

TSFA cvičení

Kapitola 2

Nejpravděpodobnější rozdělení

Předchozí část nás vybavila znalostmi z teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky nezbytných pro vybudování základů statistické fyziky zabývajících se statistickými vlastnostmi systému velkého počtu částic. Jako typický názorný příklad můžeme uvést plyn uzavřený v nádobě. Za pokojových podmínek obsahuje 1 mol takového plynu přibližně 10^{23} molekul, pro něž řešení jejich pohybových rovnic je nemyslitelné i s ohledem na to, že nelze stanovit přesné počáteční podmínky takového systému. Měření polohy, rychlosti či případně dalších charakteristik jeho molekul se tak stává náhodným pokusem.

Statistická fyzika, s ohledem na předmět jejího zájmu, zavádí novou terminologii. Výsledek náhodného pokusu, t.j. elementární náhodný jev, se nazývá **mikrostav**. Mikrostavem může tedy být například poloha všech částic, nebo rychlost všech částic, nebo poloha a rychlost všech částic či jejich další charakteristiky (například spin částic). U dříve zmiňovaného hodu kostkou je mikrostavem výsledek hodu. Budeme-li uvažovat náhodný pokus s N opakováními tohoto hodu kostkou, pak mikrostavem takového náhodného pokusu je každá možná N -tice výsledků.

Mikrostav je tedy dán tím, jaký náhodný pokus uvažujeme. My nadále budeme předpokládat, že množina všech možných makrostavů Ω náhodného pokusu je podmnožinou $\mathbb{R}^n$. Náhodný pokus je tedy zároveň vektorem náhodných veličin s příslušnou rozděľující funkcí jeho možných mikrostavů. Tuto rozděľující funkci ve statistické fyzice nazýváme **stavem** (nebo také **makrostavem**) statistického systému. Stav systému, t.j. dané pravděpodobnostní rozdělení jeho mikrostavů, pak určuje střední hodnoty všech relevantních náhodných veličin (makroskopické hodnoty pozorovatelných).

Jedním z hlavních úkolů statistické fyziky a ústředním bodem této kapitoly je právě nalézt toto rozdělení mikrostavů odpovídající makroskopickým vlastnostem statistického systému (zadané střední hodnoty náhodných pozorovatelných). Toto rozdělení musí splňovat dvě vlastnosti:

1. Stav systému je v souladu se zadanou informací o systému, tedy v souladu se známými středními hodnotami náhodných veličin.
2. Stav systému maximalizuje neznalost o systému.

První z těchto vlastností jsme již komentovali. Druhá vlastnost je naopak něco, co si zaslouhuje podrobněji vysvětlit. Střední hodnoty zadaných náhodných pozorovatelných představují jedinou informaci, kterou o statistickém systému máme. Kdyby stav systému (pravděpodobnostní rozdělení makrostavů) obsahoval více informace než nezbytné minimum odpovídající vlastnosti 1), znamenalo by to, že o stavu systému toho víme více, například střední hodnoty jiných náhodných veličin či jiný typ informace. My ale znalost další takové informace nepředpokládáme a tedy stav systému musí v jistém smyslu minimalizovat znalost o systému a tedy maximalizovat neznalost o něm. Nezbytným předpokladem k naplnění vlastnosti 2. je, že existuje způsob, jak tuto neznalost kvantifikovat. V další části si takovou míru neznalosti stavu systému zkonstruujeme.

2.1 Míra informace, entropie

Mějme náhodný pokus s množinou mikrostavů Ω . Naším úkolem je přiřadit každému náhodnému jevu $A \subset \Omega$ jeho informační obsah (někdy také nazývaný míra překvapení) vyjadřující **míru informace**, pokud tento jev nastane. Tato míra informace má řadu vlastností, které od ní přirozeně očekáváme. Je zřejmé, že pokud náhodný jev $A \subset \Omega$ je jev jistý, je míra informace takového jevu nulová. Tento jev nastane při každém náhodném pokusu a tedy nenese žádnou informaci, míra informace takového jevu je nulová. S klesající pravděpodobností míra překvapení a tedy množství získané informace roste. Z uvedeného je zřejmé, že tato míra informace daného jevu A je pouze funkcí pravděpodobnosti tohoto jevu, t.j.

$$I(A) = I(P(A)), \quad (2.1)$$

s následujícími vlastnostmi

1. $I(p) \geq 0$
2. $I(1) = 0$
3. $I(p)$ je klesající funkce.
4. Uvážíme-li dvě **nezávislá** opakování náhodného pokusu, pak míra informace náhodného jevu, že v prvním pokusu nastane jev A a v druhém pokusu jev B , je prostým součtem informací měřených pro každý jev zvlášť, tedy

$$I(A, B) = I(A) + I(B) \quad \Rightarrow \quad I(P(A)P(B)) = I(P(A)) + I(P(B))$$

Tyto čtyři vlastnosti jednoznačně určují tvar diferencovatelné míry informace $I(p)$. Skutečně, zderivujeme-li obě strany rovnice $I(xy) = I(x) + I(y)$ podle proměnné y a dosadíme-li $y = 1$, dostaneme jednoduchou diferenciální rovnici

$$I'(x) = \frac{1}{x} I'(1).$$

Z požadovaných vlastností 1) až 3) plyne,

$$I(p) = -k \ln p,$$

kde k je libovolná kladná konstanta.

Nalezli jsme tedy míru informace náhodného jevu. Míra neznalosti stavu statistického systému pak definujeme jako střední hodnotu míry informace pro tento náhodný pokus. Takové míře neznalosti systému říkáme **entropie**, označuje se S a pro spočetný počet mikrostavů (diskrétní náhodná veličina) má tvar

$$S = \langle I \rangle = -k \sum_{\gamma \in \Omega} p_{\gamma} \ln p_{\gamma}.$$

Je-li některá z pravděpodobností $p_{\gamma} = 0$, pak příspěvek odpovídajícího členu v entropii se z důvodu spojitosti definuje jako $p_{\gamma} \ln p_{\gamma} = 0$. Z matematického pohledu je entropie funkcionál na prostoru pravděpodobnostních rozdělení. Maxima nabývá pro rovnoměrné rozdělení.

Příklad: Balíček 52 karet

Známe-li pořadí karet v balíčku, je entropie jeho rozdělení nulová. Pokud ale karty zamícháme tak, že nevíme, jak jdou za sebou, jsou všechna pořadí karet stejně pravděpodobná, tj. pořadí karet je dáno rovnoměrným rozdělením. Celkový počet možností (mikrostavů) je $|\Omega| = 52!$, takže pro všechny mikrostavy γ je $w_{\gamma} = \frac{1}{52!}$. Entropie rozdělení pořadí karet po zamíchání tedy vzroste na

$$S = -k \sum_{\gamma \in \Omega} \frac{1}{52!} \ln \frac{1}{52!} = k \ln 52!,$$

což je maximální možná hodnota.

Pro systém se spojitou množinou mikrostavů $x \in \mathcal{X} \subset \mathbb{R}$ s hustotou pravděpodobnosti $w(x)$ je entropie definována analogicky vztahem

$$S = - \int_{\mathcal{X}} w(x) \ln w(x) dx.$$

Vybaveni nyní již mírou neznalosti (někdy označovanou také jako míru neuspořádanosti) systému, můžeme se vrátit k našemu původnímu problému. V jakém stavu se nachází systém o němž známe toliko střední hodnoty vybraných náhodných pozorovatelných $A_j, j = 1, \dots, n$ definovaných na mikrostavech tohoto systému. Hledané rozdělení, tzv. **nejpravděpodobnější** rozdělení, musí splňovat zadané střední hodnoty a navíc maximalizovat entropii, t.j. neznalost o systému. Úloha vede na vázaný extrém funkcionálu entropie S , jehož řešení budeme diskutovat zvlášť pro diskrétní a spojitou množinu mikrostavů.

2.2 Diskrétní množina mikrostavů

Máme zadaný systém se spočetným počtem mikrostavů $\gamma \in \Omega$ a známe střední hodnoty $\langle A_j \rangle$ náhodných veličin $A_j, j = 1, \dots, n$ definovaných na těchto mikrostavech, t.j. $A_j : \gamma \rightarrow A_j^{\gamma}$.

Hledáme nejpravděpodobnější rozdělení p_γ , $\gamma \in \Omega$ za vazbových podmínek dané středními hodnotami

$$\sum_{\gamma \in \Omega} A_j^\gamma p_\gamma = \langle A_j \rangle, \quad j = 1, \dots, n. \quad (2.2)$$

Rozdělení musí být navíc normováno k jedné, což dává jednu další vazbu

$$\sum_{\gamma \in \Omega} p_\gamma = 1. \quad (2.3)$$

Nejpravděpodobnější rozdělení za podmínek (2.2),(2.3) je dáno vázaným extrémem entropie, který určíme pomocí Lagrangeovy funkce

$$\Lambda = -k \sum_{\gamma \in \Omega} p_\gamma \ln p_\gamma - k\alpha \left(\sum_{\gamma \in \Omega} p_\gamma - 1 \right) - k \sum_{j=1}^n \lambda_j \left(\sum_{\gamma \in \Omega} A_j^\gamma p_\gamma \right).$$

λ_i jsou Lagrangeovy multiplikátory přiřazené k jednotlivým vazbám (2.2) a α je Lagrangeův multiplikátor přiřazený normovací podmínce (2.3). Z podmínky na extrém Lagrangeovy funkce $\frac{\partial \Lambda}{\partial p_\gamma} = 0$ dostaneme

$$p_\gamma = e^{-1-\alpha} \exp \left(- \sum_{j=1}^n \lambda_j A_j^\gamma \right).$$

Z normalizační podmínky (2.3) navíc získáme

$$\sum_{\gamma \in \Omega} p_\gamma = e^{-1-\alpha} \sum_{\gamma \in \Omega} \exp \left(- \sum_{j=1}^n \lambda_j A_j^\gamma \right) = 1,$$

z čehož plyne

$$Z \equiv e^{1+\alpha} = \sum_{\gamma \in \Omega} \exp \left(- \sum_{j=1}^n \lambda_j A_j^\gamma \right).$$

Výraz Z označuje partiční sumu (Zustandsumme). Nejpravděpodobnější rozdělení má tedy tvar

$$p_\gamma = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{j=1}^n \lambda_j A_j^\gamma \right) \quad (2.4)$$

Lagrangeovy multiplikátory λ_j se určí dosazením p_γ do vazbových podmínek (2.2).

