibanje je:

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2 \\ &\quad \left. \begin{array}{l} \text{konst. opruge} \\ \omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \text{ frekvencija oscilacija} \end{array} \right\} \text{ Slično forme dobivamo za } y \text{ i } z \text{ smjer} \end{aligned}$$

$$\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

$$\bar{\epsilon}_x = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT \quad \longrightarrow \quad \bar{\epsilon} = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = 3kT$$

alio gledamo 1 mol krutine:

$$\bar{E} = 3N_A kT = 3RT$$

$$R = N_A k$$

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

$$\boxed{C_V = 3R}$$

NA DOVOLJNO VISOKIM TEMPERATURAMA SVAKO KRUTO TIJELO IMAJU ISTI SPECIFIČNI TOPLINSKI KAPACITET (MOLARNI)  $C_V = 3R$

## VALJANOST KLASIČNE APPOKSIMACIJE

Vibrirajući atom energije  $\epsilon_x$  u  $x$  smjeru

$$\frac{1}{2m} \overline{p_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

$$p_0 \approx \sqrt{\overline{p_x^2}} \approx \sqrt{mkT}$$

kvantni efekt nas ne smije sprečavati da lokaliziramo atom na  $\delta_0$

$$\frac{1}{2} \alpha \delta_0^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$\delta_0 \approx \sqrt{\delta_0^2} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}$$

$$\delta_0 p_0 \approx kT \sqrt{\frac{m}{\alpha}} \gg \hbar$$

$$\boxed{kT \gg \hbar \omega}$$

$T \gg \theta$  gdje je  $\theta = \frac{\hbar \omega}{k}$  Tada vrijedi klasična approx.

# 7 OPCENITA TERMODINAMIČKA INTERAKCIJA

## 7.1 OVISNOST BROJA STANJA O VANJSKIM PARAMETRIMA

promatramo makroskopski sistem okarakteriziran jedinic. i.c. više vanjskih parametara (npr.  $V$ ). Radi jednostavnosti promatramo slučaj kada samo jedan parametar ( $x$ ) može varirati.

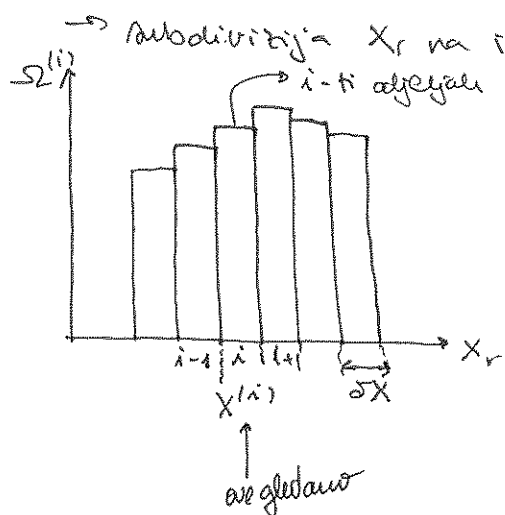
broj stanja  $\Omega$  nekog sistema na energiji između  $E$  i  $E+dE$  neće ovisiti samo o  $E$ , nego i o vanjskom parametru  $x$ .

$$\Omega = \Omega(E, x)$$

Neka energija  $E_r$  sistema u stanju  $r$  ovisi o  $x$ .  $E_r = E_r(x)$

$$\rightarrow dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx = X_r dx$$

$$X_r \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x}$$



→ subdivizija  $X_r$  na intervale  $dX$

→ ovisi o stanju  $r$  kojeg promatramo

promatramo broj stanja  $\Omega(E, x)$  koja imaju energiju između  $E$  i  $E+dE$  za zadani vanjski parametar  $x$

→ među njima promatramo one za koje  $X_r$  leži između  $X^{(i)}$  i  $X^{(i)} + dX$

broj tih stanja ćemo zvat  $\Omega^{(i)}(E, x)$

$\Gamma^{(i)}(E) \equiv$  broj stanja među stanjima  $\Omega^{(i)}(E, x)$  i tog odjeljka,

čija je energija promijenjena za vrijednosti manje od  $E$  na vrijednost veću od  $E$  kad se vanjski parametar promijeni za infinitesimalnu vrijednost sa  $x$  na  $x+dx$

$$\Gamma^{(i)}(E) = \frac{\Omega^{(i)}(E, x)}{dE} X^{(i)} dx \quad *$$

$\Gamma(E) \equiv$  ukupni broj stanja, među njih  $\Omega(E, x)$  čija se energija promijenila od vrijednosti  $< E$  u vrijednost  $> E$  za infinitesimalnu promjenu parametra  $x$  na  $x+dx$ .

