

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 mikrostavů 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

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

Jejím obecným řešením je funkce $I(x) = A \ln x + B$, přičemž vlastnosti 1) až 3) ji dále upravují do tvaru

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

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

$$dU = TdS - \delta W. \quad (3.1)$$

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 přerozdělíme 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 ekvivalentní identitě

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1. \quad (3.2)$$

Např. první vztah z druhé série můžeme postupně převést na identitu (3.2) (proměnnou N můžeme vynechat, protože je konstantní 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 (3.2), 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.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y, z} = \frac{\partial(u, y, z)}{\partial(x, y, z)}, \quad (3.3)$$

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

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (3.4)$$

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

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz. \quad (3.5)$$

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 (3.5) dostaneme

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right] dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (3.6)$$

Porovnáním koeficientů u diferenciálů dx a dy ve výrazech (3.4) a (3.6) dostaneme vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x. \end{aligned} \quad (3.7)$$

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) :

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.8)$$

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

$$dU(S, V) = TdS - PdV. \quad (3.9)$$

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

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.10)$$

Dosazením (3.10) do (3.9) a porovnáním s (3.8) 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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (3.11)$$

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) :

$$\begin{aligned} dS(T, V) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \\ dS(T, P) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP, \end{aligned} \quad (3.12)$$

Stejně jako v předchozím příkladu chceme tyto diferenciály porovnat. Vyjádříme proto například diferenciál $dP(T, V)$. Po jeho dosazení do (3.12) 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 různé, 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 (3.2).

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 (3.2) 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

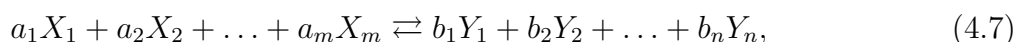
$$\frac{dP}{dT} = \frac{lP}{RT^2},$$

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 $l \doteq 31,4$ kJ/mol. Jelikož molární hmotnost tetrachlóru je $m_n = 153,81$ g/mol, převedeme molární skupenské teplo na měrné jako $\bar{l} = \frac{l}{m_n} \doteq 204,22$ J/g. Pro srovnání, měrné skupenské teplo vody je 2264,76 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

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

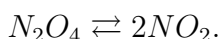
kde $K(T)$ je chemická rovnovážná konstanta určená pouze teplotou, při které reakce probíhá. Stechiometrické koeficienty jsou definovány vztahem

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

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

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

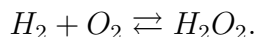
Snadno odtud nahlédneme, že zvýšíme-li tlak P , klesne hodnota α , tedy i hodnota x a také celkový počet molů směsi $n = a + x$. Z upravené stavové rovnice ideálního plynu

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

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.

Kapitola 5

Statistické soubory a jejich aplikace na klasické Hamiltonovské systémy

V této části nyní zúročíme úsilí, které jsme vložili do porozumění základům pravděpodobnosti, statistiky, nejpravděpodobnějšího rozdělení a termodynamiky. Naším cílem je syntézou poznatků z předchozích kapitol vybudovat různé statistické soubory. Množné číslo tu není použité omylem, neboť statistických souborů je celá řada. Který z nich zvolit vždy závisí na vlastnostech studovaného systému. Hlavním úlohu v této volbě sehrává fakt, jak je daný systém otevřený ke svému okolí. Okolí je modelováno jako lázeň s fixními intenzivními parametry jako je teplota, tlak, chemický potenciál, nebo třeba úhlová rychlost rotující nádoby, v které se plyn nachází, a další. Otevřeností systému vůči okolí pak máme na mysli, jaké extenzivní veličiny si s tímto okolím může systém vyměňovat a nebo přesněji, které z veličin si s okolím vyměňuje významným způsobem a které výměny extenzivních veličin zanedbáváme (různé typy izolace systému vůči okolí jsou vždy do jisté míry naší idealizací). Typicky jde například o výměnu energie v podobě tepla, výměnu objemu například při pohyblivém pístu, výměnu částic s okolím nebo výměnu hybnosti či momentu hybnosti s okolím. Pro okolí musí být výměna těchto extenzivních veličin zanedbatelná vzhledem k jeho celkovým hodnotám těchto extenzivních veličin, aby hodnoty intenzivních parametrů, které charakterizují lázeň, zůstávaly během výměny konstantní. Například dochází-li k výměně tepla mezi studovaným systémem a okolím o teplotě T , mohou být relativní fluktuace energie z pohledu studovaného systému velké, ale pro tepelnou lázeň tvořící okolí jsou zanedbatelné. Jinými slovy, tepelná kapacita okolí musí být vzhledem k tepelné kapacitě systému obrovská a teplota okolí se díky tomu prakticky nemění. Podobně pokud si systém vyměňuje objem s okolím, musí být objem okolí mnohem větší než je objem systému. Tlak uvnitř tohoto okolí pak zůstává v rámci těchto výměn objemu téměř konstantní.

Ke každé fluktuující extenzivní veličině systému máme tedy vztažený jeden intenzivní parametr okolí a tyto parametry kontrolují střední hodnoty fluktuujících veličin systému. Různý výběr těchto fluktuujících veličin, tj. způsobu interakce systému s okolím, vede ke konstrukci různých statistických souborů. V rámci těchto cvičení zkonstruujeme čtyři různé statistické soubory (ty nejčastěji používané) a aplikujeme je na řešení úloh uvedených v poslední části této kapitoly.

5.1 Statistický soubor a jeho vlastnosti

Dříve než začneme s konstrukcí konkrétních statistických souborů, si ukážeme některé vlastnosti obecného statistického souboru. Uvažujme fyzikální systém s diskrétní množinou mikrostavů $\gamma \in \Omega$. Systém má zadané střední hodnoty funkcí A_j definovaných na mikrostavech. Připomeňme, že nejpravděpodobnější (rovnovážné) rozdělení mikrostavů má v tomto případě tvar

$$w_\gamma = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j^\gamma \right),$$

kde Z je partiční suma

$$Z(\{\lambda_j\}) = \sum_{\gamma \in \Omega} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j^\gamma \right).$$

Odvodíme si nyní několik velmi důležitých vztahů, které z tvaru nejpravděpodobnějšího rozdělení plynou. Ukazují, že většinu informací o systému můžeme získat i bez znalosti nejpravděpodobnějšího rozdělení, a sice přímo z partiční sumy. Zároveň, jak uvidíme, jsou tyto vztahy důležitým mostem mezi statistickou fyzikou a termodynamikou.

V tomto bodě považujeme za důležité zdůraznit, že partiční suma je v těchto vztazích chápána jako funkce nezávislých Lagrangeových multiplikátorů λ_j . My brzy uvidíme, že Lagrangeovy multiplikátory jsou funkcemi intenzivních parametrů charakterizujících okolí. Tyto funkce intenzivních parametrů už pak nezávislé nejsou. Zde ale následující vztahy fungují skutečně jen, pokud v nich Lagrangeovy multiplikátory vystupují jako nezávislé proměnné.

1. Střední hodnoty se vyjádří derivací logaritmu Z podle příslušného Lagrangeova multiplikátoru:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = - \sum_\gamma A_i^\gamma \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j^\gamma \right) = - \sum_\gamma A_i^\gamma w_\gamma = - \langle A_i \rangle. \quad (5.1)$$

Stačí tedy spočítat partiční sumu a střední hodnoty dostaneme pohodlně pomocí tohoto vztahu.

2. Diferenciál entropie se vyjádří pomocí diferenciálů $d\langle A_j \rangle$:

$$\begin{aligned} dS &= kd(\ln Z) + kd \left(\sum_j \lambda_j \langle A_j \rangle \right) = k \sum_j \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j} d\lambda_j + k \sum_j (\lambda_j d\langle A_j \rangle + \langle A_j \rangle d\lambda_j) \\ &= k \sum_j \lambda_j d\langle A_j \rangle. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Jde o velmi důležitý vztah, který nám umožňuje identifikovat význam Lagrangeových multiplikátorů. Skutečně, nejpravděpodobnější rozdělení popisuje systém v rovnováze. Diferenciál entropie proto popisuje změnu entropie mezi dvěma infinitezimálně blízkými

rovnovážnými stavy. Z pohledu termodynamiky, jde tedy o změnu statistické entropie při kvazistatickém procesu. Ztožníme-li nyní statistickou entropii s termodynamickou entropií, můžeme vztah (5.2) přepsat do tvaru

$$\delta Q = T dS = \sum_j (kT \lambda_j) d\langle A_j \rangle.$$

Vztah vyjadřuje, jakým způsobem se infinitezimální množství tepla dodané při kvazistatickém procesu do systému přerozdělí na změny extenzivních veličin. První princip termodynamiky pro kvazistatické procesy (3.1) ale také určuje, jak se infinitezimální množství tepla dodané do systému při kvazistatickém procesu přerozdělí na změnu vnitřní energie a vykonanou práci, tedy také vyjádřené pomocí změn stejných extenzivních veličin. Z porovnání obou diferenciálních forem identifikujeme jednotlivé Lagrangeovy multiplikátory jako funkce intenzivních parametrů. Jde o obecný postup, jehož aplikaci si ukážeme na konkrétních statistických souborech.

3. Entropie rovnovážného rozdělení je dána součtem $\ln Z$ a středních hodnot pozorovatelných vynásobených příslušnými Lagrangeovými multiplikátory:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln w_{\gamma} = -k \sum_{\gamma} w_{\gamma} \ln \left(\frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j^{\gamma} \right) \right) \\ &= k \ln Z \sum_{\gamma} w_{\gamma} + k \sum_j \lambda_j \sum_{\gamma} w_{\gamma} A_j^{\gamma} \\ &= k \ln Z + k \sum_j \lambda_j \langle A_j \rangle. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Vztah můžeme přepsat do tvaru

$$-kT \ln Z = \sum_j (kT \lambda_j) \langle A_j \rangle - TS.$$

Pravá strana připomíná nějaký termodynamický potenciál a taky tomu, jak uvidíme, vždy bude. Pomocí tohoto vztahu přejdeme od partiční sumy k odpovídajícímu termodynamickému potenciálu a následně k dalším termodynamickým veličinám.

4. Kovariance (míra závislosti dvou pozorovatelných veličin) je dána druhou derivací $\ln Z$ podle příslušných Lagrangeových multiplikátorů

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \\ &= \sum_{\gamma} A_i^{\gamma} A_j^{\gamma} \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_k \lambda_k A_k^{\gamma} \right) - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right) \\ &= \langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = (\Delta A_i \Delta A_j). \end{aligned} \quad (5.4)$$

5. Variance je speciální případ předchozího vztahu pro $i = j$,

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i^2} = \langle A_i^2 \rangle - \langle A_i \rangle^2 = (\Delta A_i)^2. \quad (5.5)$$

Snadno se sami přesvědčíte, že všechny uvedené vztahy zůstanou v platnosti i pro systémy se spojitou množinou mikrostavů.

Postup při konstrukci statistických souborů je vlastně vždy stejný a lze jej shrnout do následujících bodů.

- Nejdříve musíme určit množinu mikrostavů daného systému.
- Dále musíme určit, které z extenzivních veličin (energie, počet částic, objem,...) si systém vyměňuje s okolím. Tyto pak vystupují v popisu jako náhodné veličiny, u nichž známe pouze jejich střední hodnoty kontrolované intenzivními parametry okolí (teplota, chemický potenciál, tlak,...). Ostatní extenzivní veličiny, u kterých nedochází k výměně s okolím, vystupují v popisu jako konstantní parametry. Může se tak stát, že v některém statistickém souboru daná extenzivní veličina vystupuje jako náhodná veličina a v jiném jako parametr. Například v statistickém souboru pro plyn v pevně dané nádobě bude objem vystupovat jako parametr, ale v souboru pro plyn v nádobě s pohyblivým pístem či v balónku jako náhodná pozorovatelná.
- Určíme rovnovážný stav, tj. nejpravděpodobnější rozdělení. Spočítáme partiční sumu, což je obvykle nejobtížnější překážka. Analyticky ji lze vyřešit jen pro nemnoho fyzikálních systémů, mezi něž patří ideální plyny.
- Určíme fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů porovnáním vztahu pro diferenciál entropie (5.2) s prvním principem termodynamiky pro kvazistatické procesy (3.1) upravený pro daný systém. Někdy to ale znamená, že musíme najít vztah pro práci, kterou daný systém koná. To nemusí být vždy jednoduché.
- Střední hodnoty náhodných veličin, jejich fluktuace atd. pak určíme pomocí vztahů (5.1), (5.4) a (5.5).
- Příslušný termodynamický potenciál a z něj plynoucí termodynamické veličiny dostaneme ze vztahu (5.3).

V rámci cvičení vynecháváme mikrokanonický soubor, který je pro řešení úloh ze statistické fyziky velmi nepraktický. Řešení i těch nejjednodušších úloh je v mikrokanonickém souboru velmi komplikované a je tedy vhodné jej demonstrovat na nějaké úloze spíše v rámci přednášky.

5.2 Kanonický soubor

V kanonickém souboru předpokládáme, že systém si vyměňuje s okolím pouze energii v podobě tepla. Energie systému je jediná náhodná veličina, kterou uvažujeme. Všechny ostatní veličiny, které daný studovaný systém popisují, jsou považovány v rámci kanonického systému za konstatní. Může jít o objem, počet částic, magnetizace systému a další, to záleží na studovaném systému. Předpokládejme opět, že γ indexuje mikrostavy studovaného systému a E_γ je energie mikrostavu γ . Formálně budeme tedy situaci popisovat, jako kdyby systém měl diskrétní množinu mikrostavů. Nicméně jde jen o formální popis. Pokud bude mít systém spojitou množinu mikrostavů, pravděpodobnostní rozdělení se změní na hustotu pravděpodobnosti a suma přes mikrostavy přejde na integrál. Vše ostatní zůstává stejné.

Předpokládáme nyní, že střední hodnota energie – vnitřní energie U je známa a příslušný Lagrangeův multiplikátor k této podmínce se standardně označuje jako β

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\gamma} E_{\gamma} w_{\gamma} \quad \dots \quad \beta.$$

Rovnovážné kanonické rozdělení mikrostavů má tvar

$$w_{\gamma} = \frac{1}{Z_K} \exp(-\beta E_{\gamma}), \quad (5.6)$$

kde

$$Z_K(\beta) = \sum_{\gamma} \exp(-\beta E_{\gamma}) \quad (5.7)$$

je kanonická partiční suma. Vnitřní energie je určena vztahem (5.1)

$$U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}.$$

Nyní určíme fyzikální význam Lagrangeova multiplikátoru β . Vyjdeme z diferenciálu entropie (5.2), který má v tomto případě podobu

$$dS = k\beta dU.$$

První princip termodynamiky pro systém, kde všechny extenzivní veličiny jako je objem, počet částic a magnetizace, atd (kromě energie) jsou konstatní, má tvar

$$\delta Q = TdS = dU + \underbrace{\mu}_{=0} dN + \underbrace{\delta W}_{=0} = dU.$$

Porovnáním těchto diferenciálů dostáváme vztah $\beta = \frac{1}{kT}$. Lagrangeův multiplikátor β má tedy význam inverzní teploty, jeho rozměr je $[\beta] = J^{-1}$. Partiční suma i pravděpodobnostní rozdělení jsou tedy bezrozměrné.

Ze vztahu (5.3) dostaneme pro entropii rovnovážného rozdělení kanonického souboru vztah

$$S = k \ln Z_K + \frac{1}{T} U.$$

Snadno nahlédneme, že kanonický soubor, resp. jeho partiční suma, je svázán s termodynamickým potenciálem volnou energií

$$-kT \ln Z_K = U - TS = F. \quad (5.8)$$

Pokud studovaný systém má definovaný objem a tlak je stavovou funkcí tohoto systému, můžeme jeho stavovou rovnici určit z Maxwellova vztahu

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

5.2.1 Klasický ideální plyn

Důležitým fyzikálním systémem objevujícím se v nejrůznějších variantách úloh je klasický ideální plyn, který je tvořen identickými klasickými neinteragujícími částicemi. Prostor mikrostavů jedné částice je její fázový prostor $\mathcal{X}_j = \Gamma$, pro soubor N částic pak platí

$$\mathcal{X} = \underbrace{\Gamma \times \Gamma \times \dots \times \Gamma}_{N \times} = \Gamma_N.$$

Mikrostav plynu složeného z fixního počtu N jednoatomových molekul je charakterizován uspořádanou $2N$ -ticí vektorů souřadnic a hybností $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_N,)$, kde $\vec{q}_i = (q_{i1}, q_{i2}, q_{i3})$ je vektor polohy i -tého atomu a $\vec{p}_i = (p_{i1}, p_{i2}, p_{i3})$ je vektor hybnosti i -tého atomu.

