

ZÁPISKY Z TSF

WIKI SKRIPTUM

OBSAH

1. Matematický aparát	3
1.1. Stirlingova formule	3
1.2. Základní definice počtu pravděpodobnosti	3
1.3. Vázané extrém	6
1.4. Legendreova transformace	7
1.5. Homogenní funkce	8
1.6. Gaussovy integrály	8
2. Statistický popis složitých soustav	10
3. Statistický soubor a rozdělovací funkce	13
4. Nejpravděpodobnější rozdělení	14
4.1. Míra informace	14
4.2. Výpočet nejpravděpodobnějšího rozdělení	14
4.3. Důsledky	15
4.4. Normální rozdělení jako nepravděpodobnější rozdělení	18
5. Partiční funkce systému a jeho podsystémů	19
6. Mikrokanonický soubor	20
7. Kanonický soubor	21
8. Grandkanonický soubor	22
9. Ekvivalence statistických souborů	23
10. Principy termodynamiky	25
10.1. 0. princip termodynamiky	25
10.2. I. princip termodynamiky	26
10.3. II. princip termodynamiky	29
10.4. III. princip termodynamiky	29
11. Termodynamické potenciály	31
11.1. Vnitřní energie (U)	31
11.2. Volná energie (F)	32
11.3. Entalpie (H)	33
11.4. Gibbsův potenciál (G)	34
12. Závislost termodynamických potenciálů na látkovém množství	35
12.1. Gibbs–Duhemův vztah	36
12.2. Velký (grandkanonický) potenciál	37
13. Vztahy mezi derivacemi termodynamických veličin	38
13.1. I. série Maxwellových vztahů	38
13.2. Vztahy plynoucí ze záměnnosti druhých derivací	38
13.3. Magický čtverec	40
13.4. II. série Maxwellových vztahů	40
14. Další termodynamické veličiny	42
14.1. Tepelná kapacita	42
15. Kvantověmechanický harmonický oscilátor	44
16. Měření Poissonovy konstanty	47
17. Termodynamika směsí různých látek	50
18. Vratné a nevratné procesy	51
19. Ustálení dynamické rovnováhy	53

20.	Důsledky podmínek rovnováhy	55
20.1.	Zákon působících hmot	56
20.2.	Van't Hoffův vztah	58
20.3.	Disociační rovnováha (Ostwaldův zákon)	58
20.4.	Slabé roztoky	59
20.5.	Osmotický tlak	60
21.	Rovnováha systému o více fázích	61
22.	Klasifikace fázových přechodů	64
22.1.	Fázové přechody prvního druhu	64
22.2.	Fázové přechody druhého druhu	66
22.3.	Ehrenfestovy teoremy	66
22.4.	Fázové přechody vyšších druhů	67
23.	Joule-Thompsonův pokus	68
23.1.	Van der Waalsův plyn v J.-T. pokusu	69
24.	Termodynamické nerovnosti	71
25.	Narušení rovnováhy (Braun-Le Chatelierův princip)	73
26.	Statistická rozdělení soustavy volných částic	75
26.1.	Maxwell–Boltzmannovo rozdělení	75
26.2.	Korigované Maxwell–Boltzmannovo rozdělení	76
26.3.	Bose-Einsteinovo rozdělení	79
26.4.	Fermi–Diracovo rozdělení	79
26.5.	Degenerovaný plyn	80
26.6.	Demonstrace statistik pro systém tří částic	81
27.	Odvození termodynamiky IP statistickými metodami	83
28.	Fotonový plyn a záření absolutně černého tělesa	85
29.	Modely krystalů	88
29.1.	Einsteinův model	88
29.2.	Debyeův model	90
30.	Jiný statistický přístup — kinetická teorie	93
30.1.	Analytický tvar rozdělovací funkce	94
30.2.	Boltzmannova transportní rovnice	94
30.3.	Stacionární BTR a Boltzmanův H-teorém	96
30.4.	Analytické vyjádření f_0	98
30.5.	Transportní jevy	99
31.	Otázky ke zkoušce z TSF	100
	Reference	101
	Rejstřík	103

1. MATEMATICKÝ APARÁT

1.1. Stirlingova formule. Víme, že ve statistice a kombinatorice často používaný objekt je faktoriál. S tím se však nesmírně těžko pracuje. Proto je vhodné si jej vyjádřit nějak přibližně. Vydeme z jeho logaritmu:

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k$$

Pro dostatečně vysoké n je možné nahradit sumu integrálem a z diskrétního problému udělat spojitý. Zintegrovat $\ln x$ už ale umíme:

$$\int \ln k \, dk = k(\ln k - 1) = k(\ln k - \ln e) = k \ln \frac{k}{e} = \ln \left(\frac{k}{e} \right)^k$$

Porovnáme-li výše uvedené výrazy, zjistíme, že

$$\ln n! \approx \ln \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad \Rightarrow \quad n! \approx \left(\frac{n}{e} \right)^n$$

To je tzv. *Stirlingova formule* odhadující faktoriál pro vysoká n . Přesnější odhad je $\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n$.

1.2. Základní definice počtu pravděpodobnosti. Zavedme si potřebné pojmy počtu pravděpodobnosti:

KLASICKÁ PRAVDĚPODOBNOST je definována jako limita podílu

$$p(A) = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{n_A}{n}$$

kde n je celkový počet pozorovaných opakování náhodného pokusu a n_A počet případů příznivých jevu A . Pravděpodobnost p udává relativní četnost výskytu jevu A . Tato definice je svázána s počátky rozvoje teorie pravděpodobnosti a je již vpravdě historická, nám však bude stačit. Je ovšem použitelná jen pro diskrétní úlohy — ve spojitých problémech si musíme vypomoci hustotou pravděpodobnosti. Pravděpodobnost (i ve spojitém případě) má následující vlastnosti:

- (1) $0 \leq p(A) \leq 1$
- (2) $p(S) = 1$, $p(\emptyset) = 0$
- (3) $p(A \cup B) = p(A) + p(B)$ pro $p(A \cap B) = 0$

kde S značí jev jistý, $\emptyset$ jev vyloučený a výraz $p(A \cup B)$ pravděpodobnost toho, že se realizuje alespoň jeden z jevů A, B .

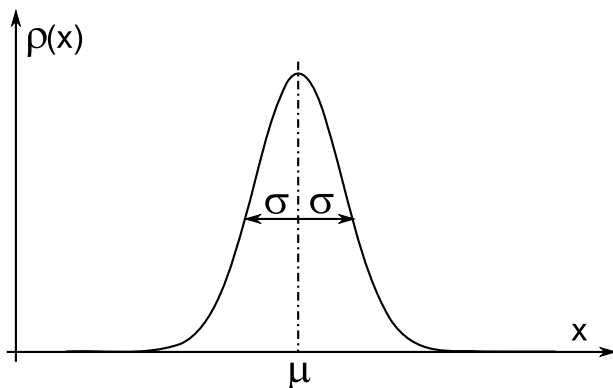
HUSTOTA PRAVDĚPODOBNOСТИ ϱ je funkce, analogická s obyčejnou hustotou (hmotností). Stejně tak, jako hustota hmotnosti hovoří o rozdělení hmoty v tělese (a hmotnost tělesa nebo jeho části získáme integrací), tak hustota pravděpodobnosti udává rozložení pravděpodobnosti a pravděpodobnost toho, že nastane jev z nějaké spojitě oblasti (například že $A : x \in (-1, +1)$), získáme integrací přes tuto oblast (zde $p(A) = \int_{-1}^{+1} \varrho(x) dx$). Pravděpodobnosti toho, že padnou čísla $\{2, 3, 4\}$ na kostce a že veličina x je z intervalu $(2, 4)$, se pak získají opticky velmi podobně:

$$p(A) = \sum_{\gamma=2}^4 w_{\gamma} \qquad p(A) = \int_2^4 \varrho(x) dx$$

V tomto případě $w_2 = w_3 = w_4 = \frac{1}{6}$, funkce $\varrho(x)$ pak má tvar podle toho, o jaký jev se jedná. Povšimněme si, že pravděpodobnost toho, že $x = \text{přesné číslo}$, je ve spojitém případě nulová. Na

pravděpodobnosti základních jevů (tj. takových, která se neskládají z nějakých jiných, např. jev: na kostce padne číslo k) lze pohlížet jako na diskrétní hustotu pravděpodobnosti.

Typickým příkladem hustoty pravděpodobnosti je Gaussovo rozdělení:



$$\varrho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Takové rozdělení říká, že provedeme-li náhodný pokus, hodnota x padne nejspíše někam do okolí μ .

Důležitou podmínkou je tzv. *normovací podmínka*

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1 \qquad \int_{\gamma} \varrho(x) dx = 1$$

Zde γ jde přes všechny jevy, které vůbec mohou nastat. Toto tvrzení je vcelku zřejmé — zrealizujeme-li pokus, pak je jisté, že některou z přípustných možností výsledku určitě uvidíme.

STŘEDNÍ HODNOTY (nebo také očekávané hodnoty) definujeme jako

$$\langle x \rangle = \sum_{\gamma} x_{\gamma} w_{\gamma}$$

$$\langle x \rangle = \int_{\gamma} x \varrho(x) dx$$

Udávají nám, která oblast je pro dané rozdělení nejvýznamnější, tj kde máme s největší pravděpodobností očekávat výsledek pokusu. Pro již zmíněné Gaussovo rozdělení je $\langle x \rangle = \mu$, což je nanejvýš názorné.

Střední hodnoty libovolné funkce x pak definujeme jako

$$\langle f(x) \rangle = \sum_{\gamma} f(x_{\gamma}) w_{\gamma}$$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{\gamma} f(x) \varrho(x) dx$$

ROZPTYL (též varianci) definujeme jako

$$D(x) = \sum_{\gamma} (x_{\gamma} - \langle x \rangle)^2 w_{\gamma}$$

$$D(x) = \int_{\gamma} (x - \langle x \rangle)^2 \varrho(x) dx$$

resp.

$$D(f) = \sum_{\gamma} (f(x_{\gamma}) - \langle f(x) \rangle)^2 w_{\gamma}$$

$$D(f) = \int_{\gamma} (f(x) - \langle f(x) \rangle)^2 \varrho(x) dx$$

Vzhledem k vlastnostem integrálů a sum lze rozptýl vyjádřit také takto (nezapomeňte, že $\langle x \rangle$ je reálné číslo):

$$D(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2 \langle x \rangle x + \langle x \rangle^2 \rangle =$$

$$= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Dále se zavádí tzv. *směrodatná odchylka*:

$$\sigma = \sqrt{D}$$

Poznámka 1. V dalším textu budeme vždy množinu všech přípustných jevů značit γ . Nebudeme již ale rozlišovat, zda se jedná o diskrétní množinu (jako kostka) či kontinuum (hodnoty fyzikálních veličin jako třeba rychlost). Všechny pravděpodobnosti budeme značit pomocí sum a výraz

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma}$$

přechází na

$$\int_{\gamma} \varrho(x) dx$$

je-li γ spojitý. Není-li v textu řečeno něco jiného, jsou obecně vždy přípustné obě možnosti a závisí pak na konkrétním fyzikálním problému.

Na závěr několik příkladů rozdělovacích funkcí:

BINOMICKÉ ROZDĚLENÍ využijeme tam, kde sledujeme jeden určitý jev, který buď nastane s pravděpodobností p , nebo nenastane (s pravděpodobností $1 - p$). Buď N celkový počet pokusů. Potom pravděpodobnost toho, že uvidíme právě n příznivých případů, kdy jev nastal, bude

$$w(n) = \binom{N}{n} p^n (1 - p)^{N-n}$$

Střední hodnota počtu příznivých pokusů při binomickém rozdělení je $\langle n \rangle = Np$, kde vidíme jasný vztah ke klasické definici pravděpodobnosti. Rozptýl binomického rozdělení je $D(n) = Np(1 - p)$, tedy ve zvláštních případech $p = 1$ (pokus vždy vyjde) a $p = 0$ (pokus nevyjde nikdy) je rozptýl nulový.

POISSONOVO ROZDĚLENÍ je limitním případem binomického rozdělení za předpokladu, že $p \rightarrow 0$, $N \rightarrow \infty$, $pN \rightarrow \lambda = \text{const}$. Pomocí **Stirlingovy formule** $n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ nebo přímým limitním přechodem je možné binomické rozdělení upravit na následující tvar:

$$w_N(n) = \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda)$$

Přímým výpočtem, nebo limitním přechodem v příslušných vzorcích pro binomické rozdělení, snadno odvodíme, že střední hodnota i rozptýl náhodné veličiny n jsou pro Poissonovo rozdělení

rovny hodnotě parametru λ . Mějme však na paměti, že rozptyl je třeba odmocnit, pokud chceme mluvit o směrodatné odchylce!

1.3. Vázané extrém. V mnoha fyzikálních aplikacích se setkáváme s problémem najít extrém funkce jedné či více proměnných. Jedná-li se o obyčejný extrém na celém definičním oboru (či podmnožině definičního oboru o stejné dimenzi), není to nic těžkého — stačí položit všechny parciální derivace rovny nule a vyřešit soustavu rovnic. Úloha se však zkomplikuje, má-li uvažovaná podmnožina definičního oboru dimenzi nižší než sám definiční obor — chceme například znát extrém funkce vzhledem k nějaké křivce.

Tento problém je důkladně teoreticky rozebrán v předmětu *Matematická analýza 4*. V *Termodynamice a statistické fyzice* na něj ale narazíme dříve, a proto si ukažme praktický postup, jak vázané extrém řešit.

Mějme reálnou funkci

$$f = f(x_1, \dots, x_n)$$

několika reálných proměnných. Hledejme extrém na varietě (obecně nikoliv lineární), která je popsána rovnicemi

$$\Phi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$\Phi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

...

$$\Phi_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Jako první krok utvoříme tzv. *Lagrangeovu funkci* následujícím způsobem:

$$\Lambda(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell \Phi_\ell(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Čísla λ_ℓ se nazývají Lagrangeovy multiplikátory a mohou být obecná. Vyčísľují se spolu s hodnotami $(x_1, x_2, \dots, x_n)$, nicméně jsou na nich nezávislá. Nyní vypočítáme všechny parciální derivace Lagrangeovy funkce a položíme je rovny nule. Tím jsme získali n rovnic, ovšem neznámých je $n + k$, neboť máme navíc Lagrangeovy multiplikátory. Proto přidáme ještě rovnice popisující varietu a tím je určena soustava $n + k$ rovnic o $n + k$ neznámých:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_2} = 0$$

...

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_n} = 0$$

$$\Phi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

$$\Phi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

...

$$\Phi_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

Tuto soustavu vyřešíme a získáme tak body $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ a $(\lambda_1, \dots, \lambda_k)$. Dále bychom určili, zda se jedná o minimum, maximum či sedlo, to ale v této přednášce nebude třeba a tak se tím zde není nutné zabývat.

PŘÍKLAD. Mějme reálnou funkci

$$f(x, y, z) = x \cdot y + y \cdot z + x \cdot z$$

a zjistíme její extrém vázaný na povrch koule

$$\Phi_1(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 - 4 = 0$$

Tedy nejprve Lagrangeova funkce:

$$\Lambda(x, y, z) = f(x, y, z) - \lambda \Phi_1(x, y, z) = x \cdot y + y \cdot z + x \cdot z - \lambda(x^2 + y^2 + z^2 - 4)$$

a z ní soustava rovnic:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x} = y + z - 2\lambda x = 0$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial y} = x + z - 2\lambda y = 0$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial z} = x + y - 2\lambda z = 0$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 4$$

Řešme. Odečteme od první druhou rovnici a také od druhé třetí:

$$y - x + 2\lambda(y - x) = (y - x)(1 + 2\lambda) = 0$$

$$z - y + 2\lambda(z - y) = (z - y)(1 + 2\lambda) = 0$$

$$x + y - 2\lambda z = 0$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 4$$

Prozkoumejme případ, kdy $\lambda \neq -\frac{1}{2}$. Potom z prvních dvou rovnic plyne, že $x = y = z$ a z poslední pak $3x^2 = 4 \Rightarrow x = y = z = \pm \frac{2}{\sqrt{3}}$. Nakonec můžeme spočítat λ ze zbylé rovnice:

$$\lambda = \frac{\frac{1}{2}x + y}{z} = \frac{\frac{1}{2}\frac{2}{\sqrt{3}}}{\frac{2}{\sqrt{3}}} = \frac{1}{2} = 1$$

Otázkou zůstává, co by se stalo, kdybychom připustili, že $\lambda = -\frac{1}{2}$. V takovém případě vidíme z původní soustavy, že první tři rovnice jsou závislé a soustava přejde na tvar

$$x + y + z = 0$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 4$$

Tato soustava rovnic ovšem zjevně nemá jedno řešení. Jedná se o průnik roviny s koulí a výsledkem bude kružnice. To ovšem není ostrý extrém. Našli jsme tedy pouze body $\frac{2}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$ a $-\frac{2}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$. Lagrangeův multiplikátor λ už nyní není k ničemu potřebný, ve fyzikálních aplikacích může mít ale velmi konkrétní smysl.

1.4. Legendreova transformace. Mějme funkci $f(x_i, t_j)$ několika nezávislých proměnných. Dejme tomu, že se nám její proměnné nelíbí a více by se nám hodily proměnné jiné, třeba (y_i, t_j) , které jsou rovněž mezi sebou nezávislé, a platí $y_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$. Přejdeme proto k nové funkci podle vztahu

$$g(y_i, t_j) = f(x_i, t_j) - \sum_i x_i y_i$$

To je vzorec pro tzv. *Legendreovu transformaci*, ve kterém je za x_i provedena substituce $x_i = x_i(y_j, t_k)$, vypočtená z rovnic

$$y_i = \frac{\partial f(x_j, t_k)}{\partial x_i}$$

Prozkoumejme, co se stane s diferenciály.

$$dg = df - d \sum_i (x_i y_i)$$

Pro jednoduchost sledujme pouze i -té a j -té proměnné:

$$\begin{aligned} dg^{(i,j)} &= \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial f}{\partial t_j} dt_j - x_i dy_i - y_i dx_i \\ dg^{(i,j)} &= y_i dx_i + \frac{\partial f}{\partial t_j} dt_j - x_i dy_i - y_i dx_i = \frac{\partial f}{\partial t_j} dt_j - x_i dy_i \end{aligned}$$

a zároveň

$$dg^{(i,j)} = \frac{\partial g}{\partial y_i} dy_i + \frac{\partial g}{\partial t_j} dt_j$$

Porovnáme-li koeficienty, pak vidíme, že

$$\frac{\partial f}{\partial t_j} = \frac{\partial g}{\partial t_j}$$

a tedy proměnné t_j mají stejný význam pro obě funkce, ovšem

$$x_i = -\frac{\partial g}{\partial y_i} \quad a \quad y_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Provedeme-li transformaci ještě jednou, dostaneme opět původní funkci.

1.5. Homogenní funkce. Mějme funkci $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ takovou, že platí

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Takové funkci říkáme *homogenní funkce k -tého stupně*. Má zajímavé vlastnosti. Zderivujeme obě strany předchozí rovnice podle λ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} = k \lambda^{k-1} f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

což platí pro libovolné λ . Zvolme tedy $\lambda = 1$ a dosaďte jej:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = k f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Funkci se nám tedy podařilo vyjádřit pomocí nezávislých proměnných x_i a parciálních derivací podle nich. To se hodí například při vyjadřování termodynamických potenciálů v závislosti na látkovém množství (viz. str. 35), neboť vnitřní energie U je homogenní funkcí prvního stupně.

1.6. Gaussovy integrály. *Gaussův* se nazývá každý integrál ve tvaru

$$I(n, a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2+bx}$$

Obecné řešení pro $I(n, a, b)$ není v principu nijak komplikované, ale velmi, velmi pracné. Na značíme:

Vzorec $-ax^2 + bx$ upravme na čtverec:

$$-ax^2 + bx = -a \left[\left(x - \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2}{4a^2} \right] = -a \left(x - \frac{b}{2a} \right)^2 + \frac{b^2}{4a}$$

Pro $n = 0$ provedme v integrálu substituci $y = \sqrt{a}(x - \frac{b}{2a})$, $\sqrt{a} dx = dy$:

$$I(0, a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{\frac{b^2}{4a^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}$$

a nyní, když známe vzorec pro $I(0, a, b)$, dopracujeme se k dalším pomocí věty o derivaci podle parametru:

$$\begin{aligned} \frac{d}{db} I(n, a, b) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial b} x^n e^{-ax^2+bx} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{n+1} e^{-ax^2+bx} dx = I(n+1, a, b) \\ \frac{d}{da} I(n, a, b) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial a} x^n e^{-ax^2+bx} dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} x^{n+2} e^{-ax^2+bx} dx = -I(n+2, a, b) \end{aligned}$$

Potom tedy

$$\begin{aligned} I(1, a, b) &= \frac{d}{db} I(0, a, b) = \frac{\partial}{\partial b} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} = \sqrt{\pi} \frac{b}{2a^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{b^2}{4a}} \\ I(2, a, b) &= \frac{d}{db} I(1, a, b) = \sqrt{\pi} \left[\frac{1}{2a^{\frac{3}{2}}} + \frac{b^2}{4a^{\frac{5}{2}}} \right] e^{\frac{b^2}{4a}} \\ I(2, a, b) &= \frac{d}{da} I(0, a, b) = \frac{\partial}{\partial a} \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \right) = \sqrt{\pi} \left[\frac{1}{2a^{\frac{3}{2}}} + \frac{b^2}{4a^{\frac{5}{2}}} \right] e^{\frac{b^2}{4a}} \end{aligned}$$

a tak dále. Pro naše „jednoduché“ potřeby si uvedme vzorce pro prvních několik n , je-li $b = 0$. Pro n liché je i integrand lichý, tedy integrál je nulový. Pro $n = 0$ platí:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Pro vyšší n se integrál spočte derivací předchozího vzorce podle parametru a .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{\frac{3}{2}}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^{\frac{5}{2}}}$$

Další možnost řešení je převod Gaussova integrálu na Eulerovu gama funkci pomocí substituce $ax^2 = t$. Je však potřeba nejprve integrál přepsat pomocí integrace od nuly do nekonečna, abychom po substituci neintegrovali od $+\infty$ do $+\infty$. Pro lichá n získáme okamžitě nulový výsledek ze stejného důvodu jako výše, zabývejme se tedy pouze sudými hodnotami.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = a^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{+\infty} t^{\frac{n+1}{2}-1} e^{-t} dt = a^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

2. STATISTICKÝ POPIS SLOŽITÝCH SOUSTAV

Pro soubor částic, který má n stupňů volnosti, existuje hamiltonián a k němu $2n$ kanonických pohybových rovnic

$$H = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - L, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

kteřé v daném časovém okamžiku a po zahrnutí počátečních a okrajových podmínek jednoznačně určují mechanický stav soustavy – tzv. *mikrostav*. Při experimentech souvisejících s termodynamikou pracujeme s počtem částic řádově 10^{23} , což by znamenalo sestavit a řešit řádově 10^{24} pohybových rovnic a určit ještě jednou tolik okrajových podmínek. Naměření a zpracování takového objemu dat je ale lidskými a technickými možnostmi neuskutečnitelné. Problémem jsou matematické těžkosti při exaktním řešení pohybových rovnic a také fakt, že počáteční a okrajové podmínky nejsme schopni stanovit úplně přesně. Ač by byly nepřesnosti v určení podmínek jakkoliv malé, výsledné řešení by bylo zatížené obrovskou chybou. Je tedy třeba najít přístupnější popis, a to popis statistický.

Ve statistické fyzice zavádíme pro ulehčení popisu souboru částic pojem *fázový prostor*. Fázový prostor, nazývaný také Φ prostor, je vlastně $2n$ -rozměrným prostorem kanonických souřadnic $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$. Každý bod (q, p) tohoto prostoru jednoznačně určuje jeden mikrostav a dráha tohoto bodu ve fázovém prostoru, nazývaná také *fázová trajektorie*, určuje časový vývoj mikrostavů. Proto ve statistické fyzice mikrostav a jeho změny v čase popisujeme jako pohyb reprezentativního bodu ve fázovém prostoru.

Když je řešení pohybových rovnic při daných počátečních podmínkách jednoznačné, a tedy každý počáteční stav určuje jednu fázovou trajektorii, fázové trajektorie se neprotínají ani nedotýkají (to by totiž znamenalo, že v nějakém okamžiku mají částice na výběr, kam mají letět a jaké mají mít hybnosti).

Každý mikrostav systému lze znázornit právě jedním reprezentativním bodem ve fázovém prostoru. Tyto body zaplní určitou část fázového prostoru o objemu Φ_0 . V důsledku pohybu částic se systém bude přesouvat z jednoho mikrostavu do druhého po nějaké fázové trajektorii. Tu lze v klasické mechanice přesně určit, ovšem ve statistické fyzice ji neznáme a určit nemůžeme (viz výše).

Ke popisu použijeme *statistického souboru*, to znamená, že vezmeme ν nezávislých identických systémů s obecně různými počátečními podmínkami. Stav každého členu souboru v každém čase je dán bodem ve fázovém prostoru, stav celého souboru je dán množinou bodů (oblakem) ve fázovém prostoru. Při limitním přechodu $\nu \rightarrow \infty$ můžeme mluvit o spojitě hustotě mikrostavů.

Objemový element fázového prostoru

$$d\Phi = d^n p d^n q$$

je invariantní vůči kanonickým transformacím. Kanoničnost transformace vyjadřuje tu skutečnost, že pro nové proměnné p'_j a q'_j platí stejné kanonické rovnice jako pro původní proměnné p_i , q_i . Na kanonické proměnné p' , q' lze pohlížet jako na původní proměnné, které ale systém má v čase $t' = t + \tau$. To znamená, že fázový objem se s časem nemění:

$$\frac{d}{dt} \int d\Phi = 0.$$

Toto tvrzení je obsahem *Liouvillové věty o invariantnosti fázového objemu*, jejíž důkaz najdete například v *Teoretická fyzika*, str. 153; Noga, Čulík: *Termodynamika a statistická fyzika*, str.14, resp. Kvasnica: *Statistická fyzika*, str.24.

Dále věnujme pozornost tomu, že při daných podmínkách se nevyskytují všechny mikrostavy stejně často, respektive pravděpodobnost realizace určitých mikrostavů nemusí být stejná. Pravděpodobnost daného mikrostavu je pak určena hustotou pravděpodobnosti $w(q, p, t)$.

Při měření teploty, energie, tlaku soustavy, nebo jiné makroskopické veličiny G měříme vlastně její střední hodnotu:

$$\langle G(t) \rangle = \int_{\Phi} G(q, p) w(q, p, t) d\Phi$$

Uvědomte si, že p, q zde vystupují jako integrační proměnné, pro nalezení střední hodnoty proto nepotřebujeme znát řešení pohybových rovnic.

Pokud rozdělovací funkce nezávisí explicitně na čase, a tedy $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, mluvíme o *rovnovážné rozdělovací funkci* a příslušný soubor nazveme *stacionární soubor*.

Zavedme novou funkci, tzv. *hustotu mikrostavů* ϱ (v některé literatuře hustota fázových bodů) vztahem:

$$\varrho(q, p, t) = \frac{\Delta M}{\Delta \Phi},$$

kde ΔM je počet mikrostavů našeho statistického souboru, které se vyskytnou v malinké oblasti fázového prostoru o objemu $\Delta \Phi$ v časovém intervalu $(t, t + dt)$. Funkce je normovaná, takže platí

$$\int_{\Phi} \varrho(q, p, t) dq dp = M,$$

tedy hustota počtu mikrostavů přes celý objem fázového prostoru je rovna celkovému počtu mikrostavů v libovolném čase (resp. fázovému objemu ve spojitém případě).

Hustota mikrostavů v dané oblasti přirozeně závisí na pravděpodobnosti realizace mikrostavů v této oblasti a je rovna této pravděpodobnosti násobené počtem mikrostavů:

$$\varrho(q, p, t) = M w(q, p, t)$$

Zkoumejme, jak závisí hustota mikrostavů v dané oblasti na čase. Při vývoji statistického souboru jednotlivé mikrostavy ani nevznikají, ani nezanikají – proto musí být časový úbytek mikrostavů z oblasti fázového prostoru roven počtu mikrostavů, které „protečou“ za jednotku času přes plochu S ohraničující tento objem, tj. platí:

$$-M \int_{\Delta \Phi} \frac{\partial \varrho}{\partial t} d\Phi = M \oint_{\partial \Delta \Phi} \varrho v dS,$$

kde součin hustoty mikrostavů a zobecněné rychlosti $\mathbf{v}(\dot{q}, \dot{p})$ vyjadřuje tzv. *proudovou hustotu mikrostavů*. Pomocí Gaussovy věty a díky invariantnosti objemu fázového prostoru můžeme upravit vztah na:

$$-M \int_{\Delta \Phi} \frac{\partial \varrho}{\partial t} d\Phi = M \int_{\Delta \Phi} \text{div}(\varrho \mathbf{v}) d\Phi$$

a dále na

$$\int_{\Delta \Phi} \left[\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \text{div}(\varrho \mathbf{v}) \right] d\Phi = 0.$$

Integrál se rovná nule pro libovolnou oblast, proto musí být i integrand roven nule:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \text{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0.$$

Získali jsme rovnici kontinuity pro hustotu mikrostavů. Divergence $\varrho \mathbf{v}$ je rovna $\mathbf{v} \cdot \nabla \varrho + \varrho \cdot \nabla \mathbf{v}$:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \underbrace{\varrho \sum_i \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]}_{=0} = 0,$$

což plyne z pohybových rovnic a záměnnosti druhých derivací H . Tedy

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho v) = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \frac{d\varrho}{dt} = 0.$$

Poslední rovnost se jmenuje *Liouvilleův teorém* a říká, že úplná časová derivace hustoty mikrostavů je rovna nule. ϱ je tedy invariantem pohybových rovnic.

Následkem je značné omezení možnosti závislosti ϱ na proměnných p, q, t . Může na těchto proměnných záviset jen prostřednictvím funkcí $y_k = F_k(p, q, t)$, které jsou také integrály pohybu

$$\frac{d\varrho}{dt} = \sum_i \frac{\partial \varrho}{\partial y_i} \frac{dF_i}{dt} = 0.$$

3. STATISTICKÝ SOUBOR A ROZDĚLOVACÍ FUNKCE

K popsání obrovského systému stačí pro běžné aplikace obvykle jen několik parametrů (tlak, teplota, objem). Tyto parametry se pozorují a měří, přičemž ale „dovnitř“ systému nevidíme (nemáme informace o každé z molekul v nádobě s plynem) – nevíme, ve kterém mikrostavu se celý systém zrovna nachází.