→ da namemo  $\Gamma(E)$  moramo sumirati  $*$  po svim odjeljcima (po svim vrijednostima  $\frac{\partial E_r}{\partial x}$ )

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma^{(i)}(E) = \left[ \sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)} \right] \frac{dx}{dE}$$

$$\rightarrow \boxed{\Gamma(E) = \frac{\Omega(E, x)}{dE} \bar{X} dx}$$

gdje mo upotrijebiti:  $\bar{X} \equiv \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)}$

Arednja vrijednost  $X$ , preko svih stanja  $r$  u intervalu energije  $E, E+dE$

$\bar{X} dx = \frac{d\bar{E}_r}{dx} dx = \int W \rightarrow$  Arednja vrijednost energije sustava kada je sustav u jednakoim vjerojatnostu u svim od svih dostupnih stanja u ovom odredjenom energetskom rasponu

to je zapravo makroskopski rad obavljen na sistemu dok sistem ostaje u ravnotezi (takav proces je kvazi-statičan)

Kada  $x \rightarrow x+dx$  broj stanja se promijeni za:

$[\partial \Omega(E, x) / \partial x] dx$  što je broj: { ukupnog br. stanja koja ulaze u taj raspon promjenom energije sa  $<E$  na  $>E$  } minus { uk. br. stanja koja napuštaju raspon promjenom energije sa  $<(E+dE)$  na  $>(E+dE)$  }

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx = \Gamma(E) - \Gamma(E+dE) = -\frac{dP}{dE} dE \quad \leftarrow \text{ubacimo sad umjesto gornji izraz za } P(E)$$

$\uparrow$  ulaze
 $\uparrow$  napuštaju

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E} (\Omega \bar{X}) \quad \text{ili} \quad \frac{\partial \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \Omega}{\partial E} \bar{X} - \Omega \frac{\partial \bar{X}}{\partial E} \quad /: \Omega$$

$\rightarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} - \frac{\partial \bar{X}}{\partial E}$   $\rightarrow$  ovo je zanemarivo malo jer je prvi član mnogo veći

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} \quad \rightarrow \quad \boxed{\left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} \right) = -\beta \bar{X}}$$

$$\boxed{\bar{X} \equiv \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x}}$$

$\bar{X} \rightarrow$  Arednja generalizirana sila na sistem konjugirane parametru  $x$

Neka je  $x=V$  (volumen sistema)

$$\delta W = -\bar{p} dV \quad \bar{p} \rightarrow \text{средњи tlak kojeg postiže sistem}$$

↓

Rad NA SISTEM

$$\delta W = \bar{X} dV = -\bar{p} dV$$

$$\rightarrow \bar{X} = -\bar{p}$$

Средња генерализована сила је средњи tlak koji djeluje NA sistem

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E = \beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT}$$

$$\text{odnosno} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{\bar{p}}{T}$$

gdje je  $S = k \ln \Omega$  entropija sistema,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \bar{X} \quad / \cdot dx$$

$$\bar{X} dx = \delta W$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \delta W = 0$$

$$\ln \Omega(E + \delta W, x + dx) - \ln \Omega(E, x) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \delta W + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx = 0$$

$$\rightarrow \ln \Omega(E + \delta W, x + dx) = \ln \Omega(E, x)$$

↑  
energija sistema  
↑  
promjenjivo parametar  $x$   
↓  
 $x$  promjenjivo za  $\delta W$  usljed promjene  $dx$

Ali je promjena kvantitativna (ravnotešna), sistem se preraspodijeli po jednakoim broju stanja kao na početku