To co jsme ale doposud popsali jsou mikrostavy klasických částic. Ve skutečnosti se jednotlivé částice plynu řídí kvantovými zákony mikrosvěta, nic jako klasická částice neexistuje. My ale přesto si chceme udržet možnost studovat statistické chování velkého počtu částic plynu pomocí klasického popisu mikrostavů, neboť je to mnohem jednodušší. Ukazuje se, že pro tzv. klasickou limitu požadující nízkou hustotu částic a vysokou teplotu, to možné je. V rámci podmínek této klasické limity tedy mluvíme o klasickém ideálním plynu, mimo ně lze plyn popisovat pouze jako kvantový. Nicméně tato klasická limita, kdy přecházíme od kvantového popisu ke klasickému, vyžaduje určitou korekci. Všude, kde integrujeme přes nějakou množinu klasických mikrostavů (střední hodnoty) je nutné integrační faktor $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ nahradit integračním faktorem $d\mathbf{q}d\mathbf{p}/(h^{3N}N!)$, tj.

$$\int_{\Gamma} F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \longrightarrow \int_{\Gamma} F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}N!},$$

kde $h = 6.62607015 \times 10^{-34} [\text{J.s}]$ je Planckova konstanta a $d\mathbf{q}d\mathbf{p} = \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i d\vec{p}_i$. V obecném případě je výraz, kterým se dělí integrační faktor $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$, roven $h^s N_{perm}$, kde s je počet stupňů volnosti systému částic a N_{perm} je počet permutací částic, který nemění stav nerozlišitelných identických částic v souboru. Pokud máme například systém skládající se ze dvou různých plynů s N_1 a N_2 částicemi, bude tento dělicí faktor $h^{3(N_1+N_2)} N_1! N_2!$, neboť částice různých plynů nejsou identické, jsou rozlišitelné a jejich vzájemnou záměnou vzniká

nový stav. Rozměrovou analýzou se přesvědčíme, že takto modifikovaný integrující faktor je vždy bezrozměrný.

Ideální plyn znamená, že částice spolu navzájem neinteragují. Celkový hamiltonián $H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ je tedy dán prostým součtem hamiltoniánů jednotlivých částic, neobsahuje žádné interakční členy, které by závisely na souřadnicích více částic (například vzájemné vzdálenosti částic). Všechny částice jsou identické, mají tedy stejný hamiltonián $H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ a my dostáváme

$$H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^N H(\vec{q}_j, \vec{p}_j). \quad (5.9)$$

Hustota pravděpodobnosti $w_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ popisující rovnovážný stav kanonického souboru je nejpravděpodobnější (rovnovážné) rozdělení N částic plynu na jejich fázovém prostoru Γ_N ,

$$w_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_K} \exp(-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})),$$

kde Z_K je **kanonická partiční suma** (Maxwell-Boltzmannova statistika). Zde ale pozor, neboť změna integračního faktoru upravuje i partiční sumu a hustota pravděpodobnosti tak zůstává správně normovaná na jednotku. Odtud dostáváme kanonickou partiční sumu pro klasický plyn ve tvaru

$$Z_K = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma_N} \exp(-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}. \quad (5.10)$$

Pro neinteragující částice s hamiltoniánem (5.9) se dá partiční suma dále zjednodušit

$$Z_K = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) d\vec{q} d\vec{p} \right)^N = \frac{1}{N!} z^N, \quad (5.11)$$

kde z označuje **jednočásticovou partiční sumu**

$$z = \frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) d\vec{q} d\vec{p}. \quad (5.12)$$

Dostáváme tzv. korigovanou Maxwell-Boltzmannovu statistiku. Možná si nyní kladete otázku, zda byly tyto korekce integrujícího faktoru a partiční sumy vůbec nutné. Ve výpočtu střední hodnoty libovolné náhodné veličiny $F(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ se totiž tyto korekce navzájem vyruší

$$\langle F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle = \frac{1}{\underbrace{\int_{\Gamma_N} \exp(-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{h^{3N} N!}}_{Z_K}} \int_{\Gamma_N} \exp(-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})) F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{h^{3N} N!}.$$

Střední hodnoty všech veličin a tedy i jejich kovariance a variance zůstávají touto korekcí nepoznamenány. Má tedy tato korekce nějaký zásadní efekt? Ano má ve výpočtu veličin,

kteřé závisí nelineárně na hustotě pravděpodobnosti. Takovou veličinou je entropie. Díky této korekci a s použitím Stirlingovy formule se objeví v entropii nový člen $-kN \ln N$, na který jsem narazili již u termodynamické entropie (4.1). Tento člen je odpovědný za aditivitu entropie. Pokud by jsme tedy tuto korekci neudělali, entropie by nebyla aditivní a dospěli by jsme k tzv. Gibbsovu paradoxu.

Závěrem je důležité zdůraznit, že tato korekce $1/(h^s N_{perm})$ se aplikuje pouze u klasického systému částic.

5.3 Grandkanonický soubor

Grandkanonický soubor si ve srovnání s kanonickým souborem může s okolím vyměňovat nejen teplo ale i částice. Náhodnou veličinou je nyní energie a počet částic systému. Popis mikrostavu grandkanonického souboru tedy musí zahrnovat i počet částic daného mikrostavu. Přirozenou volbou je nejdříve zvolit počet částic daného grandkanonického mikrostavu, čímž se další popis mikrostavu stává popisem kanonického mikrostavu. Libovolný mikrostav grandkanonického souboru ω lze tedy zapsat jako

$$\omega = (N, \gamma_N),$$

kde γ_N je mikrostav kanonického souboru s N částicemi. Rozsah počtu částic v popisu grandkanonického mikrostavu je dán fyzikálním systémem, který studujeme. Proto jej v sumách nijak neupřesňujeme.

Nyní předpokládáme znalost středních hodnot energie a počtu částic. Lagrangeův multiplikátor k energii opět označíme β , k počtu částic se standardně volí Lagrangeův multiplikátor jako $-\alpha$

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_{N, \gamma_N} E_{\gamma_N} w_{N, \gamma_N} \quad \dots \quad \beta, \\ \langle N \rangle &= \sum_{N, \gamma_N} N w_{N, \gamma_N} \quad \dots \quad -\alpha. \end{aligned}$$

Rovnovážné rozdělení mikrostavů $\omega = (N, \gamma_N)$ grandkanonického systému má tvar

$$w_{N, \gamma_N} = \frac{1}{Z_G} \exp(-\beta E_{\gamma_N} + \alpha N), \quad (5.13)$$

kde Z_G je grandkanonická partiční suma

$$Z_G = \sum_{N, \gamma_N} \exp(-\beta E_{\gamma_N} + \alpha N) = \sum_N \exp(\alpha N) \sum_{\gamma_N} \exp(-\beta E_{\gamma_N}) = \sum_N \exp(\alpha N) Z_K(N). \quad (5.14)$$

$Z_K(N)$ je kanonická partiční suma souboru N částic.

Vnitřní energie plynu a střední počet částic se určí pomocí vztahů (pro zjednodušení zápisu budeme psát místo $\langle N \rangle$ pouze N)

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_{\alpha}, \quad N = + \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} \right)_{\beta}.$$

Fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů α, β opět určíme ze vztahu pro diferenciál entropie rovnovážného rozdělení (5.2)

$$dS = k\beta dU - k\alpha dN.$$

Z prvního principu termodynamiky pro kvazistatické procesy při konstantních ostatních extenzivních parametrech zároveň máme

$$\delta Q = TdS = dU - \mu dN + \underbrace{\delta W}_{=0} = dU - \mu dN.$$

Porovnáním koeficientů v obou diferenciálních formách dostáváme

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{\mu}{kT}.$$

Lagrangeův multiplikátor α je bezrozměrný v souladu s tím, že α odpovídá vazbě na střední počet částic, který představuje bezrozměrnou veličinu. Ze vztahu (5.14) a (5.13) je vidět, že grandkanonická partiční suma i rozdělení jsou bezrozměrné.

Pro entropii grandkanonického souboru dostáváme z (5.3)

$$S = k \ln Z_G + \frac{1}{T}U - \frac{\mu}{T}N,$$

z čehož snadno vyjádříme grandkanonický potenciál

$$-kT \ln Z_G = U - TS - \mu N = \Omega.$$

Odtud určíme stavovou rovnici plynu, protože platí vztah

$$\Omega = -PV = -kT \ln Z_G. \quad (5.15)$$

5.3.1 Klasický ideální plyn

Uvažujme opět klasický plyn složený z identických částic. Počet jeho částic může být libovolný. Grandkanonická partiční suma získává v jeho případě překvapivě jednoduchý tvar

$$Z_G = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\alpha N} Z_K(N) = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\alpha N} \frac{1}{N!} (z)^N = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} (e^\alpha z)^N,$$

neboť suma se dá snadno sečíst (je to Taylorův rozvoj exponenciely)

$$Z_G = \exp(ze^\alpha), \quad (5.16)$$

kde z je jednočásticová partiční suma (5.3).

5.4 Izotermicko-izobarický soubor pro klasický plyn

Uvažujme nyní klasický plyn s konstantním počtem částic N , který si může s okolím vyměňovat teplo a objem. Obě tyto veličiny jsou náhodnými pozorovatelnými, jejichž střední hodnoty jsou kontrolované teplotou a tlakem okolí T a P . Parametry izotermicko-izobarického souboru jsou tedy T, P, N , což jsou přirozené proměnné Gibbsova potenciálu (viz. kapitola 3.2.4). Podobně jako u grandkanonického souboru je výhodné popsat mikrostav ω izotermicko-izobarického souboru tak, že nejdříve nastavíme objem mikrostavu V a dále již mikrostav popíšeme jako kanonický mikrostav $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma_N(V)$ s fixním objemem V , tj. $\omega = (V, (\mathbf{q}, \mathbf{p}))$. Předpokládáme, že objem systému je spojitý a není nikterak omezený. Označme Lagrangeův multiplikátor odpovídající střední hodnotě energie β a střední hodnotě objemu γ

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \int_0^{+\infty} dV \left(\int_{\Gamma_N(V)} H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) w(V, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N} N!} \right) \cdots \beta, \\ \langle V \rangle &= \int_0^{+\infty} dV \left(\int_{\Gamma_N(V)} V w(V, \mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N} N!} \right) \cdots \gamma. \end{aligned} \quad (5.17)$$

$H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ je hamiltonián N částic v objemu V . Partiční suma izotermicko-izobarického souboru je potom rovna

$$\tilde{Z} = \int_0^{+\infty} dV e^{-\gamma V} \left(\int_{\Gamma_N(V)} e^{-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N} N!} \right) = \int_0^{+\infty} e^{-\gamma V} Z_K(N, V) dV,$$

kde $Z_K(N, V)$ je kanonická partiční suma pro N částic plynu v objemu V (5.10). Vnitřní energie plynu a střední objem se určí pomocí vztahů

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} \right)_{\gamma}, \quad V = - \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma} \right)_{\beta}.$$

Pro jednoduchost zápisu píšeme V místo $\langle V \rangle$.

Určíme fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů β a γ . Vyjdeme z diferenciálu entropie rovnovážného rozdělení

$$dS = k\beta dU + k\gamma dV.$$

Protože je počet částic plynu konstantní, pro diferenciál vnitřní energie platí

$$dU = \frac{1}{k\beta} dS - \frac{\gamma}{\beta} dV = T dS - P dV.$$

Musí tedy platit

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma = \frac{P}{kT}.$$

Rozměr Lagrangeova multiplikátoru γ je tedy $[\gamma] = m^{-3}$. To koresponduje s tím, že γ je Lagrangeův multiplikátor vazby na střední hodnotu objemu. Entropie rovnovážného rozdělení je rovna

$$S = k \ln \tilde{Z} + \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V.$$

Odtud snadno vyjádříme Gibbsův potenciál

$$-kT \ln \tilde{Z} = U - TS + PV = G.$$

Stavovou rovnici plynu určíme ze vztahu pro střední hodnotu objemu.

5.5 Statistický soubor pro plyn v rotující nádobě

V této části se budeme zabývat klasickým ideálním plynem uzavřeným v rotující nádobě. Rotující nádoba s momenty setrvačnosti I_1, I_2, I_3 se otáčí kolem vybrané osy úhlovou rychlostí $\vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Plyn je v tepelné rovnováze se stěnami válce o teplotě T a má konstantní počet molekul N . V důsledku interakce molekul se stěnami nádoby si plyn vyměňuje moment hybnosti s nádobou. V důsledku toho je moment hybnosti plynu $\vec{L}$ náhodná veličina a její střední hodnota $\langle \vec{L} \rangle$ je obecně nenulová. Zde si dovolíme menší odbočku. Nabízí se myšlenka, že ve skutečnosti i s nerotující nádobou si plyn vyměňuje moment hybnosti, a tedy by jsme tuto náhodnou pozorovatelnou měli vždy zahrnout do popisu statistického souboru pro plyn v nádobě. Tedy i do kanonického souboru, neboť potlačit výměnu hybnosti mezi plynem a okolím nejde. Jak ale uvidíme za chvíli, pro nádobu, která je v klidu, je výsledné pravděpodobnostní rozdělení identické s kanonickým rozdělením. Nicméně pokud chceme počítat fluktuace momentu hybnosti plynu v nerotující nádobě, je snazší díky vztahu (5.5) počítat je v statistickém souboru pro plyn v rotující nádobě s $\vec{\omega} = \vec{0}$.

Ke každé složce $\langle L_i \rangle$ ($i \in \{1, 2, 3\}$) tohoto vektoru středních hodnot je nutné zavést příslušný Lagrangeův multiplikátor λ_i , které budeme dohromady označovat vektorem $\vec{\lambda}$. Rovnovážné rozdělení mikrostavů plynu v rotující nádobě je dáno vztahem

$$w_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_{rot}} \exp \left[-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \vec{\lambda} \vec{L}_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right],$$

s partiční sumou ve tvaru

$$Z_{rot} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_N} \exp \left[-\beta H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - \vec{\lambda} \vec{L}_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \right] d\mathbf{q} d\mathbf{p},$$

kde $\vec{L}_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ je celkový moment hybnosti plynu, jehož stav je popsán mikrostavem $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma_N$. Pozor, zde je mikrostav totožný s mikrostavem v kanonickém souboru, neboť moment hybnosti je polohami a hybnostmi jednotlivých částic určen. Pro neinteragující plyn, kdy $H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N H(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$ a $\vec{L}_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \vec{L}(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$, lze opět partiční sumu napsat pomocí jednočásticové partiční sumy

$$Z_{rot} = \frac{1}{N!} z^N,$$

kde z má nyní tvar

$$z = \frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp \left[-\beta H(\vec{q}, \vec{p}) - \vec{\lambda} \vec{L}(\vec{q}, \vec{p}) \right] d\vec{q} d\vec{p}.$$

$H(\vec{q}, \vec{p})$ a $\vec{L}(\vec{q}, \vec{p})$ jsou opět jednočásticový hamiltonián a moment hybnosti.

Nyní musíme určit fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů. Podobně jako v předcházejících případech vyjdeme z prvního principu termodynamiky $dQ = dU + dW$. Předpokládáme, že celý systém (plyn + nádoba) je tepelně izolovaný, nepůsobí na něj vnější síla a nádoba nemůže měnit své rozměry. Jediný způsob, kterým může plyn uvnitř nádoby konat práci, je na úkor rotační kinetické energie nádoby. Kinetickou energii rotujícího tělesa lze psát ve tvaru

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 (\mathcal{L}_i)^2 / I_i,$$

kde $\vec{\mathcal{L}}$ jsme označili moment hybnosti nádoby. Práci plynu můžeme tedy vyjádřit jako

$$dW = dE_k = \sum_{i=1}^3 \frac{\mathcal{L}_i}{I_i} d\mathcal{L}_i = \vec{\omega} d\vec{\mathcal{L}}.$$

Poslední rovnost plyne ze vztahu $\vec{\mathcal{L}} = (I_1\omega_1, I_2\omega_2, I_3\omega_3)$. Nevýhodou takto odvozené práce plynu je, že je vyjádřena pomocí momentu hybnosti nádoby. Stačí si ale uvědomit, že celkový moment hybnosti plynu a nádoby musí být konstantní ($\vec{L} + \vec{\mathcal{L}} = \text{const.}$), a tedy pro vzájemnou změnu momentu hybnosti plynu a nádoby dostáváme $d\vec{\mathcal{L}} = -d\vec{L}$. Ve výsledku tedy dostáváme

$$dQ = TdS = dU - \vec{\omega} d\vec{L}.$$

Porovnáním právě získaného vztahu se vztahem pro diferenciál entropie rovnovážného rozdělení

$$dS = k\beta dU + k\vec{\lambda} d\vec{L}$$

dostáváme, že musí platit

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \vec{\lambda} = -\beta\vec{\omega}.$$

Pokud je tedy například nádoba v klidu, je $\vec{\lambda} = \vec{\omega} = \vec{0}$ a my dostáváme v souladu s naším očekáváním rovnost rovnovážného rozdělení kanonického souboru a souboru pro plyn v rotující nádobě.

Vnitřní energie a moment hybnosti plynu určíme ze vztahů

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} \right)_{\vec{\lambda}}, \quad L_i = - \left(\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \lambda_i} \right)_{\beta, \lambda_{j \neq i}}. \quad (5.18)$$

Entropii lze spočítat ze vztahu

$$S = k \ln Z_{rot} + \frac{1}{T} U - \frac{1}{T} \vec{\omega} \vec{L}.$$

5.6 Příklady

Příklad 5.1. N molekul klasického ideálního plynu je v objemu V při teplotě T . Najděte kanonickou partiční sumu Z_K , stavovou rovnici, vnitřní energii a tepelnou kapacitu plynu.