2.3 Spojitá množina mikrostavů

Uvažujme nyní systém s mikrostavy $x \in \mathcal{X} \subset \mathbb{R}$. V tomto případě úloha nalézt nejpravděpodobnější rozdělení znamená nalézt hustotu pravděpodobnosti $w(x)$ splňující vazebné

podmínky dané středními hodnotami a normovací podmínkou

$$\langle A_j \rangle = \int_{\mathcal{X}} A_j(x) w(x) dx, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2.5)$$

$$\int_{\mathcal{X}} w(x) dx = 1. \quad (2.6)$$

S využitím znalostí variačního počtu (Teoretická Fyzika 2) nalezneme vázaný extrém funkcionálu entropie za podmínek (2.5), (2.6) přechodem k funkcionálu

$$\Lambda = -k \int_{\mathcal{X}} w(x) \ln w(x) dx - k \sum_j \lambda_j \left(\int_{\mathcal{X}} A_j(x) w(x) dx - \langle A_j \rangle \right) - k\alpha \left(\int_{\mathcal{X}} w(x) dx - 1 \right).$$

Definice Lagrangových multiplikátorů je analogická jako u diskrétního případu. Variace funkcionálu Λ je rovna

$$\delta\Lambda = -k \int_{\mathcal{X}} \left(1 + \ln w(x) + \sum_j \lambda_j A_j(x) + \alpha \right) \delta w dx.$$

Z podmínky na extrém $\delta\Lambda = 0$ dostaneme

$$\ln w(x) = -1 - \alpha - \sum_j \lambda_j A_j(x).$$

Nejpravděpodobnější rozdělení má tedy tvar

$$w(x) = e^{-1-\alpha} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right), \quad (2.7)$$

kde jsme opět zavedli partiční sumu

$$Z \equiv e^{1+\alpha} = \int_{\mathcal{X}} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) dx.$$

Lagrangeovy multiplikátory λ_j se určí dosazením $w(x)$ do vazbových podmínek (2.5). Shledáváme, že v obou případech (diskrétní a spojitá množina mikrostavů), má nejpravděpodobnější rozdělení formálně stejný tvar.

Poznamenejme, že řešení hustoty pravděpodobnosti s více proměnnými vede rovněž na formálně stejné řešení, viz probíraný variační počet v TEF2.

2.4 Příklady

Příklad 2.1. Důležitou vlastností entropie je její *aditivita*. Tato vlastnost říká, že entropie systému složeného z konečného počtu nezávislých podsystémů je rovna součtu entropií jednotlivých podsystémů. Dokažte toto tvrzení.

Návod: Uvažujme například systém složený z N podsystémů se spojitou množinou mikrostavů. Nechť pro jednoduchost jsou mikrostavy i -tého podsystému indexovány reálným parametrem x_i . Mikrostav celého systému je pak definován jako úspořádaná N -tice $(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Rozdělení mikrostavů je hustota pravděpodobnosti $w(x_1, x_2, \dots, x_N)$, která, protože jde o nezávislé podsystémy, splňuje

$$w(x_1, x_2, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N w_i(x_i),$$

kde $w_i(x_i)$ je marginální hustota pravděpodobnosti i -tého podsystému. S využitím této vlastnosti je důkaz aditivity přímočarý.

Příklad 2.2. Uvažujme šestistěnou kostku, u které 1 padá dvakrát častěji než 6. Najděte nejpravděpodobnější rozdělení výsledků hodu kostkou.

Návod: Vazbové podmínky mají v tomto případě tvar

$$p_1 = 2p_6, \quad \sum_{i=1}^6 p_i = 1.$$

Řešení vázaného extrému entropie hledáme opět v podobě obyčejného extrému Lagrangeovy funkce s příslušnými Lagrangeovými multiplikátory. Nicméně, ač se to možná na první pohled nezdá, lze první vazbovou podmínku interpretovat jako střední hodnotu jisté náhodné pozorovatelné, pro kterou již známe obecné řešení. Skutečně, přepsáním vazebné podmínky do tvaru $p_1 - 2p_6 = 0$ se nabízí nadefinovat náhodnou veličinu A vztahy

$$A^1 = 1, \quad A^2 = -2, \quad A^3 = A^4 = A^5 = A^6 = 0.$$

Pozor, nejde v žádném případě o mocniny, jde o hodnoty náhodné veličiny A pro mikrostavy $i \in \hat{6}$. Vazbová podmínka $p_1 - 2p_6 = 0$ je pak ekvivalentní požadavku $\langle A \rangle = 0$. S využitím již známého obecného řešení (2.4) zjišťujeme, že pravděpodobnostní rozdělení výsledků hodu má tvar

$$\begin{aligned} p_i &= e^{-1-\alpha} = \frac{1}{Z}, \quad i = 2, 3, 4, 5 \\ p_1 &= \frac{1}{Z}e^{-\lambda}, \quad p_6 = \frac{1}{Z}e^{2\lambda}. \end{aligned}$$

Po dosazení do vazbových podmínek navíc dostáváme, že Lagrangeův multiplikátor λ a partiční suma Z jsou rovny

$$\lambda = -\frac{1}{3} \ln 2, \quad Z = 4 + 2^{\frac{1}{3}} + 2^{-\frac{2}{3}}.$$

Příklad 2.3. Mějme částici na ose x . Víme, že její střední hodnota polohy je rovna μ a střední kvadratická odchylka polohy je σ . Určete nejpravděpodobnější rozdělení polohy částice.

Návod: Hledáme nejpravděpodobnější rozdělení $w(x)$, $x \in \mathbb{R}$ za podmíněk

$$\langle x \rangle = \mu, \quad \langle x^2 \rangle = \sigma^2 + \mu^2, \quad \int_{\mathbb{R}} w(x) dx = 1.$$

Nejpravděpodobnější rozdělení má tvar (viz. (2.7))

$$w(x) = \frac{1}{Z} e^{-\lambda_1 x - \lambda_2 x^2} = \frac{1}{Z} \exp \left[-\lambda_2 \left(x + \frac{\lambda_1}{2\lambda_2} \right)^2 \right] e^{\frac{\lambda_1^2}{4\lambda_2}}.$$

Partiční sumu a Lagrangeovy multiplikátory λ_j získáme dosazením $w(x)$ do vazbových podmínek. Postupně nalezneme

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} w(x) dx = 1 &\implies Z = e^{\frac{\lambda_1^2}{4\lambda_2}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_2}}, \\ \int_{\mathbb{R}} x w(x) dx = \mu &\implies -\frac{\lambda_1}{2\lambda_2} = \mu, \\ \int_{\mathbb{R}} x^2 w(x) dx = \sigma^2 + \mu^2 &\implies \sigma^2 = \frac{1}{2\lambda_2}. \end{aligned}$$

Lagrangeovy multiplikátory jsou tedy rovny

$$\lambda_1 = -\frac{\mu}{\sigma^2}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{2\sigma^2}.$$

Po dosazení se nejpravděpodobnější rozdělení zjednoduší na tvar

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

což je Gaussovo normální rozdělení s parametry μ a σ .

Příklad 2.4. Mějme jednoatomový ideální plyn v nádobě, která je v klidu. Plyn má teplotu T a nenachází se v žádném vnějším poli. Určete nejpravděpodobnější rozdělení rychlostí atomů plynu.

Návod: Mikrostav plynu složeného z N jednoatomových molekul je charakterizován uspořádanou N -ticí vektorů rychlosti $\vec{V} = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$, kde $\vec{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, v_{i3})$ je vektor rychlosti i -tého atomu. Rozdělení mikrostavů celého systému je tedy dáno hustotou pravděpodobností $W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N)$. V našem případě jde ale navíc o ideální plyn, kdy jednotlivé atomy spolu neinteragují a výsledek měření vektorů rychlosti jednotlivých atomů jsou tedy navzájem nezávislé jevy. Hustotu pravděpodobnosti lze tedy psát ve tvaru

$$W(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = \prod_{i=1}^N w(\vec{v}_i),$$

kde $w(\vec{v}_i)$ je marginální hustota pravděpodobnosti vektoru rychlosti i -tého atomu. Všechny atomy jsou stejné a stejné jsou tedy i funkce charakterizující jejich marginální hustoty pravděpodobnosti.