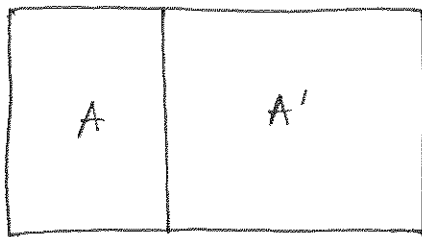
→ entropija  $S = k \ln \Omega$  adijabatski izoliranog sistema ostaje nepromijenjena ako mu se vanjski parametri infinitesimalno promijene u kvazi-statičkom procesu

Za kvazi-statički proces:

$$\Delta S = 0$$

## 7.2 OPĆE RELACIJE KOJE VRIJEDE U RAVNOTEŽI

$A^*$



dua plina A i A' odvojena  
površnim klipom koji  
provodi toplinu

A i A' interagiraju izmjenom toplina i izvršenjem  
rada

$$A^* = A + A'$$

$E^*$  - ukupna energija

$\Omega^*$  - broj stanja dostupan  $A^*$

$$S^* = k \ln \Omega^*$$

Ali znanu energiju  $E$  sustava A, to određuje i energiju  $E'$   
sustava A'.

### UVJETI RAVNOTEŽE

očuvanje energije:

$$E + E' = E^* = \text{konst.}$$

ukupni volumen je  
očuvan:

$$V + V' = V^* = \text{konst}$$

$\Omega(E, V) \rightarrow$  broj stanja dostupan sistemu A u energetskom intervalu između E i  $E + dE$   
kada mu je volumen između V i  $V + dV$

$\Omega'(E', V') \rightarrow$  broj stanja dostupan A'

$\Omega^* = \Omega(E, V) \Omega'(E', V')$  ukupan broj stanja dostupan  $A^*$

Ali uzmemo logaritme:

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega'$$

$$S^* = S + S'$$

U ravnoteži, najvjerojatnija konfiguracija koja odgovara vrijednostima parametara E i V  
gdje je  $\Omega^*$  odnosno  $S^*$  maksimalna.

Konfijeje maksimalna određuju uvjeti:

$$d \ln \Omega^* = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0 \quad \text{za promjene } dE \text{ i } dV \text{ energije i volumena}$$

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV \quad \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E = \beta \bar{p}$$

$$d \ln \Omega = \beta dE + \beta \bar{p} dV$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \beta$$

Slično, za sustav A':

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \bar{p}' dV'$$

$$\text{iskoristimo } E + E' = E^* = \text{konst}$$

$$d \ln \Omega' = -\beta' dE - \beta' \bar{p}' dV$$

$$V + V' = V^* = \text{konst}$$

$$dE' = -dE \quad dV' = -dV$$

Uvjet max. vjerojatnosti:

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}') dV = 0$$

$$\beta - \beta' = 0$$

$$\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}' = 0$$

$$\boxed{\begin{matrix} \beta = \beta' \\ \bar{p} = \bar{p}' \end{matrix}}$$

U ravnoteži, energije i volumeni sistema  
zadovoljavaju uvjete.

Izgleda kao automatska posljedica zahtjeva  
da entropija  $S^*$  bude maksimalna.

## INFINITEZIMALNI KVAZ-STATIČKI PROCES

• posmatramo potpuno općeniti kvazi-statični proces gdje je sustav A u interakciji sa sustavom A'

• situacija ravnoteže 1:  $\bar{E} \rightarrow$  srednja energija  
 $\bar{x}_k (k=1, 2, \dots, n) \rightarrow$  vanjski parametri

• nova situacija ravnoteže 2:  $\bar{E} + d\bar{E}$   
 $\bar{x}_k + d\bar{x}_k$



Koja je promjena entropije?