Návod: Nejdříve určíme jednočasticovou partiční sumu z . Jednočasticový fázový objem splňuje $\Gamma = V \times \mathbb{R}^3$. Podle předchozího určíme z jako

$$z = \int_{\Gamma} \frac{d^3q d^3p}{h^3} \exp[-\beta H(\vec{q}, \vec{p})] = \frac{1}{h^3} \int_V d^3q \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \exp\left[-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}\right] = \frac{V}{h^3} \left(\int_{\mathbb{R}} dp \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \right)^3.$$

Jednočasticová partiční suma z je tedy úměrna součinu tří Gaussových integrálů a dostáváme tedy

$$z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Kanonická partiční suma tedy splňuje

$$Z_K = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N},$$

kde podle kapitoly 5.2 máme $\beta = \frac{1}{kT}$. Vnitřní energii U najdeme ze vztahu $U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$. Povšimneme si přitom, že Z_K je součin několika členů obsahujících různé parametry ($V, \beta, m, \dots$) - aplikací logaritmu se tento součin změní na součet logaritmů jednotlivých členů. Protože nás zajímá parciální derivace podle parametru β , jediné důležité členy jsou ty, které obsahují β a pro výpočet U tedy můžeme uvažovat $\ln Z_K \sim -\frac{3N}{2} \ln \beta$ a tedy:

$$U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT.$$

Odtud také snadno dostaneme tepelnou kapacitu C_V jako

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk.$$

Pro určení stavové rovnice nejdříve spočítáme volnou energii $F(T, V, N)$, k čemuž použijeme vztah (5.8):

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kT \ln Z_K = -kT \ln \left(\frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}N} \right) = \\ &= -\frac{3}{2} NkT \ln (2\pi m kT) - NkT \ln V + kT \ln (N! h^{3N}). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Odtud už snadno určíme tlak P jako

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

Příklad 5.2. Ideální ultrarelativistický plyn je v objemu V při teplotě T a má chemický potenciál μ . Najděte grandkanonickou partiční sumu Z_G , stavovou rovnici, střední počet částic a vnitřní energii.

Návod: Stejně jako v předchozím příkladu začneme určením jednočásticové partiční sumy z . Relativistická energie částice má tvar

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2}.$$

Ultrarelativistická limita nastane v případě, že člen $m_0^2 c^4$ příslušný klidové energii je zanedbatelný vůči kinetické energii částice a tedy $E \approx \sqrt{\vec{p}^2 c^2} = |\vec{p}|c$. Hamiltonián ultrarelativistické částice má tvar $H(\vec{q}, \vec{p}) = |\vec{p}|c = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}c$. Jednočásticovou partiční sumu určíme přechodem ke sférickým souřadnicím a substitucí vedoucí na Γ funkci:

$$\begin{aligned} z &= \int_{V \times \mathbb{R}^3} \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} \exp \left[-\beta \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2} c \right] = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi p^2 \sin \theta \exp[-\beta cp] = \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \frac{1}{(\beta c)^3} \int_0^\infty dt t^2 \exp[-t] = \frac{4\pi V}{(\beta ch)^3} \Gamma(3) = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \exp[-\beta cp] = \frac{8\pi V}{(\beta ch)^3}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Podle (5.16) tedy grandkanonická partiční suma Z_G splňuje

$$Z_G = \exp[e^\alpha z] = \exp \left[e^\alpha \frac{8\pi V}{(\beta ch)^3} \right],$$

kde $\beta = \frac{1}{kT}$ a $\alpha = \frac{\mu}{kT}$. Střední počet částic nalezneme pomocí $\ln Z_G = e^\alpha z$ jako

$$N = \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} \right)_\beta = e^\alpha z = \frac{8\pi V (kT)^3}{(ch)^3} e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (5.21)$$

Platí tedy $N = \ln Z_G = e^\alpha z$. Podobně určíme vnitřní energii, kde využijeme výsledku (5.21):

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_\alpha = -e^\alpha \frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{3e^\alpha z}{\beta} = 3NkT.$$

Stavovou rovnici určíme ze vztahu (5.15) jako

$$\Omega = -kT \ln Z_G = -NkT = -PV \Rightarrow PV = NkT,$$

nebo alternativně jako parciální derivaci

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(kT \exp \left[\frac{\mu}{kT} \right] \frac{8\pi V (kT)^3}{(ch)^3} \right) \right)_{T,\mu} = \frac{kT e^\alpha z}{V} = \frac{NkT}{V}.$$

Příklad 5.3. N molekul klasického ideálního plynu má teplotu T a tlak P . Najděte partiční sumu $\tilde{Z}$ izotermicko-izobarického souboru, stavovou rovnici a vnitřní energii.

Návod: Podle příkladu 5.1. víme, že $Z_K(V) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}$. Partiční suma izotermicko-izobarického souboru $\tilde{Z}$ tedy splňuje

$$\begin{aligned}\tilde{Z} &= \int_0^\infty dV e^{-\gamma V} Z_K(V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \int_0^\infty V^N e^{-\gamma V} dV = \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{\gamma^{N+1}} \int_0^\infty t^N e^{-t} dt = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{\gamma^{N+1}} \Gamma(N+1) = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{\gamma^{N+1}},\end{aligned}\tag{5.22}$$

přičemž $\beta = \frac{1}{kT}$ a $\gamma = \frac{P}{kT}$. Odtud snadno určíme vnitřní energii:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} \right)_\gamma = \frac{3}{2}(N+1)kT.$$

Podobně jako v předchozích příkladech, pro určení stavové rovnice použijeme vztahu mezi izotermicko-izobarickou partiční sumou a jistého termodynamického potenciálu, v tomto případě Gibbsova potenciálu:

$$G = -kT \ln \tilde{Z} = kTN \ln \gamma + \frac{3}{2}kTN \ln \beta + C = kTN \ln P - \frac{5}{2} \ln kT + C,$$

a platí tedy

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{kT(N+1)}{P}.$$

Pro velké množství částic je však $N+1 \approx N$ a výsledná vnitřní energie a stavová rovnice jsou tedy prakticky rovné vnitřní energii a stavové rovnici kanonického souboru z příkladu 5.1. Proč tedy řešit úlohu v izotermicko-izobarickém souboru? Na rozdíl od kanonického souboru se z něj dozvíme nejen střední hodnotu objemu, ale i fluktuace objemu.

Příklad 5.4. Soubor N klasických jednorozměrných harmonických oscilátorů je v tepelné rovnováze s rezervoárem o teplotě T . Určete kanonickou partiční sumu souboru a vnitřní energii.

Návod: Pro jednočasticovou partiční sumu z platí

$$\begin{aligned} z &= \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dqdp}{h} \exp[-\beta H(q, p)] = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{dqdp}{h} \exp\left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}\right)\right] = \\ &= \frac{1}{h} \int_{\mathbb{R}} dp \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \int_{\mathbb{R}} dq \exp\left[-\frac{\beta m\omega^2 q^2}{2}\right] = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} = \frac{2\pi}{\beta h\omega}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Na rozdíl od ideálního plynu jsou však harmonické oscilátory rozlišitelné - můžeme si představit, že sedí na přímce v předem definovaných pozicích, např. v $n \in \{1, \dots, N\}$. Partiční sumu Z_K tedy nebudeme dělit permutačním faktorem $N!$. Dostáváme

$$Z_K = \left(\frac{2\pi}{\beta h\omega}\right)^N, \quad U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} = NkT.$$

Příklad 5.5. N částic klasického ideálního plynu je uzavřeno v nekonečně vysoké válcové nádobě s podstavou o ploše S , který je umístěn v homogenním gravitačním poli. Stěny válce jsou udržovány na teplotě T nezávislé na výšce nad povrchem. Určete hustotu počtu částic plynu ve výšce h nad povrchem a tlak plynu $P(h)$.

Návod: Nejpravděpodobnější rozdělení pro jednu částici ve válci jehož stěny jsou udržované na teplotě T má tvar

$$w(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{z} \exp\left[-\beta \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + mgq_3\right)\right].$$

Nás však zajímá pouze pravděpodobnost, že se částice nachází ve výšce h nad povrchem. Určíme tedy marginální rozdělení $w(q_3)$ jako

$$\begin{aligned} w(q_3) &= \int_S dq_1 dq_2 \int_{\mathbb{R}^3} d^3p w(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{S}{z} \left(\int_{\mathbb{R}^3} d^3p \exp\left[-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right] \right) \exp[-\beta mgq_3] = \\ &= \mathcal{N} \exp[-\beta mgq_3], \end{aligned} \quad (5.24)$$

kde $\mathcal{N}$ je normalizační konstanta, kterou určíme z podmínky $\int_{\mathbb{R}_+} dq_3 w(q_3) = 1$. To vede na výslednou hustotu pravděpodobnosti

$$w(q_3) = \beta mg \exp[-\beta mgq_3].$$

Hustota počtu částic $n(h)$ je úzce svázána s hustotou pravděpodobnosti $w(h)$ částice vztahem

$$\frac{n(h)dh}{N} = w(h)dh$$

a odtud plynoucí

$$n(h) = N\beta mg \exp[-\beta mgh],$$

a tedy hustota počtu částic ve výšce h je

$$n(h) = \frac{Nmg}{kT} \exp \left[-\frac{mgh}{kT} \right].$$

Pro určení tlaku P ve výšce h nelze použít stavovou rovnici ideálního plynu v klasickém tvaru $PV = NkT$. Důvodem je, že tlak P není konstantní v celém systému a tedy není stavovou veličinou. Na výškovém intervalu $(h, h + dh)$ lze však tlak považovat za konstantní, roven hodnotě $P(h)$ a tedy stavovou veličinou v této oblasti. Pro válcovou slupku s podstavou S a výškou dh tedy platí stavová rovnice ideálního plynu. Počet částic v této slupce je roven $n(h)dh$. Dostáváme následující stavovou rovnici pro tuto infinitezimální část válce

$$P(h)dV(h) = kTdN(h) \rightarrow P(h)Sdh = kTn(h)dh = Nmg \exp \left[-\frac{mgh}{kT} \right]$$

a tedy

$$P(h) = \frac{Nmg}{S} \exp \left[-\frac{mgh}{kT} \right].$$

Tomuto vztahu se říká barometrická rovnice popisující závislost tlaku pro izotermickou atmosféru. Lze snadno upravit pro různé závislosti na teplotě, např. adiabatická atmosféra.

Dostáváme se k posledním dvěma příkladům této kapitoly. Oba dva se týkají plynové centrifugy, nástroje vyvinutého pro separaci izotopů prvku v plynném skupenství. V přírodě se prvky vyskytují v směsi izotopů, jejichž jádra mají stejný počet protonů, ale mají obecně různý počet neutronů. Tyto izotopy se tedy liší nepatrně ve svých hmotnostech, minimálně ve svých chemických vlastnostech, ale za to zásadně se mohou lišit ve svých fyzikálních vlastnostech. Jednou z takových vlastností je jejich stálost. Některé izotopy daného prvku mnohem snáze podléhají radioaktivnímu rozpadu než jiné. Prominentním příkladem je uran (28 známých izotopů), který existuje v přírodě ve dvou základních izotopech: lehčí uran-235 představující 0.72% přírodního uranu a těžší uran-238 s koncentrací 99.28%. Naneštěstí je právě lehčí uran-235 jediný dobře štěpitelný přírodní nuklid, jehož jádro lze snadno rozbít tepelnými neutrony. Z tohoto titulu je uran-235 velmi důležitý pro jadernou energetiku a zbrojní průmysl. Obě odvětví však vyžadují pro reálnou aplikaci mnohem vyšší koncentrace, jaderné palivo řádově procenta uranu-235 a jaderné zbraně desítky procent uranu-235. Je tedy nutné přírodní uran obohatit, tj. pomocí nějaké metody navýšit koncentraci ve prospěch lehčího uranu-235, přičemž vždy vzniká i velké odpadní množství ochuzeného uranu s ještě nižší koncentrací uranu-235, ale i ten má široké uplatnění.

K obohacení uranu se používají různé metody, všechny samozřejmě jsou postavené na drobném rozdílu v hmotnostech izotopů. Mezi nejefektivnější ale zároveň technicky nejnáročnější patří obohacování pomocí plynové centrifugy (metoda navržena roku 1919 a realizovaná poprvé 1935 ve Virginii). Typicky (Zippeho typ centrifugy) má tvar válce o poloměru přibližně 20cm rotujícího kolem své osy s frekvencí 1500 otáček za sekundu a více. Pro srovnání pračka má pár desítek otáček za sekundu. Povrch pláště centrifugy tak rotuje rychlostí několika

machů, což představuje pro konstrukci řadu technických výzev. Právě z tohoto důvodu byla pro komerční využití tato metoda ještě donedávna nedostupná a využívala se mnohem méně efektivní plynová difúze vyžadující asi 60 krát více energie. Do prostoru centrifugy je vstřikovávána směs izotopů v plynném stavu, v případě uranu jde o hexafluorid uranu o teplotě kolem 100°C. Částice plynu interakcí s povrchem nádoby získávají moment hybnosti a v důsledku toho hustota částic není ve všech místech válce stejná. Pro částice s různou hmotností (různé izotopy) se však toto rozdělení nepatrně liší a díky tomu máme v některých místech vnitřního prostoru centrifugy vybraný izotop obohacený a jinde naopak ochuzený.

Po nezvykle delším úvodu do problému přistupme konečně k příkladům. První příklad se zaměřuje na základní statistické vlastnosti ideálního plynu v rotujícím válci.

Příklad 5.6. Uvažujte N molekul klasického ideálního plynu v rotujícím válci o poloměru R a výšce D . Válec rotuje kolem své osy symetrie konstantní úhlovou rychlostí ω . Plyn je v termodynamické rovnováze se stěnami válce o teplotě T . Určete partiční sumu, vnitřní energii a střední hodnotu momentu hybnosti částic plynu.

Návod: Opět nejprve určíme jednočásticovou partiční sumu, která má nyní tvar

$$z = \frac{1}{h^3} \int_{\square} d\vec{r} \int_{R^3} d\vec{p} \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} - \vec{\lambda} (\vec{r} \times \vec{p}) \right],$$

kde symbol $\square$ označuje integraci v souřadnicích polohy přes celý válec. Nyní máme v úmyslu upravit argument exponenciální funkce tak, aby jsme dokázali provést nejdříve integraci přes souřadnice hybnosti. V tom nám brání vektorový součin hybnosti a polohy, který tam máme. Výraz $\vec{\lambda} (\vec{r} \times \vec{p})$ je ale smíšený součin, který se nemění při cyklických permutací vektorů v argumentu, a můžeme tedy vektor hybnosti cyklickou permutací dostat ven z vektorového součinu, tj. $\vec{\lambda} (\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{p} (\vec{\lambda} \times \vec{r})$. Dostáváme

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^3} \int_{\square} d\vec{r} \int_{R^3} d\vec{p} \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} - \vec{p} (\vec{\lambda} \times \vec{r}) \right] \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\square} d\vec{r} \int_{R^3} d\vec{p} \exp \left[-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^3 \left(p_i^2 + 2 \frac{m}{\beta} p_i (\vec{\lambda} \times \vec{r})_i \right) \right], \end{aligned}$$

kde $(\vec{\lambda} \times \vec{r})_i$ je i -tá souřadnice vektorového součinu. Výraz uvnitř exponenty chceme upravit na Gaussův integrál, což docílíme úpravou na čtverec

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^3} \int_{\square} d\vec{r} \int_{R^3} d\vec{p} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^3 \left[\left(p_i + \frac{m}{\beta} (\vec{\lambda} \times \vec{r})_i \right)^2 - \frac{(\vec{\lambda} \times \vec{r})_i^2 m^2}{\beta^2} \right] \right\}, \\ &= \frac{1}{h^3} \prod_{i=1}^3 \int_{\square} dr_i \exp \left(\frac{(\vec{\lambda} \times \vec{r})_i^2 m}{2\beta} \right) \int_{R^3} dp_i \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \left(p_i + \underbrace{\frac{m}{\beta} (\vec{\lambda} \times \vec{r})_i}_{b_i} \right)^2 \right\}. \end{aligned}$$

Dostali jsme součin šesti integrálů, z nichž tři přes souřadnice hybnosti jsou Gaussovy integrály

$$\int_R \exp(-a(p_i + b_i)^2) dp_i = |t = p_i + b_i| = \int_R \exp(-at^2) dt = \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}},$$

kde $a = \beta/(2m)$ a b_i jsou nezávislé na integračních proměnných p_i . Odtud dostáváme

$$z = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int_{\square} d\vec{r} \exp \left(\frac{(\vec{\lambda} \times \vec{r})^2 m}{2\beta} \right).$$

Pro integrál přes souřadnice polohy musíme nyní vyjádřit skalární součin $\vec{\lambda} \times \vec{r}$. Víme, že $\vec{\lambda} = -\beta\vec{\omega} = -\beta(0, 0, \omega) = (0, 0, \lambda_z)$ a $\lambda_z = -\beta\omega$, a tedy

$$\vec{\lambda} \times \vec{r} = (0, 0, \lambda_z) \times (x, y, z) = (-y\lambda_z, x\lambda_z, 0)$$

a

$$z = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int_{\square} d\vec{r} \exp \left(\frac{m}{2\beta} \lambda_z^2 (x^2 + y^2) \right).$$

Vzhledem k tomu, že množina, přes kterou integrujeme, je válec a zároveň funkce uvnitř exponenciely je závislá pouze na vzdálenosti $r_{\perp}$ od osy válce, je výhodné přejít k cylindrickým souřadnicím: $x = r_{\perp} \cos(\phi)$, $y = r_{\perp} \sin(\phi)$, $z = z$ s jakobiánem transformace $J = r_{\perp}$

$$z = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \underbrace{\int_0^D dz}_{D} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^R dr_{\perp} \exp \left(\frac{m}{2\beta} \lambda_z^2 r_{\perp}^2 \right)}_{\frac{\beta}{m\lambda_z^2} [\exp(\frac{m}{2\beta} \lambda_z^2 r_{\perp}^2)]_0^R} r_{\perp}.$$

Jednočásticová partiční suma má ve výsledku tvar

$$z = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} 2\pi D \frac{\beta}{m\lambda_z^2} \left[\exp \left(\frac{m\lambda_z^2 R^2}{2\beta} \right) - 1 \right] \quad (5.25)$$

a odtud partiční suma souboru pro rotující plyn je

$$Z_{rot}(\beta, \lambda) = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{2\pi D\beta}{m\lambda_z^2} \right)^N \left[\exp \left(\frac{m\lambda_z^2 R^2}{2\beta} \right) - 1 \right]^N.$$

Nyní s použitím vztahů (5.18) spočítáme vnitřní energii a střední moment hybnosti. Po dosazení za Lagrangeovy multiplikátory $\beta = 1/(kT)$ a $\lambda_z = -\omega/(kT)$ dostáváme v proměnných T a ω

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} NkT - NkT + NkT \frac{\frac{mR^2\omega^2}{2kT}}{1 - e^{-\frac{mR^2\omega^2}{2kT}}}, \\ \langle L_z \rangle &= NkT \frac{\frac{mR^2\omega}{kT}}{1 - e^{-\frac{mR^2\omega^2}{2kT}}} - \frac{2NkT}{\omega}. \end{aligned}$$

Je zřejmé, že střední hodnoty prvních dvou složek momentu hybnosti jsou nulové. Snadno nahlédneme, že pro vnitřní energii platí

$$U = \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{2}\omega\langle L_z \rangle.$$

Vnitřní energie rotujícího plynu je tedy dána jako součet vnitřní energie plynu, který je v klidu, a rotační energie plynu.

