

TSFA sbírka

Wiki Skriptum FJFI

Martin Štefaňák

7. července 2018

Obsah

1	Základy teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky	3
1.1	Základní pojmy	3
1.1.1	Náhodný jev, náhodná veličina	3
1.1.2	Pravděpodobnostní rozdělení, hustota pravděpodobnosti	4
1.1.3	Střední hodnoty, fluktuace, kovariance	6
1.2	Binomické rozdělení	7
1.3	Poissonovo rozdělení, Stirlingova formule	8
1.4	Gaussovo rozdělení, Gaussovy integrály	10
1.4.1	Gaussovo normální rozdělení	10
1.4.2	Gaussovy integrály	10
1.4.3	Eulerova gama funkce	11
1.5	Příklady	12
2	Nejpravděpodobnější rozdělení	16
2.1	Míra informace, entropie	16
2.2	Diskrétní veličiny	17
2.3	Spojité veličiny	18
2.4	Příklady	19
3	Termodynamické potenciály a identity	21
3.1	Diferenciální formy	21
3.2	Termodynamické potenciály	22
3.2.1	Vnitřní energie	22
3.2.2	Volná energie	23
3.2.3	Entalpie	23
3.2.4	Gibbsův potenciál	23
3.2.5	Grandkanonický potenciál	24
3.3	Maxwellovy vztahy	24
3.4	Jakobiány, záměna proměnných	25
3.5	Příklady	27
4	Ideální a neideální plyny	29

5	Statistické soubory – Hamiltonovské systémy	35
5.1	Partiční suma	35
5.2	Kanonický soubor	37
5.3	Grandkanonický soubor	38
5.4	Izotermicko-izobarický soubor	39
5.5	Statistický soubor pro plyn v rotující nádobě	40
5.6	Příklady	42
6	Fluktuace	46
7	Statistické soubory – diskrétní hladiny	47
8	Přesné statistiky	53
8.1	Maxwell-Boltzmannovo rozdělení	53
8.2	Bose-Einsteinovo rozdělení	54
8.3	Fermi-Diracovo rozdělení	56
8.4	Příklady	58

Kapitola 1

Základy teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky

1.1 Základní pojmy

1.1.1 Náhodný jev, náhodná veličina

Elementární náhodný jev ω je výsledek nějakého náhodného pokusu. Množinu všech možných elementárních náhodných jevů označíme Ω . Obecný náhodný jev A je nějaká podmnožina Ω .

Jev A je **částí** jevu B , pokud jev B nastane pokaždé, nastane-li jev A . Značíme

$$A \subset B.$$

Jev C je **sjednocení** jevů A a B , pokud jev C nastane tehdy, nastane-li jev A nebo B :

$$C = A \cup B.$$

Jev C je **průnik** jevů A a B , pokud jev C nastane jen tehdy, nastanou-li jevy A a B současně:

$$C = A \cap B.$$

Jev **opačný** k jevu A značíme $\overline{A}$. Nastane vždy, když nenastane jev A . Opačný jev k opačnému jevu je jev původní:

$$\overline{\overline{A}} = A.$$

Samotná množina Ω nastane při každém opakování náhodného pokusu, je to tedy jev **jistý**. Opačný jev k Ω je jev **vyložený** $\emptyset$. Pro každý jev A platí

$$A \cup \overline{A} = \Omega, \quad A \cap \overline{A} = \emptyset.$$

Jevy A a B jsou **neslučitelné** (vzájemně se vylučující) právě tehdy když, jejich průnik je jev vyložený,

$$A \cap B = \emptyset.$$

Jev A je tedy elementární, pokud ho nelze zapsat jako sjednocení dvou jiných jevů. Jev B je složený, pokud ho lze zapsat jako sjednocení několika elementárních jevů ω_i ,

$$B = \bigcup_i \omega_i.$$

Složený jev B nastane pokud nastane některý z elementárních jevů ω_i v něm obsažených. Ω obsahuje všechny elementární jevy, $\emptyset$ neobsahuje žádný.