Protože ale i různé kartézské složky vektoru rychlosti jednoho atomu jsou nezávislé náhodné veličiny a žádný směr není nijak preferovaný, bude platit pro hustotu pravděpodobnosti vektoru rychlosti i -tého atomu

$$w(\vec{v}_i) = w_1(v_{i1})w_1(v_{i2})w_1(v_{i3}),$$

kde $w_1(v_{ij})$ je marginální hustota pravděpodobnosti j -té kartézské složky vektoru rychlosti i -tého atomu. Opět jednotlivé kartézské složky vektoru rychlosti jsou rovnocenné a tedy i funkce w_1 charakterizující marginální hustotu je pro všechny kartézské složky vektoru rychlosti totožná. Ve výsledku tedy dostáváme, že se systém N částic ideálního plynu skládá z $3N$ nezávislých podsystemů, kde každý odpovídá jedné kartézské složce vektoru rychlosti N částic. Jak víme z předchozího příkladu, entropie takového systému je součtem entropií těchto $3N$ nezávislých podsystemů. Pokud tedy vazbové podmínky představují nezávislé vazby pro jednotlivé kartézské složky vektoru rychlosti N částic, je maximalizace entropie celého podsystemu ekvivalentní maximalizaci entropie každého podsystemu zvlášť. To je ale, jak hned uvidíme, náš případ.

Stačí tedy nalézt rozdělení jedné kartézské složky rychlosti, kterou nyní pro jednoduchost označíme v_j (tedy vynecháváme dále index označující částici). Z faktu, že nádoba s plynem se nehýbe plyne vazbová podmínka $\langle v_j \rangle = 0$. Druhou vazbovou podmínku dostaneme z ekvipartičního teorému, podle kterého má atom plynu při dostatečně vysoké teplotě T střední hodnotu kinetické energie rovnu

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

Protože $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$ a všechny kartézské složky jsou rovnocenné, dostaneme pro střední hodnotu kvadrátu jedné kartézské složky rychlosti podmínku

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{kT}{m}.$$

Nejpravděpodobnější rozdělení jedné kartézské složky rychlosti má tedy tvar (viz. Příklad 2.3 pro $\mu = 0$ a $\sigma^2 = \frac{kT}{m}$)

$$w(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right).$$

Rozdělení vektoru rychlosti jednoho atomu je potom

$$w(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right),$$

což je nám již dobře známé Maxwelllovo rozdělení vektoru rychlosti molekul ideálního plynu.

Příklad 2.5. Mějme dvě šestistěnné kostky. Opakovaným společným házením kostek jsme zjistili, že stejná čísla padají na kostkách a -krát častěji než různá čísla, kde a je libovolné nezáporné číslo.

- Určete nejpravděpodobnější rozdělení výsledků hodu kostkami.
- Určete marginální rozdělení výsledků hodu jednotlivých kostek.
- Určete kovarianci náhodných veličin X_1 a X_2 , kde X_i je výsledek hodu na i -té kostce.
- Dokažte, že kovariance je nulová právě tehdy, když jsou obě kostky nezávislé.
- Ukažte, že maximální kovariance (kladná lineární závislost) je dosažena pro $a \rightarrow \infty$.

Návod: Označme p_{ij} pravděpodobnost, že na první kostce padne výsledek i a na druhé kostce padne výsledek j . Pravděpodobnost p_S , že padnou stejná čísla je dána vztahem

$$p_S = \sum_{i=1}^6 p_{ii},$$

pravděpodobnost p_R , že padnou různá čísla je dána vztahem

$$p_R = \sum_{i,j=1, i \neq j}^6 p_{ij}.$$

Dané kostky splňují $p_S = ap_R$, tedy

$$\sum_{i=1}^6 p_{ii} - a \sum_{i,j=1, i \neq j}^6 p_{ij} = 0. \quad (2.8)$$

Maximalizace entropie za této vazbové podmínky (+normalizace) potom vede na maximalizaci funkce Λ dané vztahem

$$\Lambda(\{p_{ij}\}, \alpha\lambda) = -k \sum_{i,j=1}^6 p_{ij} \ln p_{ij} - k\alpha \left(\sum_{i,j=1}^6 p_{ij} - 1 \right) + k\lambda \left(\sum_{i=1}^6 p_{ii} - a \sum_{i,j=1, i \neq j}^6 p_{ij} \right). \quad (2.9)$$

Z tvaru funkce Λ je zřejmé, že je nutné prozkoumat pouze dva případy - stejné indexy a různé indexy. Dostaneme následující výsledky:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda}{\partial p_{ii}} &= -k (\ln p_{ii} + 1 + \alpha - \lambda), \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial p_{ij}} &= -k (\ln p_{ij} + 1 + \alpha + a\lambda), \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Položením těchto derivací nule potom dostaneme výsledné pravděpodobnosti jako

$$p_{ii} = e^{-(1+\alpha)} e^{\lambda} = \frac{p_S}{6}, \quad p_{ij} = e^{-(1+\alpha)} e^{-a\lambda} = \frac{p_R}{30}.$$

Z normalizační podmínky poté plyne

$$e^{1+\alpha} \equiv Z = 6e^\lambda + 30e^{-a\lambda},$$

jelikož stejných výsledků je 6 a různých výsledků je 30. Dosazením do vazbové podmínky (2.8) dostaneme rovnici

$$6e^\lambda = 30ae^{-a\lambda},$$

ze které dále plyne

$$e^\lambda = (5a)^{\frac{1}{1+a}}.$$

Celkem tedy dostáváme pravděpodobnosti ve tvaru

$$p_{ii} = \frac{(5a)^{\frac{1}{1+a}}}{Z}, \quad p_{ij} = \frac{(5a)^{\frac{-a}{1+a}}}{Z}.$$

Marginální rozdělení p_i určíme z definice jako

$$p_i = \sum_{j=1}^6 p_{ij} = \frac{1}{Z} (e^\lambda + 5e^{-a\lambda}) = \frac{1}{6},$$

kde druhá rovnost je důsledkem faktu, že pro libovolné pevné i máme jedno stejné j a pět různých j . Marginálním rozdělením hodů je tedy rovnoměrné rozdělení. Z tohoto také snadno určíme střední hodnotu veličny X_j , $j \in \{1, 2\}$ jako

$$\langle X_j \rangle = \sum_{i=1}^6 i p_i = \frac{7}{2}.$$

Pro určení střední hodnoty $\langle X_1 X_2 \rangle$ však potřebujeme původní rozdělení. Platí

$$\begin{aligned} \langle X_1 X_2 \rangle &= \sum_{i,j=1}^6 i j p_{ij} = \sum_{i=1}^6 i^2 p_{ii} + \sum_{i,j=1, i \neq j}^6 i j p_{ij} = \\ &= \left(\sum_{i=1}^6 i^2 \right) \frac{p_S}{6} + \left(\sum_{i,j=1}^6 i j - \sum_{i=1}^6 i^2 \right) \frac{p_R}{30} = \\ &= \frac{91e^\lambda + 350e^{-a\lambda}}{6e^\lambda + 30e^{-a\lambda}} = \frac{91a + 70}{6(a + 1)}. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Pro korelaci veličin X_1 a X_2 tedy platí

$$(\Delta X_1 \Delta X_2) = \frac{91a + 70}{6(a + 1)} - \frac{49}{4} = \frac{35a - 7}{12a + 12}.$$

Položíme-li $(\Delta X_1 \Delta X_2) = 0$, dostaneme $a = \frac{1}{5}$. Při bližším průzkumu tohoto případu zjistíme, že pro toto a platí $p_{kk} = p_{ij} = \frac{1}{36}$ pro všechny možné indexy i, j, k , jedná se tedy o součin

marginálních rozdělení p_i , tj. $p_{ij} = p_i p_j$. Kovariance je tedy nula pro nezávislé kostky. Snadno si dále ověříme, že kovariance je rostoucí v a na intervalu $(0, \infty)$, konkrétně platí

$$\frac{\partial}{\partial a}(\Delta X_1 \Delta X_2) = \frac{7}{2(a+1)^2}.$$

Maximální korelace je tedy dosaženo pro $a \rightarrow \infty$, tedy pro případ, že vždy padají stejná čísla.

Kapitola 3

Termodynamické potenciály a identity

Společným předmětem studia termodynamiky a statistické fyziky jsou makroskopické vlastnosti látek, tedy vlastnosti pramenící z kolektivního chování velkého počtu částic. Zatímco statistická fyzika přistupuje k tomuto problému skrze zkoumání mikrostavů daného systému, jejich pravděpodobnostního rozdělení a posléze středních hodnot definující makroskopické hodnoty veličin, termodynamika se soustředí na zkoumání obecných vztahů mezi těmito makroskopickými veličinami, jejich vzájemné změny a formulování principů, kterými se tyto změny řídí. Přirozeně oba obory se vzájemně ovlivňují, doplňují, stimulují a pro hlubší pochopení statistické fyziky je nutný i určitý stupeň porozumění termodynamice. V rámci statistického popisu je nutné identifikovat všechny makroskopické veličiny zavedené v termodynamice a s použitím termodynamických vztahů s nimi dále pracovat.

3.1 Diferenciální formy

Základním nástrojem pro popis kvazistatických změn, tj. změn mezi infinitezimálně blízkými rovnovážnými stavy, termodynamických veličin, jsou diferenciální formy. Následující text je shrnutím vlastností diferenciálních forem prvního stupně, které budeme dále potřebovat.