V následujícím příkladu se podíváme, jakých velkých kvantitativních změn koncentrací izotopů lze dosáhnout v centrifuze.

Příklad 5.7. Uvažujte plyn v rotujícím válci z příkladu 5.6. Určete hustotu počtu částic plynu v závislosti na polohovém vektoru $\vec{r}$. Předpokládejte, že v nádobě jsou dva izotopy plynu s hmotnostmi $m_1 < m_2$. Jaký je poměr koncentrací izotopů na ose válce a jeho stěnách? Pro ilustraci určete změnu poměru koncentrací pro hexafluorid uranu UF_6 , který obsahuje dva izotopy - $^{235}\text{UF}_6$ a $^{238}\text{UF}_6$. Uvažujte odstředivku o poloměru 20cm rotující rychlostí 10.000 otáček za minutu. Teplota plynu v odstředivce je 100°C .

Návod: Hustota počtu částic $n(\vec{r})$ je definována tak, že její integrace přes libovolnou oblast A válce nám dá počet částic v této oblasti a tedy se dá snadno vyjádřit pomocí hustoty pravděpodobnosti polohy $w(\vec{r})$, neboť

$$\frac{\int_A n(\vec{r})d\vec{r}}{N} = \text{Pr}(\vec{r} \in A) = \int_A w(\vec{r})d\vec{r}.$$

Výraz $\text{Pr}(\vec{r} \in A)$ označuje pravděpodobnost, že vybraná částice se nachází v oblasti A . Protože rovnost je splněna pro libovolnou oblast A , dostáváme $n(\vec{r}) = Nw(\vec{r})$. Hustotu pravděpodobnosti polohy $w(\vec{r})$ dále dostaneme z pravděpodobnostního rozdělení částice $w(\vec{r}, \vec{p})$ ve fázovém prostoru, protože platí

$$\int_A w(\vec{r})d\vec{r} = \text{Pr}(\vec{r} \in A) = \text{Pr}(\vec{r} \in A \wedge \vec{p} \in R^3) = \int_A \int_{R^3} w(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}.$$

Výraz $\text{Pr}(\vec{r} \in A \wedge \vec{p} \in R^3)$ označuje pravděpodobnost, že vybraná částice se nachází v oblasti A a její hybnost je libovolná. Opět rovnost musí být splněna pro všechny oblasti válce A a tedy platí

$$n(\vec{r}) = Nw(\vec{r}) = \int_{R^3} w(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}, \quad (5.26)$$

kde

$$w(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{z} \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} - \vec{\lambda} (\vec{r} \times \vec{p}) \right]$$

a jednočasticovou partiční sumu z jsme již spočítali v minulém příkladu (viz vztah (5.25)). Dosazením do vztahu (5.26) dostáváme

$$n(\vec{r}) = Nw(\vec{r}) = \int_{R^3} w(\vec{r}, \vec{p}) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} = \frac{N}{h^3} \int_{R^3} \exp \left[-\beta \frac{p^2}{2m} - \vec{\lambda}(\vec{r} \times \vec{p}) \right] d\vec{r}d\vec{p}. \quad (5.27)$$

Integrál přes souřadnice hybnosti upravíme naprosto stejnými úpravami jako v předchozím příkladě. Dosazením jednočasticové partiční sumy se mnoho členů zkrátí a my dostáváme

$$n(\vec{r}) = N \frac{m\omega^2}{2\pi kTD} \frac{\exp\left(\frac{m\omega^2 r_{\perp}^2}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1}. \quad (5.28)$$

Vidíme, že hustota počtu částic uvnitř centrifugy je nerovnoměrně rozdělena a závisí na hmotnosti částic. Lze tedy očekávat různé rozdělení pro částice různých izotopů.

Nyní uvažujme dva izotopy. Ten lehčí budeme označovat indexem 1, těžší s indexem 2. Koncentrace $c_1(\vec{r})$ prvního izotopu je definována

$$c_1(\vec{r}) = \frac{n_1(\vec{r})}{n_1(\vec{r}) + n_2(\vec{r})}$$

a podobně pro koncentraci druhého izotopu. Podíl koncentrací obou izotopů v daném místě je po dosazení z (5.28) roven

$$\frac{c_1(\vec{r})}{c_2(\vec{r})} = \frac{n_1(\vec{r})}{n_2(\vec{r})} = \frac{N_1 m_1}{N_2 m_2} \exp\left(\frac{(m_1 - m_2)\omega^2 r_{\perp}^2}{2kT}\right) \frac{\exp\left(\frac{m_2\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{m_1\omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1}.$$

Protože $(m_1 - m_2) < 0$ je zřejmé, že s rostoucí vzdáleností $r_{\perp}$ klesá koncentrace lehkého izotopu a naopak roste koncentrace těžkého izotopu. Nejjobohacenější vzorek lehkého izotopu je tedy třeba odebírat u středu válce a naopak ochuzený na plášti válce.

Pokud vezmeme poměr koncentrací izotopů na ose a stěnách válce, výraz se dále zjednoduší na

$$\left(\frac{c_1(0)}{c_2(0)}\right) / \left(\frac{c_1(R)}{c_2(R)}\right) = \exp\left(\frac{(m_2 - m_1)\omega^2 R^2}{2kT}\right).$$

Pro zadané hodnoty a hexafluorid uranu v odstředivce dostaneme

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_{235}(0)}{n_{238}(0)}\right) / \left(\frac{n_{235}(R)}{n_{238}(R)}\right) &= \exp\left(\frac{3 \cdot 1,675 \cdot 10^{-27} \cdot 4\pi^2 \cdot 10^8 \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 373 \cdot 36 \cdot 10^2}\right) \\ &= \exp\left(\frac{1,675 \cdot 4\pi^2}{6 \cdot 1,38 \cdot 373}\right) \approx \exp(0.02) \approx 1.02 \end{aligned}$$

Můžeme si spočítat i poměr koncentrace lehkého izotopu u středu $c_1(0)$ ku jeho původní koncentraci c_1

$$\frac{c_1(0)}{c_1} = \frac{1}{c_1} \frac{n_1(0)}{n_1(0) + n_2(0)} = \frac{1}{c_1} \frac{1}{1 + \frac{n_2(0)}{n_1(0)}}.$$

Zde dosadíme z (5.28) pro oba izotopy, zároveň využijeme vztahu $N_2/N_1 = c_2/c_1$ a dostaneme

$$\frac{c_1(0)}{c_1} = \frac{1}{c_1 + c_2 \frac{m_2}{m_1} \frac{\exp\left(\frac{m_1 \omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{m_2 \omega^2 R^2}{2kT}\right) - 1}} \approx 1.0128.$$

Ve skutečnosti se obohacení rotací plynu zesiluje tak, že horní část válce se zahřívá. Ve vzniklém teplotním gradientu mají částice lehčího izotopu větší tendenci pohybovat se směrem vzhůru. V tom jim navíc pomáhá ještě gravitační pole. I při započítání těchto a některých dalších efektů je obohacení stále mizivé a je nutné zařadit za sebe stovky až tisíce centrifug, aby bylo dosaženo požadované koncentrace obohaceného uranu.

Významnou měrou přispěl k vývoji centrifug Gernot Zippe (rodák z Varnsdorfu), který byl koncem války unesen společně s dalšími specialisty z Německa do Sovětského svazu. Zde vedl výzkum centrifug pro jaderný program až do roku 1956, kdy mu bylo dovoleno Sovětský svaz opustit. Až po návratu zjistil, že západ výrazně zaostává v obohacování uranu za Sovětským svazem, neboť Američané od obohacování centrifugami upustili již během projektu Manhattan. Ve Spojených státech dokázal reprodukovat své výsledky i bez Rusy zkonfiskovaných poznámek, kde ale poté, co byl výzkum klasifikován jako přísně tajný, dostal na výběr buď přijmout americké občanství, nebo odejít zpátky do Evropy a nebo opustit výzkum. Odešel zpátky do Evropy, kde pokračoval v dalším zefektivňování centrifug.

Kapitola 6

Fluktuace

Důležitým krokem v každé statistice je určit, jak náhodné veličiny daného statistického souboru fluktuují kolem jejich středních hodnot. Máme pro to hned dva dobré důvody. Za prvé tím získáme informaci, jak moc se od sebe budou lišit jednotlivá nezávislá měření dané pozorovatelné. Druhý vychází z již v předchozí kapitole zmíněné skutečnosti, že v jednom statistickém souboru může být vybraná veličina náhodnou pozorovatelnou a v jiném fixním parametrem (například počet částic je v grandkanonickém souboru náhodnou veličinou, zatímco v kanonickém souboru je fixním parametrem). Pokud jsou relativní fluktuace této náhodné vybrané veličiny velmi malé, jsou oba tyto statistické soubory z pohledu této náhodné veličiny ekvivalentní. Výpočet fluktuací a kovariancí je díky vztahům (5.5) a (5.4) poměrně snadnou záležitostí. Je ale dobré znovu zdůraznit, že partiční suma je zde brána jako funkce nezávislých lagrangeových multiplikátorů.

Příklad 6.1. Dokažte, že v kanonickém souboru platí vztah

$$(\Delta U)^2 = kT^2 C.$$

Návod: V kanonickém souboru je variance dána vztahem

$$(\Delta U)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_K}{\partial \beta^2}.$$

Parciální derivace je zde záměrně proto, že kanonický soubor může mít různé fixní parametry jako počet částic, objem a podobně. Nyní využijeme vztahu pro střední hodnotu energie $U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}$, s jehož pomocí dostáváme

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta}.$$

Víme, že lagrangeův parametr β je svázán s teplotou $\beta = 1/(kT)$. Vnitřní energie je tedy funkcí teploty, která je dále funkcí β , tj. $U = U(T(\beta))$. Odtud derivací složené funkce dostáváme

$$(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_C \underbrace{\frac{dT}{d\beta}}_{-\frac{1}{k\beta^2}} = \frac{C}{k\beta^2} = CkT^2.$$

Příklad 6.2. V rámci izotermicko-izobarického souboru dokažte platnost vztahu

$$(\Delta U \Delta V) = kT \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right].$$

Návod: Vyjdeme ze vztahu (5.4), který má pro izotermicko-izobarický soubor podobu

$$(\Delta U \Delta V) = \frac{\partial^2 \ln \tilde{Z}}{\partial \beta \partial \gamma}.$$

Opět můžeme využít vztah pro střední hodnotu některé náhodné veličiny. Zde máme na výběr objem a energii. Pravá strana dokazované identity jasně naznačuje, že správnou volbou je střední hodnota objemu $V = \left(-\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma} \right)_\gamma$ a tedy

$$(\Delta U \Delta V) = - \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_\gamma.$$

Pro lagrangeovy parametry platí $\beta = 1/(kT)$ a $\gamma = P/(kT)$. Odtud máme $T = 1/(k\beta)$ a $P = \gamma/\beta$. Objem je tedy funkcí teploty a tlaku a ty jsou dále funkcemi lagrangeových parametrů, tj. $V = V(T(\beta), P(\beta, \gamma))$. Derivací složené funkce dostáváme

$$\begin{aligned} (\Delta U \Delta V) &= - \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_\gamma = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \underbrace{\frac{dT}{d\beta}}_{-\frac{1}{k\beta^2} = -kT^2} - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_\gamma}_{-\frac{\gamma}{\beta^2} = -PKT} \\ &= kT \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]. \end{aligned}$$

Příklad 6.3. Dokažte, že pro fluktuace počtu částic v grandkanonickém souboru platí vztah

$$(\Delta N)^2 = \frac{NkT}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T,V}.$$

Předpokládejte, že jde o aditivní systém a lze tedy využít Gibbs-Duhemův vztah.

Návod: Variance počtu částic v grandkanonickém souboru pro systém s objemem V je dána vztahem

$$(\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \alpha^2} \right)_{\beta,V}.$$

S využitím vztahu pro střední hodnotu počtu částic $N = \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} \right)_{\beta,V}$ dostaneme

$$(\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta,V}.$$

Lagrangeovy multiplikátory jsou vázány k přirozeným proměnným grandkanonického souboru (T, V, μ) vztahy $\beta = 1/(kT)$ a $\alpha = \mu/(kT)$ a tedy $T = 1/(k\beta)$ a $\mu = \alpha/\beta$. Pravá strana dokazované identity je ale navíc vyjádřena v proměnných P, T a V . Zvolíme tedy počet částic N jako funkci těchto proměnných P, T a V . Ty jsou dále funkcemi přirozených proměnných grandkanonického souboru (T, V, μ) , které jsou dále funkcemi nezávislých lagrangeových multiplikátorů. Je důležité si zde uvědomit, že první volba proměnných (P, T, V) je tou zásadní a je dána tím, co je na pravé straně dokazované identity. Přejít k přirozeným proměnným statistického souboru a dále k lagrangeovým multiplikátorům je více méně daný, neboť vztahy (5.1) a (5.4) jsou vztaženy k lagrangeovým multiplikátorům. Je to obecný postup. Celkem tedy máme $N = N(T(\beta), P(T(\beta), \mu(\alpha, \beta), V), V)$. Derivací této složené funkce lze zkoumanou varianci přepsat jako

$$(\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right)_{\beta}.$$

První parciální derivace odpovídá již tomu, co je na pravé straně dokazované identity. Třetí parciální derivaci je rovna $1/\beta$. Druhou parciální derivaci si vyjádříme z Gibbs-Duhemova vztahu $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, z kterého vyjádříme diferenciál dP v požadovaných proměnných této parciální derivace

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

Odtud tedy plyne

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

a my dostáváme

$$(\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T, V} \frac{N}{V} \frac{1}{\beta} = \frac{NkT}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_{T, V}.$$

Příklad 6.4. Dokažte, že pro relativní fluktuace vnitřní energie souboru N klasických jedno-rozměrných harmonických oscilátorů, které jsou v tepelné rovnováze s rezervoárem o teplotě T , platí vztah

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Návod: Tato úloha je jednoduchou aplikací variance vnitřní energie v kanonickém souboru z příkladu 6.1 na soubor klasických oscilátorů v příkladu 5.4. Odtud víme, že $U = NkT$ a tedy $C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = Nk$. Variance vnitřní energie je tedy rovna $(\Delta U)^2 = CkT^2 = Nk^2T^2$. Relativní fluktuace vnitřní energie je rovna

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\sqrt{N}kT}{NkT} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Kapitola 7

Statistické soubory – diskrétní hladiny

Doposud jsme řešili úlohy se spojitou množinou mikrostavů. Nyní se podíváme na pár příkladů s diskrétní množinou mikrostavů, jejichž partiční sumy lze ještě bez velkého úsilí spočítat. Jde v tomto ohledu spíše o výjimky, neboť oproti integrálům jen nemnoho sum lze analyticky vyřešit. Většina úloh, ale ne všechny, se rekrutuje z kvantové mechaniky, kde jsou fyzikální veličiny často kvantovány, tedy jejich hodnoty nabývají diskrétních hodnot. Neznamená to nicméně, že je k řešení těchto úloh nezbytné znát kvantovou mechaniku. K analýze statistických vlastností daného souboru kvantových systému potřebujeme vždy znát jen energie kvantových mikrostavů.