Příklad: Šestistěnná kostka

Náhodný pokus je hod kostkou, elementární jevy ω_i jsou hodnoty možných výsledků $i = 1, \dots, 6$. Označme B jev, kdy padne sudé číslo. Je to jev složený,

$$B = \omega_2 \cup \omega_4 \cup \omega_6.$$

Platí že $\omega_2 \subset B$, čili dvojka může padnout jenom když padne sudé číslo. Jev opačný k jevu B je jev, kdy padne liché číslo

$$\overline{B} = \omega_1 \cup \omega_3 \cup \omega_5.$$

Jevy B a ω_1 se vzájemně vylučují, protože jednička není sudé číslo.

1.1.2 Pravděpodobnostní rozdělení, hustota pravděpodobnosti

Nechť Ω je množina všech jevů náhodného pokusu, A libovolný jev a B_i , $i \in I$ jsou vzájemně se vylučující jevy. **Pravděpodobnostní rozdělení** náhodných jevů P je zobrazení splňující vlastnosti

1. $P(A) \geq 0$ – pravděpodobnost každého jevu je nezáporná,
2. $P(\Omega) = 1$ – jev jistý nastane s pravděpodobností jedna,
3. $P\left(\bigcup_{i \in I} B_i\right) = \sum_{i \in I} P(B_i)$ – pravděpodobnost sjednocení vzájemně se vylučujících jevů je rovna součtu jejich pravděpodobností.

Z těchto axiomů plynou následující vlastnosti:

- $\forall A \subset \Omega, \quad 0 \leq P(A) \leq 1, \quad P(\emptyset) = 0,$
- $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B),$
- $P(\overline{A}) = 1 - P(A),$
- $A \subset B \implies P(A) \leq P(B).$

Mějme jevy A a B , $P(B) > 0$. **Podmíněná pravděpodobnost** jevu A za předpokladu, že nastal jev B , je dána vztahem

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}.$$

Jevy A a B jsou **nezávislé**, pokud

$$P(A|B) = P(A), \quad P(B|A) = P(B).$$

Pro nezávislé jevy $A_i, i \in I$, je pravděpodobnost toho, že nastanou současně, dána součinem jejich pravděpodobností

$$P\left(\bigcap_{i \in I} A_i\right) = \prod_{i \in I} P(A_i).$$

Příklad: Vyvážená šestistěnná kostka

Pravděpodobnosti všech hodů jsou stejné, $P(\omega_i) = \frac{1}{6}$, $i = 1, \dots, 6$. Pravděpodobnost toho, že padne sudé číslo, je

$$P(B) = P(\omega_2 \cup \omega_4 \cup \omega_6) = P(\omega_2) + P(\omega_4) + P(\omega_6) = \frac{1}{2},$$

protože jevy ω_i se vzájemně vylučují. Podmíněná pravděpodobnost toho, že padne šestka, za předpokladu, že padlo sudé číslo, je rovna

$$P(\omega_6|B) = \frac{P(\omega_6 \cap B)}{P(B)} = \frac{P(\omega_6)}{P(B)} = \frac{\frac{1}{6}}{\frac{1}{2}} = \frac{1}{3}.$$

Náhodná veličina je libovolná reálná funkce definovaná na množině elementárních jevů. Obor hodnot může být jak spočetný (**diskrétní náhodná veličina**), tak nespočetný (**spojitá náhodná veličina**). Náhodný jev můžeme chápat jako náhodnou veličinu, která může nabývat pouze dvou hodnot – 1 (jev nastal) nebo 0 (jev nenastal).

Pravděpodobnostní rozdělení diskrétní náhodné veličiny A , která může nabývat hodnot $A = a_i, i \in I$, je funkce P , která splňuje vlastnosti

1. $0 \leq P(A = a_i) = p_i \leq 1$,
2. $\sum_{i \in I} p_i = 1$.