Diferenciální forma 1. stupně je zobrazení ω , které každému bodu prostoru $\mathbb{R}^n$ přiřazuje lineární funkcionál, tedy $\omega : \mathbb{R}^n \rightarrow (\mathbb{R}^n)^*$.

Příklad: Nechť $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ je hladká funkce. Derivace f v bodě x_0 je lineární funkcionál

$$df(x_0) = \sum_i \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_0} dx_i,$$

kde dx_i jsou souřadnicové funkcionály. Jinými slovy, derivace funkce přiřazuje každému bodu lineární funkcionál, který, když zapůsobí na vektor, vrací derivaci funkce v daném bodě ve směru tohoto vektoru. Diferenciál funkce je tedy diferenciální forma 1. stupně.

Obecně můžeme každou diferenciální formu rozepsat v bázi těchto souřadnicových funkcionálů

$$\omega(x) = \sum_i \omega_i(x) dx_i.$$

Přirozeně ne každá diferenciální forma je derivací nějaké funkce. Říkáme, že diferenciální forma ω je **exaktní**, existuje-li funkce f taková, že ω je její diferenciál. ω je uzavřená, platí-li

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i} \quad \forall i, j.$$

Je zřejmé, že každá exaktní forma je uzavřená. Naopak diferenciální forma uzavřená na jednoduše souvislé množině je na této množině exaktní. Pro nás ověřit exaktnost diferenciální formy bude tedy znamenat ověřit exaktnost na daném definičním oboru hodnot (například pro pozitivní teplotu a objem atd.).

Diferenciální formy můžeme integrovat po dráze. Je-li $\varphi : \langle a, b \rangle \rightarrow \mathbb{R}^n$ dráha, pak platí

$$\int_{\varphi} \omega = \int_a^b \omega(\varphi(t)) \varphi'(t) dt.$$

Je-li ω exaktní, pak snadno zjistíme, že integrál nezávisí na tvaru dráhy. Skutečně

$$\int_{\varphi} \omega = \int_a^b f'(\varphi(t)) \varphi'(t) dt = \int_a^b (f \circ \varphi)'(t) dt = f(\varphi(b)) - f(\varphi(a))$$

a integrál závisí pouze na koncových bodech této dráhy.

Diferenciální forma ω se nazývá konzervativní, platí-li

$$\int_{\varphi_1} \omega = \int_{\varphi_2} \omega,$$

pro všechny dráhy φ_1, φ_2 , které mají společný počáteční a koncový bod. Platí následující ekvivalentní tvrzení

$$\omega \text{ je exaktní} \iff \omega \text{ je konzervativní.}$$

Příklad: V termodynamice jsou základními veličinami teplo, práce a vnitřní energie. Jejich vzájemná přeměna se řídí prvním principem termodynamiky, který říká, že teplo dodané do systému se částečně spotřebuje na změnu vnitřní energie a částečně na vykonání práce na okolí. Matematický zápis tohoto principu pro infinitezimální změny zúčastněných veličin má tvar

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

kde v pořadí $\delta Q, \delta W, dU$ jsou diferenciální formy vyjadřující infinitezimální množství tepla, práce a vnitřní energie. Diferenciální formy (diferenciály) δQ a δW nejsou exaktní. Dodané teplo a vykonaná práce závisí na tom, jaké děje termodynamická soustava vykonala mezi počátečním a konečným stavem. Naproti tomu diferenciál dU ale exaktní je, existuje tedy funkce U – vnitřní energie. Změna vnitřní energie tedy nezávisí na ději, jen na počátečním a koncovém stavu soustavy. Proto se také U říká stavová funkce.

3.2 Termodynamické potenciály

Vnitřní energie patří k stavovým funkcím, kterým se říká termodynamické potenciály. Jejich význam tkví v tom, že stejně jako třeba změna potenciální energie v mechanice vyjadřuje práci, kterou je nutné vykonat pro změnu polohy mechanické soustavy, vyjadřují změny termodynamických potenciálů množství vykonané práce či dodané teplo při nějakém termodynamickém ději. V následujícím se podíváme na pět základních termodynamických potenciálů.

3.2.1 Vnitřní energie

Uvažujme kvazistatický proces, tj. proces, při kterém termodynamický systém prochází postupně posloupností infinitezimálně blízkých rovnovážných stavů. Při takovém procesu lze diferenciál tepla vyjádřit jako $\delta Q = TdS$, kde T je aktuální teplota systému a dS je úplný diferenciál termodynamické entropie S . Z prvního principu termodynamiky pro kvazistatický proces můžeme vyjádřit diferenciál vnitřní energie ve tvaru

$$dU = TdS - \delta W.$$

Vykonaná práce δW termodynamickým systémem závisí na tom, jaký konkrétní systém máme. My budeme uvažovat mechanickou práci $\delta W = PdV$, kterou systém vykoná při změně svého objemu dV proti vnějšímu prostředí o tlaku P (například práce proti pístu). Jinými příklady práce může být práce vzniklá změnou hybnosti, momentu hybnosti, magnetizace systému a další.

Pokud si soustava může vyměňovat částice s okolím, musíme vztah pro diferenciál vnitřní energie navíc rozšířit o člen popisující změnu energie v závislosti na změně počtu částic a my dostáváme

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Veličina μ se nazývá chemický potenciál. Odpovídá množství energie dodané systému, pokud do něj přidáme jednu částici adiabaticko-izochorickou cestou. Protože dU je exaktní diferenciál, existuje vnitřní energie U jako stavová funkce. Její přirozené proměnné jsou S, V, N . Z exaktnosti dU plyne záměnnost smíšených parciálních derivací

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

což je část první série Maxwellových vztahů (viz. kapitola 3.3).

Často se setkáváme s takzvanými aditivními (někdy také označované jako extenzivní či homogenní) termodynamickými systémy. Je pro ně charakteristické, že pokud takový systém přerозdělíme virtuálně na libovolných α částí ($\alpha > 1$) se stejným objemem V/α , bude vnitřní energie celého systému dána jako α násobek vnitřní energie jedné virtuální části. Speciálně pro $\alpha = N$ dostáváme

$$U(S, V, N) = NU(s, v, 1), \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Vnitřní energie je v takovém případě homogenní funkcí 1. stupně, z čehož plyne vztah

$$U(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} N = TS - PV + \mu N.$$

Je nutné zdůraznit, že tento vztah platí pouze, pokud je termodynamický systém aditivní.

Řekli jsme, že vnitřní energie je příkladem termodynamického potenciálu. Skutečně, snadno se přesvědčíme, že při kvazistatickém adiabatickém ději s konstantním počtem částic ($dQ = 0, dS = 0, dN = 0$) koná soustava práci na úkor svojí vnitřní energie,

$$dW_{S, N} = -dU.$$

Naopak při kvazistatickém izochorickém ději s konstantním počtem částic je změna vnitřní energie rovna množství tepla dodaného do systému

$$dQ_{V, N} = dU.$$

Je možná překvapující, že jsme pro teplo a práci použili v posledních dvou vztazích symbol úplného diferenciálu. Tato volba je oprávněná, neboť změna se děje při konkrétním zadaném ději (např. entropie a počet částic konstantní) a je tedy funkcí pouze jedné proměnné. Diferenciální forma jedné proměnné je exaktní.

3.2.2 Volná energie

K volné energii se dostaneme od vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \rightarrow (T, V, N)$. Volná energie je definována jako

$$F = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S = U - TS.$$

Přirozené proměnné volné energie jsou (T, V, N) . Pro diferenciál volné energie dostaneme vztah

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Protože dF je exaktní, platí vztahy

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

Význam volné energie jako termodynamického potenciálu je zřetelný při izotermickém ději s konstantním počtem částic, kdy soustava koná práci na úkor své volné energie

$$dW_{T, N} = -dU + TdS = -d(U - TS) = -dF.$$

Pokud je termodynamický systém aditivní, platí

$$F = U - TS = (TS - PV + \mu N) - TS = -PV + \mu N.$$

3.2.3 Entalpie

Entalpii dostaneme z vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \longrightarrow (S, P, N)$

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

Přirozené proměnné entalpie jsou tedy (S, P, N) . Diferenciál entalpie je roven

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN.$$

Z exaktnosti dH plynou vztahy

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P}.$$

Snadno nahlédneme, že změna entalpie při izobarickém ději s konstantním počtem částic je rovna množství tepla dodaného do systému při tomto ději.

Je-li termodynamický systém aditivní, lze entalpii vyjádřit ve tvaru

$$H = U + PV = TS + \mu N.$$

3.2.4 Gibbsův potenciál

Ke Gibbsovu potenciálu se dostaneme Legendreovou transformací vnitřní energie vzhledem k $(S, V, N) \longrightarrow (T, P, N)$. Platí tedy

$$G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V = U - TS + PV.$$

Přirozené proměnné Gibbsova potenciálu jsou (T, P, N) . Diferenciál Gibbsova potenciálu je roven

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN,$$

z jeho exaktnosti pak plynou vztahy

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

Je-li systém aditivní, můžeme Gibbsův potenciál vyjádřit ve tvaru

$$G = U - TS + PV = \mu N.$$

Odtud vyjádřením diferenciálu dG ve tvaru

$$dG = \mu dN + Nd\mu = -SdT + VdP + \mu dN$$

dostaneme Gibbs-Duhemův vztah

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0,$$

Gibbs-Duhemův vztah můžeme přepsat do tvaru

$$dP = \frac{S}{V}dT + \frac{N}{V}d\mu,$$

z kterého plyne např. následující rovnost

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \frac{N}{V}.$$

Vztah opět platí jen pro aditivní systémy.