Naše úloha nyní stojí takto: známe obecně tvar všech mikrostavů, z nichž každý je popsán okamžitým stavem všech částic – tj. pro mikrostav γ známe i hodnotu libovolné veličiny A , označme ji A_γ . Naměřili jsme A na celém systému – to je ovšem střední hodnota, která nejenže nám neřekne, v jakém mikrostavu se systém právě nachází, ale dokonce žádnému z mikrostavů nemusí odpovídat. Z těchto velmi chudých údajů nyní chceme zjistit rozdělení w , tj. každému z mikrostavů přiřadit jeho relativní četnost w_γ , respektive zjistit hustotu pravděpodobnosti $\rho(\gamma)$ (nejedná se již o hustotu mikrostavů). Jako příklad uveďme šestistěnnou hrací kostku.

Víme, že

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1.$$

To je normovací podmínka. V případě kostky bude $\gamma \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ a rozdělení je diskrétní. Dále jsme učinili mnoho hodů a zjistili jsme, že veličina A , udávající počet ok, má střední hodnotu

$$\langle A \rangle = \sum_{\gamma} A_{\gamma} w_{\gamma} = 3.5.$$

Povšimněme si, že hodnota $\langle A \rangle = 3.5$ se nevyskytuje na žádné ze stěn kostky – typický příklad toho, jak střední hodnota veličiny nemusí odpovídat žádnému mikrostavu. Známe ale strukturu všech mikrostavů, hodům $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ odpovídají hodnoty veličiny takto: $A_1 = 1, A_2 = 2, A_3 = 3, A_4 = 4, A_5 = 5, A_6 = 6$. Jaké těmto podmínkám odpovídá rozdělení? Máme mnoho možností:

$w_1 = 0$	$w_1 = \frac{1}{3}$	$w_1 = \frac{1}{4}$	$w_1 = 0$	$w_1 = \frac{1}{6}$
$w_2 = 0$	$w_2 = \frac{1}{6}$	$w_2 = \frac{1}{4}$	$w_2 = \frac{1}{4}$	$w_2 = \frac{1}{6}$
$w_3 = \frac{1}{2}$	$w_3 = 0$	$w_3 = 0$	$w_3 = \frac{1}{4}$	$w_3 = \frac{1}{6}$
$w_4 = \frac{1}{2}$	$w_4 = 0$	$w_4 = 0$	$w_4 = \frac{1}{4}$	$w_4 = \frac{1}{6}$
$w_5 = 0$	$w_5 = \frac{1}{6}$	$w_5 = \frac{1}{4}$	$w_5 = \frac{1}{4}$	$w_5 = \frac{1}{6}$
$w_6 = 0$	$w_6 = \frac{1}{3}$	$w_6 = \frac{1}{4}$	$w_6 = 0$	$w_6 = \frac{1}{6}$

a spousta dalších. Zeptáme-li se ale soudného člověka, které rozdělení by pro hrací kostku vybral, patrně by zvolil to poslední – to je totiž *nejpravděpodobnější rozdělení*. Realizujeme-li jeden hod, samozřejmě dopředu nevíme, co padne. Předpokládáme, že každá strana kostky může padnout, a to se stejnou pravděpodobností. To znamená, že naše nevědomost o systému je velká. Kdybychom zvolili první rozdělení, věděli bychom jistě, že padne trojka nebo čtyřka a určitě nic jiného. To už je nějaká znalost o systému navíc.

Všechny tyto dodatečné informace jsou v tomto případě samozřejmě triviálně nesmyslné, máme-li ale obrovský systém s řádově 10^{24} částicemi, musíme vycházet z toho, že kromě střední hodnoty veličin o systému nevíme nic, a podobné spekulace typu *tyhle-mikrostavy-se-určitě-nezrealizují* si pouze na základě svých přání a tužeb nemůžeme dovolit. Hledáme-li rozdělení w_γ a nemáme-li nějaké dodatečné podmínky, musíme vybrat takové, které naše znalosti o systému minimalizuje. K tomu je ovšem třeba zavést nějakou *míru informace*, kterou o systému máme.

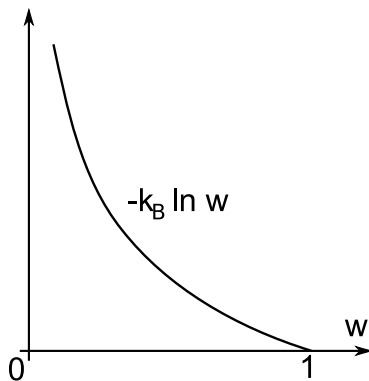
4. NEJPRAVDĚPODOBNEJŠÍ ROZDĚLENÍ

4.1. Míra informace. Zavedme funkci, která každému mikrostavu přiřazuje nějakou hodnotu, udávající množství informace, které o tomto mikrostavu máme. Tato funkce, nazývejme ji *míra informace* a označme $I(w_\gamma)$, musí mít následující vlastnosti:

- (1) $w_\gamma = 1 \Rightarrow I(w_\gamma) = 0$... Pokud je určitý jev jistý, nepřinese nám pokusná realizace žádnou novou informaci – vždyť přeci víme, že se realizuje jev w_γ . „Vytěžená“ informace z pokusu je tedy nulová.
- (2) $w_\gamma \rightarrow 0 \Rightarrow I(w_\gamma) \rightarrow \infty$... Realizace jevu s malou pravděpodobností nám přinese naopak informace mnoho – z pokusu vyšel velmi neočekávaný výsledek. Je to překvapení!
- (3) Pro nezávislé jevy musí $I(w_\alpha \cdot w_\beta) = I(w_\alpha) + I(w_\beta)$... Informační přínos od nezávislých jevů se sčítá.

Funkci $I(w_\gamma)$ lze také brát jako míru neurčitosti. O rozdělení, které má jen jeden jistý jev, víme vše a naše nejistota ohledně výsledku (neurčitost) je nulová. Naopak o rozdělení, sestávajícím se z velkého počtu málo pravděpodobných jevů nevíme nic – nedokážeme odhadnout, který z nich se při konkrétním pokusu realizuje. Naše nevědomost (neurčitost) o systému je velmi vysoká.

Těmto třem podmínkám vyhovuje funkce



$$I(w_\gamma) = -k_B \ln(w_\gamma).$$

Běžně máme mnoho jevů či událostí. Pak je třeba brát střední hodnotu:

$$S = \langle I \rangle = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma}).$$

To je definice *statistické entropie*, která se interpretuje jako míra neurčitosti systému. k_B je kladná konstanta, zatím blíže neurčená, γ je index probíhající přes všechny možné jevy.

4.2. Výpočet nejpravděpodobnějšího rozdělení. Nyní chceme, aby naše hledané rozdělení w_γ dávalo námi pozorované střední veličiny, ale jinak bylo co nejneurčitější. To znamená, že vezmeme funkci

$$S = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma})$$

a budeme hledat její maximum za následujících podmínek:

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma} w_{\gamma} &= 1 && \dots \text{normovací podmínka rozdělení} \\ \sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{\ell\gamma} &= \langle A_{\ell} \rangle \text{ kde } \ell \in \hat{k} && \dots \text{naměřené střední hodnoty } k \text{ veličin} \\ &&& - \text{To dává } k \text{ podmínek.} \end{aligned}$$

Tato úloha vede k hledání vázaných extrémů. V podstatě jediná pro nás použitelná metoda je řešení pomocí Lagrangeových multiplikátorů. Sestavme si tedy Lagrangeovu funkci:

$$\begin{aligned}\Lambda &= S - k_B \alpha \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} - 1 \right) - \sum_{\ell=1}^k k_B \lambda_{\ell} \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{\ell\gamma} - \langle A_{\ell} \rangle \right) = \\ &= -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma}) - k_B \alpha \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} - 1 \right) - \sum_{\ell=1}^k k_B \lambda_{\ell} \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{\ell\gamma} - \langle A_{\ell} \rangle \right),\end{aligned}$$

kde k_B je již dříve zmíněná normovací konstanta, α a λ_{ℓ} tvoří $k+1$ Lagrangeových multiplikátorů pro $k+1$ vazebných podmínek a $\langle A_{\ell} \rangle$ je k naměřených veličin (středních hodnot). Zderivujme Λ podle všech proměnných w_{γ} a položme derivace rovny nule:

$$0 = \frac{\partial \Lambda}{\partial w_{\gamma}} = -k_B \left(\ln(w_{\gamma}) + w_{\gamma} \frac{1}{w_{\gamma}} \right) - k_B \alpha - \sum_{\ell=1}^k k_B \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma}$$

pro $\forall \gamma$, to znamená pro všechny mikrostavy (a těch bývá hodně). Pro spojitě rozdělení se musí použít variačního počtu. Z toho plyne, že

$$\begin{aligned}k_B \ln(w_{\gamma}) &= k_B \left(-1 - \alpha - \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right); \\ w_{\gamma} &= \exp \left(-1 - \alpha - \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right).\end{aligned}$$

Nyní vezměme normovací podmínku $\sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1$ a dosadíme do ní nalezený vztah pro w_{γ} :

$$\begin{aligned}1 &= \sum_{\gamma} w_{\gamma} = \sum_{\gamma} \exp(-1 - \alpha) \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right), \\ \exp(-1 - \alpha) &= \frac{1}{\sum_{\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right)}.\end{aligned}$$

Výraz pro $\exp(-1 - \alpha)$ zpětně dosadíme do vztahu pro w_{γ} :

$$w_{\gamma} = \frac{1}{\sum_{\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right)} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right)$$

Výraz ve jmenovateli nazýváme *partiční funkce* a značíme Z ¹. Vztahy pak můžeme přepsat takto:

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) \quad \dots \text{partiční funkce} \\ w_{\gamma} &= \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) \quad \dots \text{nejpravděpodobnější rozdělení}\end{aligned}$$

Otázkou zůstává, jaký fyzikální smysl dát Lagrangeovým multiplikátorům λ_{ℓ} – to už záleží na konkrétních fyzikálních aplikacích.

4.3. Důsledky. Nyní si odvodíme několik dalších vztahů. Předně by nás mohlo zajímat, jakou hodnotu vlastně maximální entropie má. To zjistíme prostým dosazením w_{γ} do vztahu pro S :

$$\begin{aligned}S &= -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln(w_{\gamma}) = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln \left(\frac{1}{Z} \exp \left[- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right] \right) = \\ &= k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln Z - k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln \left(\exp \left[- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right] \right) = k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln Z - k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) =\end{aligned}$$

¹Písmeno Z pochází z německého slova Zustandssumme.

$$= k_B \ln Z \sum_{\gamma} w_{\gamma} + k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{\ell\gamma}.$$

Ovšem první suma v tomto výrazu je jednička (normování rozdělení) a poslední je výraz pro výpočet střední hodnoty veličiny. Proto

$$S = k_B \left(\ln Z + \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle \right).$$

Dále platí:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_a} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_a} \sum_{\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) = \sum_{\gamma} -A_{a\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right); \\ \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_a} &= \frac{\partial Z}{\partial \lambda_a} \frac{1}{Z} = \sum_{\gamma} \frac{1}{Z} \left(-A_{a\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) \right) = \\ &= - \sum_{\gamma} \left(\frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) \right) A_{a\gamma} = - \sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{a\gamma} = - \langle A_a \rangle. \end{aligned}$$

To znamená, že známe-li Z , potom střední hodnotu veličiny A_{ℓ} lze určit takto:

$$\langle A_{\ell} \rangle = - \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}}.$$

Prověrme druhé derivace partiční funkce dle Lagrangeových multiplikátorů:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_a} \sum_{\gamma} -A_{b\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) \\ &= - \sum_{\gamma} A_{b\gamma} \frac{\partial}{\partial \lambda_a} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) = \sum_{\gamma} A_{a\gamma} A_{b\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right); \\ \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_a} \left[\frac{\partial Z}{\partial \lambda_b} \frac{1}{Z} \right] = \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} \frac{1}{Z} + \frac{\partial Z}{\partial \lambda_a} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_b} \left(- \frac{1}{Z^2} \right) = \\ &= \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} \frac{1}{Z} - \left(- \frac{\partial Z}{\partial \lambda_a} \frac{1}{Z} \right) \left(- \frac{\partial Z}{\partial \lambda_b} \frac{1}{Z} \right) = \\ &= \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} \frac{1}{Z} - \left(- \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_a} \right) \left(- \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_b} \right). \end{aligned}$$

Dosadíme z dříve vypočtených vztahů pro $\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}}$:

$$\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} = \sum_{\gamma} A_{a\gamma} A_{b\gamma} \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right) - \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{a\gamma} \right) \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} A_{b\gamma} \right);$$

z toho plyne, že

$$\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial \lambda_a \partial \lambda_b} = \langle A_a \cdot A_b \rangle - \langle A_a \rangle \langle A_b \rangle = \langle (A_a - \langle A_a \rangle)(A_b - \langle A_b \rangle) \rangle.$$

To je tzv. *koefficient korelace* veličin A_a a A_b , tedy míra jejich nezávislosti. Dosadíme-li $a = b = \ell$, získáme rozptyl veličiny A_{ℓ} :

$$\frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}^2} = \langle A_{\ell}^2 \rangle - \langle A_{\ell} \rangle^2.$$

Prozkoumejme, jaký tvar má totální diferenciál entropie dS v Lagrangeových koeficientech:

$$S = k_B \left(\ln Z - \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}} \right) = k_B \ln Z + k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle.$$

Protože

$$d \ln Z = \sum_{\ell=1}^k \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}} d\lambda_{\ell} = - \sum_{\ell=1}^k \langle A_{\ell} \rangle d\lambda_{\ell},$$

je

$$\begin{aligned} dS &= k_B d \ln Z + k_B d \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle = \\ &= k_B d \ln Z + k_B \sum_{\ell=1}^k (\lambda_{\ell} d \langle A_{\ell} \rangle + \langle A_{\ell} \rangle d\lambda_{\ell}) = \\ &= k_B (d \ln Z - d \ln Z) + k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} d \langle A_{\ell} \rangle. \end{aligned}$$

Tedy při nejpravděpodobnějším rozdělení má entropie (rovnovážná) diferenciál

$$dS = k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} d \langle A_{\ell} \rangle.$$

To umožňuje konstruovat vztahy mezi termodynamickými veličinami, neboť platí, že

$$\frac{\partial S}{\partial \langle A_{\ell} \rangle} = k_B \lambda_{\ell}.$$

Shrnutí	
$Z = \sum_{\gamma} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right)$	Partiční funkce
$w_{\gamma} = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} A_{\ell\gamma} \right)$	Nejpravděpodobnější rozdělení
$S = k_B \left(\ln Z + \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle \right)$	Maximální statistická entropie
$dS = k_B \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} d \langle A_{\ell} \rangle$	Diferenciál entropie
$\langle A_{\ell} \rangle = - \frac{\partial}{\partial \lambda_{\ell}} (\ln Z)$	Střední hodnota veličiny z partiční funkce
$\langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} (\ln Z)$	Koeficient korelace veličin z partiční funkce
$\langle A_{\ell}^2 \rangle - \langle A_{\ell} \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \lambda_{\ell}^2} (\ln Z)$	Rozptyl veličiny z partiční funkce

Poznámka 2. Entropie a $\ln Z$ jsou k sobě legendreovsky transformované. Je-li S v roli f a $\ln Z$ v roli g , veličiny $\langle A_{\ell} \rangle$ a λ_{ℓ} pak v úlohách x_i a y_i (viz matematický aparát), potom:

$$f \equiv \frac{S(\langle A_{\ell} \rangle)}{k_B}, \quad g \equiv \ln Z(\lambda_{\ell}).$$

Dle definice entropie je

$$S = k_B \left(\ln Z + \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle \right) \Leftrightarrow \ln Z = \frac{S}{k_B} - \sum_{\ell=1}^k \lambda_{\ell} \langle A_{\ell} \rangle.$$

To je ale tvar Legendreovy transformace $g = f - \sum_i x_i y_i$. Potom musí platit vztahy $x_i = -\frac{\partial g}{\partial y_i}$ a $y_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$, což znamená, že

$$\lambda_{\ell} = \frac{\partial(\frac{S}{k_B})}{\partial \langle A_{\ell} \rangle} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial \langle A_{\ell} \rangle} \quad \langle A_{\ell} \rangle = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_{\ell}}$$

a také

$$\frac{\partial \lambda_{\ell}}{\partial \langle A_k \rangle} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial A_k \partial A_{\ell}} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial A_{\ell} \partial A_k} = \frac{\partial \lambda_k}{\partial \langle A_{\ell} \rangle}.$$

4.4. Normální rozdělení jako nepravděpodobnější rozdělení. Podobně jako v předchozím příkladě se můžeme pokusit nalézt nejpravděpodobnější spojité rozdělení. Z definice entropie platí

$$S(\varrho) = -k \int \varrho(x) \ln \varrho(x) dx$$

a maximum entropie budeme hledat za následujících podmínek:

$$\langle 1 \rangle = 1 \quad \dots \text{normovací podmínka rozdělení}$$

$$\langle x \rangle = \mu \quad \dots \text{střední hodnota rozdělení}$$

$$\langle (x - \mu)^2 \rangle = \sigma^2 \quad \dots \text{střední kvadratická odchylka}$$

V tomto případě je extrém hledán na nekonečně rozměrné varietě s kodimenzí 3. Zapišeme si Lagrangovu funkci

$$\Lambda = S(\varrho) - \alpha \left(\int \varrho(x) dx - 1 \right) - \beta \left(\int x \varrho(x) dx - \mu \right) - \gamma \left(\int (x - \mu)^2 \varrho(x) dx - \sigma^2 \right)$$

a vyřešíme ji pomocí variačního počtu. Požadujeme, aby variace $\delta \Lambda$ byla nulová.

$$\begin{aligned} \delta \Lambda = \int & \left[-k (\varrho + \delta \varrho) \ln (\varrho + \delta \varrho) - \alpha (\varrho + \delta \varrho) - \beta x (\varrho + \delta \varrho) - \gamma (x - \mu)^2 (\varrho + \delta \varrho) \right] dx + \\ & + \alpha + \beta \mu + \gamma \sigma^2 - \Lambda = 0. \end{aligned}$$

Když dosadíme za Λ a rozvineme funkce do 1. řádu, vyjde

$$\delta \Lambda = \int \left[-k \left(\ln \varrho + \varrho \frac{1}{\varrho} \right) - \alpha - \beta x - \gamma (x - \mu)^2 \right] \delta \varrho dx = 0,$$

a protože to platí pro libovolnou $\delta \varrho$, tak ze základního lemmatu variačního počtu plyne

$$k \ln \varrho(x) + k + \alpha + \beta x + \gamma (x - \mu)^2 = 0.$$

Odsud už můžeme vyjádřit ϱ :

$$\varrho(x) = \exp \left[-\frac{1}{k} (\alpha + \beta x + \gamma (x - \mu)^2) \right].$$

A jak si čtenář může sám odvodit, po dosazení do vazebních podmínek a po výpočtu Lagrangeových multiplikátorů vyjde

$$\varrho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right).$$

5. PARTIČNÍ FUNKCE SYSTÉMU A JEHO PODSYSTÉMŮ

Předpokládejme, že máme systém $\mathcal{A}$, který je možné direktně rozložit na několik podsystémů:

$$\mathcal{A} = \bigoplus_q \mathcal{A}(q),$$

kde $\bigoplus_q$ značí direktní součet všech podsystémů q . Předpokládejme, že systém je popsán k veličinami, a dále, že podsystémy jsou na sobě nezávislé. Existuje pouze slabá vazba, která umožní nastolení rovnováhy, ale jinak se neprojevuje. Každý mikrostav γ složeného systému je pak určen jako kombinace mikrostavů γ_q jednotlivých podsystémů, $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_n)$. Potom také

$$A_{\ell\gamma} = \sum_q A_{\ell\gamma_q},$$

kde A_γ je veličina celkového systému a A_{γ_q} odpovídající veličiny jednotlivých podsystémů. Výpočtem nejpravděpodobnějšího rozdělení celého systému a využitím statistické nezávislosti podsystémů dospějeme ke vztahu

$$\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell\gamma} = \sum_q \sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell\gamma_q}.$$

Lagrangeovy multiplikátory jsou společné pro všechny podsystémy – to umožňuje právě ona slabá vazba. Bez ní by bylo třeba počítat s tím, že mohou být obecně různé.

Pro pravděpodobnosti z nezávislosti platí

$$w_\gamma = \frac{1}{Z} \exp \left(\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell\gamma} \right) = \prod_q w_{\gamma_q} = \prod_q \frac{1}{Z_q} \exp \left(\sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell A_{\ell\gamma_q} \right).$$

Z toho dostáváme, že

$$Z = \prod_q Z_q.$$

Toto tedy znamená, že celková partiční funkce je násobkem partičních funkcí jednotlivých podsystémů. Typickým příkladem je ideální plyn. Jeho částice jsou na sobě nezávislé a tvoří tedy obrovské množství podsystémů. Celková energie plynu je součtem energií jednotlivých částic a partiční funkci lze pak nalézt jako

$$Z = (\zeta)^N,$$

kde ζ je jednočásticová partiční funkce. Dále platí, že

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\ln Z + \sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell \langle A_\ell \rangle \right) = k_B \left(\ln \prod_q Z_q + \sum_{\ell=1}^k \sum_q \lambda_\ell \langle A_\ell(q) \rangle \right) = \\ &= k_B \left(\sum_q \ln Z_q + \sum_q \sum_{\ell=1}^k \lambda_\ell \langle A_\ell(q) \rangle \right) = \sum_q k_B \left(\ln Z_q + \sum_{\ell=1}^k \langle A_\ell(q) \rangle \right) = \sum_q S_q. \end{aligned}$$

To ovšem znamená, že entropie je extenzivní veličina, tj. že je aditivní vůči nezávislým podsystémům:

$$S = \sum_q S_q.$$

Poznámka 3. Střední hodnoty veličin jsou aditivní vůči rozkladu na podsystémy:

$$\langle A_\ell \rangle = - \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \lambda_\ell} = - \frac{\partial \ln \prod_q Z_q}{\partial \lambda_\ell} = - \sum_q \frac{\partial(\ln Z_q)}{\partial \lambda_\ell} = \sum_q \langle A_\ell(q) \rangle.$$

6. MIKROKANONICKÝ SOUBOR

V následujících třech kapitolách se pokusíme najít rozdělení pravděpodobnosti w pro stacionární soubor: $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$.

Z Liouvillova teorému (str. 12) pak plyne, že w lze zapsat jako funkce časově nezávislých integrálů pohybu. Obecně má uzavřený mechanický systém 10 integrálů pohybu, volbou souřadnic (vyloučením mechanického pohybu) zbude jediný a to je energie. To nás opravňuje předpokládat, že pro uzavřený systém platí

$$w = w(E)$$

Vezměme absolutně uzavřený systém částic dokonale izolovaný od okolí. Jako celek má konstantní hodnotu energie (reprezentativní body tohoto souboru se nachází na energetické nadploše) a všech ostatních myslitelných veličin, neboť k žádným výměnám s okolím nedochází. Potom ovšem nemáme kromě normování žádné dodatečné podmínky na střední hodnoty a bude platit, že

$$Z = \sum_{\gamma} \exp(0) = \sum_{\gamma} 1 = \Gamma$$

kde Γ je počet mikrostavů, tzv. *váhový faktor*. a potom

$$w_{\gamma} = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\Gamma}$$

tj. v nejpravděpodobnějším rozdělení mají všechny mikrostavy stejnou pravděpodobnost realizace, závisající pouze na celkové energii systému. (Celková energie určuje množinu přípustných mikrostavů γ .)

Ve spojitém případě se počet mikrostavů Γ spočte pomocí kvaziklasické aproximace². Podle kvantové teorie jsou jednotlivé částice nerozlišitelné, libovolná jejich permutace výsledný stav nezmění, proto

$$\Phi_D = \frac{\Phi}{N!}$$

kde Φ_D je fázový objem nerozlišitelných mikrostavů a N je počet částic. Počet mikrostavů je potom dán vztahem

$$\Gamma = \frac{\Phi_D}{(2\pi\hbar)^{3N}}$$

kde $(2\pi\hbar)^3$ je přibližný objem jednoho stavu, vycházející u Heisenbergových relací neurčitosti.

Entropie pak bude

$$S = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln w_{\gamma} = k_B \ln \Gamma$$

což se nazývá Boltzmannova rovnice

²Více v kapitole 26

7. KANONICKÝ SOUBOR

V reálném případě nelze pozorovat absolutně uzavřený systém. Obvykle zkoumáme systémy, které nějakým způsobem interagují se svým okolím. Nás budou nyní zajímat takové, které jsou s okolím v rovnováze. Takové okolí je například lázeň (termostat), ve které se nachází náš systém.

Vezměme si třeba plyn v nádobě. Jeho částice narážejí do stěn a předávají svou energii molekulám nádoby. Probíhá samozřejmě i opačný proces — nádoba předává energii molekulám plynu. Následkem toho není energie v systému konstantní, ale fluktuuje kolem nějaké střední hodnoty. Vezměme tedy vnitřní energii jako veličinu popisující systém. Potom

$$U \equiv \langle H \rangle = \sum_{\gamma} w_{\gamma} E_{\gamma}$$

Hodnoty E_{γ} jsou hodnotami hamiltoniánu systému ve stavu γ . Lagrangeův multiplikátor příslušný k energii označme β (konvence).

Kanonický soubor potom definujeme jako soubor systémů o stejné „teplotě“ β a konstantních počtech částic jednotlivých komponent.

Pak:

Veličiny kanonického souboru	
$Z_C = \sum_{\gamma} \exp(-\beta H_{\gamma}) = \sum_{\gamma} \exp(-\beta E_{\gamma})$	Kanonická partiční funkce
$w_{\gamma} = \frac{1}{Z_C} \exp(-\beta H_{\gamma}) = \frac{1}{Z_C} \exp(-\beta E_{\gamma})$	Nejpravděpodobnější rozdělení
$U = -\frac{\partial(\ln Z_C)}{\partial \beta}$	Vnitřní energie
$S(U) = k_B \ln Z_C + k_B \beta U$	Entropie
$\langle (U - H_{\gamma})^2 \rangle = \langle H_{\gamma}^2 \rangle - \langle H_{\gamma} \rangle^2 = \frac{\partial^2(\ln Z_C)}{\partial \beta^2}$	Fluktuace stř. h. energie

Poznámka 4. Některé energetické stavy mohou být degenerované, tj. několika mikrostavům může náležet stejná hodnota energie. Pak se zavádí tzv. *koefficient degenerace* g_n , který udává počet stavů pro n -tou hladinu energie, a partiční funkci je pak možné zapsat jako sumu přes všechny hodnoty energie:

$$Z_C = \sum_{E_n} g_n \exp(-\beta E_n)$$

8. GRANDKANONICKÝ SOUBOR

Ne vždy zůstává v souboru konstantní počet částic. Molekuly ulpívají na stěnách nádoby a zase z nich odpadávají, těsnění netěsní, ventily ventilují až příliš, látka je ve více fázích a tak podobně. Systém s proměnnými počty částic můžeme reprezentovat množinou kanonických souborů s různými počty částic $N_1, \dots, N_k$ jednotlivých komponent a jejich fází. Tyto systémy potom tvoří *grandkanonický soubor*.

Počet částic v grandkanonickém souboru se tedy s časem mění. Pohybují se vždy kolem nějaké střední hodnoty:

$$U = \sum_{\gamma} w_{\gamma} H_{\gamma} \quad \dots \text{Střední hodnota energie}$$

$$N_k = \sum_{\gamma} w_{\gamma} N_{k\gamma} \quad \dots \text{Střední počet částic } k\text{-té komponenty systému}$$

Naším cílem bude nalézt pravděpodobnost $w_{nN} = w(E_{nN})$, že náhodně vybraný systém bude mít $N \equiv (N_1, \dots, N_k)$ částic a bude v n -tém energetické stavu. Normovací podmínka má tvar

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n w_{nN} = 1$$

Pro zjednodušení následujících úvah budeme pracovat pouze s jednokomponentovými systémy. Partiční funkci pak lze zapsat jako³

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\gamma} \exp(-\beta H_{\gamma} - \alpha N_{\gamma}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n g_{nN} \exp(-\beta H_{nN}) \exp(-\alpha N) = \\ &= \sum_N \left[\exp(-\alpha N) \sum_n g_{nN} \exp(-\beta H_{nN}) \right] = \sum_N \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N) \end{aligned}$$

Kde γ probíhá přes všechny stavy, n přes energetické stavy (g_{nN} je opět případná degenerace dané energetické hladiny) a N přes počty částic systému. Celý sáhodlouhý zápis říká, že je možné na grandkanonický soubor pohlížet jako na množství kanonických s různými počty částic. V kanonické partiční funkci Z_C tedy vystupuje jako parametr počet částic N .

Veličiny grandkanonického souboru	
$Z_G = \sum_{\gamma} \exp(-\beta H_{\gamma} - \alpha N_{\gamma}) = \sum_N \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N)$	Grandkanonická partiční funkce
$w_{\gamma} = \frac{1}{Z_G} \exp(-\beta H_{\gamma} - \alpha N_{\gamma})$	Nejpravděpodobnější rozdělení
$U = -\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \beta}$	Vnitřní energie
$N = -\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \alpha}$	Střední počet částic
$S(U, N) = k_B(\ln Z_G + \beta U + \alpha N)$	Entropie
$\langle (N - N_{\gamma})^2 \rangle = \frac{\partial^2(\ln Z_G)}{\partial \alpha^2}$	Fluktuace stř. h. částic
$\langle (U - H_{\gamma})^2 \rangle = \frac{\partial^2(\ln Z_G)}{\partial \beta^2}$	Fluktuace stř. h. energie

³Setkáme se (mimo jiné na přednášce) i s konvencí, že Lagrangeovu multiplikátoru se přiřazuje opačné znaménko. To samozřejmě můžeme udělat, ale za cenu souvisejících znaménkových oprav v části následujících vzorců.

9. EKVIVALENCE STATISTICKÝCH SOUBORŮ

Předpovědi, které jsou činěny pomocí tří různých souborů — mikrokanonického (μk), kanonického (k) a grandkanonického (Gk) — se ve výsledku příliš neliší. V limitě $N \rightarrow \infty$ se rozdíly smazávají, fluktuace jdou k nule a rozdíly jsou čistě jen ve způsobu výpočtů. Ukažme například, že je-li grandkanonický soubor obklopen obrovským částicovým rezervoárem, jdou fluktuace částic k nule.