Hustota pravděpodobnosti spojitě náhodné veličiny X , která může nabývat hodnot $X = x \in \mathcal{X}$, je nezáporná funkce $w(x)$, splňující vlastnost

$$\forall A \subset \mathcal{X}, \quad P(X \in A) = \int_A w(x) dx.$$

Uvažujme nyní vektor náhodných veličin $\vec{x} = (x_1, \dots, x_n)$, $x_i \in \mathcal{X}_i$, s pravděpodobnostním rozdělením $w(\vec{x})$. **Marginální rozdělení** složky vektoru x_i je dáno vyintegrováním rozdělení $w(\vec{x})$ přes složky x_j , $j \neq i$

$$w_m(x_i) = \int_{\mathcal{X}_1} dx_1 \dots \int_{\mathcal{X}_{i-1}} dx_{i-1} \int_{\mathcal{X}_{i+1}} dx_{i+1} \dots \int_{\mathcal{X}_n} dx_n w(\vec{x}).$$

1.1.3 Střední hodnoty, fluktuace, kovariance

Střední hodnota diskrétní náhodné veličiny A , která může nabývat hodnot $A = a_i$, $i \in I$ s pravděpodobnostmi $P(A = a_i) = p_i$, je dána vztahem

$$\langle A \rangle = \sum_{i \in I} a_i p_i.$$

Podobně, pro spojitou náhodnou veličinu X , která může nabývat hodnot $x \in \mathcal{X} \subseteq \mathbb{R}$ a má hustotu pravděpodobnosti $w(x)$, je střední hodnota X rovna

$$\langle X \rangle = \int_{\mathcal{X}} x w(x) dx.$$

Střední hodnota náhodné veličiny je její průměrná hodnota po mnoha nezávislých opakováních pokusu. Nechť F je funkce náhodné veličiny X , její střední hodnota je pak dána vztahem

$$\langle F \rangle = \sum_{i \in I} F(a_i) p_i \quad \left(= \int_{\mathcal{X}} F(x) w(x) dx \right).$$

Speciálně, pro $F(x) = x^k$ se označuje $\langle x^k \rangle$ jako **k -tý moment rozdělení**. Střední hodnota je lineární v následujícím smyslu:

$$\langle aF + bG + c \rangle = a\langle F \rangle + b\langle G \rangle + c,$$

kde F, G jsou dvě funkce náhodné veličiny a a, b, c jsou reálná čísla.

Střední kvadratická odchylka ΔX náhodné veličiny X je definována vztahem

$$(\Delta X) = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle}.$$

Variance se definuje jako kvadrát střední kvadratické odchylky. Snadno zjistíme, že platí

$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 - 2X\langle X \rangle + \langle X \rangle^2 \rangle \\ &= \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle \langle X \rangle + \langle X \rangle^2 \\ &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \end{aligned}$$

Relativní fluktuací náhodné veličiny X se myslí střední kvadratická odchylka vztažená ke střední hodnotě, čili zlomek $\frac{\Delta X}{\langle X \rangle}$.

Kovariance dvou náhodných veličin X_1, X_2 je definována vztahem

$$(\Delta X_1 \Delta X_2) = \langle X_1 X_2 \rangle - \langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle.$$

Kovariance indikuje závislost náhodných veličin. Jsou-li X_1 a X_2 nezávislé, je jejich rozdělení rovno $w(x_1, x_2) = w_1(x_1) \cdot w_2(x_2)$, takže platí $\langle X_1 X_2 \rangle = \langle X_1 \rangle \cdot \langle X_2 \rangle$ a jejich kovariance je rovna nule.

Nechť jsou $X_i, i = 1, \dots, n$ nezávislé náhodné veličiny, každá s oborem hodnot $\mathcal{X}_i$ a hustotou pravděpodobnosti $w_i(x_i)$. Vektor

$$\vec{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$$

je potom náhodná veličina s oborem hodnot

$$\mathcal{X} = \mathcal{X}_1 \times \mathcal{X}_2 \times \dots \times \mathcal{X}_n$$

a hustotu pravděpodobnosti

$$w(\vec{x}) = w_1(x_1) \cdot w_2(x_2) \cdot \dots \cdot w_n(x_n).$$

Pro střední hodnotu **součtu** nezávislých náhodných veličin

$$S = \sum_{i=1}^n X_i$$

pak platí

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= \int_{\mathcal{X}} \sum_{i=1}^n x_i w(\vec{x}) d\vec{x} = \int_{\mathcal{X}} (x_1 + \dots + x_n) w_1(x_1) \dots w_n(x_n) dx_1 \dots dx_n \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\underbrace{\int_{\mathcal{X}_i} x_i w_i(x_i) dx_i}_{\langle X_i \rangle} \prod_{j \neq i} \underbrace{\int_{\mathcal{X}_j} w_j(x_j) dx_j}_1 \right) = \sum_{i=1}^n \langle X_i \rangle. \end{aligned} \quad (1.1)$$