$\Omega = \Omega(\bar{E}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$ , možemo pisati promjenu u  $\ln \Omega$

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{E}} d\bar{E} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{x}_k} d\bar{x}_k$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \bar{x}_k} = -\beta \bar{x}_k \equiv -\beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{x}_k}$$

$$d \ln \Omega = \beta d\bar{E} - \beta \sum_{k=1}^n \bar{x}_k d\bar{x}_k$$

Mora poradi njih promjene vanjskih parametara:

$$\sum_{k=1}^n \bar{x}_k d\bar{x}_k = \sum_{k=1}^n \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{x}_k} d\bar{x}_k = dW \rightarrow \text{rad infinitezimalnog procesa}$$

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} - dW) = \beta dQ$$

$(d\bar{E} - dW = dQ)$  toplina koju je sistem apsorbirao

$$\beta = (kT)^{-1} \quad S = k \ln \Omega$$

→ Za bilo koji infinitezimalni kvazi-statični proces:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Fundamentalna termodinamička relacija

$$TdS = dQ = d\bar{E} - dW$$

$$TdS = d\bar{E} + \bar{P}dV$$

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

Totalna promjena entropije iz stanja a u b

↳ mora biti integral po kvazi-statičnoj putanji

$Q = \int_a^b dQ$  totalna toplina koju je sistem apsorbirao u kvazi-statičnom procesu iz stanja a u stanje b

### 7.3 PRIMJENE NA IDEALNI PLIN

idealni plin je obilježavan svojstvima:

- jednačina stanja:  $\bar{p}V = nRT$        $n$  - broj molova plina
- na fiksnoj temperaturi, srednja unutarnja energija idealnog plina je neovisna o volumenu plina

$$\bar{E} = \bar{E}(T), \text{ neovisno o } V$$

$$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad \text{specifični molarni toplinski kapacitet pri konst. volumenu}$$

isto neovisno o  $V$

$$d\bar{E} = n c_v dT \quad \text{promjena unutarnje energije zbog promjene u temperaturi}$$

$$\text{ako je } c_v \text{ neovisna o } T: \quad \bar{E} = n c_v T + \text{const}$$

toplina koju je apsorboirao idealni plin u kvazi-statičnom procesu:

$$dQ = d\bar{E} - dW = d\bar{E} + \bar{p}dV$$

$$\rightarrow \boxed{dQ = n c_v dT + \frac{nRT}{V} dV}$$

Onda je promjena entropije idealnog plina za taj infinitesimalni proces:

$$ds = \frac{dQ}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$



## ENTROPIJA IDEALNOG PLINA

kolika je entropija  $S(T, V)$  plina u makrostanju gdje mu je temperatura  $T$  i volumen  $V$  u odnosu na neko drugo makrostanje  $\rightarrow T_0$  i  $V_0$ ?

$\rightarrow$  da na to odgovorimo trebamo kvazi-statički ići od stanja  $(T_0, V_0)$  u  $(T, V)$

- možemo najprvo zadržati volumen fiksno u  $V_0$  i mijenjati temp  $T_0 \rightarrow T$  davoštenjem plina u kontakt s nizom toplinskih spremnika

$$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = n \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT'$$

Možemo onda zadržati temperaturu  $T$  i sporo mijenjati volumen  $V_0 \rightarrow V$

$$S(T, V) - S(T, V_0) = nR \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = nR (\ln V - \ln V_0)$$

Ukupna promjena u entropiji:

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = n \left[ \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{V_0} \right]$$

makrostanje  $(T_0, V_0)$  možemo promatrati kao neko standardno makrostanje

$$S(T, V) = n \left[ \int \frac{c_v(T)}{T} dT + R \ln V + \text{const.} \right]$$

Posebno jednostavan slučaj za  $c_v = \text{const}$  (neovisan o temperaturi), onda ga možemo izvesti iz integrala.

$$dT'/T = d(\ln T')$$

za  $c_v$  neovisan o  $T$ :

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = n \left[ c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right]$$

ili

$$S(T, V) = n \left[ c_v \ln T + R \ln V + \text{const} \right]$$

## ADIJABATSKA KOMPRESIJA ILI EKSPANZIJA

• pramostrano idealni plin koji ne može primati toplinu (adijabatski izoliran)  
↳ mijenja samo volumen kvazi-statički

$dQ = 0$  jer nema izmjene topline

$$C_v dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \quad /: RT$$

$$\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad \cdot \text{pretpostavljamo temperaturno nezavisni } C_v$$