3.2.5 Grandkanonický potenciál

Grandkanonický potenciál dostaneme z vnitřní energie Legendreovou transformací $(S, V, N) \rightarrow (T, V, \mu)$

$$\Omega = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} N = U - TS - \mu N.$$

Přirozené proměnné grandkanonického potenciálu jsou (T, V, μ) . Diferenciál Ω je roven

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

Je-li systém aditivní, lze grandkanonický potenciál vyjádřit jako

$$\Omega = U - TS - \mu N = -PV.$$

3.3 Maxwellovy vztahy

Shrňme si nejprve diferenciály termodynamických potenciálů

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu. \end{aligned}$$

Z jejich exaktnosti plyne 1. série Maxwellových vztahů

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N}, \\ P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}. \end{aligned}$$

Pokud jsou navíc potenciály dostatečně hladké funkce, pak ze záměnnosti druhých parciálních derivací dostaneme 2. sérii Maxwellových vztahů

$$\begin{aligned} dU &\implies \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N}, \\ dF &\implies \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}, \\ dH &\implies \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,N}, \\ dG &\implies \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}, \end{aligned}$$

např. první ze vztahů dostaneme jako

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_N &= \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)_N &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} \end{aligned}$$

Stavová proměnná, která je v dané identitě na obou stranách konstantní, do tohoto vztahu vlastně nevstupuje, a proto se často v zápise explicitně neuvádí. Například u výše uvedených Maxwellových vztahů je možné v zápise vynechat počet částic N .

Chceme také upozornit, že výběrem jiných párů stavových proměnných (například S a N v dU) dostáváme další Maxwellovy vztahy, které již explicitně neuvádíme.

Řešení problémů v termodynamice obvykle zahrnuje použití nejrůznějších identit obsahujících parciální derivace stavových funkcí. S využitím jakobiánů se důkazy těchto identit často výrazně zjednodušují.

3.4 Jakobiány, záměna proměnných

Uvažujme hladké zobrazení $f : (x, y) \mapsto (u, v)$. Jeho derivace v bodě (x_0, y_0) je lineární zobrazení vyjádřené maticí

$$df(x_0, y_0) = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{pmatrix}_{(x_0, y_0)}.$$

Jakobián zobrazení f je determinant matice derivace (pro jednoduchost zápisu nebudeme explicitně vypisovat bod (x_0, y_0)).

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y.$$

Při práci s parciální derivací si ji obvykle nejdříve vyjádříme pomocí jakobiánu. To skutečně jde, neboť platí

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y.$$

Tento jakobián pak následně upravujeme za pomoci vztahů, které plynou z vlastností determinantu a derivace složeného zobrazení:

1. Determinant je antisymetrická forma a tedy prohození proměnných odpovídá změně znaménka,

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}.$$

2. Jakobián můžeme rozšířit jedničkou a následně jej upravit dle vztahu

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \underbrace{\frac{\partial(t, s)}{\partial(t, s)}}_{=1} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}.$$

Práce s Jakobiány tedy po formální stránce připomíná práci se zlomky. Legálnost této úpravy plyne z faktu, že matice derivace složeného zobrazení je součinem matic derivací jednotlivých zobrazení v příslušných bodech a determinant součinu matic je součin determinantů těchto matic. Máme-li tedy zobrazení $g : (x, y) \mapsto (t, s)$ a $h : (t, s) \mapsto (u, v)$, platí pro jakobián složeného zobrazení $f = h \circ g : (x, y) \mapsto (u, v)$ výše zmíněný vztah.

3. Z předchozí vlastnosti plyne, že jakobián inverzního zobrazení je převrácená hodnota jakobiánu původního zobrazení,

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{1}{\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}}.$$

Skutečně, stačí zvolit $h = g^{-1}$ a uvědomit si, že jakobián identického zobrazení $f = g^{-1} \circ g$ je 1.

Příklad: Z třetí vlastnosti jakobiánů plyne

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y}.$$

2. sérii Maxwellových vztahů lze tímto doplnit o další vztahy, např. vztah

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N} \implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S, N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V, N}$$

Příklad: Pomocí vlastností jakobiánů lze ukázat, že druhá série Maxwellových vztahů je ekvivaletní identitě

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (3.1)$$

Např. první vztah z druhé série můžeme postupně převést na identitu (3.1) (proměnnou N můžeme vynechat, protože je konstatní na obou stranách rovnice)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \implies \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \implies 1 = -\frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}.$$

Podobně můžeme libovolný vztah z druhé série odvodit rozšířením identity (3.1), např. druhý vztah dostaneme takto

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = 1 \implies \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \implies \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Analogicky fungují Jakobiány, máme-li vztahy obsahující více nezávislých proměnných - např.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y, z} = \frac{\partial(u, y, z)}{\partial(x, y, z)}, \quad (3.2)$$

příčemž vlastnosti uvedené výše, tj. antisymetrie, rozšiřování a inverze platí stejně jako u funkcí dvou proměnných. Při úpravě parciálních derivací je často potřeba přejít k novým proměnným. Uvažujme funkci $f(x, y)$, její diferenciál je

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (3.3)$$

Od proměnné y přejdeme k nové proměnné z . V nových proměnných (x, z) má diferenciál funkce f tvar

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz. \quad (3.4)$$

Abychom mohli předchozí výrazy porovnat, budeme uvažovat z jako funkci (x, y) . Diferenciál dz pak můžeme zapsat ve tvaru

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy.$$

Dosazením do (3.4) dostaneme

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (3.5)$$

Porovnáním koeficientů u diferenciálů dx a dy ve výrazech (3.3) a (3.5) dostaneme vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Oba tyto vztahy přímo plynou z parciálních derivací složené funkce $f(x, z(x, y))$. Ke stejným vztahům můžeme ale také snadno dospět použitím úprav jakobiánů, např.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial(f, x)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(f, x)}{\partial(y, x)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(z, x)} = \frac{\partial(f, x)}{\partial(z, x)} \frac{\partial(z, x)}{\partial(y, x)} = \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x.$$

3.5 Příklady

Příklad 3.1. Dokažte ***-vztah

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

Návod: Levá strana napovídá, že bude vhodné vyjádřit diferenciál dU v proměnných (T, V) :

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.7)$$

V přirozených proměnných (S, V) platí pro diferenciál U následující:

$$dU(S, V) = TdS - PdV. \quad (3.8)$$

Abychom tyto diferenciály mohli porovnat, je nutné je převést do stejných proměnných, tj. například vyjádřit $dS(T, V)$:

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.9)$$

Dosazením (3.9) do (3.8) a porovnáním s (3.7) dostaneme

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right) dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right).$$

Z 2. série Maxwellových vztahů dále platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (3.10)$$

odkud již dostáváme

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

Úkol: Zkuste obdobným způsobem ukázat analogický vztah pro enthalpii:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right).$$

Příklad 3.2. Tepelné kapacity jsou definovány jako

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Dokažte Mayerův vztah

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Návod: Obě tepelné kapacity se zřejmě vyskytují v diferenciálu S v proměnných (T, V) , resp. (T, P) :

$$\begin{aligned} dS(T, V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \\ dS(T, P) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP, \end{aligned} \quad (3.11)$$

Stejně jako v předchozím příkladu chceme tyto diferenciály porovnat. Vyjádříme proto například diferenciál $dP(T, V)$. Po jeho dosazení do (3.11) dostáváme

$$\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{C_P}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

a tedy s použitím 2. série Maxwellových vztahů dostáváme

$$\frac{C_P}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \Rightarrow C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Vyjádřete diferenciál entropie v proměnných T, P a převed'te ho do proměnných T, V .

Příklad 3.3. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P.$$

Návod: Velice jednoduchá aplikace 2. série Maxwellových vztahů. Obdobně lze dokázat analogickou identitu

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V.$$

Příklad 3.4. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S.$$

Návod: Vzhledem k faktu, že na pravé straně se všechny veličiny vyskytují v součinu, využijeme Jacobiánů:

$$\frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)}}{T \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,S)}} = -\frac{\partial(T,S)}{\partial(S,V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

Příklad 3.5. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P.$$

Návod: Řešíme podobně jako Mayerův vztah vyjádřením diferenciálu dP v proměnných (T, V) a jeho převedením do proměnných (T, S) . Po porovnání diferenciálů $dP(T, V)$ a $dP(T, S(T, V))$ dotaneme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T$$

a srovnáním se zadáním zjistíme, že zbývá ukázat

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \Leftrightarrow -\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} = \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)}.$$

Jelikož jmenovatele Jakobiánů jsou různí, nelze přímo použít 2. sérii Maxwellových vztahů. Protože čitatele však shodní jsou, lze použít inverzi, po které budou jmenovatele již stejní a následně použít 2. sérii Maxwellových vztahů:

$$\left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)}\right)^{-1} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P,$$

čímž je důkaz identity dovršen. Poslední identitu lze ale také obdržet s mnohem menším úsilím použitím identity (3.1).