PŘÍKLAD. Mějme vzduchotěsnou místnost velkého objemu V . V ní si označme nějaký jiný objem V_1 tak, že $V \gg V_1$, a sledujme v něm fluktuace částic (je nasnadě, že objem V_1 nám tvoří grandkanonický soubor a místnost onen částicový rezervoár). Pravděpodobnost, že nějaká určitá částice z místnosti se nachází v objemu V_1 , je

$$p = \frac{V_1}{V}$$

Pravděpodobnost, že n částic z celkových N v místnosti je zrovna v objemu V_1 , je

$$p_n(N) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \quad \sum_{n=0}^N p_n(N) = 1$$

a tvoří normované binomické rozdělení. Využijme faktu, že

$$p \rightarrow 0$$

(velmi malý objem V_1) a převedme jej na Poissonovo rozdělení:

$$\begin{aligned} P_n(N) &\approx \binom{N}{n} p^n e^{-pN} = \frac{N \cdot \overbrace{(N-1) \dots (N-n+1)}^{\text{zanedbáme } n, N \gg n}}{n!} p^n e^{-pN} \approx \\ &\approx \frac{N^n}{n!} p^n e^{-pN} = \frac{(pN)^n}{n!} e^{-pN} = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \lambda = N \frac{V_1}{V} = pN \end{aligned}$$

Nyní spočítáme kvadrát relativní fluktuace částic:

$$\frac{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} - 1 = ?$$

Budeme tedy potřebovat dosadit:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} e^{-\lambda} = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda \\ \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{(n-1)!} e^{-\lambda} = \\ &= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} + e^{-\lambda} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-2)!} = \lambda + \lambda^2 \end{aligned}$$

Relativní fluktuace je tedy

$$\sqrt{\frac{\lambda + \lambda^2}{\lambda^2} - 1} = \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\frac{V}{V_1} \frac{1}{N}} \approx \sqrt{\text{konst.} \frac{1}{n}}$$

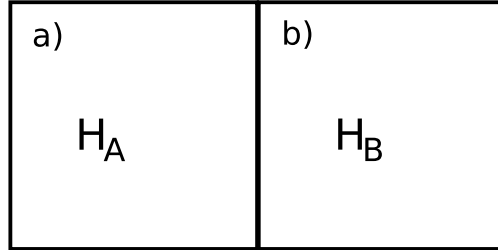
S rostoucím počtem částic v objemu V_1 jde tedy fluktuace částic k nule a grandkanonický soubor se chová jako kanonický — dává stejné předpovědi. Obdobně by bylo možné postupovat při výpočtu relativních fluktuací energie kanonického souboru. Na závěr ještě krátký přehled:

	$\sum_{\gamma} w_{\gamma} = 1$	$\sum_{\gamma} E_{\gamma} w_{\gamma} = U$	$\sum_{\gamma} N_{\gamma} w_{\gamma} = N$
mikrokanonický soubor	ANO	NE, energie přesná	NE, počet částic přesný
kanonický soubor	ANO	ANO, energie fluktuuje	NE, počet částic přesný
grandkanonický soubor	ANO	ANO, energie fluktuuje	ANO, počet částic fluktuuje

10. PRINCIPY TERMODYNAMIKY

10.1. **0. princip termodynamiky.** *Systém v termodynamické rovnováze má všude stejnou teplotu.*

Mějme dva systémy A a B uspořádané následovně:



Systémy jsou na sobě zcela nezávislé a můžeme je tedy popsat takto:

A)

$$w_{A,\gamma} = \frac{1}{Z_A} \exp(-\beta_A H_{A\gamma}) \quad Z_A = \sum_{\gamma} \exp(-\beta_A H_{A\gamma})$$

B)

$$w_{B,\delta} = \frac{1}{Z_B} \exp(-\beta_B H_{B\delta}) \quad Z_B = \sum_{\delta} \exp(-\beta_B H_{B\delta})$$

Indexy mikrostavů byly v sumách pro A a B zvoleny jako γ a δ , protože systém A má obecně jiné stavy než systém B. Mikrostavy složeného systému jsou určeny dvojicí (γ, δ) . Díky nezávislosti podsystémů můžeme celkové nejpravděpodobnější rozdělení popsat jako

$$w_{\gamma\delta} = w_{A,\gamma} \cdot w_{B,\delta}$$

a jejich střední energie spočítat jako

$$U_A = \sum_{\gamma} w_{A,\gamma} E_{A,\gamma} = -\frac{\partial}{\partial \beta_A} (\ln Z_A),$$

$$U_B = \sum_{\delta} w_{B,\delta} E_{B,\delta} = -\frac{\partial}{\partial \beta_B} (\ln Z_B).$$

Vneseme nyní mezi systémy slabou vazbu, která umožní nastolení rovnováhy. Výsledný systém je popsán hamiltoniánem

$$H = H_A + H_B + V \doteq H_A + H_B$$

kde V je energie vazby. Ta je natolik slabá, že V můžeme zanedbat. Potom lze říci, že nejpravděpodobnější rozdělení celého systému v rovnováze je

$$w_{\gamma\delta} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(H_{A,\gamma} + H_{B,\delta}))$$

$$Z = \sum_{\gamma,\delta} \exp(-\beta H_{A,\gamma} - \beta H_{B,\delta})$$

Zde už se vyskytuje pouze společný Lagrangeův multiplikátor β . Dále

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

a protože systémy jsou kromě zanedbatelné vazby nezávislé, také

$$Z = Z_A \cdot Z_B$$

potom ovšem

$$\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z_A \cdot Z_B) = \\
&= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_A - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_B = \tilde{U}_A + \tilde{U}_B
\end{aligned}$$

Po zavedení vazby tedy došlo k jisté redistribuci energie tak, že celkové množství vnitřní energie se nezměnilo, ale energie jednotlivých subsystémů ano a z monotonie funkcí $U_A(\beta)$ a $U_B(\beta)$ platí, že

$$\beta_A \leq \beta \leq \beta_B \quad \text{resp.} \quad \beta_B \leq \beta \leq \beta_A$$

podle toho jestli bylo původně větší β_A nebo β_B . Z toho vyplývají následující poznatky:

- (1) β je možné nějak spojovat s teplotou
- (2) Výměna energie může probíhat pouze tak, aby platilo, že $\beta_A < \beta < \beta_B$ a podobně pro teploty.
- (3) Redistribuce energie v systému nezávisí na absolutních hodnotách energií v subsystémech, nýbrž pouze na multiplikátorech β .

Poznámka 5. Jsou dva limitní případy:

- *Teploměr:* měření teploty provádíme pomocí teploměru, který by měl mít nejlépe nulovou tepelnou kapacitu, aby z měřeného systému neodebíral energii (nesnižoval jeho teplotu) a tak jej neovlivňoval. Potom ovšem $\beta \rightarrow \beta_A$.
- *Rezervoár:* odebíráme-li z rezervoáru (lázně, termostatu) energii, neměla by se změnit jeho teplota. Jeho kapacita by tedy měla být co největší (pokud možno nekonečná). Potom $\beta \rightarrow \beta_B$.

10.2. I. princip termodynamiky. *Energie se zachovává, práce ani teplo nevznikají z ničeho a ani nezanikají.*

Matematická formulace 1. PT je

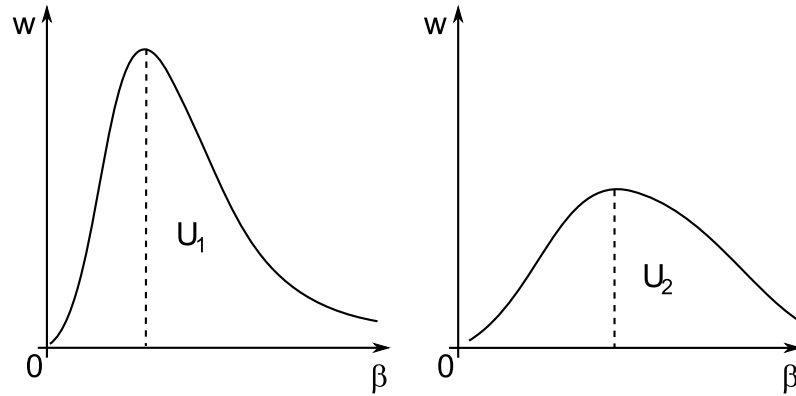
$$\delta Q = dU + \delta W$$

kde Q je teplo, U vnitřní energie a W práce. Znaménko je voleno tak, že dodané teplo odpovídá $\delta Q > 0$ a vykonaná práce je $\delta W > 0$. Znaků δ je ve výrazu použito proto, že Q ani W nejsou úplnými diferenciály – $\delta Q, \delta W$ jsou pouze přírůstky. Jinak řečeno jejich hodnota závisí na způsobu (dráze), kterým se systém dostal z počátečního do konečného stavu. Úplné diferenciály, jako dU na cestě nezávisí. Proberme si nejprve speciální případy.

- *Teplo:* předpokládejme, že sledovaný systém nekoná žádnou práci a pouze vyměňuje teplo s okolím. Proces předání tepla způsobí změnu rozdělení. Stavy systému (uzavřeného!) sice zůstanou stejné, ale změní se jejich relativní četnosti. Přidáme-li teplo, stanou se pravděpodobnějšími ty s vyšší energií, odebereme-li teplo, stanou se pravděpodobnějšími ty s nižší energií. Platí:

$$\Delta Q = U_2 - U_1 = \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) H_{\gamma} - \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_1) H_{\gamma}$$

Zde U_1 a β_1 jsou veličiny popisující systém před předáním tepla, kdežto veličiny U_2, β_2 popisují systém po předání.



Označení horizontální osy β nedává smysl - hodnoty β rozlišují mezi dvěma obrázky. Mělo by tam být spíše γ nebo různé hodnoty energií mikrostavů E_n (pokud jsou nedegenerované), protože w má každému mikrostavu přiřadit pravděpodobnost.

Rozdělení před i po změně ovšem musí být stále normováno, tedy

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) = \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_1) = 1$$

tedy

$$\sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) - w_{\gamma}(\beta_1) = 0$$

$$\Delta Q = \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_2) H_{\gamma} - \sum_{\gamma} w_{\gamma}(\beta_1) H_{\gamma} = \sum_{\gamma} (w_{\gamma}(\beta_2) - w_{\gamma}(\beta_1)) H_{\gamma}$$

a v infinitezimální změně pak $w_{\gamma}(\beta_2) - w_{\gamma}(\beta_1) = dw_{\gamma}$ a

$$dQ = \sum_{\gamma} dw_{\gamma} H_{\gamma} = dU, \quad \sum_{\gamma} dw_{\gamma} = 0$$

- *Práce*: předpokládejme, že systém si s okolím nevyměňuje teplo ($\delta Q = 0$). Přírůstek práce vykonané systémem je definován jako

$$dW = \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\xi_{\alpha}$$

kde X_{α} je zobecněná síla a ξ_{α} zobecněná souřadnice. Práce je při adiabatickém ději úplným diferenciálem. Tyto veličiny mohou být různé, jako příklady uvedme dvojice (síla, dráha), (tlak, objem) či (vnější mg. pole, magnetizace). Máme-li hamiltonián závislý na zobecněných souřadnicích leč explicitně nezávislý na čase, a použijeme-li Taylorův rozvoj, získáme vztahy

$$H(\xi_{\alpha}(t + dt)) = H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} \frac{d\xi_{\alpha}}{dt} dt + \text{členy vyšších řádů} \doteq \dots$$

Vyšší řády jsou malé, neboť časové změny jsou malé. Nepočítáme žádné výbuchy! Můžeme je tedy s klidným srdcem, čistým svědomím a úsměvem na tváři zanedbat.

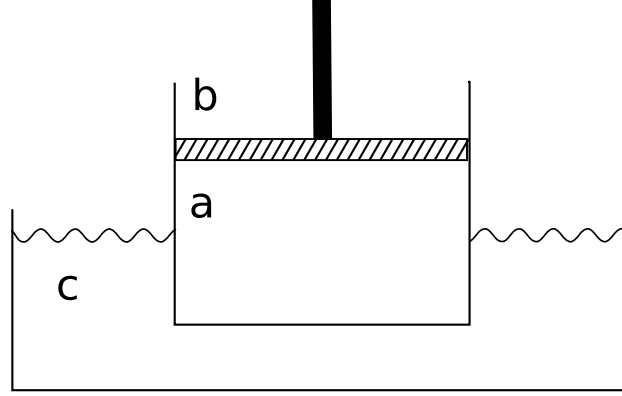
$$\begin{aligned} \dots &\doteq H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial \xi_{\alpha}} d\xi_{\alpha} = \\ &= H(\xi_{\alpha}(t)) + \sum_{\alpha} (-X_{\alpha}) d\xi_{\alpha} = H + dH \end{aligned}$$

kde $X_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \xi_\alpha}$. Zderivujeme-li

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt} \langle H \rangle = \left\langle -\sum_\alpha X_\alpha \frac{d\xi_\alpha}{dt} \right\rangle = -\sum_\alpha \langle X_\alpha \rangle \frac{d\xi_\alpha}{dt} = -\frac{dW}{dt}$$

Tedy máme-li třeba dvojici (tlak, objem), bude $\delta W = \langle p \rangle dV$.

- *Teplo + Práce*: Vezměme náš systém a) a obklopme ho dvěma dalšími. Jeden bude sloužit jako klasická tepelná lázeň, druhý jako „rezervoár“ práce (píst).



Pokud funkce F není explicitně závislá na čase a H je hamiltonián tohoto systému, tak platí

$$\frac{dF}{dt} = \{F, H\}$$

Jsou-li dány dva systémy, X a Y s energií H_X , H_Y , potom Poissonovy závorky $\{H_X, H_Y\}$ udávají rychlost, se kterou teče energie ze systému X do Y.

Systémy a) a c) jsou propojeny slabou vazbou V_{ac} umožňující termalizaci (nastolení rovnováhy). Systém b) má se systémem a) společnou nějakou pracovní proměnnou. Dodejme, že b) a c) na sebe „nevidí“ – nemají nic společného, a tedy

$$\{H_a, H_a\} = \{H_b, H_b\} = \{H_c, H_c\} = \{H_b, H_c\} = 0.$$

Celkový hamiltonián definujeme jako

$$H = H_a + H_b + H_c + V_{ac}.$$

Dále platí, že teplo přijaté systémem a) je

$$\delta Q_a = -dU_c = -dt \langle \{H_c, H\} \rangle = -dt \langle \{H_c, H_a\} \rangle - dt \langle \{H_c, V_{ac}\} \rangle$$

a práce jím vykonaná

$$\delta W_a = dU_b = dt \langle \{H_b, H\} \rangle = dt \langle \{H_b, H_a\} \rangle$$

Tj. práce a teplo se berou na úkor energií rezervoárů. Navíc, protože vazba mezi systémy a) a c) má jen zanedbatelnou energii, můžeme uvažovat, že do ní vtéká stejné množství energie jako z ní vytéká

$$\{H_c, V_{ac}\} = \{V_{ac}, H_a\}$$

Celkem dostaneme

$$\begin{aligned} \delta Q_a - \delta W_a &= -dt \langle \{H_c, H_a\} \rangle - dt \langle \{H_c, V_{ac}\} \rangle - dt \langle \{H_b, H_a\} \rangle = \\ &= -dt \langle \{H_c + H_b + V_{ac}, H_a\} \rangle = dt \langle \{H_a, H\} \rangle = dU_a \end{aligned}$$

Poslední rovnost je tedy *I.P.T.*:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

10.3. II. princip termodynamiky. *Nelze cyklickým procesem přenášet teplo ze studeného tělesa na teplé bez toho, aby se jisté množství dodané práce přeměnilo na teplo.*

V následujících kapitolách až do kapitoly 18 budeme uvažovat pouze kvazistatické děje, což jsou nekonečně pomalé děje takové, že je celý systém po celý čas v rovnováze. Jedná se o limitní případ reálných dějů. V klasické fenomenologické termodynamice je entropie definována jako

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad S_2 - S_1 = \sum_j \int \frac{dQ_j}{T_j},$$

kde j je index rezervoáru – popisujeme interakci s více rezervoáry. Jedná se o matematickou formulaci 2.PT pro kvazistatické děje. Inverzní hodnota teploty představuje integrující faktor diferenciální formy δQ , proto je dS úplným diferenciálem. Ovšem statistická entropie kanonického souboru je definována výrazem

$$dS_{stat} = -k_B d \left(\sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln w_{\gamma} \right) = -k_B \sum_{\gamma} dw_{\gamma} \ln w_{\gamma} - k_B \sum_{\gamma} \frac{w_{\gamma}}{w_{\gamma}} dw_{\gamma}.$$

Z normovací podmínky $\sum w_{\gamma} = 1$ plyne, že $\sum dw_{\gamma} = 0$, proto

$$dS_{stat} = -k_B \sum_{\gamma} dw_{\gamma} \ln w_{\gamma} = -k_B \sum_{\gamma} dw_{\gamma} (-\ln Z - \beta H_{\gamma}) = k_B \sum_{\gamma} dw_{\gamma} \beta H_{\gamma}.$$

Zde $\sum_{\gamma} d(w_{\gamma}) H_{\gamma}$ má význam energie a v minulé kapitole jsme si jej ztotožnili s teplem δQ . Pokud budeme požadovat rovnost diferenciálů statistické a fenomenologické entropie, dostáváme

$$dS_{stat} = k_B \beta \delta Q = \frac{\delta Q}{T} = dS,$$

a platí tedy

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Poznámka 6. Protože hovoříme o diferenciálech, mohou se S a S_{stat} lišit o konstantu.

Poznámka 7. Mějme dva druhy atomů v jedné krabici, na počátku oddělené přepážkou. Přepážku odstraníme a smícháme je. Rozdělení mikrostavů jsou stejné, každá z částic může být vlevo, či vpravo $\Rightarrow$ binomické rozdělení (viz cvičení), tak kde je ten nárůst entropie?

Omezíme-li se na malý počet parametrů, vědomosti o tom, kde je která částice (vlevo / vpravo) nám zůstanou skryty. Na počátku jsme ale věděli, že atomy prvního plynu byly vlevo a atomy druhého vpravo. Smícháním tedy naše nevědomost vzrostla – zvýšila se entropie.

10.4. III. princip termodynamiky. *Při $T \rightarrow 0$ mají všechny chemicky čisté látky stejnou entropii (konstantní) a tu lze položit rovnu nule.*

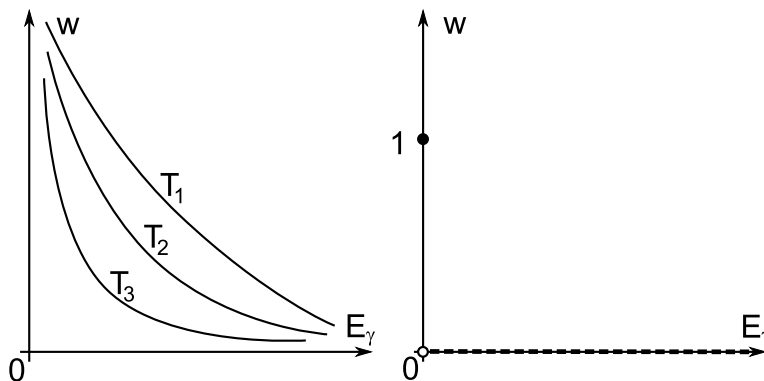
Zkontrolujme, zda $S = -k_B \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln w_{\gamma} \rightarrow 0$.

Pro $T \rightarrow 0$ jde $\beta \rightarrow +\infty$. To znamená, že členy

$$\exp(-\beta E_{\gamma}) = \frac{1}{\exp(\beta E_{\gamma})}$$

se rychle zmenšují a postupně jdou k nule. Suma $\sum_{\gamma}$ tedy zahrnuje s klesajícím T stále více členů, které jsou prakticky nulové. Nejdéle „vydrží“ ty členy, které mají hodně malé E_{γ} , jež dokáže na čas vyrušit účinky prakticky nekonečného β . Ale i ty nakonec podlehnou a pro $\beta \approx \infty$ zůstane

vlastně jen jeden člen: $E_\gamma = 0$. Tj. v limitě přežije jen jeden stav a to ten s nulovou energií. Vzniká diskrétní rozdělení (viz. obrázek, $T_3 < T_2 < T_1$).



Ovšem $S = -k_B \sum_{\gamma=\gamma_0} w_\gamma \ln w_\gamma = -k_B \cdot 1 \cdot \ln 1 = 0$ a $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$, entropie je tedy opravdu nulová.

V podstatě jde o to, že při nízkých teplotách systém sestupuje do stavů s nižší energií a při absolutní nule si sedne do základního stavu. Ten sice nemusí mít nulovou energii (např. elektronový obal atomu má energii zápornou a přechodem k základnímu stavu se tedy od nulové energie ještě vzdaluje), ale důležité je, že tento stav je pouze *jeden*. Je-li tedy systém v základním stavu, je pevně určen (nulová neurčitost) a statistická entropie musí být nulová.

Podotkněme, že tento předpoklad může být porušen u kvantových systémů, kde nejnížší energii může stále ještě odpovídat více mikrostavů, které se liší jen vnitřními stupni volnosti (například spinem).

11. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY

K jednoznačnému určení rovnovážného stavu homogenního systému je třeba znát alespoň jeden vnitřní parametr (teplotu, tlak, entropii, ...) a vnější parametry (objem, vnější silová pole, ...). Je-li systém v rovnováze potom se dají vnitřní parametry určit z teploty a vnějších parametrů ze stavové rovnice. Stavová rovnice nelze získat fenomenologicky, jde nalézt pouze jistá omezení, musí se získat se statistické fyziky nebo experimentálně.

K určení stavu systému obvykle stačí znát V a T , občas je ale vhodné přejít k jiným nezávislým proměnným. Pak také dostaneme jiné stavové funkce. Takové přechody realizujeme pomocí Legendreovy transformace z již známých termodynamických potenciálů. Entropii již máme a její souvislost se statistickou entropií jsme odvodili v kapitole 10.3 (*II. princip termodynamiky*). Zaujíme tedy od vnitřní energie systému.

11.1. Vnitřní energie (U). Vnitřní energii získáme z partiční funkce systému pomocí vzorce (výpočet střední hodnoty veličiny z partiční funkce, viz str. 17)

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta}$$

Tento vzorec můžeme dále upravit, je-li $\beta = \frac{1}{kT}$:

$$\frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} = \frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} \cdot -\frac{1}{kT^2}$$

Odtud vidíme, že U je možno také vyjádřit jako

$$U = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$$

Víme-li, že $dS = \frac{\delta Q}{T}$ a $\delta W = \sum_{\ell=1}^k \langle A_{\ell} \rangle da_{\ell}$, pak pro přírůstek vnitřní energie podle 1.PT platí

$$dU = TdS - \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} = TdS - pdV$$

kde A_{ℓ} je nějaká zobecněná síla a a_{ℓ} k ní příslušná zobecněná souřadnice. Pro *chemický (jednoduchý) systém* to bývá obvykle tlak a objem. Zároveň platí, že

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_k} dS + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial a_{\ell}} \right)_{S, a_k \neq a_{\ell}} da_{\ell} = TdS - pdV$$

z čehož plyne

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{a_k} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad A_{\ell} = - \left(\frac{\partial U}{\partial a_{\ell}} \right)_{S, a_k \neq a_{\ell}} \quad \text{resp.} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

11.2. **Volná energie (F).** Definujeme volnou energii (Helmholtzovu funkci)

$$F = U - TS$$

kde jsme za S dosadili ze vztahu $T = \frac{\partial U}{\partial S}(S, V, \dots)$.

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \delta W) = \frac{1}{T}(dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell})$$

kde A_k je zobecněná síla a a_k zobecněná souřadnice. Potom

$$\delta W = -dU + TdS = -d(U - TS) - SdT$$

Práce sice není úplným diferenciálem, ovšem v případě izotermického děje ano. Potom totiž

$$dW_T = -d(U - TS)_T = -dF$$

Úbytek volné energie má tedy význam izotermického přírůstku práce a v podstatě nám dává informaci o tom, jakou část vnitřní energie systému můžeme využít pro práci. Odsud plyne, že při kvazistatických izotermických dějích hraje F tutéž roli jako U v dějích adiabatických.

Protože dF je úplným diferenciálem, platí

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_k} dT + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial a_{\ell}} \right)_{T, a_i \neq a_{\ell}} da_{\ell}$$

$$dF = dU - SdT - TdS$$

porovnáním zjistíme, že

$$dF = -SdT - \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a_{\ell}} \quad A_{\ell} = \left(\frac{\partial F}{\partial a_{\ell}} \right)_{T, a_i \neq a_{\ell}}$$

respektive pro chemický systém

$$dF = -SdT - pdV$$

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

Úpravami rovnic

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}{T^2} T^2 = - \frac{T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F}{T^2} T^2 = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} \right)_V$$

získáváme 1. Gibbs-Helmholtzovu rovnici

$$U = F + TS = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)_V$$

11.3. **Entalpie (H).**

$$H = U + pV$$

Přejdeme od proměnných S, a_k k proměnným S, A_k . Jestliže jsou zobecněné síly A_k v čase konstantní (izobarický děj), potom

$$\delta Q = dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} = d(U + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} a_{\ell})_{A_k} = dH$$

$$H = U + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} a_{\ell}$$

resp. pro chemický systém

$$H = U + pV$$

Tj. při izobarických procesech je δQ úplným diferenciálem a je rovno dH . Funkci H též nazýváme tepelný obsah. Platí:

$$dH = dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} = dU + p dV + V dp$$

Zároveň

$$dU + \sum_{\ell=1}^k A_{\ell} da_{\ell} = \delta Q = T dS$$

Dosadíme:

$$dH = T dS + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell}$$

a protože dH je úplný diferenciál, platí

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A_k} dS + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\ell}} \right)_{S, A_k \neq A_{\ell}} dA_{\ell}$$

Z čehož plyne

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{A_k} \quad a_{\ell} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_{\ell}} \right)_{S, A_k \neq A_{\ell}}$$

Pro chemický systém potom

$$H = U + pV$$

$$dH = T dS + V dp$$

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

11.4. Gibbsův potenciál (G).

$$G = H - TS$$

Chceme-li dostat funkci nezávislých proměnných T, A_k , transformujme legendreovsky H :

$$G = H - TS$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = TdS + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell} - TdS - SdT = -SdT + \sum_{\ell=1}^k a_{\ell} dA_{\ell}$$

Platí-li zároveň

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_k} dT + \sum_{\ell=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial A_{\ell}} \right)_{T, A_k \neq A_{\ell}} dA_{\ell}$$

plyne z toho

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{A_k} \quad a_{\ell} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{\ell}} \right)_{T, A_k \neq A_{\ell}}$$

A speciálně pro chemický systém

$$G = H - TS = F + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

Při izotermicko-izobarických procesech $dT = dp = 0$ je $(dG)_{T,p} = 0$ a $G = konst.$

Jestliže na soustavu působí ještě jiné síly než tlak (a konají tedy nemechanickou práci, jako třeba při chemických reakcích), je možné práci rozložit na

$$\delta W = pdV + \delta W'$$

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W'$$

dále platí

$$dU = TdS - pdV - \delta W'$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta W'$$

a nakonec

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W' = -dW'$$

neboť jsme v izotermicko-izobarickém ději. Úbytek Gibbsova potenciálu je tedy roven práci vykonané nemechanickými silami.

Nakonec si ukažme 2. *Gibbs-Helmholtzovu rovnici* (odvození obdobným způsobem jako 1. G.-H.):

$$H = G + TS = G - T \frac{\partial G}{\partial T} = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G)_p$$

12. ZÁVISLOST TERMODYNAMICKÝCH POTENCIÁLŮ NA LÁTKOVÉM MNOŽSTVÍ

Napřed definujeme pojem *extenzivní* a *intenzivní veličina*. Danou veličinu nazýváme intenzivní, pokud nezávisí na počtu částic (popř. hmotě) podsystemu, ale pouze na jeho termodynamickém stavu. Například T a p .

Extenzivní (aditivní) veličiny jsou potom ty, které jsou přímo úměrné počtu částic, např. U , N . Nadefinujeme si veličiny vztahované na počet částic N nebo látkové množství n :

$$\begin{aligned} v &= \frac{V}{n} & \tilde{v} &= \frac{V}{N} \\ u &= \frac{U}{n} & \tilde{u} &= \frac{U}{N} \\ s &= \frac{S}{n} & \tilde{s} &= \frac{S}{N} \end{aligned}$$

Veličiny $u, v, s, \tilde{v}, \tilde{u}, \tilde{s}$ jsou tedy intenzivní. Předpokládejme, že máme homogenní systém ve stavu termodynamické rovnováhy, potom je vnitřní energie extenzivní (1. řádu) vzhledem k počtu částic / látkovému množství a tedy platí, že

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= N \cdot U(\tilde{s}, \tilde{v}, 1) = N\tilde{u} \equiv N\varepsilon(\tilde{s}, \tilde{v}) \\ U(S, V, n) &= n \cdot U(s, v, 1) = nu \equiv n\varepsilon(s, v), \end{aligned}$$

kde v je molární objem a $\tilde{v}$ objem na jednu částici. Z tohoto faktu ale vyplývá, že U je homogenní funkce prvního řádu, neboť

$$U(S, V, n) = U(ns, nv, n) = n\varepsilon(s, v) = nU(S_{1\text{mol}}, V_{1\text{mol}}, 1)$$

Použijeme-li poznatky o homogenních funkcích (viz Matematický aparát), zjistíme, že

$$\begin{aligned} kf(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i \Rightarrow \\ \Rightarrow U(S, V, n) &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial U}{\partial x_i} x_i = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} n \end{aligned}$$

respektive

$$U(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} N$$

Takto jsme tedy vyjádřili vnitřní energii jako vlastní přírůstky v jednotlivých proměnných. Je-li n (případně N) konstantní, je i poslední člen nějaká konstanta. Srovnáme vyjádření

$$\begin{aligned} dU &= d \left(\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} n \right) = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn \end{aligned}$$

s již dříve odvozeným vyjádřením

$$dU = TdS - pdV$$

Na první pohled vidíme, že v druhém výrazu něco chybí:

$$dU = TdS - pdV + ? = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn$$

Je třeba tedy doplnit vztahy

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

poslední výraz pak přijde na místo otazníku:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

Tím získáváme předpis pro U

$$U(S, V, n) = T(S, V, n)S - p(S, V, n)V + \mu(S, V, n)n.$$

To nám samozřejmě opraví další potenciály:

Volná energie

$$F = U - TS = -pV + \mu n$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

Entalpie

$$H = U + pV = TS + \mu n \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}$$

Gibbsův potenciál

$$G = U - TS + pV = \mu n$$

Což je velmi zajímavý výsledek. μ má tedy význam Gibbsova potenciálu jednoho molu, nazývá se *chemický potenciál*, a již z názvu je patrné, že nabývá na důležitosti v takových soustavách, kde se mění počty částic – zejména chemické reakce.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \frac{G}{n}$$

tj. chemický potenciál je změna vnitřní energie při změně počtu látkového množství (počtu částic). Poslední rovnost platí jen pro jednodokomponentové systémy.