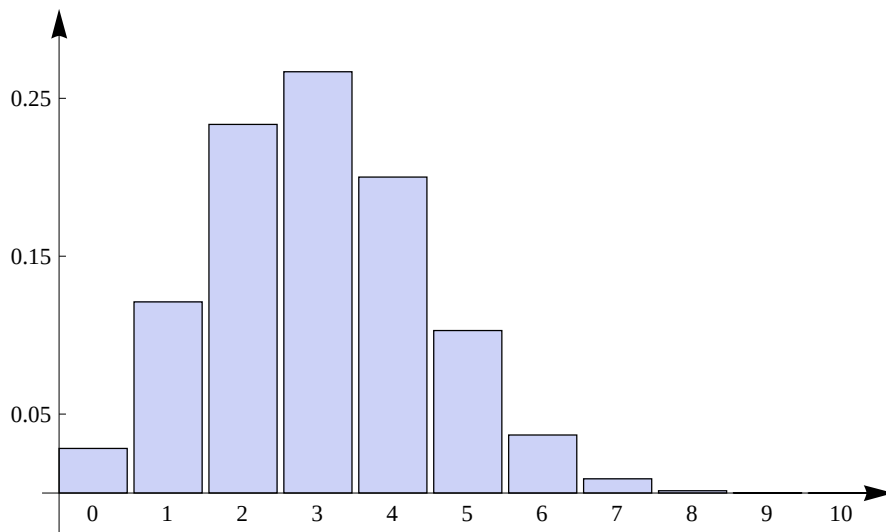
Pro vyšší momenty podobné tvrzení neplatí. Nicméně, vztah analogický (1.1) platí pro varianci

$$\begin{aligned} (\Delta S)^2 &= \langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2 = \sum_{i=1}^n \langle X_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle - \left(\sum_{i=1}^n \langle X_i \rangle \right) \left(\sum_{j=1}^n \langle X_j \rangle \right) \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\langle X_i^2 \rangle - \langle X_i \rangle^2 \right) = \sum_{i=1}^n (\Delta X_i)^2. \end{aligned} \quad (1.2)$$

1.2 Binomické rozdělení

Uvažujme náhodný pokus, který má dva možné výsledky – ano/ne experiment. Kladný výsledek nastane s pravděpodobností p , záporný s pravděpodobností $1 - p$. Pokus N -krát opakujeme, jednotlivá opakování jsou na sobě nezávislá. Pravděpodobnost, že z celkového počtu N opakování bude n pokusů úspěšných, je dána **binomickým rozdělením**:

$$p_n = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}, \quad \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.3)$$



Obrázek 1.1: Binomické rozdělení pro $N = 10$ a $p = 0.3$.

Normalizace rozdělení (1.3) je zřejmá z binomické věty

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

Střední hodnotu a varianci počtu kladných výsledků lze pro binomické rozdělení rozdělení snadno spočítat z definice

$$\langle n \rangle = Np, \quad (\Delta n)^2 = Np(1-p). \quad (1.4)$$

Alternativně lze využít nezávislosti opakování pokusu. j -tému pokusu přiřadíme náhodnou veličinu x_j , která má dvě hodnoty: 1 pro kladný výsledek s pravděpodobností p , 0 pro záporný výsledek s pravděpodobností $1 - p$. Střední hodnota a variance každé z náhodných veličin $x_i, i = 1, \dots, N$ jsou rovny

$$\langle x_i \rangle = p, \quad (\Delta x_i)^2 = p(1-p).$$

Protože počet kladných výsledků n můžeme napsat jako

$$n = x_1 + x_2 + \dots + x_N,$$

dostaneme s použitím tvrzení (1.1) a (1.2) pro střední hodnotu a varianci součtu nezávislých veličin výsledek (1.4).