∫

$$\frac{C_v}{R} \ln T + \ln V = \text{const}$$

$$\ln T^{(C_v/R)} + \ln V = \text{const}$$

$$\ln [T^{(C_v/R)} V] = \text{const} \quad /e^{\quad}$$

→  $T^{C_v/R} V = \text{const}$  } Ova relacija predviđa kako temperatura idealnog termalno izoliranog plina ovisi o volumenu

Ali nas zanima kako ovisi  $p$  o  $V$ , onda znamo  $pV \propto T$

$$(\bar{p}V)^{C_v/R} V = \text{const} \quad ; \text{ diže se otkriva na } R/C_v \text{ potenciju}$$

$$\bar{p}V^\gamma = \text{const}$$

$$\gamma \equiv 1 + \frac{R}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v}$$

↓  
primjenjuje se u kvazi-statičkom procesu gdje plin nije toplinski izoliran nego u termalnom kontaktu s toplinskim spremnikom na temperaturi  $T$ .

$$\bar{p}V = \text{const}$$

## 7.4 OSNOVNE TVRDNJE STATISTIČKE MEKANIKE

-prve 4 tvrdnje zovemo zakonima termodinamike

### 0. NULLI ZAKON TERMODINAMIKE:

Alio su dva sistema u termalnoj ravnoteži s trećim sistemom, onda su međusobno u termalnoj ravnoteži.

→ ova tvrdnja nam omogućuje uvođenje termometara

### 1. PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

Ravnotežno makrostanje sistema može biti opisano veličinom  $\bar{E}$  (koju zovemo unutarnja energija sistema) koja ima svojstvo da:  $\bar{E} = \text{const.}$

za izolirani sistem.

Alio sistem može interagirati i tako ide iz jednog makrostanja u drugo, rezultirajući promjenom energije pisemo kao:

$$\Delta \bar{E} = W + Q$$

gdje je  $W$  makroskopski rad izvršen na sistemom kao rezultat promjene vanjskih parametara.

Veličina  $Q$  zove se toplina, koju je sustav apsorbirao.

### 2. DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

Ravnotežno stanje sistema možemo opisati veličinom  $S$  (koju zovemo entropija) koja ima svojstva:

i) u bilo kojem infinitesimalnom kvazi-statičkom procesu u kojem sistem apsorbira  $dQ$ , entropija mu se promijeni za:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$T$  - parametar makrostanja, apsolutna temperatura

ii) u bilo kojem procesu gdje termalno izolirani sistem ide iz jednog makrostanja u drugo, entropija ima tendenciju rasti:

$$\Delta S \geq 0$$

### 3. TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija  $S$  nekog sistema ima svojstvo da:

$$\text{kako } T \rightarrow 0 \quad S \rightarrow S_0$$

gdje je  $S_0$  konstanta nezavisna o strukturi sistema

### 4. STATISTIČKA RELACIJA

Ako je izolirani sistem u ravnoteži, vjerojatnost da ga nađemo u nekom makrostanju entropije  $S$  je dana sa:

$$P \propto e^{S/k}$$

### 5. VEZA S MIKROSKOPSKOM FIZIKOM

Entropija  $S$  sistema je povezana s brojem stanja dostupnih sistemu  $\Omega$ :

$$S = k \ln \Omega$$

## 7.5 UVJETI RAVNOTEŽE

### IZOLIRANI SISTEM

→ totalna energija = const. ,  $y$  → vanjski parametar  
broj stanja dostupnih sistemu je ovisan o  $y$   
 $W$  → subdivizija u  $dy$

Ako parametar  $y$  slobodno varira, vjerojatnost  $P(y)$  da nađemo sistem u situaciji da je parametar u intervalu  $(y, y+dy)$ :