Přírůstek G je pak

$$dG = d(\mu n) = \mu dn + nd\mu$$

12.1. Gibbs–Duhemův vztah. Všimněme si, že ve výrazu pro dG nefiguruje ani objem ani tlak, a má-li zároveň být

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn,$$

plyne z toho, že přírůstek μ není nezávislý. Platí

$$SdT + nd\mu - Vdp = 0.$$

To je tzv. *Gibbs–Duhemův vztah*, který je poměrně důležitý.

Naposledy zkoumaný potenciál vyjadřuje Legendreovu transformaci

$$U(S, V, n) \rightarrow G(T, p, n),$$

při které jsme dvě extenzivní proměnné (S, V) nahradili dvěma intenzivními (T, p) a ponechali pouze jednu extenzivní veličinu n . Naskytá se otázka, co se stane, pokusíme-li se nahradit všechny extenzivní veličiny intenzivními. Zkusme to:

$$X = \underbrace{U - TS + pV - \mu n}_{\text{Legendre}} = (TS - pV + \mu n) - TS + pV - \mu n = 0.$$

Zjevně to nejde. Je nutné každý systém popsat alespoň jednou extenzivní veličinou.

12.2. Velký (grandkanonický) potenciál. Můžeme zkusit jiné, mravnější transformace, například lze odstranit závislost na látkovém množství:

$$\Omega = F - \mu n = U - TS - \mu n = -pV = F - G$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - nd\mu$$

To je tzv. *velký potenciál*. Platí

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad n = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

Poslední vztah mluví o nějakém středním počtu částic pro dané T a V , což souvisí s grandkanonickým (velkým kanonickým) souborem, a proto se také potenciál Ω nazývá *velký*.

Připomeňme si vztah pro statistickou entropii grandkanonického souboru:

$$S = k_B \ln Z_G + k_B \beta U + k_B \alpha N$$

Jaký význam má tedy α ?

Vyjádřeme z *I.P.T*

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

a porovnejme za předpokladu konstantního V s diferenciálem předchozího vzorce

$$dS = k_B \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \beta} d\beta + k_B \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \alpha} d\alpha + k_B d\beta U + k_B \beta dU + k_B d\alpha N + k_B \alpha dN$$

kam dosadíme z již známých vztahů

$$\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \beta} = -U, \quad \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \alpha} = -N, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + k_B \alpha dN$$

Odsud je patrné, že (již bez indexu) $\mu = -kT\alpha$ a tedy

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

Tedy multiplikátor α souvisí podobně jako β s teplotou, navíc ale i s chemickým potenciálem. Kromě toho zde máme další možnost, jak přibližně počítat grandpartiční funkci:⁴

$$\Omega = U - TS - \mu n = -kT \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad Z_G = \exp \left(-\frac{\Omega}{kT} \right) = \exp \left(\frac{G - F}{kT} \right) = \exp(-\beta(F - G))$$

Zcela analogicky z entropie pak pro kanonickou partiční funkci platí

$$Z_C = \exp(-\beta(TS - U)) = \exp(-\beta F)$$

$$F = -kT \ln Z_C$$

Pomocí této rovnosti můžeme ze znalosti kanonické partiční funkce odvodit celou termodynamiku systému (z volné energie dostaneme další potenciály a z těch pak všechny veličiny).

⁴Partiční funkci nemá smysl podobnými triky dohledávat, jestliže jsme ji nedovedli v první řadě poctivě sečíst. Většinou dostaneme výraz, který má stejné vlastnosti v termodynamické limitě, ale partiční funkci pouze aproximuje – narazíme totiž na rozdíly mezi různými statistickými popisy stejné soustavy.

13. VZTAHY MEZI DERIVACEMI TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN

V této kapitole si uvedeme důležité vztahy mezi termodynamickými veličinami a způsoby, jak si odvodit další. Nejprve si napíšeme přehledně všechny diferenciály a rovnosti, které z nich plynou.

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - pdV + \mu dn = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \\
dF &= -SdT - pdV + \mu dn = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn \\
dH &= TdS + Vdp + \mu dn = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} dn \\
dG &= -SdT + Vdp + \mu dn = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} dn \\
d\Omega &= -SdT - pdV - nd\mu = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu
\end{aligned}$$

13.1. I. serie Maxwellových vztahů. Z předchozích řádků plyne platnost následujících rovností:

$$\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\
T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \\
V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \\
S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \\
\mu &= \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \\
n &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}
\end{aligned}$$

13.2. Vztahy plynoucí ze záměnnosti druhých derivací. Mějme totální diferenciál vnitřní energie $dU = TdS - pdV$ (pro zjednodušení uvažujeme výraz za konstantního počtu částic). Z něj si vyjádříme diferenciál entropie a rozepíšeme vnitřní energii v proměnných T a V :

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right] + \frac{p}{T}dV \\
dS &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV
\end{aligned}$$

Nyní využijme toho, že dS je totální diferenciál a jeho druhé smíšené derivace musí být záměnné:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\
\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T \\
\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]_V
\end{aligned}$$

Platí

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

a tudíž

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right)$$

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

Víme, že dU je totální diferenciál. Jeho druhé smíšené derivace jsou tedy záměnné a na obou stranách rovnice se zruší. Vynásobíme-li vše ještě T^2 , dostáváme

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

Což je takzvaný *čtyřhvězdičkový vztah*, nesmírně užitečný (zejména v písemkách). Analogickým postupem lze dostat například vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p &= C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V &= C_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

a další. Tepelné kapacity definované v kapitole 14.1. Proto zde uvedeme bez odvození jen následující vztahy

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_p &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

Ke složitějším transformacím je dobré využívat jakobiány. Parciální derivace $\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z$ lze pomocí jakobiánů zapsat jako

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \frac{\partial(X, Z)}{\partial(Y, Z)}$$

a potom můžeme dělat například takováto kouzla:

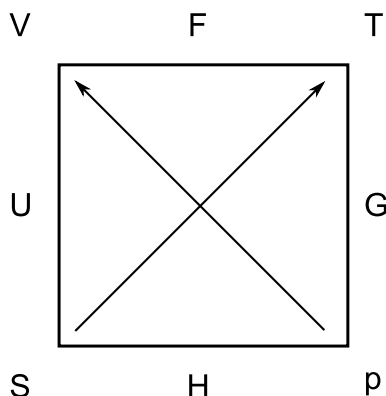
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \cdot \underbrace{\frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}}_{=1} \cdot \underbrace{\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(T, S)}}_{=1} = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} = \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \frac{T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}}{T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} \end{aligned}$$

a odtud plyne vzorec pro závislost teploty na objemu při adiabatickém procesu.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

Tímto způsobem se dá odvodit či dokázat nepřeberné množství termodynamických vztahů.

13.3. Magický čtverec. Ke snadným převodům pomocí první sady Maxwellových vztahů slouží následující mnemotechnická pomůcka:



Použití je jednoduché. Uprostřed každé strany čtverce je zapsán nějaký potenciál a od něho nalevo a napravo (nahoru a dolů) jsou v rozích čtverce umístěny jeho přirozené proměnné. Derivujeme-li potenciál podle jedné z nich (při druhé konstantní), vyjde nám veličina z protějšího rohu. Jdeme-li po směru šipky, bude kladná, jdeme-li proti směru, bude záporná. Tedy například

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \end{aligned}$$

a tak dále.

Podobně se dají z magického čtverce odečítat i přímé vztahy mezi potenciály — zvolíme, co chceme vyjádřit, přejdeme přes úhlopříčku (první člen) a přičteme součin proměnných na úhlopříčce se znaménkem podle směru šipky.

Řekněme, že nás zajímají vztahy pro F . Přes úhlopříčku od F jsou U nebo G . V prvním případě dostaneme F rovná se U minus (šli jsme *proti* šipce) $T \cdot S$, v druhém $F = G - Vp$. Analogicky odečteme například $H = U + pV$.

13.4. II. série Maxwellových vztahů. Sestává z následujících výrazů:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial V} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \end{aligned}$$

Vhodný potenciál vybereme vždy pomocí proměnné podle které se derivuje a podle té co zůstává konstantní. Jako mnemotechnická pomůcka může sloužit zápis

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(T, S)}$$

kde za X, Y dosadíme některé z veličin S, V, T, p a patřičně upravíme oba jakobiány (prohazujeme-li proměnné v jednom jakobiánu, nesmíme zapomenout změnit znaménko). Tato pomůcka je zvláštním případem zajímavého obecnějšího vztahu

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1$$

který je vlastně libovolným z Maxwellových vztahů II. série dokázán.

14. DALŠÍ TERMODYNAMICKÉ VELIČINY

14.1. Tepelná kapacita. Dodáváme-li během nějakého procesu (L) do systému teplo, mění se obecně jeho teplota. Množství tepla, které je třeba při daném procesu dodat, aby se teplota změnila o jeden stupeň, nazýváme *tepelná kapacita* a značíme

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{(L)}$$

Připomeňme, že se zabýváme pouze kvazistatickými procesy. Jelikož teplo není úplným diferenciálem, záleží na tom, o jaký proces se jedná. Bez určení procesu (L) nemá pojem tepelné kapacity vůbec smysl.

Libovolnou tepelnou kapacitu můžeme snadno vypočítat, známe-li entropii. Vezmeme-li totiž nějakou zatím blíže neurčenou proměnnou L , pak platí, že

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_L dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL$$

a zároveň

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_L dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial L} \right)_T dL$$

Jelikož ale L je konstantní a tudíž $dL = 0$, platí, že

$$C_{(L)} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_L$$

Vezmeme nejprve izochorickou tepelnou kapacitu ($dV = 0$). Protože

$$\delta Q = dU + \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \overbrace{dV}^0$$

platí, že

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Nyní zapišme izobarickou tepelnou kapacitu ($dp = 0$). Využijme faktu, že ze stavové rovnice je možné napsat objem jako funkce tlaku a teploty a aplikujme pravidlo řetězení. Potom máme:

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \overbrace{dp}^0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ \delta Q &= dU + \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV = \\ &= \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) dT \end{aligned}$$

Z čehož plyne, že

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Potom dostáváme *zobecněný Mayerův vztah*

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \overset{\star\star\star\star \text{ vztah}}{=} T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Pro derivace tepelných kapacit platí následující vztahy:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right]_T = -T \left[\frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

Při odvození jsme použili Maxwellových vztahů a za C_V jsem dosadili

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

Zcela analogickým postupem dostaneme

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial p} \left[T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \right]_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

Tyto dva vztahy nám říkají že závislost C_V, C_p na vnějších parametrech se dá určit ze stavové rovnice. Závislost na T se ze stavové rovnice určit nedá.

Definujme ještě další termodynamické veličiny:

Izobarická roztažnost

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Takže při konstantním tlaku přibližně platí

$$V \approx V_0(1 + \beta_p \Delta T)$$

Podobně i pro další veličiny.

Izoentropická (adiabatická) roztažnost

$$\beta_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$$

Izotermická stlačitelnost

$$\varepsilon_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Izoentropická (adiabatická) stlačitelnost

$$\varepsilon_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

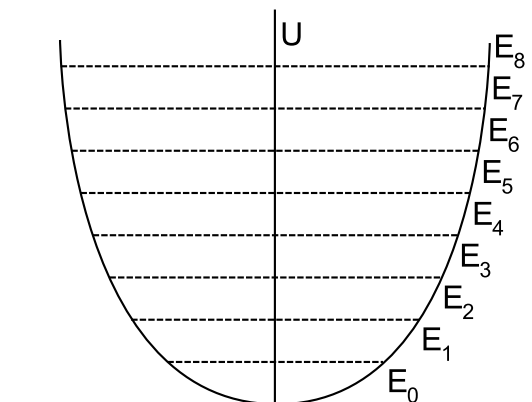
Izochorická rozpínavost

$$\gamma_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

15. KVANTOVĚMECHANICKÝ HARMONICKÝ OSCILÁTOR

Mějme kvantový harmonický oscilátor s frekvencí ω . Jeho energetické stavy jsou určeny kvantovým číslem, a to následujícím způsobem:

$$E_n = E_0 + n\hbar\omega = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



Nechme oscilátor v rovnováze s okolím a spočítejme partiční funkci, vnitřní energii (tj. střední energii), entropii a partiční funkci pro N nezávislých oscilátorů.

Platí:

$$w_\gamma = \frac{1}{Z_C} \exp(-\beta E_\gamma) \quad Z_C = \sum_\gamma \exp(-\beta E_\gamma)$$

V našem případě jsou mikrostavy indexovány kvantovým číslem n , tedy

$$\begin{aligned} Z_C &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_0) \exp(-\beta n\hbar\omega) = \\ &= \exp(-\beta E_0) \sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta\hbar\omega))^n \end{aligned}$$

Poslední člen je zjevně geometrická řada s kvocientem $\exp(-\beta\hbar\omega) < 1$ a lze ji snadno sečíst:

$$Z_C = \exp(-\beta E_0) \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\exp(-\beta E_0)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$$

Odtud získáme střední hodnotu energie podle vzorce

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = E_0 + \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$$

Náš výsledek je ale poněkud podezřelý — ekvipartiční teorém přeci říká, že na každý stupeň volnosti zastoupený v hamiltoniánu ve druhé mocnině připadne $\frac{1}{2}kT$ energie. U klasického harmonického oscilátoru, který má hamiltonián

$$H = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

by tedy mělo být $U = kT$. Zde ale pracujeme s kvantovým harmonickým oscilátorem, který by měl přejít ke klasickému modelu při $\hbar \rightarrow 0$ (nebo pro $T \rightarrow \infty$). Ovšem bude-li $\beta\hbar\omega \ll 1$, pak se výraz zredukuje na

$$U = E_0 + \hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \longrightarrow E_0 + \hbar\omega \frac{e^0}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow E_0 + \frac{\hbar\omega}{1 - 1 + \beta\hbar\omega} = E_0 + \frac{1}{\beta} = E_0 + kT$$

Takže to vlastně sedí. V běžném pozorování jednoho oscilátoru zjistíme energetické hladiny jako kontinuum, neboť konstanta $\hbar$ je nesmírně malá a tedy $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$.

Jaká je entropie? Dle vzorce z kapitoly 7 ji spočteme takto:

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Z_C + \beta U) = k_B \left(\ln \frac{\exp(-\beta E_0)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} + \beta E_0 + \beta\hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right) = \\ &= k_B \left(-\ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) + \beta\hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right) \end{aligned}$$

Je ale možné vycházet i z termodynamického vzorce

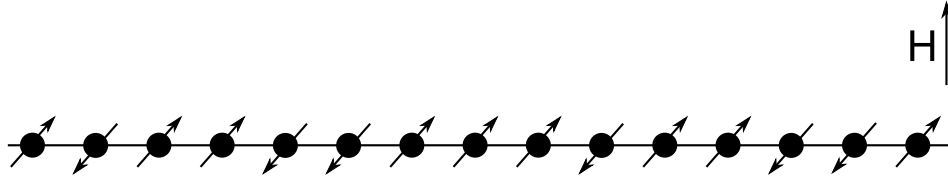
$$F = -kT \ln Z_C = U - TS$$

Jelikož U již máme vypočtenu, stačí prostě dosadit. Je hodné pozornosti, že entropie již nezávisí na E_0 (energii nulových kmitů).

Partiční funkci N nezávislých oscilátorů již samozřejmě spočítáme snadno:

$$Z_N = (Z)^N$$

Podívejme se ještě na jeden podobný příklad. Mějme částice s nenulovým spinem (které můžeme považovat za elementární magnetky) uspořádané na přímce tak, aby se navzájem nemohly svými slabými magnetickými poli ovlivňovat. Celou přímku pak umístíme do silného vnějšího pole H . Určíme partiční funkci, střední hodnotu energie systému, celkovou magnetizaci, entropii a tepelnou kapacitu za konstantního vnějšího pole C_H .



Každá částice může mít energii $\pm mH$, kde m je její mg. moment. Protože jsou pro každou z nich možné jen dva stavy ($\uparrow$ a $\downarrow$ resp. $-$ a $+$, opačně než je energie), bude jednočásticová partiční funkce

$$\zeta = \exp(\beta mH) + \exp(-\beta mH) = 2 \cosh(\beta mH)$$

Částice jsou nezávislé, celková partiční funkce je tedy

$$Z_N = \zeta^N = 2^N \cosh^N(\beta mH)$$

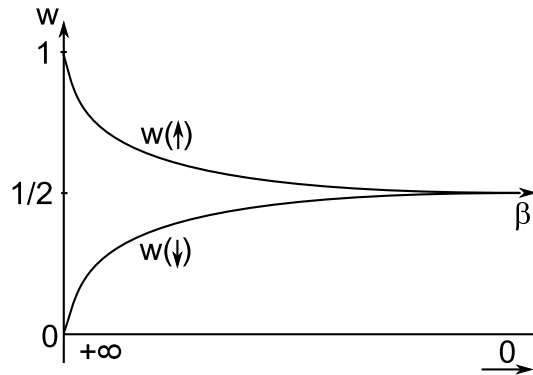
Střední energie:

$$U = N \sum_{\gamma} w_{\gamma} E_{\gamma} = N \sum_{n=1}^2 \frac{1}{Z} \exp(\beta m_n H) m_n H = -NmH \tanh(\beta mH)$$

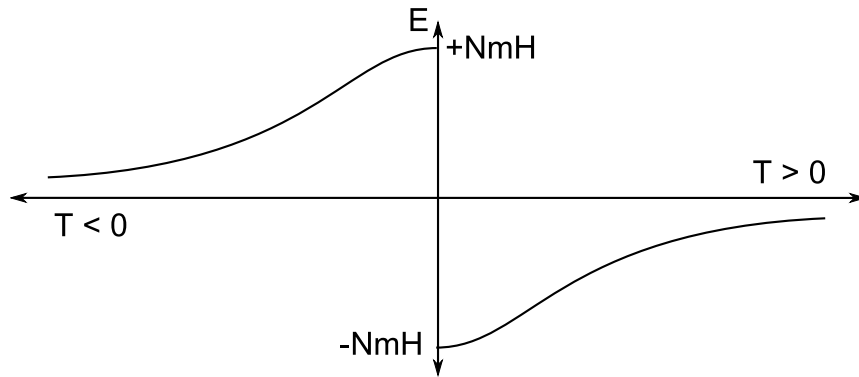
a nebo jsme mohli použít vzorec $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$. Celkový moment magnetizace pak bude

$$\begin{aligned} M &= N \langle m \rangle = N \sum_{\gamma} w_{\gamma} m_{\gamma} \underbrace{=}_{\gamma \in \{-1, +1\}} N \left(m \frac{\exp(-\beta mH)}{Z} - m \frac{\exp(\beta mH)}{Z} \right) = \\ &= -Nm \tanh(\beta mH) \end{aligned}$$

Pro $\beta \rightarrow 0$ jsou $w(\uparrow) = w(\downarrow) = \frac{1}{2}$ a pro $\beta \rightarrow \infty$ jsou $w(\uparrow) = 1$, $w(\downarrow) = 0$. Kdybychom otočili polaritu H , β se nahradí $-\beta$ a pravděpodobnosti se prohodí.



Je-li parametr β definován jako $\beta = 1/kT$, pak tento systém může mít zavedenu zápornou teplotu. Je tomu tak proto, že jde-li teplota k nule ($T \rightarrow 0_+$), sedá si systém do stavů s nižšími energiemi. Extrém je takový, že všechny částice mají energii $-mH$ a minimální energie celého systému je tedy $-NmH$. Pro $T \rightarrow \infty$ se ovšem U blíží k nule. Jak tedy dosáhnout toho, aby systém měl energie kladné, v extrémním případě $+NmH$? Zavedením záporné teploty:



Ještě entropie:

$$S = k(\ln Z_N + \beta U) = kN [\ln \zeta - \tanh(\beta mH) \beta mH]$$

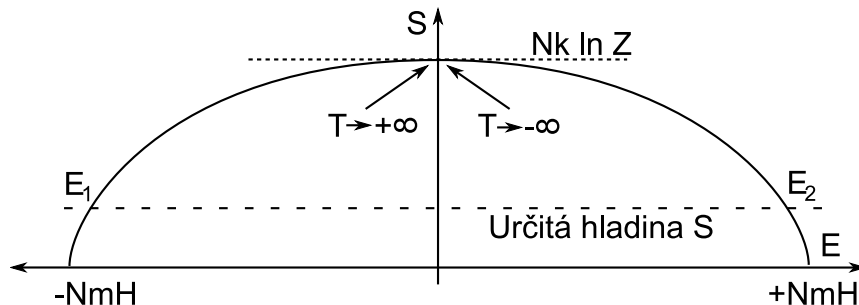
1.PT v tomto systému má tvar

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + M dH$$

tudíž můžeme jednoduše spočítat tepelnou kapacitu při konstantním H

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_H k \beta^2 = kN \frac{(\beta mH)^2}{\cosh^2(\beta mH)}$$

Povšimněme si, že pro jednu zvolenou hodnotu entropie máme dvě přípustné hodnoty vnitřní energie — závisí to na tom, v jaké teplotě (kladné či záporné) se systém nachází:



16. MĚŘENÍ POISSONOVY KONSTANTY

Uvedme dvě zajímavé možnosti jak změřit Poissonovu konstantu.

Dynamická metoda

Vezměme nádobu s plynem opatřenou pístem. Parametry nádoby nechť jsou známy: objem V , plocha dna (a tedy i pístu) S a hmotnost pístu m . Pro tlak v nádobě p platí

$$p_a S + mg = p_0 S$$

kde p_a je atmosférický tlak a g gravitační zrychlení. Nechme píst vykonávat malé kmity. Musí být dost rychlé, aby celý proces byl adiabatický a nedocházelo při jednotlivých oscilacích k termalizaci s okolím.

$$p_0 = p_a + \frac{mg}{S}$$

je rovnovážný tlak, který je v nádobě, pokud se píst nepohybuje. Mezi rovnovážným tlakem a okamžitým tlakem platí vztah

$$pV^\kappa = p_0 V_0^\kappa$$

neboť kmitání je (jak jsme již řekli) adiabatický proces. Po dosazení za p_0

$$pV^\kappa = \left(p_a + \frac{mg}{S}\right) V_0^\kappa \Leftrightarrow p = \left(p_a + \frac{mg}{S}\right) \left(\frac{V_0}{V}\right)^\kappa$$

Označme výchylku jako $z = \frac{V-V_0}{S}$, kde V_0 značí objem válce, je-li píst v klidu (rovnovážný objem). Protože $V = V_0 + zS$, pohybová rovnice pístu je

$$m\ddot{z} = F = (p - p_0) \cdot S = (Sp_a + mg) \left(\frac{V_0}{V_0 + zS}\right)^\kappa - (Sp_a + mg)$$

Pro malé výchylky lze aproximovat

$$\left(\frac{V_0}{V_0 + zS}\right)^\kappa \approx 1 - \frac{\kappa z S}{V_0}$$

a dostáváme rovnici

$$m\ddot{z} - \frac{\kappa S}{V_0} (Sp_a + mg) z = 0$$

Což je ale rovnice harmonického oscilátoru s frekvencí

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(p_a + \frac{mg}{S}\right) \frac{S^2 \kappa}{V_0 m}}$$

Z čehož vyjádříme vztah pro κ :

$$\kappa = \frac{4\pi^2 f^2 m V_0}{p_a S^2 + mg S}$$

Změříme-li tedy frekvenci kmitání pístu, dostaneme Poissonovu konstantu.

Z rychlosti zvuku

Zvuk se ve vzduchu šíří rychlostí

$$v_z = \sqrt{\frac{1}{\rho \varepsilon_S}}$$

kde $\varepsilon_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$ je adiabatická stlačitelnost. K tomuto vzorci se dostaneme pomocí metod mechaniky kontinua následujícím způsobem:

Vezměme Eulerovu rovnici a rovnici kontinuity

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} &= \vec{g} - \frac{1}{\varrho} \text{grad}(p) \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla(\varrho \vec{v}) &= 0 \end{aligned}$$

kde $\vec{g}$ je vnější pole (např. gravitační). Předpokládejme nyní, že vnější pole je nulové a změny rychlosti velmi malé, tj. zanedbáme člen $(\vec{v} \nabla) \vec{v}$. Dále předpokládejme, že tlak a hustotu lze rozepsat jako malé poruchy středních hodnot (Taylorův rozvoj do prvních řádů):

$$\begin{aligned} \varrho &= \varrho_0 + \varrho'(x_i, t) = \varrho_0 + \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} x_i \\ p &= p_0 + p'(x_i, t) = p_0 + \frac{\partial p}{\partial x_i} x_i \end{aligned}$$

Tyto výrazy upravíme následovně:

$$\begin{aligned} \varrho - \varrho_0 &= \varrho' = \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} x_i \\ x_i &= \frac{p - p_0}{\frac{\partial p}{\partial x_i}} = \frac{p'}{\frac{\partial p}{\partial x_i}} \end{aligned}$$

a dosadíme druhý do prvního:

$$\varrho' = \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \frac{p'}{\frac{\partial p}{\partial x_i}} = p' \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial p} = p' \left(\frac{\partial \varrho}{\partial p} \right)_S$$

Vztah $p' = \varrho' \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S$ dosadíme do osekávané Eulerovy rovnice a rovnice kontinuity

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x_i} &= 0 \\ \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial \varrho v_i}{\partial x_i} &= 0 \end{aligned}$$

Nyní si jednak uvědomme, že $\varrho = \varrho_0 + \varrho'$ a tedy $d\varrho = d\varrho'$ a také si řekněme, že hustotu již znovu nebudeme derivovat, protože bychom dostali poruchy druhého řádu. Předpokládejme proto, že

$$d\varrho = d\varrho' , \quad dp = dp' , \quad \varrho = \varrho_0$$

Také nezapomeňme, že $\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S$ je konstanta. Tedy dosadíme:

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{1}{\varrho_0} \frac{\partial p'}{\partial x_i} &= \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{1}{\varrho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S \frac{\partial \varrho'}{\partial x_i} = 0 \\ \frac{\partial \varrho'}{\partial t} + \frac{\partial \varrho_0 v_i}{\partial x_i} &= \frac{\partial \varrho'}{\partial t} + \varrho_0 \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \end{aligned}$$

Zajímají nás pouze změny hustoty (což je zvuk), a proto si je vyjádříme. Zderivujeme první rovnici podle x_i a druhou podle t :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 v_i}{\partial x_i \partial t} + \frac{1}{\varrho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S \frac{\partial^2 \varrho'}{\partial x_i^2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \varrho'}{\partial t^2} + \varrho_0 \frac{\partial^2 v_i}{\partial t \partial x_i} &= 0\end{aligned}$$

Zaměňme druhé derivace v_i , vyjádřeme $\frac{\partial^2 v_i}{\partial x_i \partial t}$ z jedné rovnice, dosadíme do druhé a získáme

$$\frac{\partial^2 \varrho'}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x_i^2} = 0$$

což je ale vlnová rovnice, kde člen $\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S$ vyjadřuje čtverec rychlosti šíření vlny. Tedy

$$v_z = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S}$$

Dále platí, že

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial \varrho} \right)_S$$

a jelikož $\varrho = \frac{m}{V}$ a tudíž $\left(\frac{\partial V}{\partial \varrho} \right)_S = \frac{dV}{d\varrho} = -\frac{m}{\varrho^2}$, je

$$\left(\frac{dp}{d\varrho} \right) = -\frac{V^2}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) = -\frac{V}{\varrho} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) = \frac{1}{\varrho \varepsilon_S}$$

kde ε_S je adiabatická stlačitelnost. Potom

$$v_z = \sqrt{\frac{1}{\varrho \varepsilon_S}}$$

Máme tedy pěkný vzorec, ale nevyskytuje se v něm κ . S tím si ale snadno poradíme, neboť platí

$$\frac{1}{\varepsilon_S} = \frac{\kappa}{\varepsilon_T}$$

To dokážeme z definic a pomocí jakobiánů:

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{c_p}{c_v} = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \\ &= \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_S}\end{aligned}$$

Potom tedy

$$v_z = \sqrt{\frac{\kappa}{\varrho \varepsilon_T}} \quad \Rightarrow \quad \kappa = v_z^2 \varrho' \varepsilon_T$$

Změříme-li tedy rychlost zvuku v prostředí s danou hustotou a známe-li izotermickou stlačitelnost, snadno vypočítáme κ tohoto prostředí.

17. TERMODYNAMIKA SMĚSÍ RŮZNÝCH LÁTEK

Položme si otázku, jak popsat systém, jež je tvořen směsí několika chemicky různých látek, nebo který tvoří jedna látka v různých fázích (např. směs vody a ledu). Ze statistického hlediska se jedná o grandkanonický soubor.