Dovolíme si opět kratší úvod do následujícího příkladu. Při modelování statistických vlastností krystalu vycházíme z toho, že krystal se skládá z navzájem vázaných molekul, které oscilují kolem svých rovnovážných poloh. Tyto oscilace považujeme v prvním přiblížení za malé kmity. Jde tedy o vázanou soustavu molekul konajících malé kmity. Z VOA Fu již víme, že tuto soustavu lze volbou normálních souřanic převést na systém N nezávislých modů. Celý systém můžeme proto chápat jako systém N nezávislých klasických harmonických oscilátorů. Statistické vlastnosti takového systému jsme studovali v příkladu 5.4. Zjistili jsme, že jeho vnitřní energie je rovna NkT , z čehož plyne, že jeho tepelná kapacita $C = Nk$ je nezávislá na teplotě. A skutečně pro dostatečně vysoké teploty je tepelná kapacita krystalů konstantou nezávislou na teplotě. Roku 1819 formulovali pánové Dulong a Petit empirický zákon, podle kterého mají všechny pevné látky stejnou molární tepelnou kapacitu. Později bylo zjištěno, že tento zákon neplatí pro nízké teploty, kde tepelná kapacita klesá k nule s klesající teplotou. Einstein přišel roku 1907 s ideou, že ve skutečnosti jsou molekuly objekty řídicí se kvantovou mechanikou, a tedy reálnější popis krystalu je soustava nezávislých kvantových harmonických oscilátorů se stejnou frekvencí, tzv. Einsteinův model krystalu.

Příklad 7.1. Uvažujme soubor N kvantových nezávislých (neinteragujících) jednorozměrných harmonických oscilátorů, který je v tepelné rovnováze s tepelným rezervoárem o teplotě T . Všechny oscilátory mají stejnou úhlovou frekvenci ω . Mikrostavy jednoho kvantového harmonického oscilátoru můžeme indexovat nezáporným celým číslem n a energie mikrostavu n je $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$, kde $\hbar = h/(2\pi)$. Stejně jako u souboru klasických harm. oscilátorů, i zde

jsou částice prostorově rozlišitelné, neboť každá osciluje kolem jiné lokální rovnovážné polohy. Určete kanonickou partiční sumu souboru a vnitřní energii. Ukažte, že pro vysoké teploty je tepelná kapacita rovna tepelné kapacitě souboru N klasických harmonických oscilátorů.

Návod: Systém se skládá z N identických rozlišitelných neinteragujících částic, tj. N nezávislých podsystemů. Kanonická partiční suma je tedy součinem jednočásticových partičních sum kvant. harmonických oscilátorů. Tato jednočásticová partiční suma má po úpravě tvar geometrické řady

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n}_{\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}}$$

a my po sečtení ji snadno převedeme na hyperbolickou funkci

$$z = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}.$$

Výsledná kanonická partiční suma je rovna

$$Z_K = z^N = \left(2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right)^{-N}.$$

Vnitřní energie je odtud

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta}\right)_N = \frac{N\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right).$$

Tepelnou kapacitu můžeme spočítat přímo z tohoto vztahu a pak určit, jak se chová pro vysoké teploty. Snazší je však postup, kdy nejdříve aproximujeme vnitřní energii pro vysoké teploty. Pro vysoké teploty je β a tedy i $\beta\hbar\omega$ blízké nule. Vnitřní energii upravíme následujícím způsobem

$$\begin{aligned} U &= \frac{N\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{\overbrace{e^{\beta\hbar\omega}}^{\approx 1} + 1}{\underbrace{e^{\beta\hbar\omega} - 1}_{\approx 1 + \beta\hbar\omega - 1}} \approx \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{2}{\beta\hbar\omega} = \frac{N}{\beta} = NkT, \end{aligned}$$

kde jsme pro $e^{\beta\hbar\omega}$ ve jmenovateli použili Taylorův rozvoj do prvního řádu. Zjišťujeme, že vnitřní energie souboru kvantových harmonických oscilátorů se pro vysoké teploty chová jako vnitřní energie souboru klasických harmonických oscilátorů. Tepelná kapacita je v obou případech v tomto režimu konstantní. Klasický i kvantový model nám poskytuje shodnou předpověď pro oblast vysokých teplot. Snadno zjistíte, že naopak pro nízké teploty tepelná

kapacita souboru kvantových harmonických oscilátorů klesá exponenciálně rychle s klesající teplotou. Není tedy již konstantní. Nicméně je ale stále v rozporu s reálným měřením tepelné kapacity krystalů při nízkých teplotách, neboť ve skutečnosti tepelná kapacita krystalů klesá s teplotou výrazně pomaleji jako T^3 . Tento rozpor lze odstranit, pokud budeme předpokládat různé frekvence kvantových oscilátorů. Tím ale dostáváme tzv. Debyeův model krystalu, který je předmětem přednášek.

Z předmětu elektřina a magnetismus víme, že magnetizace je vystředovaná veličina. Magnetické vlastnosti látek jsou výsledkem vzájemného působení magnetický dipólů jednotlivých částic. Lze ukázat, že střední hodnota celkového magnetického momentu souboru klasických částic je nulová a tedy v ostrém rozporu s tím, co pozorujeme. Nenulová makroskopická magnetizace (střední hodnota magnetického momentu velkého počtu částic) je tedy ryze kvantového původu. Látky obecně vykazují velmi rozmanité magnetické vlastnosti: paramagnetismus, feromagnetismus, diamagnetismus atd. Následující příklad je základním modelem pro kvalitativní vysvětlení paramagnetických vlastností látek.

Příklad 7.2. Model paramagnetické soli

Uvažujme N částic se spinem $1/2$ (elektrony) a velikostí magnetického momentu μ_B , které jsou pevně umístěné ve fixních pozicích v homogenním magnetickém poli s intenzitou B . Tyto částice tedy nemají žádné translační stupně volnosti. Taková situace nastává při velmi nízkých teplotách, kdy ustává termální pohyb částic. Částice má pouze mikrostavy spojené s existencí spinu. Spin každé částice se může orientovat buď paralelně (ve směru $+$) a nebo antiparalelně (proti směru $-$) s magnetickým polem. Každá částice má tedy pouze dva mikrostavy $+$ a $-$ s odpovídajícími hodnotami energie a magnetického momentu pro dané mikrostavy:

mikrostav	energie mikrostavu	magnetický moment mikrostavu
$+$	$\epsilon_+ = -\mu_B B$	$m_+ = \mu_B$
$-$	$\epsilon_- = +\mu_B B$	$m_- = -\mu_B$

μ_B označuje fyzikální konstantu Bohrov magneton $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} [J.T^{-1}]$. Částice jsou rozlišitelné a vzájemně spolu neinteragují, jsou nezávislé. Soustava je v tepelné rovnováze s rezervoárem o teplotě T . Určete střední hodnotu magnetického momentu látky M a její magnetickou susceptibilitu $\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}$. Určete magnetické chování látky pro slabá a silná magnetická pole. Najděte kanonickou partiční sumu, vnitřní energii soustavy a její tepelnou kapacitu. Vyjádřete entropii jako funkci vnitřní energie, resp. jako funkci teploty a magnetické indukce. Jak se změní teplota soli při adiabatické změně magnetického pole?

Návod: Celkový magnetický moment N nezávislých spinových částic $M = \sum_i m_i$ je náhodná veličina. Její střední hodnota $\langle M \rangle$ (dále jen pro jednoduchost M)

$$M = \left\langle \sum_i m_i \right\rangle = N \langle m \rangle = N(\mu_B p_+ - \mu_B p_-).$$

je úměrná střednímu magnetickému momentu $\langle m \rangle$ jednoho spinu. Pravděpodobnost, že je spin natočen ve směru nebo proti směru pole, je dána nejpravděpodobnějším rozdělením

mikrostavů této spinové částice

$$p_{\pm} = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_{\pm}},$$

kde z je jednočásticová partiční suma

$$z = e^{-\beta \varepsilon_+} + e^{-\beta \varepsilon_-} = 2 \cosh(\beta \mu_B B).$$

Magnetický moment látky je tedy roven

$$M = N \mu_B \frac{e^{-\beta \varepsilon_+} - e^{-\beta \varepsilon_-}}{z} = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B). \quad (7.1)$$

Pro slabé magnetické pole $B \ll \frac{kT}{\mu_B}$ lze $\tanh x$ aproximovat Taylorovým rozvojem do prvního řádu $\tanh x \approx x$. Magnetizace látky pak roste lineárně s intenzitou magnetického pole a klesá nepřímo úměrně s teplotou

$$M \approx \frac{N \mu_B^2}{k} \frac{B}{T}.$$

Magnetické pole má tendenci orientovat dipólové momenty jednotlivých částic ve směru pole a zvyšující teplota má tendenci toto uspořádání naopak rušit. Naopak, v silném magnetickém poli $B \gg \frac{kT}{\mu_B}$ se $\tanh x$ přibližuje k jednotce. Většina spinů je orientována ve stejném směru a magnetizace se blíží hodnotě

$$M \longrightarrow N \mu_B.$$

Průběh závislosti magnetizace látky na podílu B/T se nazývá Brillouinova saturační křivka (viz. obr. 7.1). Magnetická susceptibilita je nepřímo úměrná absolutní teplotě (Curieho zákon)

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{N \mu_B^2}{kT}.$$

Kanonická partiční suma souboru N nezávislých rozlišitelných částic je rovna součinu jejich jednočásticových partičních sum

$$Z_K = z^N = 2^N \cosh^N(\beta \mu_B B).$$

Udud již standardně dostaneme vnitřní energii

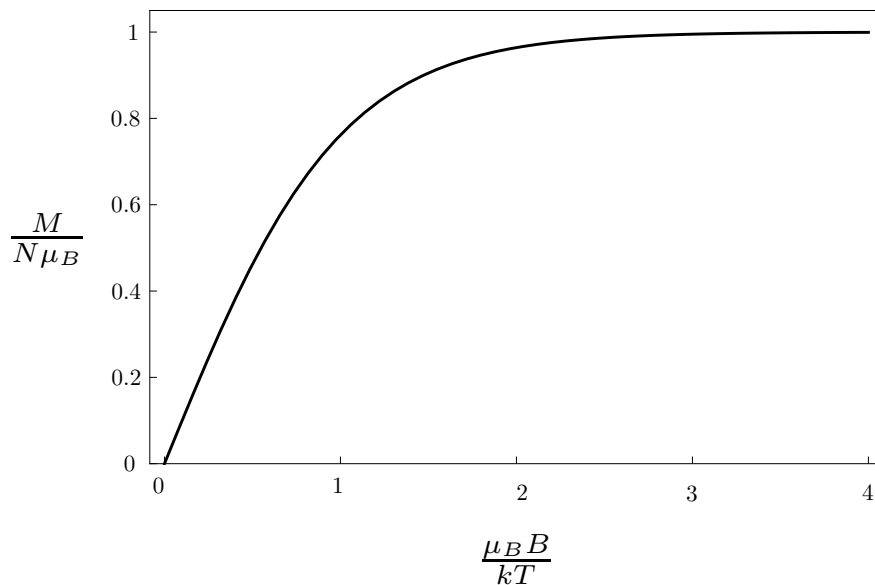
$$U = - \frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} = -N \mu_B B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right).$$

S použitím (7.1) vidíme, že vnitřní energie a magnetický moment soustavy jsou svázány vztahem

$$U = -BM.$$

Tepelnou kapacitu paramagnetické soli lze jednoduchými úpravami napsat jako

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \left(\frac{\mu_B B}{kT \cosh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right)} \right)^2 = Nk \frac{\Theta^2}{T^2 \cosh^2 \left(\frac{\Theta}{T} \right)}, \quad \Theta = \frac{\mu_B B}{k}.$$



Obrázek 7.1: Brillouinova saturační křivka.

Průběh tepelné kapacity je znázorněn v obr. 7.2. Pro $T \rightarrow 0$ a pro $T \gg \Theta$ se tepelná kapacita blíží nule. Maximum nabývá pro $T \approx 0.8\Theta$. Charakteristická teplota Θ je velmi nízká ($\Theta \sim 1K$) i pro silná magnetická pole ($B \sim 1$ Tesla)

Entropii lze například spočítat z volné energie a pak ji přepsat jako funkci vnitřní energie. Jednodušší je využít přímo definice entropie a její aditivity pro nezávislé podsystémy. Entropie je pak dána součtem entropií jednotlivých částic, tj.

$$S = N(-kp_+ \ln p_+ - kp_- \ln p_-).$$

Pravděpodobnosti $p_{\pm}$ můžeme zapsat pomocí vnitřní energie, neboť z rovnic

$$U = -N\mu_B B(p_+ - p_-), \quad p_+ + p_- = 1.$$

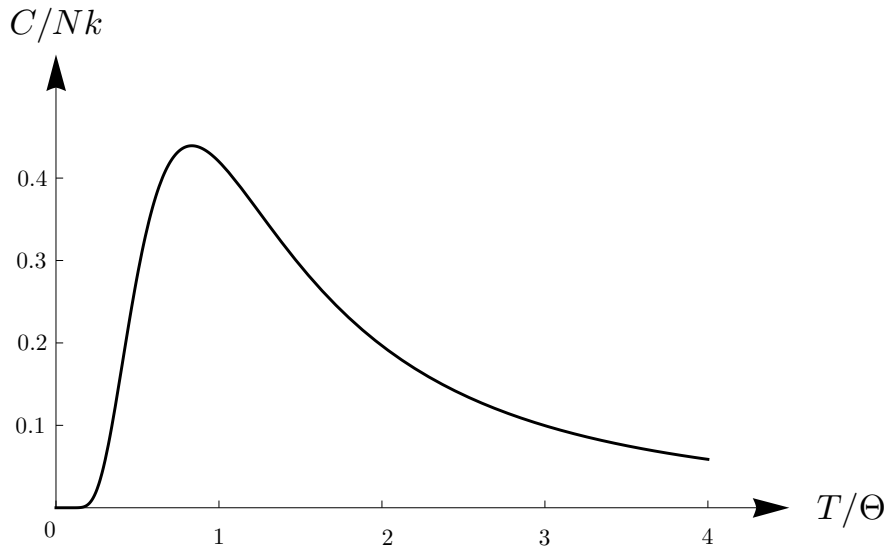
lze snadno vyjádřit pravděpodobnosti mikrostavů

$$p_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{U}{N\mu_B B} \right).$$

Dosazením dostáváme entropii jako funkci vnitřní energie

$$S = -\frac{Nk}{2} \left(1 - \frac{U}{N\mu_B B} \right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(1 - \frac{U}{N\mu_B B} \right) \right) - \frac{Nk}{2} \left(1 + \frac{U}{N\mu_B B} \right) \ln \left(\frac{1}{2} \left(1 + \frac{U}{N\mu_B B} \right) \right)$$

Průběh entropie je znázorněn v obr. 7.3). Nejnižší hodnotě vnitřní energie $U = -N\mu_B B$ (odpovídá teplotě $T \rightarrow 0^+$, resp. $\beta l \rightarrow +\infty$) přísluší pouze jeden stav soustavy (všechny

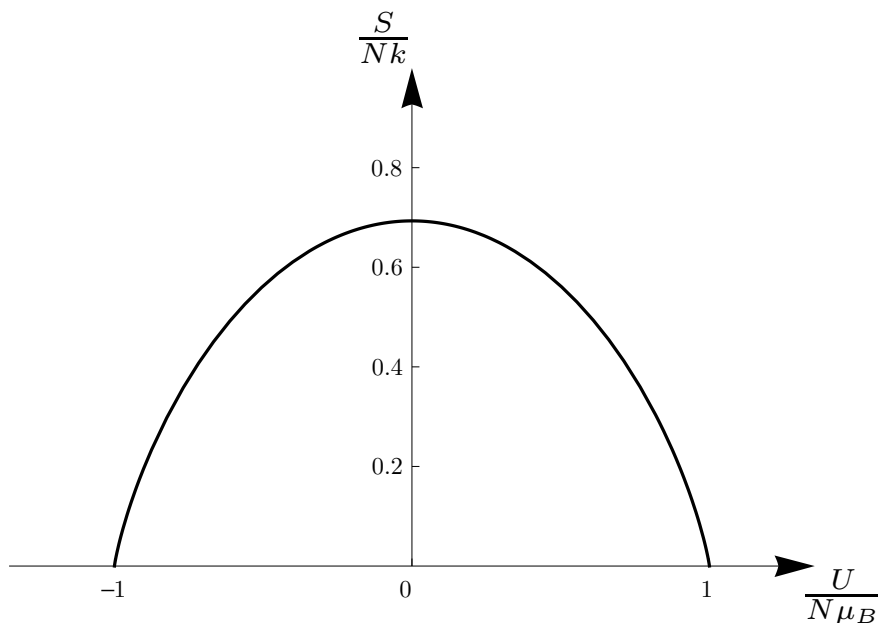


Obrázek 7.2: Tepelná kapacita paramagnetické soli.

spiny jsou orientovány ve směru pole - $p_+ = 1$) a entropie je tak rovna nule. S rostoucí vnitřní energií (rostoucí teplotou, klesající β) roste i entropie, až do bodu $U = 0$ ($T \rightarrow +\infty$, resp. $\beta \rightarrow 0^+$). V tomto bodě je $p_{\pm} = 1/2$ a entropie nabývá maximální možné hodnoty. Při dalším růstu vnitřní energie začne entropie klesat. Ve stavu s kladnou vnitřní energií je víc spinů orientováno proti směru magnetického pole ($p_- > p_+$) - dochází k populační inverzi, kdy je preferován stav s vyšší energií. Podobnou situaci můžete nalézt u laseru, kdy většina částic se před stimulovanou emisí nachází v excitovaném stavu s vyšší energií. Typicky jde o systémy s konečným počtem mikrostavů. Teplota systému v takovém stavu je záporná. Lze se o tom přesvědčit přímým výpočtem s použitím vztahu $\frac{\partial S}{\partial U} = 1/T$ a nebo následující úvahou. Pokud kladná energie dále roste, entropie systému klesá a my z 2. principu termodynamiky pro kvazistatické procesy dostáváme

$$\delta Q = T \underbrace{\frac{dS}{dU}}_{<0} = dU > 0$$

a odtud zápornou teplotu T . Jsme tu svědky zdánlivého paradoxu, kdy stavy se zápornou teplotou mají vyšší energii než ty s kladnou. Pokud bychom definovali teplotu jako $-\beta = -1/(kT)$, měly by všechny stavy s nižší teplotou také nižší energii. Je také otázkou, zda-li stavy s negativními teplotami jsou skutečně rovnovážné, viz například článek <https://arxiv.org/abs/1301.0852> . Například u tohoto systému bychom polupační inverze docílili náhlou změnou magnetického pole na opačný směr. Většina částic by se na chvíli ocitla orientována antiparalelně vzhledem k novému směru pole. Okamžitě by se ale začali většinově natáčet zpátky do paralelního směru. Stav se zápornou teplotou je zde jenom dočasný.