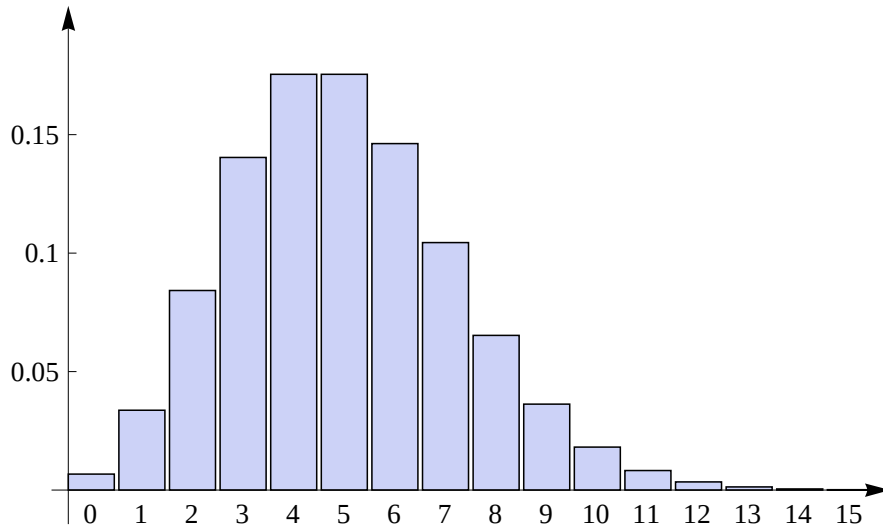
1.3 Poissonovo rozdělení, Stirlingova formule

Poissonovo rozdělení je limitní případ binomického rozdělení, kdy $p \rightarrow 0$, $N \rightarrow +\infty$, ale $pN = \lambda = \text{konst.}$ Vyjádříme-li $p = \frac{\lambda}{N}$, dostaneme binomické rozdělení ve tvaru

$$p_n = \binom{N}{n} \left(\frac{\lambda}{N} \right)^n \left(1 - \frac{\lambda}{N} \right)^{N-n}. \quad (1.5)$$

Provedením limity $N \rightarrow +\infty$ získáme Poissonovo rozdělení

$$\begin{aligned}
 p_n &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\lambda}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \\
 &= \frac{\lambda^n}{n!} \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{N}{N}\right) \left(\frac{N-1}{N}\right) \cdots \left(\frac{N-n+1}{N}\right) \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-n} \\
 &= \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}.
 \end{aligned} \tag{1.6}$$



Obrázek 1.2: Poissonovo rozdělení s parametrem $\lambda = 5$.

Normalizace rozdělení (1.6) je zřejmá z Taylorova rozvoje exponenciely

$$\sum_{n=0}^{+\infty} p_n = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1.$$

Jiné odvození Poissonova rozdělení získáme odhadem faktoriálu v binomickém rozdělení pomocí **Stirlingovy formule**. Pro $N \rightarrow +\infty$ můžeme aproximovat

$$\ln N! = \sum_{k=1}^N \ln k \simeq \int_1^N \ln k dk = N(\ln N - 1) + 1 \simeq N \ln \frac{N}{e},$$

takže $N!$ se chová přibližně jako

$$N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Dosazením do binomického rozdělení (1.5) a provedením limity $N \rightarrow +\infty$ dostaneme stejný výsledek jako (1.6).

Parametr λ určuje střední hodnotu i varianci (viz Příklad 1.2):