Přírůstky potenciálů budou vypadat takto:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{\ell=1}^k \mu_{\ell} dn_{\ell} \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_{\ell=1}^k \mu_{\ell} dn_{\ell} \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{\ell=1}^k \mu_{\ell} dn_{\ell} \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{\ell=1}^k \mu_{\ell} dn_{\ell} \\ \Omega &= F - G = -pV \quad (\text{suma vypadne!}) \\ d\Omega &= -SdT - pdV - \sum_{\ell=1}^k n_{\ell} d\mu_{\ell} \end{aligned}$$

Zadefinovat známé parciální veličiny. Napřed definujeme koncentraci (molární zlomek)

$$c_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n}$$

Dále definujeme parciální objem

$$v_i = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} V(T, p, n_k) \right)_{T, p}$$

Objem V je při konstantní teplotě a tlaku aditivní, proto z Eulerovy věty platí

$$V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial}{\partial n_i} V(T, p, n_k) \right)_{T, p} = \sum_i n_i v_i$$

Obdobně můžeme postupovat i u dalších aditivních veličin U, H, G, F, Ω, S , které pokládáme za funkce proměnných T, p, n_k . Zde jsou ty nejběžnější:

$$\begin{aligned} u_i &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} U(T, p, n_k) \right)_{T, p} & U &= \sum_i u_i n_i & u &= \sum_i c_i u_i & - \text{parciální vnitřní energie} \\ s_i &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} S(T, p, n_k) \right)_{T, p} & S &= \sum_i s_i n_i & s &= \sum_i c_i s_i & - \text{parciální entropie} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial}{\partial n_i} G(T, p, n_k) \right)_{T, p} & G &= \sum_i \mu_i n_i & \mu &= \sum_i c_i \mu_i & - \text{chemický potenciál} \end{aligned}$$

Gibbs-Duhemův vztah pak zní $-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0$

Pro izotermicko izobarický proces má zvlášť jednoduchý tvar

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

18. VRATNÉ A NEVRATNÉ PROCESY

Termodynamika postuluje:

Za daných a neměnných podmínek každý makroskopický uzavřený systém nutně dospěje do stavu termodynamické rovnováhy, ve kterém jsou makroskopické veličiny konstantní v čase. Tento stav je spontánně nenarušitelný (systém v rovnováze setrvává, není-li z ní vyveden vnějším zásahem).

V termodynamice se ale nezajímáme pouze o systémy v rovnováze, nýbrž i o makroskopické procesy.

Dojde-li ke změně stavových parametrů, začne v systému cosi probíhat. Pokud systém spěje zpět k nastolení nové rovnováhy, nazýváme takový proces *přirozený*. Nepřirozené procesy jsou pak takové, při kterých se systém naopak od rovnováhy vzdaluje — dle postulátu se takové v přírodě nevyskytují. Není-li systém ve stavu rovnováhy, pak není určen pouze stavovými proměnnými (teplotou a pod.)

Poznámka 8. K tomu, aby se systém pohyboval směrem *od* rovnovážné polohy, je potřeba nějaký impuls zvenčí. Sám od sebe nikdy z rovnováhy nevychází.

Mějme nyní termicky homogenní systém ve stavu rovnováhy (je tedy popsán stavovými proměnnými). Necht' dochází k posloupnosti nekonečně pomalých změn parametrů (pomocí infinitezimálních adiabat a izoterm). Při takovém procesu zůstává po celou dobu systém v termodynamické rovnováze a proces nazýváme *kvazistatický*. Budeme-li pak postupně parametry měnit stejným způsobem, ale v opačném pořadí, získáme výchozí stav. Kvazistatický proces tedy může probíhat v obou směrech a nazýváme jej též *vratný* (*reverzibilní*). Je samozřejmě dobré si uvědomit, že kvazistatický proces je pouze limitním případem reálných, a proto běžné procesy lze za vratné považovat pouze s určitou přesností.

Procesy, které probíhají pouze v jednom směru, nazýváme *nevratné* a z výše uvedeného postulátu plyne, že takové jsou všechny procesy probíhající v přírodě.

Z platnosti I. principu termodynamiky (zákona zachování energie) $\delta Q = dU + \delta W$, který platí jak pro vratné (r), tak pro nevratné (i) procesy, plyne, že:

$$dU^{(i)} = \delta Q^{(i)} - \delta W^{(i)}$$

$$dU^{(r)} = \delta Q^{(r)} - \delta W^{(r)}$$

a protože dU je úplný diferenciál nezávislý na dráze $dU^{(i)} = dU^{(r)}$, platí

$$\delta Q^{(i)} - \delta Q^{(r)} = \delta W^{(i)} - \delta W^{(r)}$$

Chceme-li se vyhnout možnosti obrátit nevratný proces (členy rovnice nulové) a konstrukci perpetua mobile 2. druhu (členy rovnice kladné), tedy tomu aby se dodané teplo cyklicky přeměňovalo na práci, musíme přijmout, že

$$\delta W^{(i)} - \delta W^{(r)} = \delta Q^{(i)} - \delta Q^{(r)} < 0$$

a tedy platí

$$\delta W^{(i)} < \delta W^{(r)}$$

$$\delta Q^{(i)} < \delta Q^{(r)}$$

Dále pro vratné děje platí $TdS = \delta Q^{(r)}$ a pro nevratné děje $TdS > \delta Q^{(i)}$. Potom dostáváme známý vztah

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

kde rovnost nastane pro vratný děj. Povšimněme si také, že systém vykoná maximální možnou práci právě při vratném procesu.

Pro cyklický děj platí *Clausiova nerovnost*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

kde rovnost nastává pro vratný děj.

19. USTÁLENÍ DYNAMICKÉ ROVNOVÁHY

Ve stavu rovnováhy nabývají termodynamické potenciály extrémálních hodnot. Proberme si je.

Z předchozí kapitoly je zřejmé, že

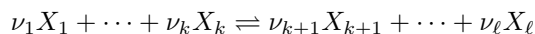
$$TdS \geq dU + \delta W$$

pro uzavřený systém. Entropie izolovaných systémů při nestatických procesech vzrůstá. Po ukončení takového procesu a nastolení rovnováhy má tedy entropie maximální hodnotu (označme ji S_{max}). To, že entropie má ve stavu rovnováhy extrém a zároveň maximum, pak vyjadřují diferenciální podmínky

$$dS = 0, \quad d^2S < 0$$

Podotkněme, že toto je vázaný extrém za dodatečných podmínek $U = konst, V = konst$ (příp. jiné stavové proměnné jsou konstantní) — rovnovážný stav. Také připomeňme, že tento zápis není matematicky zcela korektní, neboť d^2S je bilineární forma a nemůžeme ji srovnávat s reálným číslem. Bylo by třeba říci, že je negativně definitní. Chápejme zde ale diferenciály jako přírůstky a ono nám to nějak vyjde, konečně, jsme přeci fyzici, ne :-)?

Mění-li se v průběhu reakcí množství částic, je nutné do podmínek zahrnout vhodným způsobem zákon zachování hmoty. Systém je izolovaný, probíhají-li v něm ale chemické reakce, mění se počet částic jednotlivých složek podle vzorce



kde ν jsou stechiometrické koeficienty a X chemické vzorce jednotlivých látek. Vzhledem k tomu, že za každou elementární reakci vzroste množství produktů, ale klesne zastoupení reaktantů, má smysl všechny členy „převést na stejnou stranu rovnice“ a pro tento účel předdefinovat stechiometrické koeficienty

$$\nu'_j = -\nu_j \text{ pro } 1 \leq j \leq k, \quad \nu'_j = \nu_j \text{ pro } j > k$$

Je pak možné zavést jednotně veličinu dM , tzv. *extenzi reakce* takto:

$$dM = \frac{dn_j}{\nu'_j}, \quad \forall j \in \hat{\ell}$$

Rozepišme si výše uvedenou nerovnost:

$$TdS \geq dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

Z první nerovnosti plyne, že při konstantním U a V se entropie mění podle zákona

$$TdS \geq - \sum_i \mu_i dn_i = -dG \quad (\text{pro } U, V = konst.)$$

a stejně tak z nerovnosti $TdS > 0$ (přechod do rovnovážného stavu) nutně musí

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Diferenciály dn_i jsou spolu svázány zákonem zachování hmoty $dM\nu'_i = dn_i$, a proto

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i dM\nu'_i = dM \sum_i \nu'_i \mu_i \leq 0$$

takže podmínka rovnováhy bude (G je ve stacionárním bodu)

$$A = \sum_i \nu'_i \mu_i = 0$$

Veličina A se nazývá *afinita reakce* a platí, že $\Delta G = A\Delta M$, tedy že A je Gibbsova energie uvolněná při jedné elementární přeměně ($\Delta M = 1$).

Máme-li jiné proměnné konstantní (jiné okrajové podmínky), je užitečné pro hledání extrémů využít dalších potenciálů.

Entalpie: k rovnici $TdS \geq dU + pdV$ přičtíme Vdp a máme

$$TdS + Vdp \geq dH \quad S, p = konst \quad \Rightarrow \quad dH \leq 0$$

takže při přechodu do rovnováhy H klesá a v rovnováze platí

$$dH = 0 \quad d^2H > 0$$

Vnitřní energie:

$$dU \leq TdS - pdV \quad S, V = konst \quad \Rightarrow \quad dU \leq 0$$

$$dU = 0 \quad d^2U > 0$$

Gibbsův potenciál:

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad T, p = konst \quad \Rightarrow \quad dG \leq 0$$

$$dG = 0 \quad d^2G > 0$$

Volná energie:

$$dF \leq -SdT - pdV \quad T, V = konst \quad \Rightarrow \quad dF \leq 0$$

$$dF = 0 \quad d^2F > 0$$

Entropie má ve stavu rovnováhy maximum, ostatní potenciály minima. Mění-li se navíc počty částic potom je nutné při hledání minima uvažovat zákon příslušná reakce.

PŘÍKLAD. Mějme dvoudílný systém s pohyblivou přepážkou (pro naši potřebu nehmotnou a nepropustnou). Každý z oddílů má stejnou teplotu T (tj. $dT = 0$) a objemy a tlaky V_1, V_2, p_1, p_2 a zároveň $V = V_1 + V_2 = konst$. V rovnováze platí, že $dF = 0$. Potom můžeme psát

$$F = F_1(V_1, T) + F_2(V_2, T) = F_1(V_1, T) + F_2(V - V_1, T)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{V,T} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial V_2}{\partial V_1} \right) = 0$$

$$p_1 + p_2 \frac{\partial(V - V_1)}{\partial V_1} = 0$$

$$p_1 - p_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad p_1 = p_2$$

Tento výsledek je samozřejmě triviální, ovšem ve složitějších případech by se dalo postupovat stejně. Rovnováha je dána tím, že systém vyčerpá všechny zdroje k změnám vlastních stavů — proto je volná energie minimální!

Velký potenciál:

$$d\Omega \leq -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \quad T, V, \mu_i = konst \quad \Rightarrow$$

$$d\Omega = 0 \quad d^2\Omega > 0$$

20. DŮSLEDKY PODMÍNEK ROVNOVÁHY

Mějme dvoudílný systém (krabici) s přepážkou, dokonale izolovaný. Oddíly jsou popsány proměnnými $U_1, U_2, V_1, V_2, n_1, n_2$. Platí tedy, že $V = V_1 + V_2 = \text{konst}$, $U = U_1 + U_2 = \text{konst}$, $n = n_1 + n_2 = \text{konst}$. Použijme vzorec

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i$$

a vyjádříme entropii jednotlivých oddílů:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1}dU + \frac{p_1}{T_1}dV - \sum_i \frac{\mu_{1,i}}{T_1}dn_{1,i}$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2}dU + \frac{p_2}{T_2}dV - \sum_i \frac{\mu_{2,i}}{T_2}dn_{2,i}$$

Rovnice sečteme a využijme uzavřenosti systému, tedy toho, že

$$U_1 = U - U_2 \quad \Rightarrow \quad dU_1 = 0 - dU_2 = -dU_2$$

$$V_1 = V - V_2 \quad \Rightarrow \quad dV_1 = 0 - dV_2 = -dV_2$$

$$n_1 = n - n_2 \quad \Rightarrow \quad dn_1 = 0 - dn_2 = -dn_2$$

a potom

$$dS = d(S_1 + S_2) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)dV_1 - \sum_i \left(\frac{\mu_{1,i}}{T_1} - \frac{\mu_{2,i}}{T_2}\right)dn_{1,i}$$

Pokud je v systému přepážka pouze myšlená a systém má být v rovnováze, $dS = 0$, je zjevné, že díky LN diferenciálů dU, dV, dn musí být všechny faktory nulové a tedy $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$, $\mu_{1,i} = \mu_{2,i}$.

Předpokládejme, že přepážka je pevná, prostupná pro teplo, ale zadržuje částice. Potom platí, že $dn_1 = dn_2 = 0$ a $dV_1 = dV_2 = 0$ a

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 > 0$$

Zvolíme-li teploty $T_1 < T_2$, musí platit, že $dU_1 > 0$ a energie tedy bude proudit z teplejší části do studenější.

Předpokládejme pohyblivou přepážku, neprostupnou pro částice, ale i pro energii (tepelně izoluje). Potom $dU_1 = dU_2 = dn_1 = dn_2 = 0$. Zvolme rovné teploty $T_1 = T_2$ a tlaky $p_1 < p_2$. Potom

$$dS = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)dV_1 > 0$$

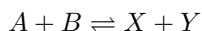
Mění se objem tak, že přepážka se posunuje směrem do části s nižším tlakem.

Zvolme nyní pevnou přepážku propouštějící částice $dV_1 = dV_2 = 0$ a shodné teploty. Potom

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_i (\mu_{1,i} - \mu_{2,i})dn_{1,i} > 0$$

Zvolme chemické potenciály $\mu_{1,i} > \mu_{2,i}$. Částice pak proudí z první části do druhé: $dn_{1,i} < 0$ a odnášejí s sebou energii.

20.1. Zákon působících hmot. Mějme nějakou chemickou reakci



Ta probíhá v obou směrech. Předpokládejme, že na počátku jsou přítomny pouze látky A a B . Ty postupně reagují a vytvářejí produkty X a Y . Jak vzrůstá koncentrace produktů, postupně se více a více uplatňuje i druhý směr reakce. Při určitých koncentracích se pak ustanoví dynamická rovnováha. Oba směry reakce sice probíhají, počet částic jednotlivých látek se ale téměř nemění.

Průběh chemické reakce (za konst. tlaku a teploty) je určen Gibbsovým potenciálem

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Tato nerovnost vyjadřuje přibližování se k rovnovážnému stavu. V tom jsou pak hodnoty n_i konstantní a $dG = 0$. Podmínku chemické rovnováhy můžeme (jak jsme již dříve ukázali) vyjádřit i pomocí stechiometrických koeficientů

$$A = \sum_i \nu'_i \mu_i = 0$$

Potřebujeme tedy spočítat $\mu_i(T, P, n_k)$. Nyní předpokládejme, že každá ze zúčastněných látek v dané reakci se chová jako ideální plyn. Entropie IP se vyjádří (viz kapitola 27) jako

$$S = n c'_V \ln T + n R \ln \frac{V}{N} + \text{konst} \cdot n$$

kde c'_V značí molární kapacitu, což se dá přepsat na

$$S = n(c'_V \ln T + R \ln v + R \ln \gamma')$$

potom molární entropii zaznamenáme takto

$$s = \frac{S}{n} = c'_V \ln T + R \ln v + R \ln \gamma'$$

a molekulovou takto ($R = k N_A$, $c_V = \frac{c'_V}{N_A}$)

$$\tilde{s} = \frac{S}{N} = c_V \ln T + k \ln v + k \ln \gamma$$

kde γ je konstanta charakteristická pro daný plyn.

Máme nyní reagující směs. Každý plyn zaujímá ten samý reakční prostor a všechny mají stejnou teplotu. Proto jejich jednotlivé entropie budou (pracujeme s ideálními plyny)

$$S_i = N_i c_V^{(i)} \ln kT + N_i k \ln \frac{eV}{N_i} + N_i (k \xi_i + c_V^{(i)})$$

kde e je základ přirozených logaritmů a ξ tzv. *chemická konstanta*, definovaná tak aby platilo

$$k \xi + c_V = -c_V \ln k + k \ln \frac{\gamma}{e}$$

Tato opět závisí na vlastnostech toho kterého plynu.

Parciální tlaky jednotlivých plynů jsou

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = N_i \frac{kT}{V} \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{N_i} = \frac{kT}{p_i}$$

Tlak celé směsi je dán vztahem

$$p = N \frac{kT}{V} = \frac{kT}{V} \sum_i N_i$$

Zjevně tedy platí

$$p_i = \frac{N_i}{N} p \quad p = \sum_i p_i$$

Dosaďme výraz za $\frac{V}{N_i}$ do rovnice pro entropii a použijme Mayerův vztah

$$c_p - c_v = k$$

$$S_i = -N_i k \ln p_i + N_i c_p^{(i)} \ln kT + (k\xi_i + c_p^{(i)})N_i$$

Energie ideálního plynu je známa, jedná se o vztah $U = N c_v T$, v našem případě (směs látek pouze aproximovaných ideálním plynem) to bude

$$U_i = N_i \varepsilon_{0i} + N_i c_v^{(i)} T$$

kde $N \varepsilon_0$ je energie připadající na vnitřní stupně volnosti molekul. Dále určíme entalpii H_i

$$H_i = U_i + p_i V = N_i \varepsilon_{0i} + N_i c_v^{(i)} T + N_i kT = N_i \varepsilon_{0i} + N_i c_p^{(i)} T,$$

Gibbsův potenciál G_i i -té složky

$$\begin{aligned} G_i &= H_i - T S_i = N_i \left[\varepsilon_{0i} + c_p^{(i)} T - T(-k \ln p_i + c_p^{(i)} \ln kT + (k\xi_i + c_p^{(i)})) \right] \\ &= N_i kT \ln p_i - N_i c_p^{(i)} T \ln kT + N_i \varepsilon_{0i} - N_i kT \xi_i \end{aligned}$$

a z něj chemický potenciál

$$\mu_i = \frac{G_i}{N_i} = kT \ln p_i - \overbrace{c_p^{(i)} T \ln kT + \varepsilon_{0i} - kT \xi_i}^{ozn. \mu_0} = kT \ln p_i + \mu_{0i}(T)$$

Nyní vezměme vztah pro chemickou rovnováhu $\sum_i \nu'_i \mu_i = 0$ a dosaďme do něj:

$$\begin{aligned} \sum_i \nu'_i (kT \ln p_{0i} + \mu_{0i}(T)) &= 0 \\ \sum_i \nu'_i \ln p_{0i} &= -\frac{1}{kT} \sum_i \nu'_i \mu_{0i}(T) \end{aligned}$$

a z toho logaritmickou úpravou získáme

$$\prod_i p_{0i}^{\nu'_i} \equiv K_p(T) = \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_i \nu'_i \mu_{0i}(T) \right) = \exp \left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right)$$

veličina $K_p(T)$ je rovnovážná konstanta a tlaky p_{0i} se vztahují k rovnovážnému stavu, $\Delta G^\ominus$ změna *standardní Gibbsovy energie*, tedy Gibbsova energie uvolněná při jedné elementární reakci.

Zavedeme-li koncentrace látek (správně je to molární zlomek, ale jsme fyzici přece, ne?) $c_i = \frac{N_i}{N}$, $\sum_i c_i = 1$, pak parciální tlaky vyjádříme pomocí $p_i = p c_i$ a dosazením získáme

$$\begin{aligned} \prod_i c_i^{\nu'_i} p^{\nu} &= p^\nu \prod_i c_i^{\nu'_i} = K_p(T) \\ \prod_i c_i^{\nu'_i} &= p^{-\nu} K_p(T) = K_c(p, T) \end{aligned}$$

kde ν je rozdíl stechiometrických koeficientů na pravé a levé straně v chemické rovnici, veličina $K_c(T)$ je rovnovážná konstanta pro koncentrace a ty se také vztahují k rovnovážnému stavu a to za daného tlaku a teploty. Obě tyto rovnice vyjadřují *zákon působících hmot* nebo jinak také *Guldberg-Waageho zákon*.

Pro určení rovnovážných koncentrací $c_{01}, \dots, c_{0s}$ potřebujeme s rovnic. $s - 1$ z nich se získá ze zákona reakce

$$\frac{c_1 - c_{01}}{\nu_1} = \dots = \frac{c_s - c_{0s}}{\nu_s}$$

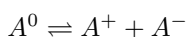
kde c_i jsou počáteční koncentrace a s -tou rovnicí získáme ze GW zákona.

20.2. Van't Hoffův vztah. Při chemických procesech se pohlcuje anebo vylučuje určité množství tepla. V prvním případě mluvíme o *endotermických*, v druhém o *exotermických* reakcích. Podle úmluvy je exotermická reakce charakterizována kladným tepelným efektem ($Q_p > 0$) a endotermická záporným ($Q_p < 0$). Povšimněme si, že znaménková konvence je zde přesně opačná, než u běžného tepla. Vyloučené teplo při jedné elementární reakci $\Delta M = 1$ je určeno rovnicemi

$$\frac{Q_p}{kT^2} = \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p(T))$$

$$\frac{Q_c}{kT^2} = \frac{\partial}{\partial T} (\ln K_c(p, T))$$

20.3. Disociační rovnováha (Ostwaldův zákon). Při rozpouštění látky v roztoku dochází k rozdělování molekul na kladně a záporně nabitě ionty a opětovné rekombinaci iontů v neutrální molekuly. To se dá pojmut jako chemická reakce tohoto druhu:



kde A^0 je původní látka a A^+ , A^- příslušné ionty. Zavedme si následující označení:

N		celkový počáteční počet molekul látky A
N_+ , N_-		počty jednotlivých iontů
N_0		počet molekul nedisociované látky
M		počet molekul rozpouštědla

Je jasné, že $N_+ = N_-$. Stupeň disociace je určen veličinou

$$\alpha = \frac{N_+}{N} = \frac{N_-}{N}$$

Jednotlivé koncentrace jsou dány

$$c_+ = c_- = \frac{N_+}{M} = \frac{N_-}{M} \quad c_0 = \frac{N_0}{M} = \frac{N - N_+}{M}$$

Stechiometrické koeficienty je zde možné vyjádřit jako

$$\nu_+ = \nu_- = 1 \quad \nu_0 = -1$$

a zákon působících hmot pak říká, že

$$\frac{c_+ c_-}{c_0} = K$$

kde $K \equiv K(p, T)$ je konstanta disociační rovnováhy. Zavedeme-li koncentraci rozpuštěné látky jako $c = \frac{N}{M}$, dostáváme po jednoduché algebraické úpravě *Ostwaldův zákon*:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K$$

Z tohoto zákona je vidět, že při poklesu koncentrace c vzroste stupeň disociace α . U velmi slabých roztoků ($c \rightarrow 0$) se stupeň disociace blíží k jedné ($\alpha \rightarrow 1$) a prakticky všechna látka je zcela rozpuštěna.

20.4. Slabé roztoky. Zabývejme se nyní takovými systémy, které mají dvě komponenty a jedna výrazně převažuje. Tu si označme jako *rozpouštědlo*, druhou jako (*rozpouštěnou*) *látku*. Je-li počet molekul rozpouštědla N a počet molekul látky n , pak pro koncentraci látky za předpokladu $n \ll N$ platí

$$c = \frac{n}{N+n} \approx \frac{n}{N} \ll 1$$

Buď $G_0(T, p, N)$ Gibbsův potenciál čistého rozpouštědla bez příměsi látky. Ten je možno napsat jako

$$G_0(T, p, N) = N \cdot \mu_0(T, p)$$

kde μ_0 je molekulový chemický potenciál rozpouštědla. Symbolem $\alpha = \alpha(T, p, N)$ si nyní označme změnu G_0 , ke které dojde, přidáme-li do rozpouštědla jednu molekulu látky.

Dle předpokladu je roztok velmi slabý, molekuly látky jsou v rozpouštědle řídce a tedy na sebe téměř vůbec nepůsobí. Díky tomu lze tvrdit, že přidáme-li do rozpouštědla n molekul látky, změní se jeho Gibbsův potenciál o $n\alpha$. Celkový Gibbsův potenciál ovšem nyní ještě nemůžeme napsat jako $G = G_0 + n\alpha$. Důvodem je to, že molekuly látky od sebe nemůžeme rozlišit (to ostatně ani molekuly rozpouštědla, což nás ale nyní nezajímá). Ve výrazu se tedy musí někde objevit $\frac{1}{n!}$. Celkový potenciál bude

$$G(T, p, N, n) = N\mu_0(T, p) + nk\alpha(T, p, N) + kT \ln n!$$

Číslo n je sice mnohem menší než N , to ale neznamená, že je malé samo o sobě! Bavíme se vždy o alespoň (řádově) 10^{20} částic (10^{-4} mol). Proto je zde možné použít Stirlingovu formuli:

$$\begin{aligned} G &= N\mu_0 + nk \left(\alpha + T \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nkT \left(\frac{\alpha}{T} + \ln \frac{n}{e} \right) = \\ &= N\mu_0 + nkT \left(\frac{\alpha}{T} \ln e + \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nkT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\frac{\alpha}{T}} \right) \end{aligned}$$

Gibbsův potenciál musí být aditivní vůči počtu částic (extenzivní), neboli je nutné, aby byl homogenní funkcí prvního řádu vzhledem k n i N :

$$G(T, p, 2N, 2n) = 2G(T, p, N, n)$$

To znamená, že výraz $\exp\left(\frac{\alpha}{T}\right)$ pod logaritmem musí být funkcí ve tvaru $f(p, T)/N$:

$$G = N\mu_0 + nkT \ln \left(\frac{n}{eN} f \right)$$

Označme si $\Psi(T, p) = kT \ln f(T, p)$. Potom

$$G = N\mu_0(T, p) + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\Psi(T, p)$$

Toto je vlastně Taylorův rozvoj celkového Gibbsova potenciálu do prvního stupně. Další člen by byl $\frac{n^2}{2N}\beta(T, p)$.

Protože $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, p}$, je chemický potenciál rozpouštědla

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu_0 + nkT \frac{eN}{n} \left(-\frac{n}{eN^2} \right) = \mu_0 - kT \frac{n}{N} = \mu_0 - kTc$$

a chemický potenciál látky

$$\mu' = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = kT \ln \frac{n}{N} + \Psi = kT \ln c + \Psi$$

20.5. Osmotický tlak. Mějme systém rozpouštědlo/látka v nějaké nádobě, která je rozpůlena membránou. Tato membrána propouští molekuly rozpouštědla, ne však molekuly látky (malé otvory). Podívejme se co se stane, nebudou-li koncentrace (molární zlomky) na obou stranách membrány stejné. Nechť je v jedné části koncentrace c_1 a v druhé c_2 . Uvidíme, že při takovémto uspořádání je v oddílech nádoby různý tlak.

Aby v systému nastala rovnováha, musí být jednak rovny teploty v obou částech (předpokládejme že jsou), a také chemické potenciály rozpouštědla (látka je díky membráně mimo hru). Označme si tlaky v obou částech p_1, p_2 a podívejme se do předchozí kapitoly, jak vypadá chemický potenciál pro rozpouštědlo ve slabém roztoku (je to $\mu = \mu_0 - kTc$). Pak musí

$$\begin{aligned} \mu_0(T, p_1) - kTc_1 &= \mu_0(T, p_2) - kTc_2 \\ \mu_0(T, p_2) - \mu_0(T, p_1) &= kT(c_2 - c_1) \end{aligned}$$

Označme $p_2 - p_1 = \Delta p$ a rozvíjíme $\mu_0(T, p_2)$ v Taylorovu řadu do prvního členu se středem v bodě p_1 . Bude to

$$\mu_0(T, p_2) = \mu_0(T, p_1) + \frac{\partial \mu_0}{\partial p} \Delta p$$

Do tohoto rozvoje dosadíme z předchozí rovnice:

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \Delta p = (c_2 - c_1)kT$$

Ovšem derivace $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T$ je dle Gibbs-Duhema molekulární objem v . Pak ale

$$\Delta p = \frac{\Delta ckT}{v} = \frac{\Delta nkT}{Nv} = \frac{\Delta nkT}{V}$$

kde Δn značí rozdíl počtu molekul látky v objemu rozpouštědla V (vlastní objem látky je díky předpokladu slabého roztoku zanedbán). Rozdíl tlaků Δp na stranách membrány nazýváme *osmotickým tlakem*. Tento jev je velmi důležitý například pro metabolismus živých organismů.

Je zajímavé, jak se tato formule podobá stavové rovnici ideálního plynu. Osmotický tlak v slabých roztocích nezávisí na konkrétních látkách (rozpuštědlech), ale pouze na koncentracích.

21. ROVNOVÁHA SYSTÉMU O VÍCE FÁZÍCH

Mějme systém o f fázích (fáze nejsou jen skupenství) a k komponentách. k je rovno počtu látek minus počtu reakcí mezi nimi. Zavedme si následující označení:

$$\begin{array}{lll} \text{horní index } ^{(r)} & \dots & \text{ fáze } (r = 1, \dots, f) \\ \text{dolní index } _{(j)} & \dots & \text{ komponenta (látka) systému } (j = 1, \dots, k) \end{array}$$

Potom:

$$U(S^{(k)}, V^{(l)}, n_{(1)}^{(m)}, \dots, n_{(k)}^{(n)}) = \sum_{r=1}^f U^{(r)}(S^{(r)}, V^{(r)}, n_{(1)}^{(r)}, \dots, n_{(k)}^{(r)})$$

$$dU^{(r)} = T^{(r)} dS^{(r)} - p^{(r)} dV^{(r)} + \sum_{j=1}^k \mu_{(j)}^{(r)} dn_{(j)}^{(r)}$$

podmínky rovnováhy - celkový objem, entropie a množství jednotlivých komponent je konstantní:

$$dV = \sum_{r=1}^f dV^{(r)} = 0$$

$$dS = \sum_{r=1}^f dS^{(r)} = 0$$

$$\sum_{r=1}^f dn_{(j)}^{(r)} = 0 \quad \forall j \in \hat{k}$$

Tedy hledáme minimum U vázané na uvedené podmínky. To vede na vázané extrémy. Označme

Lagrangeovy multiplikátory k předchozím $k+2$ podmínkám: $-\lambda_S, +\lambda_V, -\lambda_1, \dots, -\lambda_k$. Pro minimum tak získáváme vztah

$$\begin{aligned} & [T^{(1)} - \lambda_S] dS^{(1)} + \dots + [T^{(f)} - \lambda_S] dS^{(f)} + \\ & + [-p^{(1)} + \lambda_V] dV^{(1)} + \dots + [-p^{(f)} + \lambda_V] dV^{(f)} + \\ & + [\mu_{(1)}^{(1)} - \lambda_1] dn_{(1)}^{(1)} + \dots + [\mu_{(1)}^{(f)} - \lambda_1] dn_{(1)}^{(f)} + \\ & + [\mu_{(k)}^{(1)} - \lambda_k] dn_{(k)}^{(1)} + \dots + [\mu_{(k)}^{(f)} - \lambda_k] dn_{(k)}^{(f)} = 0 \end{aligned}$$

Protože jsou již všechny vedlejší podmínky započtené, musíme považovat všechny diferenciály za nezávislé.