Příklad 3.6. Dokažte platnost vztahu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \frac{C_P}{T} \left[\frac{V}{S} - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \right].$$

Návod: Identita je trochu netypická, neboť potřebujeme vyjádřit diferenciál entropie v proměnných P a G . Vyjdeme tedy z jediného vztahu obsahující diferenciál dG , který máme, a převedeme jej do proměnných S a P

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP = -S \underbrace{\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP \right]}_{dT(S, P)} + VdP \\ &= -S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS + \left[V - S \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \right] dP. \end{aligned}$$

Odtud již snadno vyjádříme diferenciál dS v proměnných P a G

$$dS = -\frac{1}{S} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dG + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left[\frac{V}{S} - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \right] dP.$$

Dospěli jsme tedy k vyjádření parciální derivace $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G$, kterou s využitím vztahu pro tepelnou kapacitu C_P , identity (3.1) a vlastností jakobiánů upravíme do tvaru, který jsme měli dokázat

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{C_P/T} \left[\frac{V}{S} - \underbrace{\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)}}_{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} \underbrace{\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)}}_{=1} \right] = \frac{C_P}{T} \left[\frac{V}{S} - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \right].$$

Alternativní postup je rozšířit levou stranu (je to vlastně použití věty o derivaci implicitní funkce)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \frac{\partial(S, G)}{\partial(P, G)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, P)} = -\frac{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_P},$$

a zbytek upravit pomocí Maxwellových vztahů a Jakobiánů.

Kapitola 4

Ideální a neideální plyny

Příklad 4.1. Určete entropii a vnitřní energii n molů ideálního plynu s teplotou T v objemu V .

Návod: Pro rekonstrukci entropie vyjdeme nejdříve z jejího diferenciálu, kde místo počtu částic N uvažujeme počet molů $n = N/N_A$ (N_A je Avogadrova konstanta)

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

První dvě parciální derivace v diferenciálu $dS(T, V, n)$ pro ideální plyn známe. Tepelná kapacita 1 molu ideálního plynu je konstanta c_V nezávislá na teplotě i objemu a stavová rovnice ideálního plynu je $PV = nRT$, kde R je molární plynová konstanta. Odtud s použitím definice tepelné kapacity a Maxwellových vztahů dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{C_V}{T} = \frac{nc_V}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{nR}{V}.$$

Integrací první rovnice zjistíme, že

$$S(T, V, n) = nc_V \ln T + f(V, n).$$

Funkce $f(V, n)$ se zde objeví jako aditivní integrační konstanta v proměnné T , která ale stále je obecně funkcí proměnných V a n . Dosazením $S(T, V, n)$ do druhé rovnice nám vyplyne podmínka

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_n = \frac{nR}{V},$$

jejíž integrace určí funkci $f(V, n)$ až na aditivní integrační konstantu $g(n)$ v proměnné V

$$f(T, V) = nR \ln V + g(n).$$

Víme tedy, že $S(T, V, n) = nc_V \ln T + nR \ln V + g(n)$. K určení funkce $g(n)$ využijeme aditivity ideálního plynu

$$S(T, V, n) = nS(T, V/n, 1).$$

Jednoduchými úpravami dostáváme, že $g(n) = ng(1) - nR \ln n$ a výslednou entropii můžeme napsat ve tvaru

$$S(T, V, n) = nc_V \ln T + nR \ln V - nR \ln n + Kn, \quad (4.1)$$

kde $K = g(1)$.

Obdobnými kroky získáme vnitřní energii ideálního plynu. Postupnou integrací parciálních derivací

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n} = C_V = nc_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} - P = 0$$

a užitím aditivity $U(T, V, n) = nU(T, V/n, 1)$ dospějeme ke vztahu

$$U(T, V, n) = nc_V T + Zn, \quad (4.2)$$

kde Z je konstanta.

Příklad 4.2. Uvažujte jeden mol ideálního plynu, který koná polytropický děj - děj, při kterém si plyn vyměňuje teplo s okolím podle vztahu $dQ = CdT$, kde C je konstanta. Určete rovnici polytropy v proměnných (T, V) , (P, V) , a (T, P) . Diskutujte speciální případy adiabaty, izobary, izochory a izoterm.

Návod: Rovnici polytropy získáme z prvního principu termodynamiky integrací

$$CdT = dQ = dU + dW = C_V dT + PdV.$$

S použitím stavové rovnice ideálního plynu, kterou lze psát jako $PV = (C_P - C_V)T$ ji převedeme do tvaru

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_P - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V} = -(\alpha - 1) \frac{dV}{V}, \quad (4.3)$$

kde $\alpha = \frac{C_P - C}{C_V - C}$ se nazývá stupeň polytropy. Integrací rovnice (4.3) dostaneme

$$\ln T = -(\alpha - 1) \ln V + \ln K,$$

kde $K > 0$ je konstanta. Tuto rovnici lze přepsat na rovnici polytropy v proměnných (T, V) jako

$$TV^{\alpha-1} = K.$$

Použitím stavové rovnice ideálního plynu pak lze rovnici polytropy převést do ostatních proměnných s výsledkem

$$PV^\alpha = K_2, \quad TP^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = K_3,$$

kde K_2, K_3 jsou kladné konstanty.

V případě adiabatického procesu máme $C = 0$ a tedy $\alpha = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$.

Pro izobarický proces platí podle stavové rovnice ideálního plynu

$$TV^{-1} = \frac{P}{R} = K$$

a tedy $\alpha = 0$, což nastává pro $C = C_P$.

Pro izochorický proces platí analogicky

$$TP^{-1} = \frac{V}{R} = K$$

a tedy $\alpha \rightarrow \infty$, což nastává pro $C = C_V$.

Pro izotermický proces máme

$$PV = RT = K$$

a tedy $\alpha = 1$, toto nastane v limitě $C \rightarrow \infty$.

Příklad 4.3. Nechť vnitřní energie plynu je pouze funkcí teploty $U(T)$. Ukažte, že potom platí: a) $C_V = C_V(T)$, b) $V = f\left(\frac{P}{T}\right)$, c) $C_P - C_V = g\left(\frac{P}{T}\right)$.

Návod:

a) triviální dosazení do vzorce pro C_V

b) Z **** vztahu dostaneme

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T}.$$

Derivací *** vztahu podle T dále dostaneme

$$0 = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Druhá derivace tlaku podle teploty při konstantním objemu je tedy nulová. Musí tedy platit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = h(V),$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T} = h(V) \Rightarrow V = h^{-1}\left(\frac{P}{T}\right) = f\left(\frac{P}{T}\right).$$

c) Z Mayerova vztahu a předchozího výsledku plyne

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \frac{P}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \left(\frac{\partial}{\partial T} f \left(\frac{P}{T} \right) \right)_P = \\ &= P f' \left(\frac{P}{T} \right) \left(-\frac{P}{T^2} \right) = - \left(\frac{P}{T} \right)^2 f' \left(\frac{P}{T} \right) = g \left(\frac{P}{T} \right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Příklad 4.4. Necht' pro vnitřní energii plynu platí

$$U = a \frac{S^3}{NV}, \quad a > 0.$$

Určete: a) $S = S(T, V, N)$ b) $P = P(T, V, N)$, c) $C_P - C_V$ v proměnných T, V, N , d) $\mu = \mu(T, P, N)$.

Návod:

Existuje více způsobů, jak hledané veličiny obrdžet. Je však nutné dávat pozor, aby při provádění parciálních derivací byl derivovaný výraz ve správných proměnných, např. pro používání první série Maxwellových vztahů je nutné, aby byl použitý potenciál ve svých přirozených proměnných.

a) Potenciál U máme vyjádřen v jeho přirozených proměnných - S, V, N . Můžeme tedy odvodit teplotu T jako funkci S, V, N :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = 3a \frac{S^2}{NV} = 3 \frac{U}{S} \Rightarrow U = \frac{TS}{3}.$$

Dosazením za U dostaneme

$$\frac{TS}{3} = a \frac{S^3}{NV} \Rightarrow S(T, V, N) = \sqrt{\frac{TVN}{3a}}.$$

b) Nejjednodušší je zřejmě použít opět potenciál U v přirozených proměnných. Tlak jako funkci stavových veličin S, V, N dostaneme jako

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = a \frac{S^3}{NV^2}.$$

Dosazením výsledku a) dostaneme

$$P = \frac{a}{NV^2} \left(\frac{TVN}{3a} \right)^{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{T^3 N}{27aV}}.$$

c) Jednou možností je použít Mayerův vztah. Jelikož máme z b) vyjádřeno $P(T, V, N)$, vyjádříme ještě $V(T, P, N)$, poté určíme příslušné derivace a dosadíme do Mayerova vztahu. Druhou možností je určení C_V a C_P z definice pomocí výsledků z a) a b):

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{TVN}{3a}} = \frac{1}{2} S.$$

Povšimneme si, že závislost $S(T, V, N)$ je v proměnné T typu T^α , derivací se koeficient α sníží o jedna, ale následným vynásobením T se vrátí na svoji původní hodnotu α , díky čemuž je tepelná kapacita C_V úměrná entropii s koeficientem úměrnosti rovným α , v tomto případě $\alpha = \frac{1}{2}$. Pro určení C_P nejdříve musíme vyjádřit $S(T, P, N)$. Invertováním vztahu $P(T, V, N)$ obdržíme

$$V(T, P, N) = \frac{NT^3}{27aP^2}.$$

Jeho následným dosazením do $S(T, V, N)$ dostaneme

$$S(T, P, N) = \frac{T^2 N}{9aP}.$$

Vidíme, že stejně jako v případě C_V , závislost $S(T, P, N)$ je v proměnné T typu T^α , s $\alpha = 2$. Je tedy zřejmé, že

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = 2S.$$

Pro rozdíl tepelných kapacit tedy platí

$$C_P - C_V = \frac{3}{2} S = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{TVN}{3a}}.$$

d) Obdržíme analogicky jako předchozí výsledky derivací $U(S, V, N)$ podle N a následným dosazením $V(T, P, N)$. Výsledkem je

$$\mu(T, P, N) = -\frac{T^3}{27aP}.$$

Příklad 4.5. Stavová rovnice plynu a jeho tepelná kapacita mají tvar

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V} \left[1 + \frac{1}{V} B(T) \right] \\ C_V &= \frac{3}{2} R - \frac{R}{V} \frac{d}{dT} \left(T^\alpha \frac{d}{dT} B(T) \right). \end{aligned}$$

Určete koeficient α tak, aby stavová rovnice a výraz pro tepelnou kapacitu byly kompatibilní. Pro tuto hodnotu α spočítejte entropii plynu $S(T, V)$ a vnitřní energii $U(T, V)$.