$$\langle n \rangle = (\Delta n)^2 = \lambda.$$

1.4 Gaussovo rozdělení, Gaussovy integrály

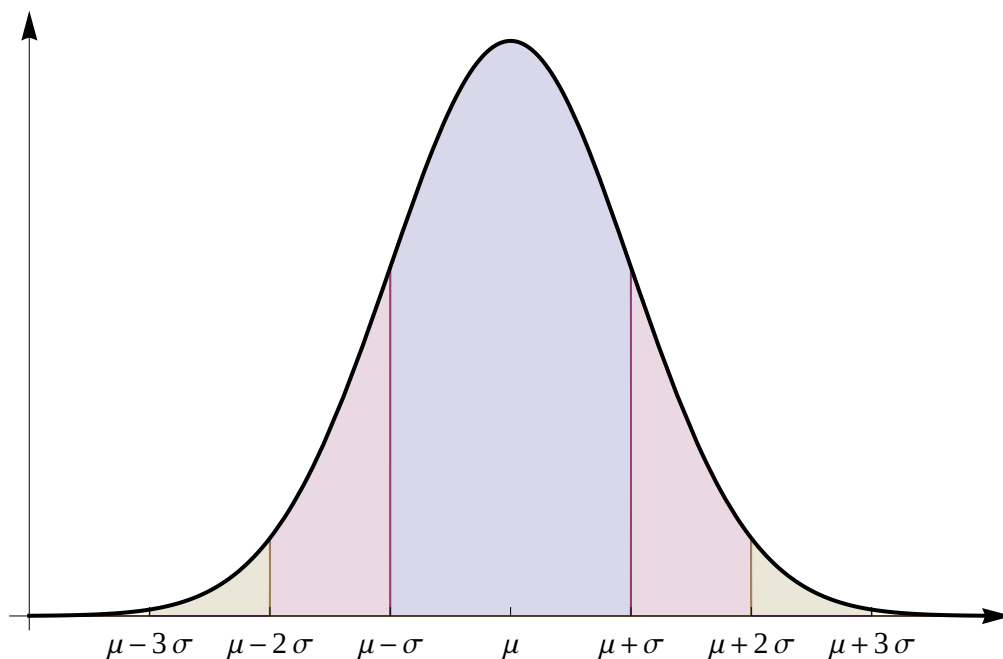
1.4.1 Gaussovo normální rozdělení

Gaussovo normální rozdělení spojitě náhodné veličiny $X \in \mathbb{R}$ má tvar

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad \mu \in \mathbb{R}, \quad \sigma > 0. \quad (1.7)$$

Parametry rozdělení μ, σ mají jednoduchý význam – bod $x = \mu$ je maximum rozdělení, body $x = \mu \pm \sigma$ jsou jeho inflexní body. Navíc platí, že μ je střední hodnota náhodné veličiny X , σ je její střední kvadratická odchylka (viz Příklad 1.3)

$$\langle X \rangle = \mu, \quad \Delta X = \sigma. \quad (1.8)$$



Obrázek 1.3: Gaussovo normální rozdělení. Plocha pod grafem funkce v σ -okolí střední hodnoty je zhruba 0.68. Pro 2σ -okolí je plocha přibližně 0.95, pro 3σ -okolí je větší než 0.99.

1.4.2 Gaussovy integrály

Odvodíme vzorec pro integrál

$$I_n(a) = \int_{\mathbb{R}} x^n e^{-ax^2} dx, \quad a > 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

1. Integrál $I_0(1)$ spočítáme přechodem do polárních souřadnic

$$\begin{aligned} I_0^2(1) &= \int_{\mathbb{R}^2} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \left\{ \begin{array}{l} x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi \\ dx dy = r dr d\varphi \end{array} \right\} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} r dr e^{-r^2} \\ &= \left\{ \begin{array}{l} r^2 = t \\ 2r dr = dt \end{array} \right\} = 2\pi \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} e^{-t} dt = \pi, \\ I_0(1) &= \int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

2. Integrál $I_0(a)$ se převede substitucí $\sqrt{a}x = y$ na $I_0(1)$:

$$I_0(a) = \int_{\mathbb{R}} e^{-ax^2} dx = \frac{I_0(1)}{\sqrt{a}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

3. Integrál $I_{2k}(a)$ se vyjádří derivací $I_0(a)$ podle parametru a

$$\begin{aligned} \frac{d^k}{da^k} \int_{\mathbb{R}} e^{-ax^2} dx &= \int_{\mathbb{R}} \frac{\partial^k}{\partial a^k} e^{-ax^2} dx = (-1)^k \int_{\mathbb{R}} x^{2k} e^{-ax^2} dx \\ I_{2k}(a) &= (-1)^k \frac{d^k}{da^k} I_0(a) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} (2k-1)!! \left(\frac{1}{2a}\right)^k, \end{aligned} \quad (1.10)$$

speciálně pro $k = 1, 2$ dostaneme

$$I_2(a) = \int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{1}{2a}, \quad I_4(a) = \int_{\mathbb{R}} x^4 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{3}{4a^2}.$$

Integrál $I_{2k+1}(a)$ je roven nule, protože integrand je lichá funkce.