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(f)} = \lambda_S \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(f)} = \lambda_V \\ \mu_{(1)}^{(1)} &= \mu_{(1)}^{(2)} = \dots = \mu_{(1)}^{(f)} = \lambda_1 \\ &\vdots \\ \mu_{(k)}^{(1)} &= \mu_{(k)}^{(2)} = \dots = \mu_{(k)}^{(f)} = \lambda_k \end{aligned}$$

Tj. fáze jsou v rovnováze při stejné teplotě a tlaku a stejných chemických potenciálech jednotlivých složek. Každý chemický potenciál $\mu_{(j)}$ je funkcí teploty a tlaku (jež jsou společné pro všechny komponenty a fáze) a $k-1$ nezávislých koncentrací v každé fázi. Koncentrace jednotlivých fází totiž splňují normovací podmínku

$$\sum_{j=1}^k c_{(j)}^{(r)} = 1$$

pro $\forall r \in \hat{f}$. Celkový počet nezávislých proměnných je tedy roven $2 + (k - 1)f$. Soustava výše uvedených podmínek představuje při daných p a T celkem $(f - 1)k$ nezávislých rovnic. Ze staré dobré algebry ovšem víme, jaká je podmínka řešitelnosti takové soustavy:

$$(f - 1)k \leq 2 + (k - 1)f$$

neboli

$$f \leq k + 2$$

Tato nerovnost praví, že v heterogenním systému obsahujícím k nezávislých komponent může být v rovnováze nejvýše $k + 2$ fází. Tento výsledek je znám pod názvem *Gibbsovo fázové pravidlo*.

Působí-li v systému více zobecněných sil, mění se tento vztah na

$$f \leq k + 1 + q$$

kde q je počet těchto sil.

Je-li počet fází menší než $k + 2$, pak může být $n = k + 2 - f$ proměnných ve stavu rovnováhy libovolné hodnoty. Těchto n proměnných může mít libovolné hodnoty aniž se naruší termodynamická rovnováha. Proto se číslo n nazývá *počet termodynamických stupňů volnosti*.

Vezměme nyní jednokomponentový systém ($k = 1$). Potom platí, že $f \leq 3$, tj. takový systém může mít v rovnováze najednou nejvýše tři fáze, přičemž má-li fázi jednu, jsou dva stupně volnosti, má-li fáze dvě, pak je jeden stupeň volnosti a má-li všechny tři fáze, nemá stupeň volnosti žádný.

Dejme tomu, že $f = 2$ a systém má jeden stupeň volnosti. Poněvadž jde o jednokomponentový systém, nezávisí chemické potenciály na koncentracích a soustava rovnovážných rovnic pro μ se redukuje na jedinou:

$$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T)$$

Index označující komponentu zde nepíšeme — stejně je jenom jedna. Tato rovnice ovšem spojuje tlak a teplotu, tj. jde o implicitně zadanou funkci

$$p = p(T)$$

Rovnováhu dvou fází pak lze vyjádřit v $p - T$ diagramu jako křivku, jež se nazývá *křivka fázové rovnováhy* (viz obrázek).

Body ležící po obou stranách křivky představují různé fáze (kapalina, plyn).

V jednokomponentovém systému mohou být současně pouze tři fáze. Soustava rovnic pak vypadá takto:

$$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T) = \mu^{(3)}(p, T)$$

Což popisuje dvě fázové křivky:

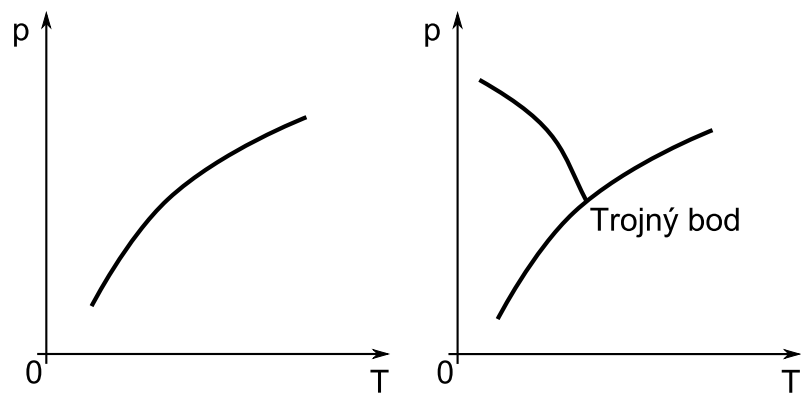
$$p_1 = p_1(T)$$

$$p_2 = p_2(T)$$

Průsečík křivek se nazývá *trojný bod* a pouze v tomto bodě mohou existovat všechny tři fáze současně. Pro názornost: trojný bod chemicky čisté vody je charakterizován souřadnicemi

$$p = 0,006 \text{ atm}$$

$$T = 0,0078^\circ \text{C}$$



22. KLASIFIKACE FÁZOVÝCH PŘECHODŮ

Z podmínek rovnováhy heterogenního systému plyne, že v rovnovážném stavu jsou teplota, tlak a chemické potenciály jednotlivých komponent stejné v celém systému. Má-li se zachovat rovnováha, pak při spojitě změně p a T se musí spojitě měnit také chemické potenciály.

Tyto podmínky ale nekladou žádné požadavky na změny derivací chemického (či Gibbsova) potenciálu podle stavových proměnných p a T . Na rozhraní dvou fází se mohou derivace skokem měnit. Fázové přechody klasifikujeme právě podle nespojitostí těchto derivací.

22.1. Fázové přechody prvního druhu. Fázový přechod nazveme *prvního druhu* tehdy, jsou-li v bodě přechodu nespojitě první derivace Gibbsova potenciálu (existuje-li zde konečný skok). Protože

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

mění se při fázovém přechodu prvního druhu nespojitě entropie a objem. Změny S a V jsou tedy určeny při fázovém přechodu 1) $\rightarrow$ 2) jako

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = -\frac{\partial}{\partial T} (G^{(2)} - G^{(1)})_p$$

$$\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\partial}{\partial p} (G^{(2)} - G^{(1)})_T$$

Při fázových přechodech prvního druhu se tedy vylučuje / pohlcuje jisté množství tepla, tzv. *latentní teplo*:

$$\Delta Q = T\Delta S \neq 0$$

Protože se při přechodu vylučuje (pohlcuje) určité množství tepla je tepelná kapacita nekonečná. Mezi tyto přechody patří například tání, vypařování, sublimace a podobně.

Nyní se podívejme blíže na fázové přechody v jednodokomponentových systémech. Vezměme rovnovážnou rovnici

$$\mu^{(1)}(p, T) = \mu^{(2)}(p, T)$$

a zderivujeme ji podél křivky fázové rovnováhy podle teploty (a nezapomeňme, že $p = p(T)$). Tedy

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

protože diferenciál chemického potenciálu je

$$d\mu^{(i)} = -s^{(i)}dT + v^{(i)}dp$$

kde $s^{(i)}$ a $v^{(i)}$ jsou molární (specifická) entropie a objem i -té fáze, plyne z definice diferenciálu⁵, že

$$s^{(i)} = -\left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial T}\right)_p \quad v^{(i)} = \left(\frac{\partial \mu^{(i)}}{\partial p}\right)_T$$

a potom můžeme psát, že

⁵Jinak lze také odvodit $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{G}{N}}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = v$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\right)_T} = \frac{s^{(2)} - s^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}}$$

Poněvadž teplota i tlak jsou v obou fázích stejné, veličina

$$\ell_{12} = \int_{(1)}^{(2)} T ds = T(s^{(2)} - s^{(1)})$$

představuje latentní molární teplo fázového přechodu. Dosadíme-li, dostáváme tzv. *Clausiovu-Clapeyronovu rovnici*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T \Delta v}$$

kde $\Delta v = v^{(2)} - v^{(1)}$. Tato rovnice určuje změnu tlaku podél křivky fázové rovnováhy jedno-komponentového systému (tj. určuje sklon křivky). Přepíšeme-li ji do tvaru

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta v}{\ell_{12}}$$

dostaneme závislost teploty fázové rovnováhy na tlaku (např. změnu bodu varu anebo tání s tlakem).

PŘÍKLAD. Určete tlak nasycených par nad kapalinou v závislosti na teplotě. Považujte páry za ideální plyn.

Předpokládejme, že objem plynu je výrazně větší než objem stejného množství kapaliny a tedy $v^{(2)} \gg v^{(1)}$, při označení plynu jako fáze (2). Vezměme tedy Clausiovu-Clapeyronovu rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T \Delta v}$$

předpokládejme, že L_{12} nezávisí na teplotě a dosaďme do ní za objem $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)} \approx V^{(2)}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell_{12}}{T v^{(2)}} = \frac{L_{12}}{T V^{(2)}}$$

Páry jsou IP a tedy $p v^{(2)} = RT$, tedy $TV = \frac{nRT^2}{p}$, a bereme-li jeden mol plynu, pak

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{12} p}{RT^2}$$

kde l_{12} je molární latentní teplo. Provedeme separaci proměnných

$$\frac{dp}{p} = \frac{l_{12}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

zintegrujeme

$$\ln p = -\frac{l_{12}}{RT} + konst$$

a upravíme

$$p = Ce^{-\frac{U_2}{RT}}$$

Vidíme, že za těchto předpokladů je křivka tlaku nasycených par kapaliny exponenciála.

22.2. Fázové přechody druhého druhu. Fázový přechod nazveme *druhého druhu* tehdy, jsou-li v bodě přechodu spojité první derivace Gibbsova potenciálu, ale nejsou spojité derivace druhé (existuje-li zde konečný skok). Při těchto fázových změnách se tedy mění spojitě entropie i objem, existují zde ale diskontinuity tepelné kapacity C_p , izobarické roztažnosti β_p a izotermické stlačitelnosti ε_T :

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= -T \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = +T \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ \Delta \beta_p &= \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ \Delta \varepsilon_T &= -\frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = -\frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T\end{aligned}$$

kde v značí molární (specifický) objem jednotlivých fází. Protože entropie se zde mění spojitě, nedochází k vylučování tepla a také nejsou žádné objemové změny. Protože stavové veličiny jsou při fázovém přechodu druhého druhu stejné, obě fáze v bodě přechodu splývají.

Mezi fázové přechody druhého druhu patří například přechod z normálního do supravodivého stavu za nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, přechod feromagnetické fáze v paramagnetickou, přechod režimů emise světla v krystalech laserů, či slitiny s tvarovou pamětí.

Podívejme se nyní, co se stane s Clausius-Clapeyronovou rovnicí jednokomponentového systému při fázovém přechodu druhého druhu. Jukneme-li na derivaci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p}{-\Delta \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T}$$

vidíme, že se jedná o výraz typu $\frac{0}{0}$. Použijeme tedy l'Hospitalovo pravidlo a definice na začátku kapitoly a dostáváme

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p}{-\Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \right)} \quad \underbrace{\text{rozšířeno n}}_{=} \quad \frac{\Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p}{-\Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)} = \frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{\Delta \beta_p V}$$

Druhou rovnici dostaneme stejně, pouze 2. derivaci provedeme podle p

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \beta_p}{\Delta \varepsilon_T} = \frac{\Delta C_p}{TV \Delta \beta_p}$$

22.3. Ehrenfestovy teoremy. Z předchozích rovnic vyjádříme ΔC_p a následně dosadíme z druhé rovnice za $\Delta \beta_p$:

$$\Delta C_p = \Delta \beta_p VT \frac{dp}{dT} = VT \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta \varepsilon_T$$

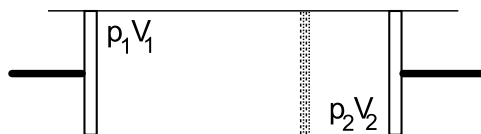
a druhou rovnici získáme přímo

$$\Delta \beta_p = \frac{dp}{dT} \Delta \varepsilon_T$$

Tyto vztahy nazýváme *Ehrenfestovy rovnice*.

22.4. Fázové přechody vyšších druhů. Obecně lze definovat i fázové přechody vyšších řádů, při kterých by byly spojité jak první, tak i druhé derivace a nespojitosti by se objevovaly od třetích výše, nicméně doposud nebyly pozorovány. Detekce takových diskontinuit experimentálně je mimořádně obtížná.

23. JOULE-THOMPSONŮV POKUS



Mějme plyn uzavřený v izolované trubici rozdělené porézní přepážkou a opatřenou dvěma pohyblivými písty (viz obrázek). Chceme-li protlačit plyn z jedné části do druhé, je nutné působit na první píst silou a tím dodávat energii. Protlačíme-li všechn plyn z první části do druhé, vykonáme práci $W = p_1 V_1$ (předpokládáme izobarický děj, tj. dostatečně pomalé protlačování). Na druhém konci válce vykonala soustava práci $W = p_2 V_2$. Vzhledem k adiabatické izolaci trubice soustava nepřijala ani neodevzdala teplo.

Budeme-li uvažovat ideální plyn, jehož vnitřní energie nezávisí na objemu, musí $p_1 V_1 = p_2 V_2$

Vezměme si nyní reálný plyn. Provedme infinitezimální posun prvního pístu. Tlaky jsou konstantní, $p_1 > p_2$. Potom

$$\delta Q = dU + \delta W = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = -dW = -(p_1 dV_1 + p_2 dV_2)$$

Připomeňme, že $dV_1 < 0$. Protlačíme-li všechn plyn bude změna vnitřní energie

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = - \int_{V_1}^0 p_1 dV_1 - \int_0^{V_2} p_2 dV_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

z čehož plyne, že

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad \Rightarrow \quad H_2 = H_1$$

neboli, že entalpie při procesu zůstává konstantní. Vypočítejme nyní změnu teploty v závislosti na změně tlaku při průchodu plynu přepážkou. Vyjádřeme si proto entalpii v proměnných T a p :

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

a upravme na

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p$$

Jelikož změna entalpie představuje výměnu energie čistě ve formě tepla, platí

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_p$$

můžeme psát, že

$$\lambda = - \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

Veličina λ se nazývá *diferenciální Joule-Thompsonův koeficient*. Jelikož C_p je vždy kladné, její znaménko závisí na výrazu $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$.

Ukazuje se, že pro každý plyn existuje jistá teplota T_i , tzv. *teplota inverze*, pro kterou platí:

- Byla-li před stlačením teplota $T_1 > T_i$, pak po stlačení má plyn teplotu $T_2 > T_1$, plyn se zahřívá a $\lambda > 0$
- Byla-li před stlačením teplota $T_1 < T_i$, pak po stlačení má plyn teplotu $T_2 < T_1$, plyn se ochlazuje a $\lambda < 0$
- Byla-li teplota $T_1 = T_i$, po průchodu plynu přepážkou se nemění a $\lambda = 0$.

Tohoto faktu se využívá v praxi ke zkapalňování plynů. Ke zkapalnění plynu je třeba dostat molekuly dostatečně blízko k sobě a snížit jejich střední energii. To nám toto uspořádání umožňuje.

23.1. Van der Waalsův plyn v J.-T. pokusu. Prověřme, co udělá (téměř) reálný plyn v Joule-Thompsonově pokusu. Nejprve si ale upravme vztah pro λ :

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \right] + Vdp = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right] dp \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} \underbrace{=}_{II. Maxwell. vzt.} \frac{\partial(V, p)}{\partial(p, T)} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ dH &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \end{aligned}$$

Výraz v hranaté závorce je jen jinak zapsaný $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ a proto

$$\lambda = \frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$$

Zkontrolujeme ideální plyn, jež má stavovou rovnici $pV = nRT$.

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V - T \frac{nR}{p} = V - V = 0$$

U IP je opravdu $\lambda = 0$ nezávisle na teplotě.

Nyní Van der Waalsův plyn. Stavová rovnice VdW plynu je $\left(p + \frac{An^2}{V^2} \right) (V - nB) = nRT$. Z této rovnice se ale bude jen těžko vyjadřovat V , došli bychom k polynomu třetího stupně. Proto rovnici implicitně zderivujeme podle T s tím že $V(T, p)$ a $p = konst.$ Z toho určíme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{R}{\frac{RT}{V-B} - 2A \frac{V-B}{V^3}} \\ \lambda &= \frac{1}{C_p} \left[V - \frac{RT}{\frac{RT}{V-B} - 2A \frac{V-B}{V^3}} \right] \end{aligned}$$

Strašlivý výraz. Zjistíme alespoň, jaká je hodnota T_i . Po nějakých úpravách a položení $\lambda = 0$ dostáváme:

$$T_i = \frac{2A}{RB} \left(\frac{V-B}{V} \right)^2$$

a je-li $V \gg B$, pak $T_i = \frac{2A}{RB}$. Ovšem obecněji chceme závislost T_i na tlaku, protože pro J.-T. pokus jsou tlak a teplota přirozenými proměnnými. Proto si označíme

$$X = \frac{V-B}{V} = \sqrt{\frac{T_i RB}{2A}}$$

upravíme si VdW rovnici na

$$\left(pV + \frac{A}{V} \right) \frac{V-B}{V} = \left(RT \frac{B}{2A} \right) \frac{2A}{B}$$

vyjádříme V v závislosti na X

$$V = \frac{B}{1-X}$$

a dosadíme:

$$pV + \frac{A}{V} X = X^2 \frac{2A}{B}$$

$$\left(\frac{Bp}{1-X} + \frac{A}{B}(1-X) \right) = X \frac{2A}{B}$$

To dává kvadratickou rovnici

$$3X^2 - 4X + C = 0 \quad C = \frac{B}{A} \left(Bp + \frac{A}{B} \right)$$

Její kořeny jsou dva (vyčíslovat je nebudeme). Na první pohled dvě teploty inverze vypadají nesmyslně, ale při té nižší z nich je plyn už v kapalné fázi. Takže zbývá jedna a je to v pořádku.

24. TERMODYNAMICKÉ NEROVNOSTI

Odvoďme si nějaké další vztahy vyplývající z podmínek rovnováhy. Necht' je chemický systém v rovnováze. Potom platí

$$dU = TdS - pdV = 0 \quad U = U_0 \quad d^2U > 0$$

v nějakých bodech S_0, V_0 . Rozložme U v okolí $U_0 = U(S_0, V_0)$ do Taylorovy řady:

$$U = U_0 + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} d^2 S + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} d^2 V \right] + \dots$$

což je ale

$$U = U_0 + dU + \frac{1}{2} d^2 U + \dots$$

Protože ovšem je $dU = 0$, platí, že

$$d^2 U = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} d^2 S + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} dS dV + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} d^2 V \geq 0$$

Forma je pozitivně definitní, a proto musí být podle Sylvestrova kritéria (1. rohový subdeterminant)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

ale i celkový determinant musí být kladný

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \\ & \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = -\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0 \end{aligned}$$

Zkoumejme rozdíl $C_p - C_V$. Platí, že

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Upravme si

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

a dosadíme do rozdílu $C_p - C_V$:

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

Druhá mocnina je vždy kladná, teplota v tomto případě rovněž a zbytek je kladný kvůli dříve vypočteným nerovnostem. Z toho plyne, že $C_p - C_V > 0$, a tedy máme důležitý závěr, že při kvazistatických dějích platí coby důsledek podmínek rovnováhy

$$C_p > C_V > 0$$

25. NARUŠENÍ ROVNOVÁHY (BRAUN-LE CHATELIERŮV PRINCIP)

Zabývejme se nyní tím, jak systém reaguje na malou poruchu, která jej vyvede z rovnováhy.

Vezměme izolovaný systém, skládající se ze zkoumaného tělesa a jeho okolí. Pro jednoduchost předpokládejme, že se během procesů nemění jeho chemické vlastnosti. Celkovou entropii systému označme $\tilde{S}$. Necht b je jistý stavový parametr tělesa, který určuje jeho vnitřní rovnováhu. Podmínka

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial b} = 0$$

pak vyjadřuje, že těleso je ve vnitřní rovnováze (i když ne nutně v rovnováze s prostředím). Necht a je další stavový parametr, který má tu vlastnost, že pokud platí

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial a} = 0$$

pak je těleso v rovnováze s okolím.

Zavedme veličinu (termodynamické síly)

$$A = -\frac{\partial \tilde{S}}{\partial a} \quad B = -\frac{\partial \tilde{S}}{\partial b}$$

Podmínky pro maximum entropie lze pak vyjádřit takto:

$$d\tilde{S} = -Ada - Bdb = 0$$

$$d^2\tilde{S} = -\left(\frac{\partial A}{\partial a}da^2 + 2\frac{\partial A}{\partial b}da\,db + \frac{\partial B}{\partial b}db^2\right) < 0$$

což plyne ze záměnnosti derivací $\frac{\partial A}{\partial b} = \frac{\partial B}{\partial a}$. Protože a a b jsou nezávislé proměnné, platí v rovnováze ze Silvestrova kritéria

$$\begin{aligned} A &= 0 & B &= 0 \\ \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b &> 0 & \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a &> 0 \end{aligned}$$

a také

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2 > 0$$

Necht nyní malým vnějším zásahem ($|\delta a| \ll |a|$) dojde k narušení rovnováhy tělesa s prostředím. Tím se také naruší platnost rovnice $A = 0$. O veličině b předpokládáme, že vnější zásah byl tak rychlý, že není bezprostředně narušena.

Změnu veličiny A lze pak vyjádřit jako

$$(\delta A)_b = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \delta a$$

Všechny veličiny v této rovnici se vztahují k okamžiku narušení rovnováhy. Změna veličiny a o da samozřejmě způsobí dříve nebo později i narušení podmínky $B = 0$. V tělese pak proběhnou relaxační procesy, které jej přivedou znovu k rovnovážnému stavu. Jakmile toto nastane a opět bude $B = 0$, bude se veličina A lišit od původní hodnoty o

$$(\delta A)_{B=0} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} \delta a$$

Porovnejme nyní veličinu dA (změnu zobecněné termodynamické síly) v okamžiku narušení rovnováhy s odpovídající veličinou po vzniku rovnováhy tělesa, tj. vztah mezi dvěma výše uvedenými derivacemi. Pomocí Jacobiho determinantů dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} &= \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, B)} = \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, B)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(a, b)} = \frac{\frac{\partial(A, B)}{\partial(a, b)}}{\frac{\partial(a, B)}{\partial(a, b)}} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b}{\left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b - \frac{\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2}{\left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a} > 0 \end{aligned}$$

Poslední nerovnost plyne z kladnosti determinantů. Uvážíme-li dříve uvedené nerovnosti, dostaneme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b > \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_{B=0} > 0$$

což nás vede k hledanému vztahu

$$|(\delta A)_b| > |(\delta A)_{B=0}|$$

Tato nerovnost je matematickým vyjádřením *Braun-Le Chatelierova principu* [lešatelierův], který říká, že vnější zásah, narušiv rovnováhu tělesa, vyvolá v tělese procesy, které oslabují vliv tohoto zásahu.

Můžeme uvést několik příkladů:

- Při zvyšování vnějšího tlaku se zmenšuje objem tělesa. Přitom vzniká změna teploty, která se snaží objem tělesa znovu zvětšit.
- Dodáme-li do směsi vody a ledu kladné množství tepla, začne led tát. Tím se však zmenší (či zruší) původní oteplení.
- Zahřívání posouvá chemickou rovnováhu reakce tím směrem, ve kterém je endotermická (a opačně).

26. STATISTICKÁ ROZDĚLENÍ SOUSTAVY VOLNÝCH ČÁSTIC

Mějme soustavu částic. Podle jejich vlastností je lze rozdělit do tří skupin:

- (1) Rozlišitelné částice s libovolným spinem (resp. nekvantové částice). Toto jsou například molekuly ideálního plynu.
- (2) Nerozlišitelné částice s celočíselným spinem, které se neřídí Pauliho vylučovacím principem (bosony). Například fotony.
- (3) Nerozlišitelné částice s poločíselným spinem, které se naopak Pauliho vylučovacím principem řídí (fermiony). Například elektrony.

Podívejme se nyní, jakými rozděleními se jednotlivé částice řídí.

26.1. Maxwell–Boltzmannovo rozdělení. Mějme systém částic typu (1), tj. nějaký klasický plyn. Předpokládejme nejprve, že má diskrétní energetické stavy, označené indexem i . Každý stav je charakterizován energií ε_i . Počet částic, které se nacházejí v daném energetickém stavu, tzv. *obsazovací číslo*, označme n_i . Nalezněme nyní partiční funkci takového plynu.

Partiční funkce je suma přes všechny stavy CELÉHO systému. Jeden stav systému (označme jej indexem γ), je dán rozložením jednotlivých částic po energetických stavech i . Toto rozložení je popsáno čísly n_i . Tak třeba pro stav $i = 1$ je $\varepsilon_1 = 0$ a je v něm 5 molekul, tj. $n_1 = 5$. Pro $i = 2$ je $\varepsilon_2 = 1$ a $n_2 = 0$, není v něm žádná molekula. Pro $i = 3$ je $\varepsilon_3 = 15$ a $n_3 = 154$ a tak dále.

Stav takto popsáný je potom charakterizován celkovou energií

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Každá sada čísel n_i popisuje nějaký velký stav γ , označme si proto obsazovací čísla ještě horním indexem:

$n_i^{(\gamma)}$		počet molekul v jednočásticovém energetickém stavu i , nachází-li se systém ve velkém stavu γ
E_γ		energie jednoho velkého stavu
g_γ		degenerace jednoho velkého stavu

Číslo g_γ udává, kolik různých rozhození molekul $n_i^{(\gamma)}$ nám dá velký stav γ . Částice jsou rozlišitelné, proto má smysl mluvit o tom, že dvě zaměníme. Ovšem vezmeme-li dvě částice, které jsou na různých hladinách ε_i a „prohodíme je“, stále máme ten samý velký stav γ . A samozřejmě nemůže záležet na pořadí molekul, které jsou na TÉ SAMÉ energetické hladině. To nám ovšem umožňuje jednoduchou kombinatorickou úvahou určit g_γ :

$$g_\gamma = \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot n_3^{(\gamma)}! \dots}$$

Nyní už můžeme psát partiční funkci:

$$Z = \sum_\gamma g_\gamma \exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_i n_i^{(\gamma)} \varepsilon_i \right)$$

Označme si $x_i = \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)$. Potom

$$Z = \sum_\gamma \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot n_3^{(\gamma)}! \dots} x_1^{n_1^{(\gamma)}} \cdot x_2^{n_2^{(\gamma)}} \cdot x_3^{n_3^{(\gamma)}} \dots$$

V tomto zápisu ovšem zkušené oko počtářovo rozezná binomický rozvoj (multinomické rozdělení), neboť celkový počet částic systému lze napsat pro lib. γ jako

$$N = \sum_i n_i^{(\gamma)}$$

Nezkušené oko nechť spočine na straně 77 v *Čulík, Noga: Úvod do statistické fyziky a termodynamiky*, nebo do [7]:

$$\left(\sum_{s=1}^p x_s \right)^N = N! \sum_{\{n_s\}} \prod_{s=1}^r \frac{(x_s)^{n_s}}{n_s!}$$

Sčítá se přes všechny kombinace celých nezáporných čísel splňujících podmínku $\sum_{s=1}^p n_s = N$.

Pak ovšem

$$Z = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots)^N = \left(\sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right)^N = \zeta^N$$

kde ζ je jednočásticová partiční funkce. Rozdělovací funkce je tedy potom

$$w_\gamma = \frac{\exp \left(-\frac{1}{kT} \sum_i n_i^{(\gamma)} \varepsilon_i \right)}{\left(\sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right)^N} = \left[\frac{\exp \left(-\frac{E_\gamma}{NkT} \right)}{\sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)} \right]^N = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E_\gamma}{kT} \right)$$

Což lze slušněji zapsat

$$w_\gamma = \text{konst} \cdot e^{-\frac{E_\gamma}{kT}},$$

kde E_γ je energie stavů celého systému. Bohužel z takto odvozené rozdělovací funkce lezou chybné výsledky. Spočítáme-li totiž entropii podle tohoto rozdělení, dostaneme se ke Gibbsovu paradoxu – entropie nebude aditivní.

26.2. Korigované Maxwell–Boltzmannovo rozdělení. Chyba tkvěla patrně v tom, že v reálném světě dost dobře nemůžeme částice rozlišit, a tedy prohozením dvou částic nevznikne nový mikrostav s tou samou energií, nýbrž je to stále ten samý. To by pak znamenalo, že $g_\gamma = 1$ pro libovolné γ . Takovou sumu bychom ale neuměli vyčíslit. Uděláme to tedy jinak.

Předpokládejme, že máme řídký plyn a dostatečně vysoké teploty. Potom můžeme přibližně říct, že na každé energetické hladině leží nejvýše jedna částice (resp. takové mikrostavy budou nejpravděpodobnější). To znamená, že každé obsazovací číslo $n_i^{(\gamma)}$ je rovno buď jedné nebo nule a jeho faktoriál je vždy roven jedné. Potom

$$g_\gamma = \frac{N!}{1! \cdot 0! \cdot 1! \dots} = N!.$$

To znamená, že v předchozím výpočtu jsme sumu nadhodnotili o $N!$, a kanonická partiční funkce tedy bude

$$Z_C = \frac{1}{N!} (\zeta)^N = \frac{1}{N!} \left(\sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right)^N,$$

kde ζ značí jednočásticovou partiční funkci. Také je třeba vzít v úvahu, že počet částic v plynu není konstantní. Popíšeme jej proto grandkanonickým souborem. (Děláme to hlavně proto,

že kanonickou partiční sumu nejsme schopni sečíst. Vzhledem k termodynamické limitě viz 9 se nedopustíme velké chyby) Zapišme grandkanonickou partiční funkci:

$$Z_{G(MB)} = \sum_{N_j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu}{kT} N_j\right) Z_C(N_j) = \sum_{N_j=0}^{\infty} \frac{1}{N_j!} \left(\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \zeta\right)^{N_j}$$

To je ovšem Taylorův rozvoj pro exponenciálu a tedy

$$Z_{G(MB)} = \exp\left(e^{\frac{\mu}{kT}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}\right) = \prod_i \exp\left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}\right)$$

Sestavme si nyní termodynamiku systému. Začneme velkým potenciálem:

$$\Omega_{MB} = -pV = -kT \ln Z_{G(MB)} = -kT \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Index i probíhá přes všechny energetické hladiny. Nejspíše jste si všimli, že zde má μ trochu jiný význam než v kapitolách s termodynamikou, kdy jsme derivací Ω podle μ získali mínus střední počet molů. Ve statistické fyzice se používá tato definice μ tak na to nezapomeňte. Celkový střední počet částic N je ale samozřejmě roven součtu všech částic na všech energetických hladinách a proto výraz za sumou je vlastně rozdělovací funkce počtu částic na jednotlivých hladinách, tj. obsazovací čísla. Tedy

$$n_i = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)}$$

Poslední výraz slouží ke srovnání s přesnými statistikami (Bose-Einstein, Fermi-Dirac). Nezapomeňte, že jsme předpokládali $n_i \ll 1$ pro všechny energetické hladiny. Proto musí být chemický potenciál záporný. Střední energie systému je tedy

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Dále si uvědomme, že součet všech n_i musí dát celkový počet částic. Z toho plyne, že

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \zeta \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Zde tedy máme vztah mezi celkovým počtem částic, chemickým potenciálem a jednočásticovou partiční funkcí:

$$N = \zeta \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Povšimněte si, že μ skutečně není konstantní a je funkcí T a N .