$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k}$$

$y = y_0$  u nekom standardnom makrostanju

$$\frac{P(y)}{P(y_0)} = \frac{e^{S(y)/k}}{e^{S(y_0)/k}}$$

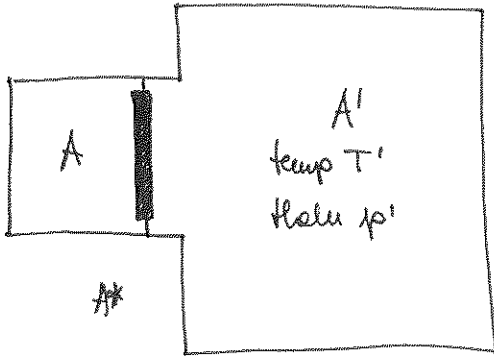
$$P(y) = P_0 e^{\Delta S/k}$$

$$\Delta S = S(y) - S(y_0) \quad P_0 \equiv P(y_0)$$

- Najvjerojatniji  $y$  je tamo gdje je entropija najveća

Ravnotežno stanje izoliranog sistema opisano je vrijednošću parametara takvih da  
 $S = \text{maksimum}$

SISTEM U KONTAKTU S TERMOSTATOM



• Zanimaju nas najteži ravnoteže sistema A u kontaktu sa A' u konstantnoj temperaturi  $T'$  i tlaku  $p'$ .

- neta je A opisom nekim parametrom  $y$

$\Omega^*(y)$  - broj stanja dostupnih kompletnom sistemu

$$\Omega^* = \Omega_A \Omega_{A'}$$

$S \equiv k \ln \Omega$

$\rightarrow S^* = S + S'$

promotrimo neko standardno makrostanje gdje parametar  $y$  ima vrijednost  $y_0$ .

Vjerovatnost da parametar  $y$  poprima vrijednost između  $y$  i  $y + \Delta y$

$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k}$

$\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0) \quad \Delta S^* = \Delta S + \Delta S'$

A' je jako veliki u odnosu na A i ostaje u ravnoteži na temp  $T'$  i tlaku  $p'$  dok apsorbirira relativno malu toplinu  $Q'$  od A

$\Delta S' = \frac{Q'}{T'}$

$Q' = \Delta E' - W' \leftarrow$  rad izvršen na A' kao se volumen A promijenio za  $\Delta V = V(y_1) - V(y_0)$

volumen rezervoara se promijenio za  $-\Delta V$

$\rightarrow W' = p' \Delta V$

očuvanje energije  $\rightarrow \Delta \bar{E}' = -\Delta \bar{E}$

$\Delta \bar{E} \equiv \bar{E}(y_1) - \bar{E}(y_0)$

$Q' = -\Delta \bar{E} - p' \Delta V$

$\Delta S^* = \Delta S - \frac{\Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'} = - \frac{-T' \Delta S + \Delta \bar{E} + p' \Delta V}{T'}$

Definiramo:  $Q \equiv \bar{E} - T'S + p'V$

$\Delta Q = \Delta \bar{E} - T' \Delta S + p' \Delta V$

Nakon što smo definirali  
možemo jednostavno pisati:

$$G \equiv \bar{E} - TS + pV$$

Gibbsova slobodna  
energija

$$\Delta S^* = - \frac{\Delta G}{T}$$

gdje je  $\Delta G \equiv G(y_1) - G(y_0)$

° Ravnolično stanje sistema u kontaktu s termostatom  
na temperaturi  $T$  i konstantnoj tlaku je opisano  
parametrima takvim da je

$$G = \text{minimum}$$

maksimalna entropija  $\rightarrow$  minimalna  $G$

recimo da sistem nije u ravnoteži

$\rightarrow$  situacija će se mijenjati u vremenu tako da će entropija  $S^*$   
rasti u vremenu. ekvivalentno, možemo to izraziti tako da  
kažemo da će se situacija mijenjati u smjeru smanjenja  
Gibbsove slobodne energije  $G$  sustava  $A$ .