Obrázek 7.3: Entropie jako funkce vnitřní energie.

Entropie jako funkce teploty a magnetické indukce lze spočítat pomocí vztahu (5.3)

$$S = k \ln Z_K + k\beta U = Nk \left[\ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \right) - \frac{\mu_B B}{kT} \tanh \left(\frac{\mu_B B}{kT} \right) \right].$$

Označíme-li $x = \frac{\mu_B B}{kT}$ je entropie funkcí pouze jedné proměnné

$$S(x) = Nk [\ln (2 \cosh x) - x \tanh x].$$

Její derivace je

$$\frac{dS}{dx} = -Nk \frac{x}{\cosh^2 x}$$

Pro kladná (nebo záporná) x je tedy prostou funkcí. Během procesu, při kterém se nemění entropie, tj. $S(x_1) = S(x_2)$, tedy platí

$$x_1 = \frac{\mu_B B_1}{kT_1} = \frac{\mu_B B_2}{kT_2} = x_2$$

a odtud dostáváme rovnici adiabáty

$$T_2 = T_1 \frac{B_2}{B_1}.$$

Změnou magnetického pole můžeme měnit teplotu systému. Na této vlastnosti je postaveno magnetické chlazení využívané především při velmi nízkých teplotách, kde ostatní metody chlazení se stávají neefektivní. S použitím magnetik jako jsou slitiny gadolinia, lze ale provozovat magnetické chlazení i při pokojových teplotách.

Příklad 7.3. Model organického vlákna

Vlákno je tvořeno N molekulami, je napínáno silou f a je v tepelné rovnováze s okolím o teplotě T . Každá molekula se může nacházet ve dvou mikrostavech - první s délkou $l - a$ a energií $E_- = -f(l - a)$, druhý s délkou $l + a$ a energií $E_+ = -f(l + a)$. Najděte střední délku vlákna L v závislosti na teplotě T a napínací síle f .

Návod: Analogicky příkladu 7.2 ($f \leftrightarrow B$, $L \leftrightarrow M$) dostaneme

$$p_{\pm} = \frac{1}{z} e^{\beta f(l \pm a)}, \quad z = 2e^{\beta l f} \cosh(\beta a f).$$

Střední délka vlákna je pak rovna

$$L = N(p_+(l + a) + p_-(l - a)) = Nl + Na \tanh(\beta a f).$$

Pro malé napětí vlákna je $\tanh(\beta a f) \approx \beta a f$ a prodloužení vlákna je pak přímo úměrné napínací síle (Hookeův zákon)

$$\Delta L \equiv L - Nl \approx Na^2 \beta f.$$

V tomto přiblížení je modul pružnosti přímo úměrný teplotě

$$\frac{f}{\Delta L} \approx \frac{kT}{Na^2}.$$

Příklad 7.4. Adsorpce plynu na stěnách nádoby

Uvažujme adsorbující povrch s N nezávislými místy. Každé aktivní místo může vázat maximálně jednu molekulu a má tedy dva mikrostavy. Pokud je aktivní místo obsazené, má jednu částici a energie tohoto vázaného mikrostavu je $-\varepsilon$. Naopak pokud je místo neobsazené, obsahuje nula částic a energie tohoto mikrostavu je nula. Povrch je v kontaktu s ideálním plynem, který má tlak P a teplotu T_2 a celý systém složený z aktivního povrchu a ideálního plynu je v termodynamické rovnováze. Určete stupeň adsorpce Θ , tj. počet adsorbovaných molekul n v poměru k počtu aktivních míst N .

Návod: Aktivní místa povrchu jsou navzájem nezávislá. Grandkanonická partiční suma systému všech aktivních míst Z_G je proto součinem grandkanonických partičních sum z_G pro jedno aktivní místo a každá z nich je rovna

$$z_G = e^{-\beta 0 + \alpha_1 0} + e^{-\beta_1(-\varepsilon) + \alpha_1 1} = 1 + e^{\beta_1 \varepsilon + \alpha_1},$$

kde jsme označili lagrangeovy multiplikátory pro systém aktivních míst jako β_1 a α_1 . Pro grandkanonickou partiční sumu N aktivních míst dostaneme

$$Z_G = \left(1 + e^{\beta_1 \varepsilon + \alpha_1}\right)^N.$$

Střední počet obsazených aktivních míst je roven střednímu počtu molekul v aktivních místech

$$n = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha_1} = \frac{N}{1 + e^{-\beta_1 \varepsilon - \alpha_1}}. \quad (7.2)$$

Výsledek, který jsme dostali stále závisí na v tuto chvíli neznámých lagrangeových multiplikátorech α_1 a β_1 . Stěny jsou v termodynamické rovnováze s plynem, jehož tlak a teplota kontrolují nějakým způsobem právě tyto parametry a tedy i počet adsorbovaných molekul. K určení, jak jsou tyto lagrangeovy multiplikátory kontrolovány, musíme správně aplikovat podmínky rovnováhy. Postup je následující. Předpokládejme, že oba systémy jsou nejprve odděleny a každý se nachází ve svém rovnovážném stavu. Nyní přivedeme oba tyto systémy do kontaktu. Celý systém se na začátku kontaktu nachází v nerovnovážném stavu. Systémy si ve snaze najít novou globální rovnováhu začnou vyměňovat jak energii v podobě tepla tak i částice. Dle nultého principu termodynamiky celý systém směřuje k rovnovážnému stavu. Jaký rovnovážný stav si tento proces ekvilibrace vybere? Princip rovnováhy říká, že to bude takový rovnovážný stav, který je v souladu s počátečními podmínkami a který zároveň maximalizuje celkovou entropii systému. Zde by jsme chtěli upozornit, že jde o matematickou formulaci principu. V literatuře můžete někdy najít, že během procesu ekvilibrace entropie roste až ke svému maximu. Není to pravda. Během tohoto procesu se systém obecně nachází v nerovnovážném stavu, při kterém termodynamická entropie ani není definovaná, natož aby jsme mohli mluvit v průběhu procesu o jejím růstu. Princip pouze dává matematický popis konečného rovnovážného stavu celého systému.

Nyní jej aplikujeme na náš systém složený z aktivního povrchu (veličiny indexované 1) a ideálního plynu (veličiny indexované 2). Uvažujme entropii každého z obou podsystémů jako funkci vnitřní energie a počtu částic, tj. $S_1(U_1, N_1)$ a $S_2(U_2, T_2)$. Objem ani jiná další veličina obou podsystémů se při procesu nemění, nebudeme je v popisu uvažovat. Jejich celková entropie je $S(U_1, U_2, T_1, T_2) = S_1(U_1, N_1) + S_2(U_2, T_2)$. Napíšeme si její diferenciál, abychom pak mohli vyjádřit podmínku na její extrém

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{N_2} dN_2. \quad (7.3)$$

Z diferenciálu vnitřní energie $dU_i = T_i dS_i - P_i dV_i + \mu_i dN_i$ pro oba systémy si můžeme vyjádřit jednotlivé parciální derivace

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{N_i, V_i} = \frac{1}{T_i}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{U_i, V_i} = -\frac{\mu_i}{T_i}, \quad i \in \{1, 2\}$$

Po dosazení těchto vztahů do (7.3) dostáváme

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2. \quad (7.4)$$

Nový rovnovážný stav musí být v souladu s počátečním stavem. To znamená, že energie a počet částic celého systému se nemění, tj. $U_1 + U_2 = konst.$ a $N_1 + N_2 = konst.$ a tedy diferenciály jsou svázány vztahy $dU_1 = -dU_2$ a $dN_1 = dN_2$. Pomocí nich můžeme diferenciál entropie (7.4) přepsat do tvaru

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1. \quad (7.5)$$

Diferenciál entropie je nyní funkcí jen proměnných U_1 a N_1 . Nemáme již žádné další restrikce a diferenciály dU_1 a dN_1 jsou proto lineárně nezávislé. Extrém nabývá entropie za podmínky $dS = 0$, která může být splněna pouze tehdy, když

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}.$$

Dostáváme, že nový rovnovážný stav je charakterizován rovností teplot obou podsystémů $T_1 = T_2$ a chemických potenciálů $\mu_1 = \mu_2$. Rovnají se tedy i lagrangeovy multiplikátory obou podsystémů, tj. $\beta_1 = \beta_2$ a $\alpha_1 = \alpha_2$. Pro určení α_1 nám tedy stačí určit α_2 ideálního plynu.

Grandkanonická partiční suma ideálního plynu je rovna

$$Z_G^{plyn} = \exp(z e^{\alpha_2}) = \exp\left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta_2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\alpha_2}\right),$$

kde z je jednočasticová partiční suma, kterou již známe z příkladu 5.1 a V je objem plynu. Nyní chceme vyjádřit e^{α_2} jako funkci tlaku a teploty plynu. Určíme proto grandkanonický potenciál a odtud stavovou rovnici, tj.

$$\Omega = -kT_2 \ln Z_G^{plyn} = -kT_2 \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta_2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\alpha_2}$$

a

$$P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu_2, T_2} = kT_2 \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta_2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\alpha_2}.$$

Vyjádríme

$$e^{\alpha_1} = e^{\alpha_2} = \frac{Ph^3}{(2\pi mkT_2)^{\frac{3}{2}} kT_2}$$

a dosazením do vztahu pro adsorpci (7.2) celkem dostáváme

$$\Theta = \frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta_1 \epsilon - \alpha_1}} = \frac{P}{P + P_0}, \quad \text{kde } P_0 = (2\pi mkT_2)^{\frac{3}{2}} kT_2 e^{-\frac{\epsilon}{kT_2}} / h^3.$$

Uvedený vztah se nazývá Langmuirova adsorpční izoterma (prezentovaná roku 1916 a roku 1932 byla Langmuirovi udělena Nobelova cena za práci na chemii povrchů). Pro danou teplotu udává počet adsorbovaných molekul plynu v závislosti na tlaku. Pro nízké teploty $T_2 \ll \epsilon/k$ klesá hodnota P_0 k nule a koeficient adsorpce je blízký jedné - většina míst je obsazena. To vysvětluje např. kondenzaci vodních par na stěně studené nádoby. Naopak, pro vysoké teploty $T_2 \gg \epsilon/k$ je $P_0 \gg P$ a koeficient adsorpce klesá k nule; to je důvod, proč se zahřívají stěny vakuové komory, pokud chceme vytvořit vysoce kvalitní vakuum.

Kapitola 8

Přesné statistiky

V minulých částech jsme několikrát zmínili, že částice jsou objekty mikrosvěta a jako takové podléhají zákonům kvantové fyziky. V principu neexistuje něco jako "klasická" částice. Pokud částici označujeme za klasickou a modelujeme její chování zákony klasické fyziky, jde vždy o určitou aproximaci, kterou lze považovat za rozumnou jen za určitých podmínek. Například plyn lze považovat za klasický (skládající se z klasických částic) jen pro dostatečně vysoké teploty a nízké objemové hustoty. Abychom určili, jakým způsobem kvantová povaha částic ovlivňuje výsledné makroskopické vlastnosti látek, je nutné nejdříve identifikovat vlastnosti, které jsou pro objekty mikrosvěta charakteristické. Opět nemáme v úmyslu vás provést rychlokursem kvantové mechaniky. Pro naše účely jsou postačující vlastnosti, které ovlivňují popis mikrostavu kvantových částic.

Jde v zásadě o tři. Tou první je **nerozlišitelnost** identických částic. Částice, které mají všechny charakteristiky, jako je hmotnost, náboj apod., stejné, jsou v mikrosvětě nerozlišitelné. Kvantové částice nelze onálepkovat jako první, druhá, n-tá a podobně. Zaměníme-li dvě částice, stav systému se tím nezmění – systém je tedy invariantní vůči permutaci částic. Výjimkou je pouze situace, kdy identické částice se nacházejí v oddělených částech prostoru, jako tomu bylo například u systému kvantových harmonických oscilátorů (příklad 7.1). Druhou důležitou vlastností je existence **spinu**. Jde o stupeň volnosti mikroskopických částic, který nemá analogii v klasickém světě. **Velikost spinu** se označuje typicky písmenem s , je stejná pro všechny částice stejného druhu a je buď celočíselná a nebo poločíselná, tj. $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$. Velikost spinu daného typu částic (např. elektronů) určuje jaké **hodnoty spinu** m u těchto částic můžeme naměřit. Máme-li částici s velikostí spinu s , její možné hodnoty spinu jsou $m \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$. Částice s velikostí spinu s může tedy mít $2s+1$ různých hodnot spinu.

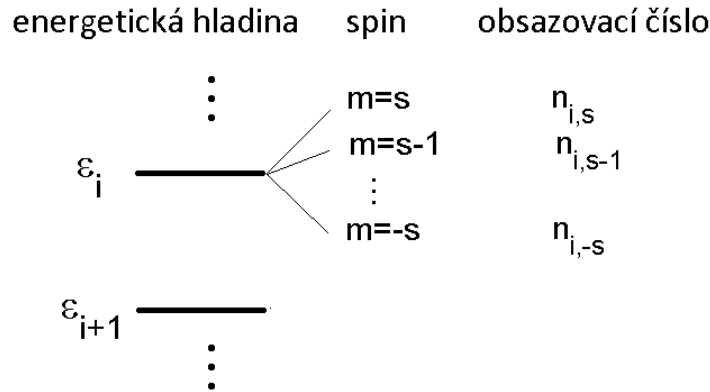
Konečně poslední ze zmiňovaných tří vlastností je existence rozdělení všech mikroskopických částic do dvou skupin – částice s celočíselnou velikostí spinu se nazývají **bosony**, částice s poločíselnou velikostí spinu se nazývají **fermiony**. Zásadní rozdíl v chování mezi bosony a fermiony spočívá v tom, že fermiony podléhají tzv. Pauliho vylučovacímu principu, podle kterého žádné dva fermiony se nesmí nacházet ve stejném stavu. Je-li například stav fermionů nějakého systému určen energií a hodnotou spinu a dva fermiony mají stejnou energii, musí se lišit v hodnotě spinu. Na bosony se žádné podobné omezení nevztahuje a tedy

libovolný počet bosonů se může nacházet ve stejném stavu. Částice, které tvoří hmotu, jako jsou protony, neutrony, elektrony apod. jsou zpravidla fermiony. Jejich fermionová povaha je hlavním důvodem, proč existují atomy s různými vlastnostmi - díky Pauliho vylučovacímu principu existují elektronové slupky. Částice, které zprostředkovávají silovou interakci jako jsou fotony, gluony apod. jsou bosony. Nicméně atomy, které se skládají ze sudého počtu fermionů mají celočíselnou velikost spinu a chovají se tedy jako bosony - např. helium-4 má velikost spinu $s = 0$.