Podívejme se nyní na klasický spojitý případ. Víme, že energie a hybnost klasické částice je určena jako $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. Položme tedy energetický stav částice ekvivalentní tomu, že velikost její

hybnosti leží v intervalu $(p, p + dp)$. Z diskrétního rozdělení n_i ale teď musíme udělat spojitou rozdělovací funkci! Zajímá nás pouze velikost hybnosti, nikoliv poloha ani konkrétní směr hybnosti. To znamená, že musíme prointegrovat přes $dx dy dz$ a přes všechny hybnosti stejných délek. Ty tvoří sféru o poloměru $|p|$, užijeme tedy sférické transformace:

$$dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$$

kde konstanta 4π vyšla z integrace rotačního a precesního úhlu (tj. po celé sféře). Integrace přes prostorové souřadnice dává objem. Z toho plyne, že

$$n(p)dp = \frac{4\pi V p^2 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)}{h^3} dp$$

Faktor $\frac{1}{h^3}$ souvisí s kvantovými principy neurčitosti a nyní jej prostě budeme brát jako fakt. Zbavme se nyní výrazu $\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$. Užijeme normovací podmínku

$$N = \int_0^\infty n(p) dp$$

a vyčíslíme jej:

$$N = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

Pro výpočet jsme použili vzorce z matematického aparátu (Gaussovy integrály). Dosadíme-li zpět, máme

$$n(p)dp = 4\pi N (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp$$

což je ekvivalentní s

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

Vypočítáme střední energii:

$$U = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} N k T$$

Což je vnitřní energie ideálního plynu.

26.3. Bose-Einsteinovo rozdělení. Kvantová přesná statistika. Obsazovací čísla $n_i^{(\gamma)}$ nemají žádná omezení. Protože kvantové částice (zde například fotony) jsou nerozlišitelné, je $g_\gamma = 1$. Partiční sumu vyjádříme jako

$$Z_{G(BE)} = \sum_{\gamma} \exp \left(\sum_i n_i^{(\gamma)} \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right)$$

Označíme-li si $x_i = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right)$, pak

$$Z_{G(BE)} = \sum_{\gamma} x_1^{n_1^{(\gamma)}} \cdot x_2^{n_2^{(\gamma)}} \cdot x_3^{n_3^{(\gamma)}} \cdots = \prod_i \sum_{n=1}^{\infty} x_i^n = \prod_i Z_{C_i}$$

kde Z_{C_i} je grandkanoická partiční funkce částic na i -té energetické hladině, ale zároveň je to geometrická řada a

$$Z_{G(BE)} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right)}$$

Podmínka konvergence této řady, ale i záměny sumy a součinu v předchozím vzorci je, že $x_i < 1$ pro všechna i a proto je $\mu < 0$. Dále spočteme grandkanonický potenciál

$$\Omega_{BE} = -kT \ln Z_{G(BE)} = kT \sum_i \ln \left(1 - \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right) \right)$$

a střední počet částic

$$N = \sum_i n_i = - \left(\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_i \frac{\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right)}{1 - \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right)}$$

což je opět rovnice pro určení $\mu(N, T)$, po úpravě

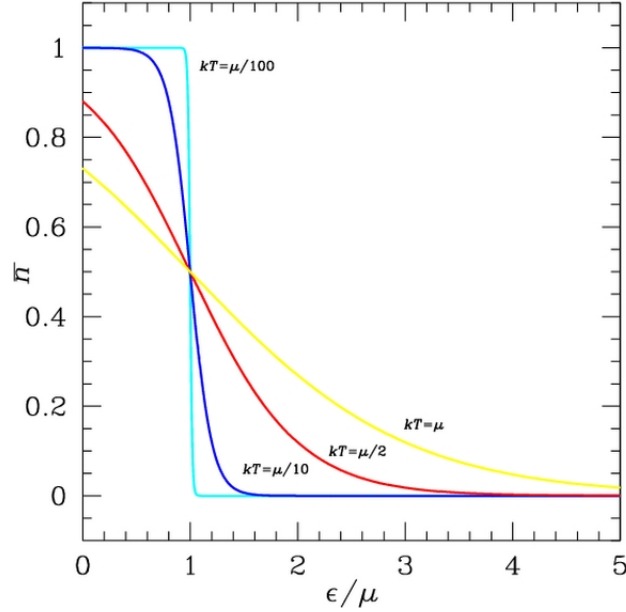
$$n_i = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right) - 1}$$

Oproti Maxwell-Boltzmanovu korigovanému rozdělení je zde navíc -1 ve jmenovateli.

26.4. Fermi-Diracovo rozdělení. Fermi-Diracovým rozdělením se řídí částice, které podléhají Pauliho vylučovacímu principu. Charakteristikou tohoto rozdělení je, že každé obsazovací číslo n_i je buď jedna, nebo nula.

$$\begin{aligned} Z_{G(FD)} &= \prod_i \left(\sum_{n=0}^1 \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} n \right) \right) = \prod_i \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right) \right) \\ \Omega_{FD} &= -kT \sum_i \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} \right) \right) \\ n_i &= \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right) + 1}. \end{aligned}$$

Na chemický potenciál μ nejsou žádná omezení. Oproti Maxwell-Boltzmannovu korigovanému rozdělení je zde navíc $+1$ ve jmenovateli. Je zřejmé, že pro dostatečně vysoké $x = \exp \left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT} \right)$ všechny tři statistiky splývají ($+1$ či -1 ve jmenovateli ztrácí význam). Tím je myšleno, že *zafixujeme-li teplotu*, pak se rozdělení chovají stejně pro stavy s velmi vysokou energií.



26.5. Degenerovaný plyn. U Fermi–Diracova rozdělení je důležité, že ani při absolutní nule nejsou všechny částice na nejnižší energetické hladině. Nemohou tam sedět dvě identické částice (musí se lišit alespoň spinem), ostatní obsazují nejbližší možné. Jak je z grafu vidět, při nízkých teplotách jsou všechny stavy s energií menší než μ_0 zaplněné a naopak ve stavech s vyšší energií se částice téměř nevyskytují. $\mu_0(T = 0)$ se v tomto případě nazývá Fermiho energií ε_F a plyn jehož kinetická energie $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ se nazývá degenerovaný plyn. Degenerovaným plynem jsou například valenční elektrony ve vodiči. Dále je tato skutečnost původcem tlaku, který například zabraňuje zhroucení neutronových hvězd (ve kterých už neprobíhají termionukleární reakce a proti gravitaci tedy nepůsobí tlak záření). Fermi–Diracovo rozdělení se také používá jako jeden z modelů atomového jádra.

Pokud chceme určit počet částic daném objemu fázového prostoru, tak ho můžeme odhadnout na základě Heisenbergova principu neurčitosti. Z Pauliho vylučovací principu plyne, že se dvě identické částice nemohou vyskytovat ve stejném elementu fázového prostoru. Fázový objem ($\Delta V_f = \Delta^3 p \cdot \Delta^3 x$), který zaujímá jedna částice se odhadne z Heisenbergova principu neurčitosti⁶ pomocí tzv. kvaziklasické přiblížení jako

$$\Delta p_x \Delta x \approx h \quad \Delta p_y \Delta y \approx h \quad \Delta p_z \Delta z \approx h$$

díky tomuto nám vyjde konstanta $\Delta V_f \approx h^3$. Navíc je potřeba do počtu částic započítat oba spinové stavy. Vezměme celkový počet částic a odhadneme je pomocí integrálu přes fázový prostor:

$$N = 2 \int_0^{\hat{p}_{max}} \frac{d^3 \hat{p} d^3 q}{h^3},$$

kde N je počet částic, $\hat{p}_{max}$ maximální hybnost, která odpovídá maximálnímu fázovému objemu zabraného mikrostavy, a h je Planckova konstanta (všimněte si, že toto je jediné místo ve skriptech, kde se normování pomocí h skutečně projeví).

Aby se nám nepletl tlak s hybností, značme všechny hybnosti jako $\hat{p}$. Nyní integrál vyjádřeme:

⁶jiné zdůvodnění je v [3] str. 47

$$N = \frac{2V}{h^3} \int_0^{\hat{p}_{max}} d^3\hat{p} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{\hat{p}_{max}} 4\pi\hat{p}^2 d\hat{p}.$$

Poslední krok je sférická transformace. Odsud pak snadno spočítáme, že

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} \hat{p}_{max}^3,$$

$$\hat{p}_{max} = \left(\frac{3h^3 N}{8\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Odsud pak vyjádříme další veličiny. Fermiho energie:

$$\varepsilon_F := \varepsilon_{\hat{p}_{max}} = \frac{\hat{p}_{max}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3 N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Fermiho teplota:

$$T_F := \frac{\varepsilon_F(T=0; \frac{N}{V})}{k} = \frac{1}{2mk} \left(\frac{3Nh^3}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Zde si můžete dosazením snadno ověřit, že elektronový plyn v kovech je opravdu degenerovaný. Fermiho teplota pro kovy je přibližně 10^4 K.

Energie při absolutní nule:

$$U_0(T=0) = \sum_i n_i \varepsilon_i = \int \varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{\hat{p}_{max}} \frac{\hat{p}^2}{2m} \cdot \hat{p}^2 d\hat{p} = \frac{8\pi V}{5h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

Tlak při absolutní nule:

$$p_0 = \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} = \frac{2N}{5V} \varepsilon_F = \frac{h^2}{5m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}$$

26.6. Demonstrace statistik pro systém tří částic. Mějme tři energetické hladiny s hodnotami energie 0, E , $4E$ a do nich rozmísťujeme tři částice. Celkový počet myslitelných mikrostavů je $3^3 = 27$. Podívejme se, co s takovýmto triviálním systémem udělají všechny čtyři statistiky:

- (1) Maxwell–Boltzmannova nekorigovaná (např. rozlišitelné částice)
- (2) Maxwell–Boltzmannova korigovaná (např. ideální plyn)
- (3) Bose–Einsteinova (spin 0)
- (4) Fermi–Diracova (neuvažujeme spin)

Utvořme si tabulku, do které budeme zapisovat pro každý mikrostav γ obsazovací čísla, stupeň degenerace g_γ a celkovou energii.

γ	$n_1^{(\gamma)}(0)$	$n_2^{(\gamma)}(E)$	$n_3^{(\gamma)}(4E)$	$g_\gamma^{(1)}$	$g_\gamma^{(2)}$	$g_\gamma^{(3)}$	$g_\gamma^{(4)}$	E_γ
1	3	0	0	1	1	1	0	0
2	0	3	0	1	1	1	0	3E
3	0	0	3	1	1	1	0	12E
4	2	1	0	3	1	1	0	E
5	2	0	1	3	1	1	0	4E
6	0	2	1	3	1	1	0	6E
7	0	1	2	3	1	1	0	9E
8	1	0	2	3	1	1	0	8E
9	1	2	0	3	1	1	0	2E
10	1	1	1	6	1	1	1	5E

(1) Partiční funkce je

$$Z = \sum_{\gamma} g_{\gamma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\gamma}}{kT}\right) =$$

$$= 1x^0 + 1x^3 + 1x^{12} + 3x^1 + 3x^4 + 3x^6 + 3x^2 + 3x^8 + 3x^9 + 6x^5$$

označíme-li $x = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Tento vzorec je ale roven

$$Z = (1 + x + x^4)^3$$

kde $1 + x + x^4$ je jednočásticová partiční funkce. Entropii pak spočítáme jako

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial kT \ln Z}{\partial T} = 3k \ln(1 + x + x^4) + 3kT \frac{E}{kT^2} \frac{x + 4x^4}{1 + x + x^4} =$$

$$= 3k \left(\ln Z + \frac{E}{kT} \frac{x + 4x^4}{Z} \right)$$

(2)

$$Z = \frac{1}{3!}(1 + x + x^4)^3 \Rightarrow S = 3k \left(\ln Z + \frac{E}{kT} \frac{x + 4x^4}{Z} \right) - k \ln 6$$

(3)

$$Z = x^0 + x^3 + x^{12} + x^1 + x^4 + x^6 + x^2 + x^8 + x^9 + x^5,$$

s čímž se samozřejmě nedá rozumně pracovat.

(4) Máme-li pouze jeden povolený stav, není v systému žádná neurčitost a entropie musí být nulová:

$$Z = x^5 \Rightarrow S = 0.$$

Tento příklad je samozřejmě nesmyslný – soustavu o třech částicích nepotřebujeme zpracovávat statisticky, nicméně dobře ukazuje, co vlastně jednotlivé statistiky se systémem dělají.

Poznámka 9. Výklad v této kapitole (a stejně tak i příklad) zanedbával možnost degenerace některých stavů nebo jejich závislost na spinu. Jak fermiony, tak bosony mohou nabývat hodnoty spinu z množiny $\{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$, kde l je maximální spin. Fermiony na stejné hladině se musí lišit spinem, bosony ho mohou mít libovolný. Na základě těchto pravidel je nutné napočítat koeficienty degenerace g_{γ} , přičemž se jedná o nerozlišitelné částice, počítají se tedy kombinace s opakováním. (Na pořadí částic nezáleží.)

27. ODVOZENÍ TERMODYNAMIKY IP STATISTICKÝMI METODAMI

Vezměme si jednočásticovou partiční funkci IP a nejprve předpokládejme, že částice může nabývat pouze určitých hodnot energie (diskrétní rozdělení).

$$\zeta = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

Pro volnou částici platí $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. Potom suma přejde v integrál

$$\zeta = \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) d^3q d^3p = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) 4\pi p^2 dp = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

viz. odvození Maxwell-Boltzmanova rozdělení hybností. Částice IP jsou nezávislé, leč nerozlišitelné a proto

$$Z = \frac{1}{N!} \zeta^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}$$

Odtud dostáváme

$$\begin{aligned} F = -kT \ln Z &= -NkT \ln \zeta + kT \ln N! = -NkT \ln \zeta + kT \ln \left(\frac{N}{e}\right)^N = \\ &= -NkT \ln \zeta + NkT \ln N - NkT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} &= Nk \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\right) + NkT \frac{3}{2} \frac{1}{T} - Nk \ln N + Nk = \\ &= Nk \ln \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} - Nk \ln N + N \cdot \text{konst} \end{aligned}$$

a máme tedy známou entropii IP

$$S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T - Nk \ln N + N \cdot \text{konst}$$

Poznámka 10. Kdybychom použili nekorigovanou MB statistiku, předpokládali, že $Z = \zeta^N$ a faktor $\frac{1}{N!}$ zanedbali, člen $Nk \ln N$ by se nám ve vyjádření pro entropii neobjevil. To je ale, jak všichni víme, *Gibbsův paradox* (entropie by nebyla aditivní).

Dále potom tlak vyjádříme jako

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow pV = NkT$$

Pro vnitřní energii platí

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} NkT$$

a jelikož

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad \Rightarrow \quad U = C_V T = N c_V T$$

Vyjádříme-li entropii $S(T, V)$ pomocí stavové rovnice IP jako funkci T a p , vyjde nám

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} kN \quad \Rightarrow \quad C_p - C_V = \frac{5}{2} kN - \frac{3}{2} kN = kN$$

(C_p

28. FOTONOVÝ PLYN A ZÁŘENÍ ABSOLUTNĚ ČERNÉHO TĚLESA

Budiž naším sledovaným systémem dutina v nějakém neprůhledném materiálu (model absolutně černého tělesa). Nechť má dutina objem V a obsahuje velký počet fotonů, které jsou nerozlišitelné a neřídí se Pauliho vylučovacím principem. Jsou to tedy bosony a řídí se Bose-Einsteinovou statistikou.

Střední počet fotonů s frekvencí v intervalu $\omega, \omega + d\omega$ je dán takto

$$dN_\omega = N_\omega d\Gamma_\omega$$

Rozdělení N_ω získáme dosazením za energii do BE statistiky

$$N_\omega = \frac{1}{\exp(\beta(\hbar\omega - \mu)) - 1}$$

Abychom určili μ potřebovali bychom znát střední počet fotonů. Ten je ale dán danými podmínkami, teplotou T a objemem nádoby V . Proto určíme μ z podmínek rovnováhy

$$0 = (dF)_{T,V} = \mu dN$$

a proto je $\mu = 0$. Váhový faktor $d\Gamma_\omega$ určíme následujícím způsobem. Pro vlnový vektor $\mathbf{k}$ platí

$$k_x = \frac{2\pi n_1}{L_x} \quad k_y = \frac{2\pi n_2}{L_y} \quad k_z = \frac{2\pi n_3}{L_z}$$

kde L_x, L_y, L_z jsou strany kvádru ve kterém je záření uzavřeno a n_i jsou přirozená čísla. Bude-li vlnová délka záření mnohem menší než rozměr kvádru, budou se blízké hodnoty $\mathbf{k}$ lišit jen nepatrně a můžeme nalézt počet ΔM těchto vektorů v intervalu $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$. Jejich počet je

$$\Delta M = \Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3$$

dosadíme ze Δn_i

$$\Delta M = \frac{1}{(2\pi)^3} L_x L_y L_z \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 \mathbf{k}$$

Při daném vektoru $\mathbf{k}$ existují dvě polarizace, počet kvantových stavů (váhový faktor) $d\Gamma(\mathbf{k}) = 2\Delta M$. Dále provedeme integraci přes úhly, dosadíme za $k = \frac{\omega}{c}$ a vyjde

$$d\Gamma_\omega = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

dosadíme do dN_ω

$$dN_\omega = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

Hustotu energie $u(\omega, T)$ ve frekvenčním intervalu získáme tak, že vezmeme střední počet fotonů v intervalu $d\omega$, vynásobíme je jejich energií $\hbar\omega$ a vydělíme objemem.

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

To je slavný *Planckův vyzařovací zákon*. Z tohoto vzorce lze získat zajímavé výsledky. Ke zjištění vlnové délky, při níž je hustota energie největší, zavedeme substituci $\omega = 2\pi c/\lambda$ ⁷.

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

a vyřešíme rovnici

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 0$$

⁷nezapomeňte dosadit i za $d\omega$

Po zderivování dostaneme

$$\frac{\partial u}{\partial \lambda} = 8\pi hc \left(\frac{hc}{kT\lambda^7} \frac{e^{hc/\lambda kT}}{(e^{hc/\lambda kT} - 1)^2} - \frac{1}{\lambda^6} \frac{5}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) = 0$$

což jde zjednodušit na

$$\frac{hc}{\lambda kT} \frac{e^{hc/\lambda kT}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} - 5 = 0$$

když si navíc zadefinujeme

$$x \equiv \frac{hc}{\lambda kT}$$

pak se rovnice výše jednoduší na

$$\frac{x e^x}{e^x - 1} - 5 = 0$$

Tato transcendentní rovnice má numerické řešení rovno $x \doteq 4,9651$.

Ze znalosti x už snadno určíme vlnovou délku λ

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{x} \frac{1}{kT} \doteq \frac{2,898 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot \text{K}}{T}$$

To je *Wienův posunovací zákon*, který vyjadřuje, že maximum ve spektru záření absolutně černého tělesa se s rostoucí teplotou stále více posunuje k menším vlnovým délkám (větším frekvencím). Pokud bychom na začátku neprovedli substituci a spočetli přímo ν_{max} , dospěli bychom k hodnotě

$$\nu_{max} \doteq T \cdot 5,879 \cdot 10^{10} \text{ Hz} \cdot \text{K}^{-1}$$

Stojí za povšimnutí, že $\nu_{max} \lambda_{max} \doteq 0,568c \neq c$. Tento fakt byl skutečně experimentálně potvrzen.

Dalším zajímavým výsledkem je celková hustota energie (všechny frekvence) uvnitř dutiny:

$$u = \int_0^\infty u(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

Provedeme-li substituci, dostáváme

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

kde všechno až na T^4 je konstantní a tedy

$$u(T) = \sigma T^4$$

což je *Stefan-Boltzmannův zákon*. Hodnota Stefanovy konstanty je

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} \doteq 7,561 \cdot 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

Spočteme emisní intenzitu vyzařování temného tělesa. Je-li záření v rovnováze, potom je intenzita dopadajícího záření I_i rovna intenzitě vyzařovaného záření I_e . Za jednotku času u prostorového úhlu $d\Omega$ pod úhlem ϑ k normále na jednotkovou plochu stěny dopadá energie

$$I_i(\omega, T, \Omega) d\omega d\Omega = \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \cos \vartheta d\omega d\Omega$$

4π je tam proto, že záření v dutině je ve všech směrech stejné (izotropní) a $\cos \vartheta$ odpovídá tomu, že čím je větší odklon zdroje od kolmice, tím menší jednotkovou plošku stěny „vidí“. Celkovou

dopadající intenzitu I_e získáme prostě tak že tento vztah vyintegrujeme přes horní polosféru (světlo může na objekt dopadat jen zvenku) a přes všechny frekvence

$$I_i = I_e = \int_0^\infty d\omega \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2\pi} \sin(\vartheta) d\varphi \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \cos \vartheta = \frac{1}{4} c \sigma T^4$$

Stefanova konstanta se z praktických důvodů zavádí takto

$$\sigma' = \frac{1}{4} c \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$$

Poznámka 11. Pro tlak záření platí

$$p(T) = \frac{u(T)}{3}$$

na rozdíl od běžných plynů, jejichž tlak je $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$. To je dáno tím, že fotonový plyn je relativistický a neplatí pro něj vztah mezi kinetickou energií a hybností $E_k = p^2/2m$.

Když známe vztah pro tlak, tak už není problém odvodit adiabat u fotonového plynu. Spočítá se stejně jako u IP, jenom za tlak a vnitřní energii se dosadí vzorce pro fotonový plyn.

Vydeme z předpokladu $u(T) = \frac{U(T)}{V} = \frac{C_V T}{V}$.

$$\begin{aligned} 0 = \delta Q &= dU + p dV \\ dU &= -p dV \\ C_V dT &= -\frac{1}{3} \frac{C_V T}{V} dV \\ -3 \frac{dT}{T} &= \frac{dV}{V} \\ \ln T^{-3} + \ln K &= \ln V \\ VT^3 &= K \end{aligned}$$

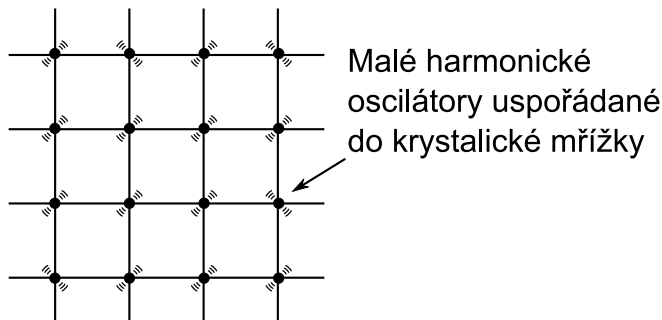
Tímto modelem můžeme částečně zdůvodnit ochlazování vesmíru za několika předpokladů:

- Vesmír je adiabaticky izolovaný. To je téměř filozofický fundamentální předpoklad.
- Většinu vesmíru můžeme aproximovat fotonovým plynem. Vzhledem k tomu, že ve vesmíru dohromady skoro nic není, to je celkem dobrá aproximace.
- Vesmír se rozpíná (což je pozorováno i experimentálně).
- Termalizace plynu probíhá mnohem rychleji než rozpínání (aby naše kvazistacké výpočty měly smysl), což nemusí být pravda v pozdějších fázích vývoje vesmíru.

29. MODELÝ KRYSTALŮ

Dlouhou dobu se fyzici domnívali, že pevné látky mají konstantní tepelnou kapacitu $c_V = 3R$, nezávislou na teplotě.

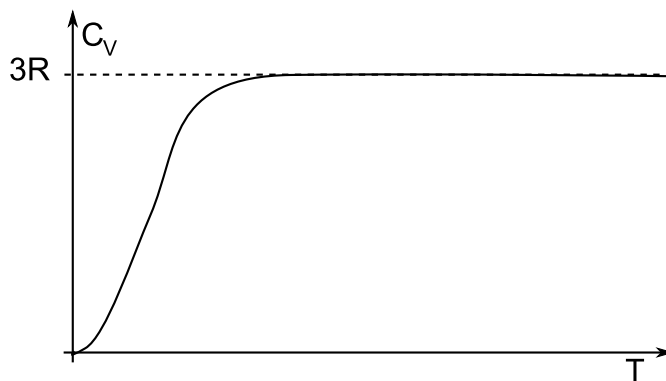
Ekvipartiční teorém na každý stupeň volnosti přiřazuje $\frac{1}{2}kT$ energie. Představíme-li si krystalický materiál jako N harmonických oscilátorů pravidelně uspořádaných, pak si každý z nich vezme $3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}kT$ energie a celý systém pak $3NkT$ energie.



Klasický harmonický oscilátor má totiž 2 stupně volnosti (poloha, hybnost) a krystalickou mřížku tvoří prostorové oscilátory, které mají $3 \cdot 2 = 6$ stupňů volnosti. To znamená, že

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{N}{N_A} k_B = 3nR \quad \Rightarrow \quad c_V = 3R$$

S příchodem kvalitních lednic se ale zjistilo, že tomu tak není — při teplotách blízkých absolutní nule c_V rychle klesá:



Tento jev klasická fyzika neumí vysvětlit — jako obvykle to zbylo na kvantovku. Proberme si dva modely, které se snaží jev nějak přibližně osvětlit.

29.1. Einsteinův model. Vezměme krystalickou mřížku pevné látky jako soustavu harmonických prostorových oscilátorů s danou frekvencí ω , které se navzájem neovlivňují a jsou popsány kvantově. Pro takový systém neplatí ekvipartiční teorém, můžeme ale předpokládat, že energie se rozdělí rovnoměrně do všech tří prostorových os (stupňů volnosti) a máme-li v materiálu N molekul, popíšeme jej pomocí $3N$ oscilátorů. Každý z oscilátorů má energetické hladiny

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = E_0 + n\hbar\omega$$

V kapitole 15 jsme si vyjádřili partiční funkci kvantověmechanického harmonického oscilátoru:

$$\zeta = \frac{\exp(-\beta E_0)}{1 - \exp(-\beta \hbar\omega)}$$

Jelikož jednotlivé oscilátory jsou nezávislé, celková partiční funkce bude

$$Z = \zeta^{3N} = \left(\frac{\exp(-\beta E_0)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right)^{3N}$$

Z partiční funkce systému pak odvodíme celou termodynamiku daného systému:

$$\begin{aligned} F = -kT \ln Z &= 3NkT \left[\frac{E_0}{kT} + \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \right] = \\ &= 3NE_0 + 3NkT \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \end{aligned}$$

První člen je minimální energie, kterou systém může dosáhnout, a lze ji položit rovnu nule. Protože víme, že $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$, dostaneme

$$S = -3Nk \left[\ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) - \frac{\exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right)} \frac{\hbar \omega}{kT} \right]$$

vnitřní energii se spočteme jako

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N \left(E_0 + \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \right)$$

a z toho kapacitu C_V určíme $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Dostáváme tedy vzorec pro výpočet c_V :

$$c_V = \frac{C_V}{N} = 3k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)}{(\exp \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) - 1)^2}$$

V limitě pro $T \rightarrow \infty$ je pak (použijeme-li na jmenovatel Taylorův rozvoj do prvního řádu)

$$c_V \approx 3R \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2} = 3R$$

To by sedělo. Teď opačná limita ($T \rightarrow 0$):

$$c_V \approx 3R \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \rightarrow 0$$

Výsledek atraktivní, leč chybný. Křivka klesá v rozporu s experimentem příliš rychle.

29.2. Debyeův model. Podle Debyeovy teorie je krystal modelován rovněž soustavou harmonických kvantových oscilátorů, neplatí ale, že jednomu atomu je přiřazen právě jeden na ostatních nezávislý oscilátor. Debyeův model počítá s kolektivními vibracemi celé mřížky (neboť molekuly jsou k sobě elektricky vázány). Sestavme nejprve Hamiltonián celého krystalu. Máme N atomů, každý tři vibrační stupně volnosti, tedy $3N$ souřadnic. Potom:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j$$

První část Hamiltoniánu představuje normální kinetickou energii translačního pohybu, druhá pak vazbu každé z molekul na ostatní. Jednoduchou transformací převedeme funkci do jiných, zobecněných souřadnic na tvar

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

To, jak na první pohled vidíme, je (podobně jako u předchozího modelu) Hamiltonián soustavy $3N$ nezávislých harmonických oscilátorů. Tyto však nemají stejnou frekvenci, nýbrž každý jinou. Energie stavů takového kvantového systému je potom určena $3N$ čísly jako

$$U_{n_1, n_1, \dots, n_{3N}} = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

Partiční funkce jednoho oscilátoru je

$$\zeta_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_{0i}}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)}$$

a celého systému teď už nezávislých oscilátorů pak

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \zeta_i = \prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp\left(-\frac{E_{0i}}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)}$$

Zjednodušíme na

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{i=1}^{3N} \exp\left(-\frac{E_{0i}}{kT}\right) \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{3N} E_{0i}\right) \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)} \\ Z &= \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)} \end{aligned}$$

kde E_0 je součet energií nulových kmitů jednotlivých oscilátorů. Dále platí

$$F = -kT \ln Z = E_0 + kT \sum_{i=1}^{3N} \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) \right)$$

Tento výraz má v podstatě stejný tvar, jako v předchozím modelu, nebudeme proto všechny výpočty provádět znovu. Tedy rovnou

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -k \sum_{i=1}^{3N} \left[\ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) \right) - \frac{\exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right)} \cdot \frac{\hbar \omega_i}{kT} \right]$$

$$C_V = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{\exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)}{\left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) \right)^2}$$

Až posud je tedy vše stejné. Problémem ale zůstává, jak zjistit frekvence ω_i . To je samozřejmě neřešitelný problém — je možné pouze nějaké přiblížení. Předpokládejme tedy, že existuje nějaká nejvyšší frekvence (Debyeova frekvence)

$$\omega_D = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot v_z$$

kde v_z je rychlost šíření mechanických kmitů v materiálu. Od sumy přejdeme k integrálu. Ovšem ne ve vzorci pro C_V , to bychom sešli z uma. Vyjdeme přímo ze vzorce pro partiční funkci. Integrovat lze za předpokladu, že frekvence jsou dostatečně blízko u sebe, aby tvořily „skoro“ spojitou funkci. Dá se ukázat, že počet stavů a frekvencí v intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ je pro velmi nízké ω

$$g(\omega)d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega$$

Pan Debye učinil předpoklad (či spíše přiblížení), že tato závislost platí pro všechna ω až po ω_D (i když ve skutečnosti to nemusí být pravda). Výraz pro $\ln Z$ upravíme na

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\frac{E_0}{kT} - \int_0^{\omega_D} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) g(\omega) d\omega = \\ &= -\frac{E_0}{kT} - \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \omega^2 d\omega = \\ &= -\frac{E_0}{kT} - 9N \left(\frac{kT}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \right) \frac{\hbar d\omega}{kT} \end{aligned}$$

a zavedeme-li si substituci $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$ $dx = \frac{\hbar d\omega}{kT}$ a označíme-li $T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$ (Debyeova teplota), máme

$$\ln Z = -\frac{E_0}{kT} - 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx$$

Tento integrál analyticky vyjádřit nelze, nicméně pro velmi nízké nebo naopak velmi vysoké teploty jej umíme vyjádřit přibližně, a o to nám nyní jde.