$$\Delta G \leq 0$$

Vjerojatnost

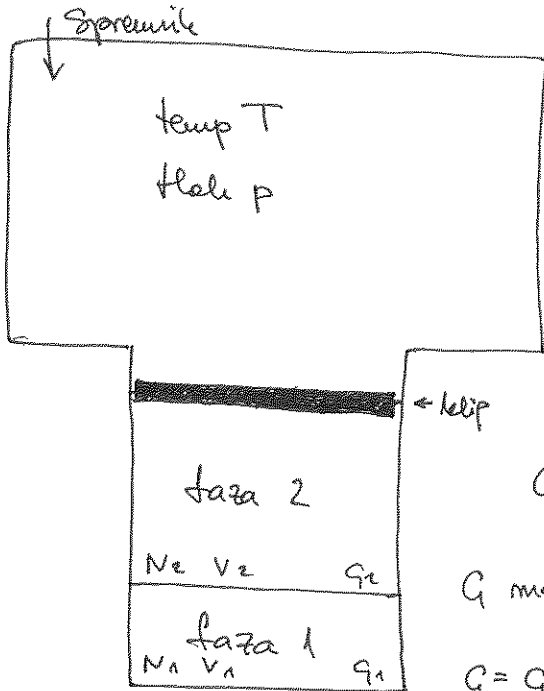
$$P = P_0 e^{-\Delta G/kT}$$

$$\Delta G = G(y_1) - G(y_0)$$

U ravnoteži:

$$P(y) \propto e^{-G(y)/kT}$$

# 7.6 RAVNOTEŽA MEĐU FAZAMA



FAZA - jedno agregatno stanje tvari

$N_1$  broj molekula u fazi 1

$N_2$  broj molekula u fazi 2

$$N_1 + N_2 = N = \text{konst.}$$

→ U ravnotežnoj situaciji na  $T, p$ , hoće li biti prisutna samo faza 1, samo faza 2 ili obje istovremeno?

$$Q = \bar{E} - TS + pV = \text{minimum (to nam je ujet za ravnotežu)}$$

$Q$  možemo izraziti kao funkciju  $N_1$  i  $N_2$

$$Q = Q_1 + Q_2 \quad Q_1 = N_1 g_1 \quad Q_2 = N_2 g_2$$

$g_i(T, p) \equiv$  Gibbsova slobodna energija po molekuli faze  $i$  na datoj temperaturi  $T$  i tlaku  $p$

$$Q = N_1 g_1 + N_2 g_2$$

$g_1$  i  $g_2$  ovise o  $T$  i  $p$ , ali ne o  $N_1$  i  $N_2$

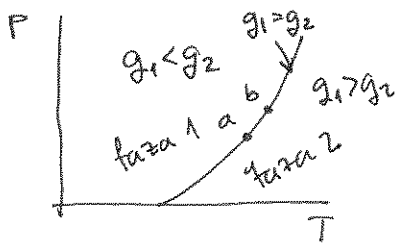
ako obje faze koegzistiraju u ravnoteži  $N_1$  i  $N_2$  moraju biti takvi da  $Q$  bude minimalan

$$dQ = g_1 dN_1 + g_2 dN_2 = 0$$

$$(g_1 - g_2) dN_1 = 0$$

$$dN_2 = -dN_1 \rightarrow \text{očuvanje broja čestica}$$

Za koegzistenciju obje faze u ravnoteži:  $g_1 = g_2$



neka točka na ravnotežnoj krivulji npr a:

$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

promotrimo sad b,  $T+dT$   $p+dp$

$$g_1(T+dT, p+dp) = g_2(T+dT, p+dp)$$

$$\rightarrow dg_1 = dg_2$$

Slobodna energija po molekuli faze  $i$ :

$$g_i = \frac{Q_i}{N_i} = \frac{\bar{E}_i - TS_i + pV_i}{N_i}$$

$$\text{ili } g_i = \bar{E}_i - T s_i + p v_i$$

$$\bar{E}_i = \bar{E}_i / N_i$$

$$s_i = S_i / N_i$$

$$v_i = V / N_i$$



$$dg_i = d\bar{e}_i - T ds_i - s_i dT + p dv_i + v_i dp$$

$$T ds_i = d\bar{e}_i + p dv_i$$

$$dg_i = -s_i dT + v_i dp$$

$$dg_1 = dg_2$$

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}}$$

$$\Delta s \equiv s_2 - s_1$$

$$\Delta v \equiv v_2 - v_1$$

} Clausius - Clapeyronova  
jednadžba

$$\Delta S = N \Delta s \quad \Delta V = N \Delta v$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}}$$

LATENTNA TOPLINA - toplina koju sistem mora apsorbovati da bi danu količinu jedne faze pretvorio u istu količinu druge faze.