Pro nás je nyní základní otázkou, jakým způsobem je definován mikrostav souboru kvantových částic respektující výše zmíněné vlastnosti. Uvažujme proto soubor identických nerozlišitelných částic s velikostí spinu s , které mohou nabývat diskrétních energií ε_i , $i \in \mathcal{I}$, kde $\mathcal{I}$ je konečná, nebo spočetná množina. Mikrostav každé z částic je dán dvojicí čísel (ε_i, m) , kde ε_i určuje na jaké energetické hladině se částice nachází a $m \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$ určuje hodnotu spinu dané částice. Kdyby tyto částice byly rozlišitelné, mohli bychom jednotlivé částice očíslovat a výsledný mikrostav N částic systému by byl určen uspořádanou množinou čísel $\{(\varepsilon_i^{(1)}, m^{(1)}), \dots, (\varepsilon_i^{(N)}, m^{(N)})\}$, kde horní index označuje číslo částice. Naše částice jsou ale nerozlišitelné a k popisu jejich mikrostavu stačí určit, kolik částic $n_{i,m}$ s hodnotou spinu m se nachází na i -té energetické hladině. Sadě čísel $\{n_{i,m}\}$, kde $i \in \mathcal{I}$ $m \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$, popisující daný mikrostav říkáme obsazovací čísla mikrostavů. V kanonickém souboru s celkovým počtem částic N odpovídá každému mikrostavu právě jedna sada obsazovacích čísel $\{n_{i,m}\}$ splňující podmínku

$$\sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s n_{i,m} = N.$$

Naproti tomu v grandkanonickém souboru každá sada obsazovacích čísel $\{n_{i,m}\}$ charakterizuje právě jeden grandkanonický mikrostav. Je důležité říci, že pokud se částice nenacházejí



Obrázek 8.1: Popis mikrostavu systému kvantových částic s velikostí spinu s .

v magnetickém poli (to je nyní náš případ), hodnota spinu nemění energii částice. Všechny částice na stejné energetické hladině mají stejnou energii ε_i bez ohledu na hodnotu jejich

spinu, který tak pouze způsobuje degeneraci této energetické hladiny, tj. každá energetická hladina je dále rozštěpena na $2s + 1$ podhladin se stejnou energií. Každému mikrostavu určeného sadou obsazovacích čísel $\{n_{i,m}\}$ můžeme tedy přiřadit energii a počet částic vzta-
hem

$$E_{\{n_{i,m}\}} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s \varepsilon_i n_{i,m}, \quad N_{\{n_{i,m}\}} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s n_{i,m}.$$

Vybaveni těmito vztahy pak můžeme použít pro nás již standardních nástrojů statistické fyziky a spočítat příslušnou partiční sumu (kanonickou či grandkanonickou) a z ní další stavové funkce.

Při výpočtu kanonické partiční sumy je často výhodné využít toho, že částice s různými hodnotami spinu nacházející se na stejné energetické hladině mají při absenci magnetického pole stejnou energii. Můžeme tedy zavést obsazovací čísla n_i energetických hladin definovaných vztahem

$$n_i = \sum_{m=-s}^s n_{i,m}.$$

Obsazovací číslo n_i určuje počet částic s energií ε_i . Sadě čísel $\{n_i\}$ říkáme energetická konfigurace systému, neboť mikrostavy se stejnou energetickou konfigurací mají stejnou energii

$$E_{\{n_{i,m}\}} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s \varepsilon_i n_{i,m} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \varepsilon_i \sum_{m=-s}^s n_{i,m} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \varepsilon_i n_i.$$

Počet energetických konfigurací je maximálně spočetný, lze je tedy očíslovat v libovolném pořadí. My tedy pro jednodušší práci s partičními sumami přiřadíme každé energetické konfiguraci $\{n_i\}$ index γ , kde $\gamma \in \mathbb{N}$. Energie energetické konfigurace γ je tedy rovna

$$E_\gamma = \sum_{i \in \mathcal{I}} n_i \varepsilon_i.$$

Pokud nyní označíme g_γ počet mikrostavů, jejichž energetická konfigurace je γ , můžeme kanonickou i grandkanonickou partiční sumu systému snadno zapsat jako

$$Z = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s e^{-\beta E_{\{n_{i,m}\}}} = \sum_{\gamma} g_\gamma e^{-\beta E_\gamma}. \quad (8.1)$$

Koeficientům g_γ se říká degenerace energetické konfigurace γ . Pro určení kanonické partiční sumy je tedy třeba určit všechny možné energetické konfigurace γ a jejich degenerace g_γ .

Uvažujme-li například dva fermiony s velikostí spinu $s = \frac{1}{2}$, každý z nich s možnými hladinami energie z množiny $\{-\varepsilon, 0, \varepsilon\}$, potom konfigurace $\gamma_1 = (1, 0, 1)$ odpovídá energii systému $E_{\gamma_1} = 0$ a degenerace této konfigurace je $g_{\gamma_1} = 4$, jelikož oba elektrony mohou nabývat dvou hodnot spinu $m = \pm \frac{1}{2}$. Konfigurace $\gamma_2 = (0, 2, 0)$ odpovídá také energii systému $E_{\gamma_2} = 0$, ale degenerace této konfigurace je $g_{\gamma_2} = 1$, jelikož oba fermiony mají stejnou energii a musí se tedy lišit hodnotou spinu. Takový mikrostav je pouze jeden, protože částice jsou nerozlišitelné a nelze tedy říci, který fermion je první a který druhý. Nezáleží na tom, který z nich má hodnotu spinu $m = \frac{1}{2}$ a který opačnou.

8.1 Příklady

Příklad 8.1. Uvažujte systém dvou částic, každá může mít energii $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon$, $\varepsilon_3 = 3\varepsilon$. Určete partiční sumu souboru a jeho vnitřní energii, za předpokladu, že částice jsou

1. rozlišitelné
2. bosony s velikostí spinu $s = 0$
3. fermiony s fixní hodnotou spinu (všechny částice mají stejnou fixně zadanou hodnotu spinu, jinými slovy spin nepředstavuje v této situaci stupeň volnosti)

Návod:

Možné konfigurace systému γ a jejich příslušné energie jsou shrnuty v následující tabulce.

γ	n_1	n_2	n_3	E_γ
1	2	0	0	0
2	0	2	0	2ε
3	0	0	2	6ε
4	1	1	0	ε
5	1	0	1	3ε
6	0	1	1	4ε

Jsou-li částice rozlišitelné, můžeme partiční sumu

Pro zjednodušení zápisu označíme $x = e^{-\beta\varepsilon}$. Vnitřní energie se pak určena vztahem

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \beta} = x\varepsilon \frac{\partial \ln Z}{\partial x}.$$

Pro výpočet partiční sumy potřebujeme znát degenerace g_γ jednotlivých konfigurací γ . V případě rozlišitelných částic, konfigurace $\gamma \in \{1, 2, 3\}$ popisují částice, které jsou ve stejné energetické hladině a musí pro ně tedy platit $g_\gamma^{(R)} = 1$. V případě konfigurací $\gamma \in \{4, 5, 6\}$ se částice nachází v různých energetických hladinách. Protože jsou rozlišitelné, prohozením částic (tj. záměnou první částice za druhou) vznikne nový stav a musí tedy platit $g_\gamma^{(R)} = 2$.

Pro bosony s velikostí spinu $s = 0$ platí $g_\gamma^{(BE)} = 1$ pro všechny možné konfigurace, neboť mikrostav je určen pouze energií E_γ .

Pro fermiony platí $g_1^{(FD)} = g_2^{(FD)} = g_3^{(FD)} = 0$, protože stav je určen pouze energií a fermiony podléhají Pauliho vylučovacímu principu. Zbylé degenerace jsou $g_4^{(FD)} = g_5^{(FD)} = g_6^{(FD)} = 1$.

γ	n_1	n_2	n_3	E_γ	$g_\gamma^{(R)}$	$g_\gamma^{(BE)}$	$g_\gamma^{(FD)}$
1	2	0	0	0	1	1	0
2	0	2	0	2ε	1	1	0
3	0	0	2	6ε	1	1	0
4	1	1	0	ε	2	1	1
5	1	0	1	3ε	2	1	1
6	0	1	1	4ε	2	1	1

Pro rozlišitelné částice tedy platí

$$Z_R = 1 + 2x + x^2 + 2x^3 + 2x^4 + x^6 = (1 + x + x^3)^2 = z^2,$$

kde z je jednočásticová partiční suma. Podle očekávání, partiční suma pro rozlišitelné částice tedy splňuje $Z_R = z^2$. Pro N rozlišitelných částic lze tento výsledek zobecnit jako $Z_R = z^N$. Z partiční funkce pro rozlišitelné částice dostaneme vnitřní energii

$$U_R = 2x\varepsilon \frac{1 + 3x^2}{1 + x + x^3}.$$

Pro bosony dostaneme vztahy

$$Z_{BE} = 1 + x^2 + x^6 + x + x^3 + x^4, \quad U_{BE} = x\varepsilon \frac{1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + 6x^5}{1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + x^6}.$$

Nakonec pro fermiony platí

$$Z_{FD} = x + x^3 + x^4, \quad U_{FD} = 2\varepsilon \frac{1 + 3x^2 + 4x^3}{1 + x^2 + x^3}.$$

Průběh vnitřních energií je znázorněn v obr. 8.2. Pro konečnou kladnou teplotu platí nerovnosti

$$U_{BE} < U_{MB} < U_{FD}.$$

V limitě $T \rightarrow +\infty$ (odpovídá $x \rightarrow 1$) jsou vnitřní energie stejné a nabývají hodnoty $\frac{8}{3}\varepsilon$. Pro $T \rightarrow 0$ (odpovídá $x \rightarrow 0$) klesá vnitřní energie souboru rozlišitelných částic a bosonů k nule - při $T = 0$ jsou obě částice na nejnižší energetické hladině. Tomu v případě fermionů zabráňuje Pauliho vylučovací princip, takže i při $T = 0$ musí být jedna částice na první excitované hladině.

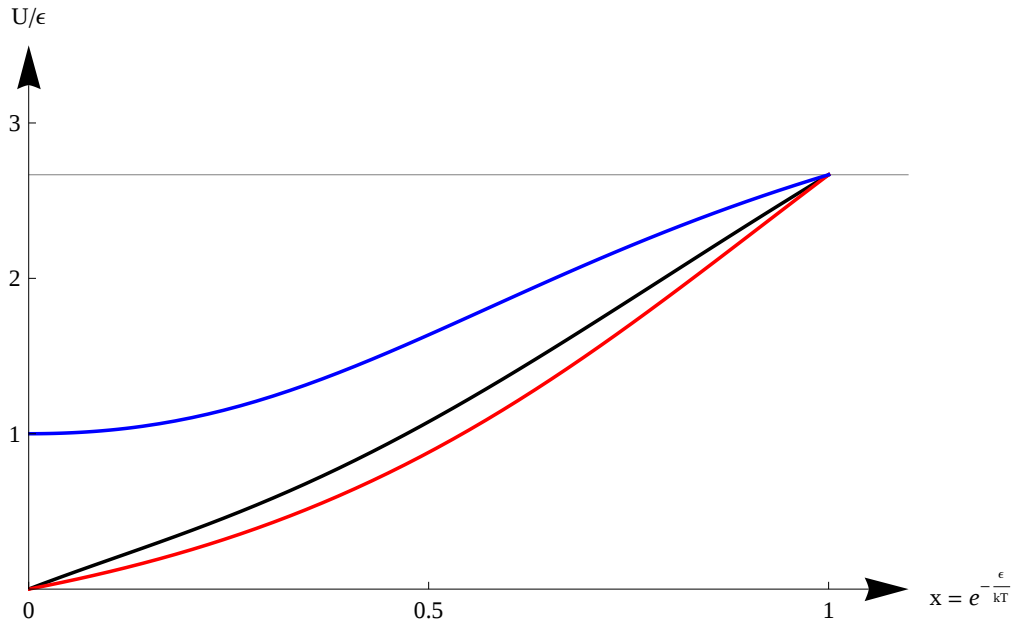
Příklad 8.2. Uvažujte systém tří částic, každá může mít energii $\varepsilon_1 = -\varepsilon$, $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Určete partiční sumu souboru a jeho vnitřní energii, za předpokladu, že částice jsou

1. bosony s velikostí spinu $s = 1$
2. fermiony s velikostí spinu $s = \frac{1}{2}$

Návod:

Možná obsazovací čísla shrnuje následující tabulka:

γ	n_1	n_2	E_γ
1	3	0	-3ε
2	2	1	$-\varepsilon$
3	1	2	ε
4	0	3	3ε



Obrázek 8.2: Vnitřní energie pro soubor 2 rozlišitelných částic (černá křivka) , bosonů (červená) a fermionů (modrá).

Kvůli nenulové veličnosti spinu částic však musíme být opatrnější při určování degenerací jednotlivých konfigurací. Uvažujme bosony s velikostí spinu $s = 1$ a konfiguraci $\gamma = 1$, jejíž degenerace je zřejmě stejná jako degenerace konfigurace $\gamma = 4$. Obecně mohou nastat tři situace - všechny bosony mohou mít stejnou hodnotu spinu, dva bosony mají stejnou hodnotu spinu a jeden boson odlišnou hodnotu spinu, nebo mají všechny bosony různou hodnotu spinu.

Protože máme tři částice a tři spinové stavy, pro poslední případ existuje jediný mikrostav a to mikrostav, pro který je $n_{-\varepsilon,-1} = n_{-\varepsilon,0} = n_{-\varepsilon,1} = 1$ a zbylá obsazovací čísla $n_{i,m}$ jsou rovna nule. Protože je konfigurace daná ($\gamma = 1$) a záleží tedy pouze na hodnotách spinu, budeme označovat tuto možnost hodnot spinu jako $(-1, 0, 1)$, tj. jeden boson má hodnotu spinu $m = 1$, jeden boson má hodnotu spinu $m = 0$ a jeden boson má hodnotu spinu $m = -1$. Toto značení budeme pro jednoduchost zápisu dále používat. Upozorňujeme však, že nezáleží na pořadí, tj. například $(-1, 0, 1) = (1, -1, 0)$, jelikož částice jsou nerozlišitelné.

Mají-li dva bosony stejnou hodnotu spinu, existuje šest různých možností, jelikož částice se stejnou hodnotou spinu mají tři možnosti a pro poslední částici potom zůstávají dvě možnosti hodnoty spinu. Dané možnosti tedy jsou $(-1, -1, 0)$, $(-1, -1, 1)$, $(0, 0, -1)$, $(0, 0, 1)$, $(1, 1, -1)$, $(1, 1, 0)$. Mají-li všechny částice stejnou hodnotu spinu, dostáváme tři možnosti $(-1, -1, -1)$, $(0, 0, 0)$ a $(1, 1, 1)$. Celkem tedy dostáváme degenerační faktor $g_1 = g_4 = 1 + 6 + 3 = 10$.

Pro konfigurace $\gamma \in \{2, 3\}$ určíme degenerační faktor g_γ jako součin degeneračního faktoru pro jednu částici $g^{(1)}$ a degeneračního faktoru $g^{(2)}$ pro dvě částice se stejnou energií, jelikož třetí částice má energii různou od ostatních částic. Pro dvě částice se stejnou energií určíme degenerační faktor obdobně jako pro tři částice se stejnou energií s výsledkem $g^{(2)} = 6$, jelikož možnosti pro hodnotu spinu pro dvě částice jsou $(1, 1)$, $(0, 0)$, $(-1, -1)$, $(1, 0)$, $(1, -1)$

a $(0, -1)$. Protože zřejmě $g^{(1)} = 3$, dostáváme $g_2 = g_3 = g^{(1)}g^{(2)} = 18$.

Uvažujme nyní fermiony. Protože máme všechny 3 částice na stejné hladině a musí mít všechny tyto tři fermiony hodnotu spinu navzájem různou. To ale není možné, neboť máme pouze dvě možné hodnoty spinu. Odtud degenerace konfigurací $\gamma = 1$ a $\gamma = 4$ musí být rovna nule. Pro konfigurace $\gamma = 2$ a $\gamma = 3$ dostaneme $g_2 = g_3 = 2$, jelikož částice ve stejné energetické hladině musí mít opačnou hodnotu spinu a tedy existuje jediná možnost, zatímco třetí částice může mít libovolnou z hodnot spinů $m = \pm \frac{1}{2}$. Dané možnosti hodnot spinu tedy jsou $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ a $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; -\frac{1}{2})$, přičemž středníkem odlišujeme fermiony s různou energií. Získané výsledky lze shrnout následující tabulkou:

γ	$n_1^{(\gamma)}$	$n_2^{(\gamma)}$	E_γ	$g_\gamma^{(BE)}$	$g_\gamma^{(FD)}$
1	3	0	-3ε	10	0
2	2	1	$-\varepsilon$	18	2
3	1	2	ε	18	2
4	0	3	3ε	10	0

V případě bosonů tedy dostaneme partiční sumu

$$Z_{BE} = 10e^{-3\beta\varepsilon} + 18e^{-\beta\varepsilon} + 18e^{\beta\varepsilon} + 10e^{3\beta\varepsilon} = 20 \cosh(3\beta\varepsilon) + 36 \cosh(\beta\varepsilon)$$

a vnitřní energii

$$U_{BE} = -\frac{\partial \ln Z_{BE}}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z_{BE}}{\partial \beta} = -\varepsilon \frac{15 \sinh(3\beta\varepsilon) + 9 \sinh(\beta\varepsilon)}{5 \cosh(3\beta\varepsilon) + 9 \cosh(\beta\varepsilon)}.$$

Pro fermiony dostaneme partiční sumu

$$Z_{FD} = 2e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{\beta\varepsilon} = 4 \cosh(\beta\varepsilon)$$

a vnitřní energii

$$U_{FD} = -\frac{\partial \ln Z_{BE}}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z_{BE}}{\partial \beta} = -\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon).$$

V následujícím příkladě si odvodíme tzv. přesné statistiky, tj. statistiky, které v sobě zahrnují kvantové vlastnosti částic.