Nejprve si vezměme případ $T \gg T_D$. Rozložíme-li část integrandu do Taylora, získáme

$$\ln (1 - e^{-x}) \approx \ln x$$

a odtud dostáváme

$$\int_0^{T_D/T} x^2 \ln x = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \ln \frac{T_D}{T} - \frac{1}{9} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3$$

To znamená, že

$$\begin{aligned}\ln Z &= -\frac{E_0}{kT} - 9N \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \ln \frac{T_D}{T} - \frac{1}{9} \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \right] = \\ &= -\frac{E_0}{kT} - 3N \ln \left(\frac{T_D}{T}\right) + N\end{aligned}$$

Potom použijeme vzorec $U = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$ a získáme vnitřní energii:

$$U = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} = kT^2 \left[\frac{E_0}{kT^2} + \frac{3N}{T} \right] = E_0 + 3NkT$$

a nakonec

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \quad \Rightarrow \quad c_v = 3R$$

Nyní si proberme případ, kdy $T \ll T_D$. Integrál pak má řešení

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx &= -\frac{\pi^4}{45} \\ \ln Z &= -\frac{E_0}{kT} + 9N \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \frac{\pi^4}{45} \\ U = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} &= E_0 + kT^2 \frac{\pi^4}{5} \frac{N}{T_D^3} 3T^2 = E_0 + \frac{3}{5} \frac{\pi^4 kN}{T_D^3} T^4 \\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= \frac{12}{5} \frac{\pi^4 kN}{T_D^3} T^3 = konst. T^3\end{aligned}$$

To tedy znamená, že za vysokých teplot je c_V opravdu rovno $3R$ a při nízkých teplotách klesá s třetí mocninou T (konstanta úměrnosti je závislá na materiálu). Tento výsledek souhlasí kvalitativně jak s pozorováním, tak s dalšími závěry fenomenologické termodynamiky.

30. JINÝ STATISTICKÝ PŘÍSTUP — KINETICKÁ TEORIE

Toto odvození vychází přímo z Liouvillova teorému (str. 12), kde jsme získali rovnost

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho v) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0$$

Toto je úplná derivace v zobecněných souřadnicích, tedy $6N$ rozměrném prostoru pro N částic. Pokud chceme určit polohu a rychlost jedné částice bez znalosti ostatních, tak je potřeba rozdělovací funkci ρ přeintegrovat přes stavové prostory ostatních $N-1$ částic. Tímto se dostaneme k jednočásticové rozdělovací funkci. Pokud přeintegrujeme Liouvilleův teorém přes prostor $N-1$ částic, tak získáme rovnici, které musí daná jednočásticová rozdělovací funkce odpovídat. Zde je pro zjednodušení nutný předpoklad, že jsou rozdělovací funkce jednotlivých částic nezávislé a navíc ze symetrie úlohy platí:

$$\rho_N = \prod_i^N \rho_i = \prod_i^N \rho_1$$

Přenormováním ρ_1 , aby integrál přes celý stavový prostor byl roven N získáme jednočásticovou distribuční (rozdělovací) funkci f

$$dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} d\vec{v}$$

Tj. chceme vědět, kolik částic se právě nachází v objemovém elementu d^3r o souřadnici $\vec{r}$ s rychlostí v d^3v o souřadnici $\vec{v}$. Podotkněme, že d^3r , d^3v zde nejsou diferenciály v matematickém slova smyslu, dokonce ani nemají infinitezimální velikost. Musí obsahovat dostatečný počet částic, aby bylo možné aplikovat statistické zákonitosti (řádově 10^8). Jsou ale dostatečně malé vůči celému fázovému prostoru. Podotkněme, že nyní má fázový prostor pouze šest rozměrů (x, y, z, v_x, v_y, v_z).

A Liouvilleův teorém přejde do tvaru

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = 0$$

Jak již bylo zmíněno, rozdělovací funkce musí mít několik základních vlastností. Předně je normovaná a tedy

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

Hustota částic v daném bodě je pak rovna

$$\frac{N(\vec{r}, t)}{V} = n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{v}, \vec{r}, t) d^3v$$

Střední lokální hodnoty veličin vyjádříme jako

$$\langle A(\vec{r}, t) \rangle = \frac{\int A(\vec{r}, \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}{\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}$$

a toky veličin jako

$$\langle \vec{J}_A(\vec{r}, t) \rangle = \frac{\int \vec{v} A(\vec{r}, \vec{v}) f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}{\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}$$

Takto se počítají veličiny jako difuze, vedení tepla, elektrický proud a podobně. Chceme-li úplné střední hodnoty, musíme navíc prointegrovat přes celý objem (konfigurační prostor).

30.1. Analytický tvar rozdělovací funkce. Naším cílem nyní bude najít analytický tvar $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$. Pokud pomineme to, že se molekuly mohou srážet a předávat si tak energie a hybnosti (tedy budeme tvrdit, že jsou částice vzájemně nezávislé), tak z Liouvillova teorému platí

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = 0$$

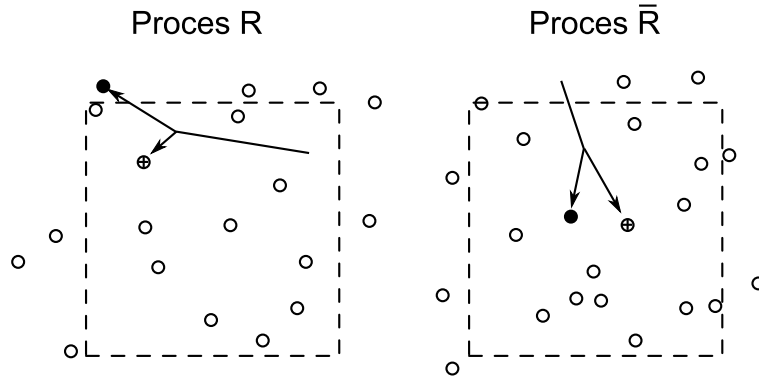
Tato transportní rovnice se zanedbáním srážek se nazývá *Vlasovova rovnice*. Srážky ovšem úplně zanedbat nemůžeme, bez nějaké vnitřní interakce by systém nikdy nemohl dojít do rovnovážného stavu (entropie by zůstávala konstantní). My však pozorujeme, že systém dojde z jakéhokoliv počátečního stavu do rovnovážného, a za daných podmínek dokonce vždy do toho samého.

Existenci srážek zohledníme tak, že přidáme „úplnou časovou změnu funkce f kvůli srážkám“, tzv. *srážkový člen*:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Srážky}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = 0$$

kde $\nabla_{\vec{r}}$ a $\nabla_{\vec{v}}$ jsou gradienty vůči poloze a rychlosti. Tento vztah vyjadřuje změny počtu částic v okolí $\vec{r}$ s rychlostí $\vec{v}$.

30.2. Boltzmannova transportní rovnice. Uvažujme nyní binární srážky (pouze binární srážky). U zředěného plynu jsou srážky tří a více částic jen málo pravděpodobné (zatímco u plazmatu je to většina). Stejně tak neuvažujeme, že se jedna a tatáž molekula za čas Δt stačí srazit vícekrát. Potom zbývají jen dva různé případy:



- Proces R — vnitřní částice opouští fázový objem
- Proces $\bar{R}$ — vnější částice po srážce zůstává ve fázovém objemu

Vyjádříme-li počet srážek ΔS za dobu Δt takových, že jedna molekula opustila prostor a současně $\Delta \bar{S}$ je počet takových, kdy naopak molekula zvenčí v prostoru zůstala, bude

$$\Delta S = R d^3 r d^3 v dt \quad \Delta \bar{S} = \bar{R} d^3 r d^3 v dt$$

odkud plyne (neboť f vyjadřuje počet částic v jistém objemu)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{Srazky}} d^3r d^3v dt = \Delta \bar{S} - \Delta S = (\bar{R} - R) d^3r d^3v dt$$

Vyjádřeme nyní $\bar{R}$ a R pomocí zákonů srážek. Je nutné učinit následující předpoklady:

- (1) Změna počtu částic v $d^3r d^3v$ jenom díky srážkám
- (2) Partnerská částice se do objemu $d^3r d^3v$ nedostává
- (3) Bereme pouze binární srážky (což už bylo řečeno).
- (4) Zanedbáme účinek stěn nádob.
- (5) Zanedbáme účinek vnějších sil na diferenciální účinný průřez (např. polarizace).
- (6) Předpokládejme, že rychlost molekuly nijak nesouvisí s její polohou. Tento předpoklad se nazývá *předpoklad molekulárního chaosu* nebo také, že má systém velmi krátkou paměť.
- (7) Diferenciální průřez je nezávislý na rychlosti

Nejprve soustředíme pozornost na jednu molekulu, která má před srážkou rychlost $\vec{v}_1$ z intervalu $d\vec{v}_1 = dv_{x1} dv_{y1} dv_{z1}$ a nachází se v místě $\vec{r}$, to znamená, že je ve fázovém objemu $d^3r d^3v$. V tomto objemu se nacházejí i částice s různými libovolnými rychlostmi $\vec{v}_2$. Na ty se můžeme dívat jako na svazek částic dopadající na sledovanou molekulu. Počet srážek za jednotku času je pak dán (typ srážky $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}_1', \vec{v}_2'$, kde $\vec{v}'$ jsou rychlosti po srážce) vzorcem

$$\int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d^3v_2$$

kde σ je diferenciální účinný průřez, který je obecně závislý na prostorovém úhlu $\Omega = \Omega(\vartheta, \varphi)$ a $\Delta \vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. V uvažovaném objemu ovšem není jen jedna molekula o rychlosti $\vec{v}_1$, je jich tam $dN_1 = f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) d^3r d^3v$ a tedy

$$R d^3r d^3v_1 dt = d^3r d^3v_1 dt \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d^3v_2$$

a označíme-li si $f_i = f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$, pak máme

$$R d^3r d^3v_1 dt = d^3r d^3v_1 dt \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} f_1 f_2 |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d^3v_2$$

Analogickým způsobem vypočítáme $\bar{R}$ s tím, že srážka probíhá obráceně, tedy $\vec{v}_1', \vec{v}_2' \rightarrow \vec{v}_1, \vec{v}_2$, ovšem její účinný diferenciální průřez je stejný a $|\Delta \vec{v}| = |\Delta \vec{v}'|$. Získáme tak

$$\bar{R} d^3r' d^3v_1' dt = d^3r' d^3v_1' dt \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} f_1' f_2' |\Delta \vec{v}'| \sigma(\Omega) d\Omega d^3v_2'$$

kde $f_i' = f(\vec{r}, \vec{v}_i', t)$. Protože částice neopustí během srážek objem d^3r ($= d^3r'$), dostáváme z platnosti Liouvillova teorému, že

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3v_1' d^3v_2'$$

Dostáváme tak srážkový člen pro pevné $\vec{v}_1$:

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{Srazky} = \bar{R} - R = \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d^3 v_2$$

Použijeme-li již dříve zjištěného vztahu pro srážkový člen, dostáváme

$$\int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d\vec{v}_2 = \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} \right) f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$$

což je nelineární parciální integrodiferenciální rovnice pro výpočet $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$, zvaná *Boltzmanova transportní rovnice* (BTR).

30.3. Stacionární BTR a Boltzmanův H-teorém. Protože předchozí rovnice je našimi silami v podstatě neřešitelná, zjednodušíme si, co můžeme.

- (1) Nemáme vnější pole a $\vec{F} = 0$
- (2) Systém je homogenní
- (3) Zajímá nás jen stacionární řešení $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$.

Z těchto předpokladů plyne, že

$$(1) \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}_1} \right) f = \frac{\partial f}{\partial t} = \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) |\Delta \vec{v}| \sigma(\Omega) d\Omega d^3 v_2 = 0$$

To je funkcionální závislost a musí platit pro každou funkci f vyhovující předpokladům (označme ji f_0). Postačující podmínka pro platnost této rovnosti je nulovost integrandu. Protože zároveň f_0 nezávisí na prostorových souřadnicích a čase, dostáváme rovnost

$$f_0(\vec{v}_1') f_0(\vec{v}_2') - f_0(\vec{v}_1) f_0(\vec{v}_2) = 0$$

Je ale zároveň nutná? Podívejme se na následující funkcionál (Boltzmanova H-funkce):

$$H(t) = \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d\vec{v}$$

který nezávisí na poloze, pouze na čase. Což je prakticky záporně vzatá entropie ($S_{stat} = -k \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln w_{\gamma}$) a zjistíme, jak se v čase chová:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d\vec{v} = \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) d\vec{v}$$

Sem postupně dosadíme f_1 a f_2 , přičemž za derivaci f podle času dosadíme z rovnice (1)

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int (1 + \ln f_1) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 |\Delta \vec{v}| d\Omega = \int (1 + \ln f_2) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 |\Delta \vec{v}| d\Omega$$

a z toho plyne, že

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{2} \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (2 + \ln f_1 f_2)$$

Diferenciály jsme pro přehlednost už vynechali. Jelikož zcela analogicky lze sestavit

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{2} \int (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) (2 + \ln f'_1 f'_2)$$

a diferenciály se díky našim zjednodušením, předpokladům a výpočtům rovnají, je

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{4} \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\ln f_1 f_2 - \ln f'_1 f'_2)$$

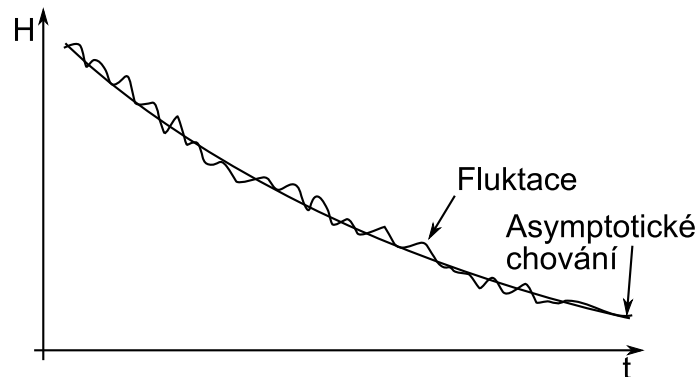
Znaménko výrazu

$$(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln \frac{f_1 f_2}{f'_1 f'_2}$$

je ale vždy záporné, jak je snadné se přesvědčit. Z toho plyne, že veličina H s časem vždy klesá, a to k nějakému reálnému číslu, neboť integrál je omezený. To ale znamená, že v čase $t \rightarrow \infty$ nabývá H stacionární hodnoty a odsud plyne nutnost podmínky

$$f'_1 f'_2 = f_1 f_2$$

Nutnost i postačujícínost této podmínky je obsahem *Boltzmanova H-teorému* (H zde znamená velké řecké písmeno η). Chování veličiny H je znázorněno na grafu:



H -funkce se chová jako entropie, jenom entropie s časem samovolně roste (s nějakými fluktuacemi), zatímco H s časem klesá (také s fluktuacemi).

30.4. **Analytické vyjádření f_0 .** Máme tedy rovnici

$$f_0(\vec{v}_1)f_0(\vec{v}_2) = f_0(\vec{v}_1')f_0(\vec{v}_2')$$

Zlogaritmuje ji:

$$\ln f_0(\vec{v}_1) + \ln f_0(\vec{v}_2) = \ln f_0(\vec{v}_1') + \ln f_0(\vec{v}_2')$$

Na levé straně jsou logaritmy funkce f_0 před srážkou, na pravé po srážce. Rovnice má tedy podobu zákona zachování jisté zachovávající se veličiny, označme ji Ψ , závislé na rychlosti. Tato funkce se ovšem může skládat z více částí. Obecně

$$\ln f_0(\vec{v}) = \sum_i \Psi_i(\vec{v})$$

Víme, že pro molekulu plynu jsou zachovávající se veličiny tři:

$$\Psi_1(\vec{v}) = m\vec{v} \quad \dots \quad \text{Hybnost}$$

$$\Psi_2(\vec{v}) = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \quad \dots \quad \text{Energie}$$

$$\Psi_3(\vec{v}) = C \quad \dots \quad \text{Libovolná konstanta}$$

To znamená, že $\ln f$ bude lineární kombinací tří složek rychlosti $\vec{v}$, kvadrátu rychlosti $\vec{v}^2$ a konstanty C :

$$\ln f(\vec{v}) = -a(\vec{v} - \vec{v}_0)^2 + \ln C$$

$$f_0(\vec{v}) = Ce^{-a(\vec{v}-\vec{v}_0)^2}$$

Protože $\vec{v}_0$ má význam unášivé rychlosti celého systému, můžeme přejít k takové vztažné soustavě, kde je nulová. Konstantu C získáme z normalizace a konstantu a například výpočtem $\langle E \rangle$ a porovnáním s $U = 3/2NkT$ a máme

$$f_0(\vec{v}) = n(\vec{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi kT(\vec{r})} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m(v - c(\vec{r}))^2}{2kT(\vec{r})} \right)$$

již známé Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí. Celé toto odvozování jsme provedli bez přítomnosti vnějšího pole. Bude-li se ale soustava v nějakém nacházet, dostaneme

$$f^*(\vec{r}, \vec{v}) = f_0(\vec{v}) \cdot e^{-\frac{\varphi(\vec{r})}{kT}}$$

Což lze snadno ověřit dosazením do transportní rovnice, pro $F = -\nabla_r \varphi(\vec{r})$.

Další zajímavý příklad je ověření, že stacionární řešení $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{Srazky} = 0\right)$ odpovídá také Boltzmannovu rozdělení. Necht $F = -dV/dx$, Boltzmannova transportní rovnice pro jednorozměrný případ pak přejde do tvaru

$$v \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{1}{m} \frac{dV}{dx} \frac{\partial f}{\partial v} = 0$$

Za předpokladu, že lze funkce f separovat na $f(x, v) = F(x)G(v)$, tak po dosazení získáme

$$v \frac{dF}{dx} G - \frac{1}{m} \frac{dV}{dx} F \frac{dG}{dv} = 0$$

po separaci proměnných

$$\frac{dF}{F dV} = \frac{1}{m} \frac{dG}{G dv}$$

Protože levá strana rovnosti závisí pouze na poloze a pravá strana pouze na rychlosti tak, aby se strany rovnaly pro všechny x, v tak se musí rovnat nějaké konstantě, kterou označíme $-\beta$

$$\begin{aligned} \frac{1}{F} \frac{dF}{dV} &= -\beta \quad \rightarrow \quad F(x) = K_x \exp(-\beta V(x)) \\ \frac{1}{mGv} \frac{dG}{dv} &= -\beta \quad \rightarrow \quad G(v) = K_v \exp(-\beta mv^2/2) \end{aligned}$$

Celkově tedy $f(x, v) = F(x).G(v) = K \exp(-\beta V(x) - \beta mv^2/2)$. Konstantu β můžeme určit například ze střední hodnoty vnitřní energie, ale je jasné, že

$$\beta = 1/kT$$

30.5. Transportní jevy. Uděláme-li rozdělovací funkci časově závislou, lze počítat hustoty toků veličin v prostoru a čase:

$$g(\vec{r}, t) = \int A(\vec{r}, \vec{v}).\vec{v}.f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v$$

Veličina může být buď identicky rovna jedné (pak počítáme transport částic), může to být hybnost (transport tlaku), energie (transport tepla), náboj (el. proud) a další.

31. OTÁZKY KE ZKOUŠCE Z TSF

- (1) **Základy fenomenologické termodynamiky** — čtyři principy termodynamiky; práce termicky homogenní soustavy; použití 1.PT na ideální plyn — polytropní procesy; teplotní roztažnost a rozpínavost látek (délková, plošná, objemová), rozpínavost plynů
- (2) **Termodynamický popis soustavy** — teplota, absolutní teplota; termodynamické proměnné; tepelná kapacita soustavy
- (3) **Termodynamické potenciály kvazistatických procesů** — volná energie, entalpie, Gibbsův potenciál, vnitřní energie; Joule-Thompsonův pokus; Maxwellovy vztahy
- (4) **Závislost termodynamických veličin na hmotnosti** — molární a parciální veličiny; chemický potenciál; podmínky termodynamické rovnováhy, chemická rovnováha
- (5) **Statistický popis molekulární soustavy** — fázový prostor, rozdělovací funkce; statistická interpretace rozdělovací funkce; Boltzmannova transportní funkce
- (6) **Maxwell-Boltzmannovo rozdělení a Boltzmannův H-teorém** — důsledky, analytický tvar Maxwell-Boltzmannova rozdělení a jeho charakteristika (výpočet středních hodnot, kinetická interpretace tlaku)
- (7) **Základy kinetické teorie** — cíl; použité aproximace v transportní rovnici; výpočet toků pomocí kinetické energie; střední volná dráha, koeficient difuze, viskozity a vedení tepla
- (8) **Louvilleův teorém** — odvození a důsledky; střední hodnoty časové a souborové
- (9) **Entropie jako míra neurčitosti** — zavedení pojmu, použití při výpočtu
- (10) **Mikrokanonický soubor** — zavedení pojmu; výpočet stavové rovnice IP
- (11) **Kanonický soubor** — vybudování; kanonická partiční funkce; výpočet termodynamických proměnných; vztah k mikrokanonickému souboru; použití — stavová rovnice plynu
- (12) **Grandkanonický soubor** — vybudování; grandkanonická partiční funkce; použití, výpočty proměnných
- (13) **Nejpravděpodobnější rozdělení** — Maxwell-Boltzmannovo; korigované Maxwell-Boltzmannovo; Fermi-Diracovo; Bose-Einsteinovo; příčiny nutnosti zavedení, rozdíly a důsledky
- (14) **Záření absolutně černého tělesa** — Planckův zákon; Stefan-Boltzmannův zákon; termodynamická funkce
- (15) **Modely krystalu** — kinetická teorie; Einsteinův model; Debyeův model; srovnání
- (16) **Fluktuace termodynamických veličin** — příčiny; definice; použití

REFERENCE

- [1] I. JEX: Přednášky
- [2] J. KVASNICA: Termodynamika
- [3] J. KVASNICA: Statistická fyzika
6
- [4] A. BEISER: Úvod do moderní fyziky
- [5] J. KVASNICA: Matematický aparát fyziky
- [6] Z. MARŠÁK: Termodynamika a statistická fyzika
- [7] T. HOBZA: Matematická statistika
<http://people.fjfi.cvut.cz/hobzatom/mast/mast.pdf>
26.1

Vážení přátelé!

Pevně doufám, že Vám tyto poznámky budou nápomocny při studiu Termodynamiky a Statistické fyziky a usnadní Vám jak zkoušku, tak pochopení celého předmětu a poznání jeho krásy.

Tímto děkuji všem, kteří měli na tomto výtvoru svůj podíl, zejména pak Janě Jágerské, Davidovi „Hujdovi“ Tlustému a doc. Igorovi Jexovi za korektury chyb, poskytnutí studijních materiálů a cenné rady.

Jakékoliv dotazy, připomínky a opravy zasílejte na moji adresu. Děkuji.

S úctou Váš

Vláda Pospíšil
gdermog@seznam.cz

Zveřejněno v roce 2001.

1. korektura, převedení pro pdfTeX, rejstřík - Václav Štěpán 13. října 2002
2. korektura - leden 2004
3. korektura a sloučení 1. a 2. korektury - září 2009 Michal Odstrčil

REJSTŘÍK

- číslo, obsazovací, 75
- četnost, relativní, 3
- člen, srážkový, 94
- čtverec, magický, 40
- afinita, reakce, 54
- bod, trojný, 62
- boson, 75
- děj, kvazistatický, 29
- energie, Fermiho, 81
- energie, nulových kmitů, 45, 90
- energie, vnitřní, 31, 54
- energie, vnitřní, parciální, 50
- energie, volná, 31, 36, 54
- entalpie, 32, 36, 54
- entropie, parciální, 50
- entropie, statistická, 14
- extenze, reakce, 53
- extrémy, vázané, 6
- fázové přechody, druhého druhu, 66
- fázové přechody, prvního druhu, 64
- fázové přechody, vyšších druhů, 67
- faktor, váhový, 20
- fermion, 75
- formule, Stirlingova, 3
- frekvence, Debyeova, 91
- funkce, distribuční, 93
- funkce, homogenní, 8
- funkce, Lagrangeova, 6
- funkce, partiční, 15
- funkce, rozdělovací, 93
- funkce, rozdělovací, rovnovážná, 11
- hodnota, střední, 4
- hustota, mikrostavů, 11
- hustota, pravděpodobnosti, 3
- integrál, Gaussův, 8
- křivka, fázové rovnováhy, 62
- kapacita, tepelná, 42
- koeficient, degenerace, 21
- koeficient, Joule-Thompsonův, 69
- koeficient, korelace, 16
- koncentrace, parciální, 50
- konstanta, chemická, 56
- konstanta, Poissonova, měření, 47
- konstanta, Stefanova, 86
- míra, informace, 13, 14
- mikrostav, 10
- model, krystalu, 88
- model, krystalu, Debyeův, 90
- model, krystalu, Einsteinův, 88
- nerovnost, Clausiova, 52
- objem, parciální, 50
- obsah, tepelný, 33
- odchylka, směrodatná, 5
- oscilátor, harmonický, kvantově-mechanický, 44
- příklad, 6, 23, 54, 65, 81
- příklad, kostka, 13
- paradox, Gibbsův, 83
- plyn, degenerovaný, 80
- plyn, fotonový, 85
- plyn, ideální, 83
- plyn, Van der Waalsův, 69
- plyn, Van der Waalsův, stavová rovnice, 69
- podmínka, normovací, 4
- pokus, Joule-Thompsonův, 68
- potenciál, chemický, 36, 50
- potenciál, Gibbsův, 33, 36, 54
- potenciál, velký, 36, 54
- potenciály, termodynamické, 31
- pravděpodobnost, klasická, 3
- pravidlo, Gibbsovo fázové, 62
- princip, Braun-Le Chatelierův, 73, 74
- princip, Pauliho, vylučovací, 75
- princip, termodynamiky, druhý, 29
- princip, termodynamiky, nultý, 25
- princip, termodynamiky, první, 26
- princip, termodynamiky, třetí, 29
- proces, endotermický, 58
- proces, exotermický, 58
- proces, kvazistatický, 51
- proces, nevratný, 51
- proces, přirozený, 51
- proces, reverzibilní, 51
- proces, vratný, 51
- prostor, fázový, 10
- reakce, endotermická, 58
- reakce, exotermická, 58
- rovnice, Boltzmannova transportní, 94, 96
- rovnice, Boltzmannova transportní, stacionární, 96
- rovnice, Boltzmanova, 20
- rovnice, Clausiova-Claoyerova, 65
- rovnice, Ehrenfestovy, 66
- rovnice, Gibbs-Helmholtzova, druhá, 34
- rovnice, Gibbs-Helmholtzova, první, 32
- rovnice, stavová, Van der Waalsova plynu, 69
- rovnice, Vlasovova, 94
- rovnováha, disociační, 58
- rovnováha, systému o více fázích, 61
- rozdělení, binomické, 5
- rozdělení, Bose-Einsteinovo, 79
- rozdělení, Fermi-Diracovo, 79
- rozdělení, Gaussovo, 4
- rozdělení, Maxwell-Boltzmannovo, 75
- rozdělení, Maxwell-Boltzmannovo korigované, 76
- rozdělení, multinomické, 75
- rozdělení, nejpravděpodobnější, 14
- rozdělení, Poissonovo, 5
- rozpínavost, izochorická, 43
- rozptyl, 4
- roztavnost, izobarická, 43
- roztavnost, izoentropická, 43
- roztoky, slabé, 59
- soubor, grandkanonický, 22
- soubor, kanonický, 21
- soubor, mikrokkanonický, 20

soubor, stacionární, 11
soubor, statistický, 10
stlačitelnost, izoentropická, 43
stlačitelnost, izotermická, 43
systém, chemický, 31

teorém, Boltzmannův H-teorém, 97
teorém, Liouville, 12
teorémy, Ehrenfestovy, 66
teorie, kinetická, 93
teplo, latentní, 64
teplota, Debyeova, 91
teplota, Fermiho, 81
teplota, inverze, 69
tlak, osmotický, 60
trajektorie, fázová, 10
transformace, Legendrova, 7

výraz, strašlivý, 69
věta, Liouvillova, 10
variance, 4
veličina, extenzivní, 35
veličina, intenzivní, 35
vztah, čtyřhvězdičkový, 39
vztah, Gibbs-Duhemův, 36
vztah, Gibbs-Duhemův, pro směsi, 50
vztah, Mayerův, zobecněný, 42
vztah, Van't Hoffův, 58
vztahy, Maxwellovy, druhá série, 40
vztahy, Maxwellovy, první série, 38

záření, absolutně černého tělesa, 85
zákon, Guldberg-Waageho, 56
zákon, Ostwaldův, 58
zákon, působících hmot, 56, 57
zákon, Planckův vyzařovací, 85
zákon, Stefan-Boltzmannův, 86
zákon, Wienův, posunovací, 86
závorky, Poissonovy, 28