Návod: Pro určení hodnoty α použijeme vztah

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V,$$

správná hodnota parametru je $\alpha = 2$. Pro parciální derivace entropie platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Jelikož platí

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV,$$

lze výsledek obdržet integrací podle příslušných proměnných, tj.

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \int \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \int \frac{C_V}{T} dT = \int \left(\frac{3R}{2T} - \frac{R}{V}(B'(T) + (TB'(T))')\right) dT = \\ &= \frac{3}{2} \ln T - \frac{R}{V} B(T) - \frac{R}{V} T B'(T) + f(V), \end{aligned} \quad (4.5)$$

kde $B'(T) = \frac{d}{dT} B(T)$. Integrační konstanta je ve skutečnosti funkce od proměnné V , tuto funkci je ještě potřeba určit. Obdobnou integrací podle V dostaneme

$$\begin{aligned} S(T, V) &= \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = \int \left(\frac{R}{V} + \frac{R}{V^2}(B(T) + TB'(T))\right) dV = \\ &= R \ln V - \frac{R}{V}(B(T) + TB'(T)) + g(T). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Porovnáním obou výsledků zjistíme, že

$$f(V) = R \ln V, \quad g(T) = \frac{3}{2} \ln T$$

a celkově tedy dostáváme

$$S(T, V) = \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V - \frac{R}{V} B(T) - \frac{RT}{V} B'(T).$$

Vnitřní energii určíme analogicky integrací vztahů

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

výsledek je

$$U(T, V) = \frac{3}{2} RT - \frac{RT^2}{V} B'(T).$$

Příklad 4.6. Stavová rovnice plynu má tvar

$$PV = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

Určete tvar závislosti C_P na teplotě a tlaku. Jaký je tvar této závislosti pro ideální plyn?

Návod: C_P až na funkci teploty dostaneme integrací vztahu

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

ze kterého plyne

$$C_P(T, P) = f(T) - TA''(T) \ln p - TB''(T)P - \frac{1}{2}TC'''(T)P^2 - \dots$$

Pro ideální plyn je $A(T) = RT$, $B = C = \dots = 0$ a tepelná kapacita při konstantním tlaku může být maximálně funkcí teploty, tj. $C_P = f(T)$.

Příklad 4.7. Pro entropii plynu platí

$$S(T, V) = R \frac{VT}{V_0 T_0}.$$

Navíc víme, že plyn při izotermické expanzi při teplotě T_0 z objemu V_0 na V vykoná práci

$$W_T = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}.$$

Určete volnou energii $F = F(T, V)$ a stavovou rovnici $P = P(T, V)$ plynu.

Návod: Volnou energii až na neurčenou funkci objemu získáme integrací entropie přes teplotu, protože platí

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S.$$

Dodatečnou funkci objemu určíme z toho, že při izotermickém ději plyn koná práci na úkor svojí volné energie, a tedy

$$dW_T = -dF \implies W_T = F(T_0, V_0) - F(T_0, V).$$

Výsledek je

$$F(T, V) = \frac{1}{2}RT_0 \frac{V}{V_0} - \frac{1}{2}RT \frac{VT}{V_0 T_0} - RT_0 \ln V.$$

Stavovou rovnici určíme ze vztahu

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} \left[\frac{1}{2} \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} - \frac{T_0}{T} \right) + \frac{T_0}{T} \right].$$

Příklad 4.8.

Uvažujme, že máme dvě stejná množství téhož ideálního plynu, jedno v nádobě o objemu V_1 , druhé v nádobě o objemu V_2 . Plyny mají stejnou teplotu T_0 , ale různé tlaky $P_1 \neq P_2$. Lze si snadno představit, že spojením obou těchto nádob přes pohyblivý píst lze konat práci. Máme tedy soustavu schopnou konat práci a naším úkolem je určit užitím druhého principu termodynamiky maximální práci, kterou lze touto termodynamickou soustavou vykonat. Předpokládejme, že celá soustava je uzavřená, tj. nedochází k tepelné ani látkové výměně s okolím.

Návod: Ačkoliv oba ideální plyny jsou na počátku v rovnováze, je celá soustava díky rozdílnému tlaku plynů v nerovnováze. Právě díky tomu může soustava na cestě směrem k rovnováze konat práci. V momentě, kdy ale oba ideální plyny dosáhnou stejné teploty a tlaku, nebude již dále možné je využít ke konání další práce. Celá soustava se pak bude nacházet ve stavu termodynamické rovnováhy, který je možný změnit jen vnějším zásahem. To je tedy konečný stav všech možných (vratných i nevratných) uvažovaných dějů. Uvažujme tedy libovolný termodynamický proces s pevně daným počátečním a konečným stavem. První princip termodynamiky zapsaný pro oba plyny zvlášť má tvar

$$Q_i = \Delta U_i + W_i, \quad i \in \{1, 2\},$$

kde postupně Q_i , W_i a ΔU_i označují přijaté teplo, vykonanou práci a změnu vnitřní energie i -tého plynu během celého procesu. Soustava je uzavřená a tedy součet tepel Q_i je nulový. Odtud plyne, že celková práce soustavy $W = W_1 + W_2$ je konaná na úkor vnitřní energie celé soustavy. S využitím vztahu pro vnitřní energii ideálního plynu (4.2)

$$W = -\Delta(U_1 + U_2) = U_0 - U_k = (2nc_V T_0 + 2Zn) - (2nc_V T_k + 2Zn) = 2nc_V(T_0 - T_k),$$

kde U_0 je počáteční vnitřní energie celé soustavy, T_k konečná teplota a U_k konečná vnitřní energie celé soustavy. Snadno nahlédneme, že čím nižší je výsledná teplota, tím větší množství práce soustava vykoná. Výslednou teplotu celé soustavy ale nelze srazit libovolně nízko. Všechny možné myslitelné procesy jsou limitovány platností druhého principu termodynamiky: Celková změna entropie adiabaticky izolované soustavy je vždy nezáporná. S využitím vztahu (4.1) víme, že entropie jednotlivých plynů je na počátku procesu

$$S_i = nc_V \ln T_0 + nR \ln V_i - nR \ln n$$

a celková entropie na konci procesu je

$$S_k = 2nc_V \ln T_k + 2nR \ln (V_1 + V_2) - 2nR \ln 2n.$$

Z podmínky $\Delta S = S_k - (S_1 + S_2) \geq 0$ můžeme vyjádřit dolní mez T_{min} pro konečnou teplotu T_k ve tvaru

$$T_k \geq T_{min} = T_0 \left(\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{\kappa-1}{2}}, \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Druhý princip termodynamiky nám dává fundamentální mez pro nejnižší možnou teplotu, kterou lze v rámci uvažovaných reálných procesů dosáhnout. Maximální práce je potom dána vztahem $W = 2nc_V(T_0 - T_{min})$.

Příklad 4.9. Jak se změní měrná tepelná kapacita vody, pokud do ní přisypeme sůl tak, aby vznikl 1% roztok?

Návod: Měrná tepelná kapacita vody je $c_{H_2O} \equiv c_1 = 4185,5 \text{ J/kgK}$ a soli $c_{NaCl} \equiv c_2 = 36,8 \text{ J/kgK}$. Pro teplo potřebné ke změně teploty o ΔT směsi těchto dvou látek můžeme psát

$$\begin{aligned}\Delta Q &= m_1 c_1 \Delta T + m_2 c_2 \Delta T \\ &= (m_1 + m_2) \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} \Delta T \\ &= M \left(\frac{m_1}{M} c_1 + \frac{m_2}{M} c_2 \right) \Delta T \\ &= M (0,99 c_1 + 0,01 c_2) \Delta T \\ &= M c \Delta T.\end{aligned}$$

Z toho je vidět, že měrná tepelná kapacita vody klesne na $c \doteq 4144,0 \text{ J/kgK}$.

Příklad 4.10. Změřili jste, že tetrachlormethan neboli chlorid uhličitý (tetrachlór, náplň halonových hasicích přístrojů) má teploty varu $T_1 = 40^\circ\text{C}$ při tlaku $P_1 = 28,4 \text{ kPa}$ a $T_2 = 80^\circ\text{C}$ při tlaku $P_2 = 111,5 \text{ kPa}$. Jaké je jeho měrné skupenské teplo varu?