Příklad 8.3. Uvažujme systém kvantových částic nacházející se v nulovém magnetickém poli. Každá z částic se může nacházet na některé z energetických hladin s energií ε_i , kde $i \in \mathcal{I}$. Teplota systému nechť je T . Počet částic systému se může měnit, přičemž chemický potenciál částic je μ . Určete střední počet částic $\langle n_i \rangle$, které se nacházejí na energetické hladině ε_i pro

- (a) bosony s celočíselnou velikostí spinu s ,
- (b) fermiony s poločíslnou velikostí spinu s .

Návod: Z úvodu kapitoly víme, že mikrostav jedné částice je tedy určen párem hodnot (ε_i, m) (kde ε_i je energie této částice a m hodnota jejího spinu) a každý mikrostav grandkanonického souboru je určen sadou obsazovacích čísel mikrostavů $\{n_{i,m}\}$. Připomínáme, že počet částic a energie daného grandkanonického mikrostavu je určen vztahy

$$N = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s n_{i,m}, \quad E_{\gamma_N} = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{m=-s}^s \varepsilon_i n_{i,m}. \quad (8.2)$$

Dále již pro zjednodušení zápisu budeme psát pouze jednu sumu bez explicitního uvádění mezí. Grandkanonická suma je formálně definovaná jako

$$Z_G = \sum_{\omega} \exp(-\beta E_{\omega} + \alpha N_{\omega}),$$

kde suma jde přes všechny grandkanonické mikrostavy ω systému a E_{ω} a N_{ω} jsou energie a počet částic mikrostavu ω . Pomocí mikrostavů vyjádřených obsazovacími čísly a vztahů (8.2) ji přepíšeme do tvaru

$$Z_G = \underbrace{\sum_{\{n_{i,m}\}}}_{\substack{n_{1,s} \ n_{1,s-1} \ \dots \ n_{i,s} \ \dots}} \exp \left(-\beta \sum_{i,m} \varepsilon_i n_{i,m} + \alpha \sum_{i,m} n_{i,m} \right),$$

kde symbol $\sum_{\{n_{i,m}\}}$ vyjadřuje sumu přes všechna možná obsazovací čísla a tedy přes všechny grandkanonické mikrostavy. Rozsah těchto obsazovacích čísel závisí na typu částic a bude upřesněn pro bosony a fermiony později. Sumu můžeme upravit následujícími úpravami

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_{i,m}\}} \exp \left(\sum_{i,m} [(-\beta \varepsilon_i + \alpha) n_{i,m}] \right) = \sum_{\{n_{i,m}\}} \prod_{i,m} [\exp(-\beta \varepsilon_i + \alpha)]^{n_{i,m}} \\ &= \prod_{i,m} \sum_{n_{i,m}} \left(e^{-\beta \varepsilon_i + \alpha} \right)^{n_{i,m}} = \prod_{i,m} z_i, \end{aligned} \quad (8.3)$$

kde $z_i = \sum_{n_{i,m}} \left(e^{-\beta \varepsilon_i + \alpha} \right)^{n_{i,m}}$ se obvykle nazývá partiční suma i -té energetické hladiny. Upozorňujeme, že po třetí rovnosti je vnitřní suma již přes jedno obsazovací číslo $n_{i,m}$, neboť jsme prohodili sumu součinů za součin sum. Partiční sumy z_i nezávisí na hodnotě spinu m a proto lze výraz (8.3) dále zjednodušit

$$Z_G = \prod_i \prod_{m=-s}^s z_i = \prod_i (z_i)^{2s+1}. \quad (8.4)$$

Až doposud byl postup identický jak pro bosony tak fermiony.

(a) Uvažujme nyní soubor identických bosonů. Protože bosony se mohou nacházet ve stejném stavu, obsazovací čísla mohou nabývat libovolných hodnot, tj. $n_{i,m} = 0, 1, 2, \dots$. Partiční suma i -té energetické hladiny má v tomto případě po sečtení geometrické řady tvar

$$z_i = \sum_{n_{i,m}=0}^{+\infty} \left(e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha} \right)^{n_{i,m}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}$$

a výsledná grandkanonická suma Z_B pro bosony s velikostí spinu s je rovna

$$Z_B = \left(\prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} \right)^{2s+1}. \quad (8.5)$$

Pravděpodobnost grandkanonického mikrostavu bosonů charakterizovaného sadou obsazovacích čísel $\{n_{i,m}\}$ lze upravit stejným způsobem na

$$p(\{n_{i,m}\}) = \frac{1}{Z_B} \exp(-\beta E_{\gamma_N} + \alpha N) = \frac{1}{Z_B} \prod_{i,m} [\exp(-\beta\varepsilon_i + \alpha)]^{n_{i,m}}.$$

Naším úkolem je nyní spočítat střední počet bosonů na i -té energetické hladině, který je dán jako

$$\langle n_i \rangle = \sum_{m=-s}^s \langle n_{i,m} \rangle. \quad (8.6)$$

Potřebujeme tedy znát střední počet bosonů $\langle n_{i,m} \rangle$ s energií ε_i a hodnotou spinu m . Z definice je tato střední hodnota rovna

$$\langle n_{i,m} \rangle = \sum_{\{n_{j,k}\}} p(\{n_{j,k}\}) n_{i,m} = \sum_{\{n_{j,k}\}} \frac{1}{Z_B} \prod_{j,k} [\exp(-\beta\varepsilon_j + \alpha)]^{n_{j,k}} n_{i,m}.$$

Podobnými úpravami jako pro partiční sumu v (8.3) postupně dostáváme

$$\begin{aligned} \langle n_{i,m} \rangle &= \frac{1}{Z_B} \sum_{\{n_{j,k}\}} \prod_{j,k} [\exp(-\beta\varepsilon_j + \alpha)]^{n_{j,k}} n_{i,m} = \frac{1}{Z_B} \underbrace{\sum_{n_{1,s}=0}^{+\infty} e^{(-\beta\varepsilon_1 + \alpha)n_{1,s}}}_{z_1} \underbrace{\sum_{n_{1,s-1}=0}^{+\infty} e^{(-\beta\varepsilon_1 + \alpha)n_{1,s-1}}}_{z_1} \\ &\times \dots \times \underbrace{\sum_{n_{1,-s}=0}^{+\infty} e^{(-\beta\varepsilon_1 + \alpha)n_{1,-s}}}_{z_1} \times \dots \times \sum_{n_{i,m}=0}^{+\infty} e^{(-\beta\varepsilon_i + \alpha)n_{i,m}} n_{i,m} \times \dots \times \underbrace{\sum_{n_{j,k}=0}^{+\infty} e^{(-\beta\varepsilon_j + \alpha)n_{j,k}}}_{z_j} \times \dots \end{aligned}$$

Všechny sumy kromě jedné jsou partiční sumy odpovídající energetické hladině a po vykrácení s členy grandkanonické partiční sumy Z_B dostáváme

$$\langle n_{i,m} \rangle = \left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha} \right) \sum_{n_{i,m}=0}^{+\infty} n_{i,m} e^{(-\beta\varepsilon_i + \alpha)n_{i,m}}.$$

Poslední sumu lze vyjádřit derivací řady

$$\begin{aligned}\langle n_{i,m} \rangle &= (1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \frac{d}{dx} \left(\sum_{n_{i,m}=0}^{+\infty} e^{xn_{i,m}} \right) = (1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1 - e^x} \right) \\ &= (1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \frac{e^x}{(1 - e^x)^2} = (1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}) \frac{e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha})^2} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} - 1},\end{aligned}$$

kde jsme označili $x = -\beta\varepsilon_i + \alpha$. Protože tyto střední hodnoty nezávisí na hodnotě spinu dostáváme po dosazení do (8.6), že střední počet bosonů s velikostí spinu s na energetické hladině ε_i se řídí tzv. Bose-Einsteinovou statistikou

$$\boxed{\langle n_i^{BE} \rangle = \frac{2s+1}{e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} - 1} = \frac{2s+1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}.$$

(b) U fermionů je situace o něco jednodušší, neboť v daném stavu určeném energií a hodnotou spinu se může díky Pauliho vylučovacímu principu nacházet maximálně jedna částice. Každé obsazovací číslo $n_{i,m}$ může nabývat pouze hodnoty 0 nebo 1. Díky tomu je partiční suma energetické hladiny ε_i rovna

$$z_i = \sum_{n_{i,m}=0}^1 (e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha})^{n_{i,m}} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}$$

a celá grandkanonická suma fermionů má tvar

$$Z_F = \prod_i (1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha})^{2s+1}. \quad (8.7)$$

Pravděpodobnost grandkanonického mikrostavu bosonů charakterizovaného sadou obsazovacích čísel $\{n_{i,m}\}$ lze upravit stejným způsobem na

$$p(\{n_{i,m}\}) = \frac{1}{Z_F} \exp(-\beta E_{\gamma_N} + \alpha N) = \frac{1}{Z_F} \prod_{i,m} [\exp(-\beta\varepsilon_i + \alpha)]^{n_{i,m}}.$$

Střední počet bosonů $\langle n_{i,m} \rangle$ s energií ε_i a hodnotou spinu m upravíme stejnými kroky jako v případě bosonů. Opět až na jednu se všechny sumy pokrátí s členy v grandkanonické partiční sumě a dostaneme výraz

$$\langle n_{i,m} \rangle = \sum_{\{n_{j,k}\}} p(\{n_{j,k}\}) n_{i,m} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} \sum_{n_{i,m}=0}^1 n_{i,m} e^{(-\beta\varepsilon_i + \alpha)n_{i,m}},$$

který se dále zjednoduší na

$$\langle n_{i,m} \rangle = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}}{1 + e^{-\beta\varepsilon_i + \alpha}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} + 1}.$$

Opět po dosazení do (8.6) dostáváme, že střední počet fermionů s velikostí spinu s na energetické hladině ε_i se řídí tzv. Fermi-Diracovou statistikou

$$\langle n_i^{FE} \rangle = \frac{2s+1}{e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} + 1} = \frac{2s+1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Je zřejmé, že pokud $\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) \gg 1$, budou obě statistiky, Bose-Einsteinova a Fermi-Diracova, totožné. Lze ukázat, že tato situace nastává pro vysokou teplotu systému a nízkou hustotu částic, tedy v situaci, kdy můžeme u kvantového plynu provést klasickou limitu (viz. kapitola 5.2). Můžeme uzavřít, že za těchto podmínek se u souboru částic stírá kvantová povaha částic, tedy i to zda jde o bosony či fermiony, a střední počet částic na dané energetické hladině je dán tzv. Maxwell-Boltzmannovou statistikou

$$\langle n_i^{MB} \rangle = \frac{2s+1}{e^{\beta\varepsilon_i - \alpha}} = \frac{2s+1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)}.$$

Nabízí se otázka, proč jsme střední počty částic na dané energetické hladině počítali v grandkanonickém souboru. Není možné vyřešit stejnou úlohu v kanonickém souboru? Následující příklad ukazuje, že v jednoduchém případě, kdy máme pouze dvě energetické hladiny, to možné je.

Příklad 8.4. Uvažujme N bosonů pro jednoduchost s velikostí spinu $s = 0$, z nichž každý se může nacházet na jedné ze dvou energetických hladin ε_1 a ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$). Celý systém je v termodynamické rovnováze s okolím o teplotě T . Určete vnitřní energii a střední počet bosonů na jednotlivých hladinách. Ukažte, že v limitě $N \gg 1$ jsou výsledky shodné s výsledky předchozího příkladu pro grandkanonický soubor.

Návod: Bosony mají velikost spinu $s = 0$. To znamená, že tento stupeň volnosti nemusíme uvažovat, neboť všechny bosony mají jedinou možnou hodnotu spinu $m = 0$. Máme tedy dvě energetické hladiny a mikrostav všech N bosonů je jednoznačně určen počtem bosonů n_1 a n_2 na energetické hladině ε_1 a ε_2 . Energie takového mikrostavu je dána jako

$$E(n_1, n_2) = \varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2.$$

Protože ale platí $n_1 + n_2 = N$, lze každý mikrostav a tedy i jeho energii vyjádřit jako funkci pouze jednoho obsazovacího čísla

$$E(n_1, n_2) = E(n_1, N - n_1) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)n_1 + \varepsilon_2 N.$$

Kanonická partiční suma je součtem geometrické posloupnosti s konečným počtem členů, kterou postupnými úpravami dostaneme do tvaru

$$\begin{aligned} Z_K &= \sum_{n_1=0}^N \exp(\beta n_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - \beta \varepsilon_2 N) = e^{-\beta \varepsilon_2 N} \sum_{n_1=0}^N [\exp(\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1))]^{n_1} \\ &= \frac{e^{-\beta \varepsilon_2(N+1)}}{e^{-\beta \varepsilon_2}} \frac{e^{\beta(N+1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - 1}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - 1} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_1(N+1)} - e^{-\beta \varepsilon_2(N+1)}}{e^{-\beta \varepsilon_1} - e^{-\beta \varepsilon_2}}. \end{aligned}$$

Odtud snadno vyjádříme vnitřní energii

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} \right)_N = \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)} - \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2 (N+1)}}{e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)} - e^{-\beta \varepsilon_2 (N+1)}} (N+1) - \frac{\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1} - \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2}}{e^{-\beta \varepsilon_1} - e^{-\beta \varepsilon_2}}. \quad (8.8)$$

Střední počet částic je možné stejně jako v předchozím příkladě spočítat z pravděpodobnostního rozdělení. Protože ale máme pouze dvě energetické hladiny, nabízí se rychlejší postup vyplývající z následující rovnosti

$$U = \varepsilon_1 \langle n_1 \rangle + \varepsilon_2 \langle n_2 \rangle = \varepsilon_1 \langle n_1 \rangle + \varepsilon_2 \langle N - n_1 \rangle = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \langle n_1 \rangle + \varepsilon_2 N.$$

Dosažením vnitřní energie ze vztahu (8.8) dostáváme pro střední počet bosonů na energetické hladině ε_1

$$\begin{aligned} \langle n_1 \rangle &= \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} (U - \varepsilon_2 N) \\ &= \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \left\{ (N+1) \left[\frac{\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)} - \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2 (N+1)}}{e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)} - e^{-\beta \varepsilon_2 (N+1)}} - \varepsilon_2 \right] - \left[\frac{\varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1} - \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2}}{e^{-\beta \varepsilon_1} - e^{-\beta \varepsilon_2}} - \varepsilon_2 \right] \right\} \\ &= \frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \left\{ (N+1) \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)}}{e^{-\beta \varepsilon_1 (N+1)} - e^{-\beta \varepsilon_2 (N+1)}} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) e^{-\beta \varepsilon_1}}{e^{-\beta \varepsilon_1} - e^{-\beta \varepsilon_2}} \right\} \\ &= \frac{N+1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(N+1)}} - \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}}. \end{aligned}$$

Střední počet bosonů na energetické hladině ε_2 je pak již dán vztahem

$$\langle n_2 \rangle = N - \langle n_1 \rangle = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} - \frac{N e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(N+1)} + 1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(N+1)}}.$$

Pro $N \gg 1$ se tyto vztahy dále zjednoduší na

$$\langle n_1 \rangle = N + 1 - \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}} = N - \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - 1}, \quad \langle n_2 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - 1}. \quad (8.9)$$

Abychom mohli porovnat vztahy s těmi z minulého příkladu, potřebujeme určit chemický potenciál pro $N \gg 1$. Dostaneme jej ze vztahu

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = \left(\frac{\partial (-kT \ln Z_K)}{\partial N} \right)_T = \frac{\varepsilon_1 e^{\beta(N+1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - \varepsilon_2}{e^{\beta(N+1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} - 1} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \varepsilon_1, \quad (8.10)$$

s jehož pomocí vztahy (8.9) získají finální tvar

$$\langle n_1 \rangle = N - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_2 - \mu}{kT}} - 1}, \quad \langle n_2 \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_2 - \mu}{kT}} - 1}. \quad (8.11)$$

V grandkanonickém souboru pro systém s dvěma hladinami platí $\langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle = \langle N \rangle$. Je-li střední hodnota $\langle N \rangle \gg 1$, pak relativní fluktuace celkového počtu částic jsou zanedbatelné a

náhodná veličina N je téměř konstantní, tj. $N = \langle N \rangle$. Z Bose-Einsteinovy statistiky pak již plynou shodné vztahy s (8.11).

Snadno se přesvědčíte, že řešení bosonů s třemi a více energetickými hladinami v kanonickém souboru vede na analyticky neřešitelný problém vícenásobných vzájemně provázaných sum. Naopak úloha formulovaná v rámci grandkanonického souboru řeší problém pro libovolný počet energetických hladin.