$L_{12}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T}$$

promjena  
entropije pri faznom prijelazu

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

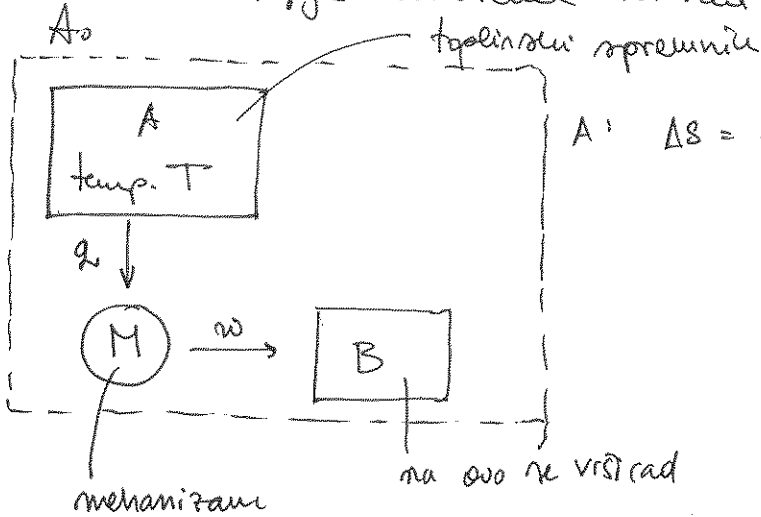
(...)

## 7.7. PRETVORBA NASUMIČNOSTI U RED

Entropija sistema se može smanjiti samo ako je doveden u interakciju s jednim ili više pomoćnih sistema u procesu koji njima podigne bar kompenzujuću količinu entropije.

### STROJEVI

STROJ → naprava koja se koristi za pretvaranje unutrašnje energije sistema u rad



$$A: \Delta S = -\frac{q}{T}$$

$$\Delta S' = \frac{q'}{T'}$$

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$$

$$A^* = A_0 + A'$$

$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0$$

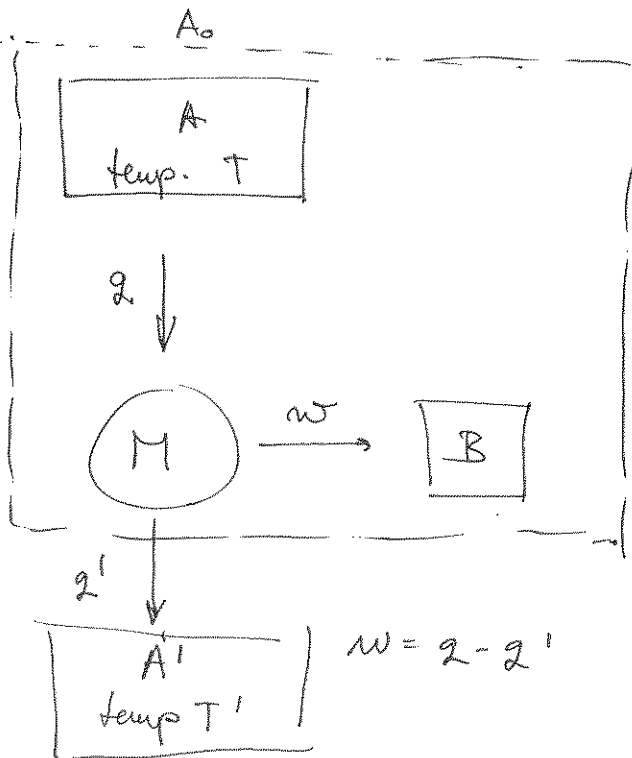
Rad po ciklusu:

$$w = q - q'$$

$$-\frac{q}{T} + \frac{q-w}{T'} \geq 0$$

$$\frac{w}{T'} \leq q \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\boxed{\frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T} = \frac{T-T'}{T}}$$



$$\eta = \frac{w}{q} = \frac{q - q'}{q} \quad \text{KORISNOST STROJA}$$

$$\eta \leq \frac{T-T'}{T}$$

Za kvazi-stacionarni stroji:

$$\eta = \frac{T-T'}{T}$$