Návod: Clausiova-Clapeyronova rovnice popisuje P – T křivku nasycených par dvoufázového systému.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \Delta v},$$

kde l je molární skupenské teplo fázového přechodu a $\Delta v = v_p - v_k = \frac{V_p}{n_p} - \frac{V_k}{n_k}$ je rozdíl příslušných molárních objemů, v našem případě plynné fáze v_p a kapaliny v_k . Pro teploty nižší než kritická teplota a nízký tlak lze předpokládat, že plynná fáze bude zabírat mnohem větší objem než kapalná $v_p \gg v_k$

$$\Delta v = v_p \left(1 - \frac{v_k}{v_p} \right) \approx v_p,$$

a bude podléhat rovnici ideálního plynu

$$v_p = \frac{RT}{P}.$$

V takovém případě můžeme psát

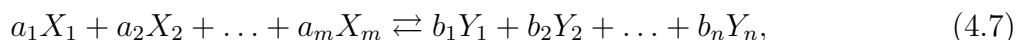
$$\frac{dP}{dT} = \frac{lP}{RT^2},$$

pokud tuto rovnici zintegrujeme mezi dvěma body rovnováhy (T_1, P_1) a (T_2, P_2) za předpokladu $l \neq l(T)$, dostaneme

$$\begin{aligned}\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} &= \frac{l}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}, \\ \ln P_2 - \ln P_1 &= -\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \\ \ln \frac{P_1}{P_2} &= -\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).\end{aligned}$$

Tento tvar Clausiovy-Clapeyronovy rovnice udává $P - T$ křivku pro náš příklad. Stačí do něj dosadit a vyjde $l \doteq 31,4 \text{ kJ/mol}$. Jelikož molární hmotnost tetrachlóru je $m_n = 153,81 \text{ g/mol}$, převedeme molární skupenské teplo na měrné jako $\bar{l} = \frac{l}{m_n} \doteq 204,22 \text{ J/g}$. Pro srovnání, měrné skupenské teplo vody je $2264,76 \text{ J/g}$.

Následující dva příklady jsou zaměřeny na procvičení chemické rovnováhy pro ideální plyny. K jejich řešení budeme potřebovat trochu teorie, jejíž podrobný výklad je předmětem přednášek. Uvažujme obecnou chemickou reakci popsanou chemickou rovnicí



kde obvykle na levé straně máme látky X_i , které do reakce vstupují (reaktanty), a na pravé straně látky Y_i , které z ní vystupují (produkty). Koeficienty a_i a b_i určují počty molů odpovídající látky, které se této reakce účastní. Jak napovídají obousměrné šipky, každá reakce je v principu obousměrná. To znamená, že produkty reakce spolu navzájem ve větší či menší míře znovu reagují a produkují zpátky reaktanty. Oba tyto procesy běží proti sobě a nás zajímá na jakých hodnotách se ustálí výsledné koncentrace látek účastnících se této reakce při dosažení chemické rovnováhy. Předpokládejme dále, že všechny látky účastnící se reakce jsou v plynném stavu a reakce probíhá při tlaku P a teplotě T takové, že lze tyto plyny modelovat jako ideální. Pak výsledné koncentrace látek jsou dány Guldberg-Wageho zákonem ve tvaru

$$\prod_{i=1}^{m+n} c_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} K(T), \quad (4.8)$$

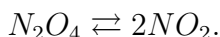
kde $K(T)$ je chemická rovnovážná konstanta určená pouze teplotou, při které reakce probíhá. Stechiometrické koeficienty jsou definovány vztahem

$$\nu_i = \begin{cases} -a_i & \text{pro } i \in \{1, \dots, m\} \\ b_{i-m} & \text{pro } i \in \{m+1, \dots, m+n\}. \end{cases} \quad (4.9)$$

Na první pohled by se mohlo zdát, že jedna rovnice (4.8) není postačující k určení rovnovážných koncentrací všech látek. Opak je ale pravdou, neboť látky reagují a vznikají v poměrech daných chemickou rovnicí (4.7). Nicméně, řešení polynomiální rovnice (4.8) je pro většinu chemických reakcí problém řešitelný pouze numericky na počítačích. Následující dva příklady představují světlé výjimky.

Příklad 4.11. Le Chatelierův princip pro chemickou rovnováhu poprvé: Dinitrogen tetraoxid N_2O_4 tvoří chemickou rovnovážnou směs s oxidem dusičitým. Ukažte, že celá směs reaguje na zvýšení tlaku okolního prostředí, v kterém se směs nachází, snížením celkového počtu molů chemické směsi a směs tak po opětovném dosažení chemické rovnováhy zmenší svůj celkový objem.

Návod: Vzájemná přeměna obou sloučenin dusíku je popsána chemickou rovnicí



Předpokládejme, že na počátku máme pouze a molů dinitrogen tetraoxidu. V důsledku chemické reakce se počet molů dinitrogen tetraoxidu mění dle vztahu $n_a = a - x$ a počet molů oxidu dusičitého podobně jako $n_b = 2x$. Celkový počet molů chemické směsi je tedy $n = a + x$. Koncentrace N_2O_4 se proto mění jako $c_a = (a - x)/(a + x)$ a NO_2 vztahem $c_b = (2x)/(a + x)$. Stechiometrický koeficient pro N_2O_4 je $\nu_a = -1$ a pro NO_2 je $\nu = 2$. V chemické rovnováze se koncentrace řídí Guldberg-Waageho zákonem (4.8), který má v našem případě tvar

$$\left(\frac{a - x}{a + x}\right)^{-1} \left(\frac{2x}{a + x}\right)^2 = P^{-1}K(T).$$

Algebraickými úpravami upravíme levou stranu jako

$$\frac{4x^2}{a^2 - x^2} = P^{-1}K(T).$$

Označíme-li nyní $\alpha = x/a$ lze vyjádřit α ve tvaru

$$\alpha = \sqrt{\frac{K(T)}{K(T) + 4P}}.$$

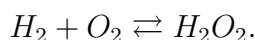
Snadno odtud nahlédneme, že zvýšíme-li tlak P , klesne hodnota α , tedy i hodnota x a také celkový počet molů směsi $n = a + x$. Z upravené stavové rovnice ideálního plynu

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{a + x}{P}RT$$

vidíme, že klesne objem celé chemické směsi nejen díky vyššímu tlaku, ale i v důsledku nižšího celkového počtu molů, kterým směs reaguje na změnu vnějších podmínek (změna tlaku). Tato reakce chemického systému na vnější zásah je příkladem Le Chatelierova principu.

Příklad 4.12. Le Chatelierův princip pro chemickou rovnováhu podruhé: Jednou z možností, jak vyrobit peroxid vodíku (H_2O_2), je nechat spolu přímo reagovat vodík s kyslíkem. Ukažte stejně jako v předcházejícím příkladu, že zvýšením tlaku okolního prostředí, dojde k posunu chemické rovnováhy mezi jednotlivými účastníky chemické reakce směrem k snížení celkového počtu molů chemické směsi.

Návod: Chemická reakce popisující výrobu peroxidu vodíku má tvar



Je-li počáteční množství vodíku a molů a kyslíku b molů, mění se množství vodíku, kyslíku a peroxidu během reakce jako $a - x$, $b - x$ a x . Celkové množství molů chemické směsi je tedy $n = a + b - x$. Stechiometrické koeficienty vodíku, kyslíku a peroxidu jsou v tomto pořadí -1 , -1 a 1 . V chemické rovnováze jsou jednotlivá množství plynů určena Guldberg-Waageho zákonem (4.8), který má v tomto případě tvar

$$\left(\frac{a - x}{a + b - x}\right)^{-1} \left(\frac{b - x}{a + b - x}\right)^{-1} \frac{x}{a + b - x} = PK(T)$$

Algebraickými úpravami zjistíme, že hledaný parametr x je řešením kvadratické rovnice

$$y(x) = x^2 - (a + b)x + abZ = 0, \quad Z = \frac{PK(T)}{1 + PK(T)}.$$

Pro řešení úlohy není nutné explicitně vyjadřovat parameter x . Stačí si uvědomit, že parametr $Z \leq 1$ pouze posunuje parabolu $y(x)$ ve směru osy y . V extrémním případě $Z = 1$ má rovnice $y(x) = 0$ dvě řešení $x_1 = a$ a $x_2 = b$. V reálné situaci kdy $Z < 1$, je celá parabola posunuta směrem dolů, přičemž větší kořen se posune ještě více doprava a tedy bude větší než $\max\{a, b\}$. Nemůže tedy být skutečným řešením chemické rovnováhy. Odtud, chemické rovnováze odpovídá pouze menší z obou kořenů rovnice $y(x) = 0$. Toto řešení je menší než obě počáteční hodnoty molů a a b . Nyní pokud zvýšíme tlak, zvýšíme tím i parametr Z a kořen rovnice $y(x) = 0$ odpovídající chemické rovnováze se posune v kladném směru k oběma počátečním hodnotám molů a a b . Vzroste tedy hodnota parametru x ale dojde k poklesu celkového počtu molů chemické směsi ($n=a+b-x$). Chemická směs tedy opět zareagovala na zvýšený tlak zmenšením celkového počtu molů a tedy i snížením celkového objemu.