1.4.3 Eulerova gama funkce

Eulerova Γ -funkce je definována vztahem

$$\Gamma(p) = \int_0^{+\infty} x^{p-1} e^{-x} dx, \quad p > 0.$$

Γ -funkce je „zespojiténím“ faktoriálu, platí totiž

$$\Gamma(p+1) = p\Gamma(p). \quad (1.11)$$

Speciálně pro $p = n \in \mathbb{N}$ snadno dostaneme

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) = \dots (n-1)!\Gamma(1) = (n-1)!.$$

Eulerovu Γ -funkci můžeme využít pro vyjádření Gaussových integrálů v mezích $(0, +\infty)$

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \left\{ \begin{array}{l} ax^2 = y, x = \sqrt{\frac{y}{a}} \\ dx = \frac{dy}{2\sqrt{ay}} \end{array} \right\} = \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{+\infty} y^{\frac{n-1}{2}} e^{-y} dy = \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \quad (1.12)$$

Pro liché n je argument Γ -funkce přirozené číslo a výsledek je dán faktoriálem. Speciálně pro $n = 1, 3, 5$ dostaneme

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a} \Gamma(1) = \frac{1}{2a}, & \int_0^{+\infty} x^3 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^2} \Gamma(2) = \frac{1}{2a^2}, \\ \int_0^{+\infty} x^5 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^3} \Gamma(3) = \frac{1}{2a^3} 2! = \frac{1}{a^3}. \end{aligned}$$

Pro sudé n je argument polocelé číslo. Hodnotu Γ -funkce ale snadno vyjádříme, navíc díky vztahu (1.11) stačí určit $\Gamma(\frac{1}{2})$. Ze vzorce (1.12) pro $n = 0$ a $a = 1$ dostaneme

$$\frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}.$$

Platí tedy $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$. Vztah (1.12) pak můžeme přepsat pro $n = 0, 2, 4$ do tvaru

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, & \int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int_0^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2a^{\frac{5}{2}}} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \end{aligned}$$

1.5 Příklady

Příklad 1.1. Mějme ideální plyn N částic v nádobě o objemu V . Určete střední počet a relativní fluktuaci počtu částic plynu v nějaké malé části nádoby o objemu V_0 .

Návod: Ideální plyn je homogenní. Pravděpodobnost p , že jedna molekula plynu je v objemu V_0 je rovna poměru V_0/V . Pravděpodobnost nalezení n molekul plynu v objemu V_0 je pak dána binomickým rozdělením

$$p_n = \binom{N}{n} \left(\frac{V_0}{V}\right)^n \left(1 - \frac{V_0}{V}\right)^{N-n}.$$

Střední počet a variance počtu částic v objemu V_0 jsou

$$\langle n \rangle = N \frac{V_0}{V}, \quad (\Delta n)^2 = N \frac{V_0}{V} \left(1 - \frac{V_0}{V}\right).$$

Pro relativní fluktuaci počtu částic v objemu V_0 dostaneme

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{V - V_0}{V_0}}.$$

Příklad 1.2. Makroskopický a mikroskopický model radioaktivního rozpadu: Mějme N_0 atomů radioaktivní látky s rozpadovou konstantou α . Určete, kolik atomů se rozpadne za čas τ . Jaká je směrodatná odchylka od této hodnoty?

Návod: Makroskopický (deterministický) model radioaktivního rozpadu se řídí jednoduchou rovnicí

$$\frac{dN}{dt} = -\alpha N.$$

Počet rozpadů za čas τ je pak dán vztahem

$$N^*(\tau) = N_0 - N(\tau) = N_0 (1 - e^{-\alpha\tau}). \quad (1.13)$$

Mikroskopický model bere radioaktivní rozpad jako náhodný proces. Pravděpodobnost rozpadu jednoho konkrétního atomu za čas τ je rovna

$$p = 1 - e^{-\alpha\tau}.$$

Pravděpodobnost rozpadu n atomů z celkového počtu N_0 atomů je určena binomickým rozdělením

$$p_n = \binom{N_0}{n} (1 - e^{-\alpha\tau})^n e^{-\alpha\tau(N_0-n)}.$$

Vztah (1.13) odpovídá střední hodnotě počtu rozpadů za čas τ

$$\langle n \rangle = N_0 p = N_0 (1 - e^{-\alpha\tau}).$$

Pokud je α malé, je rozpad řídkým jevem a binomické rozdělení můžeme nahradit Poissonovým

$$p_n = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}.$$

Parametr λ je určen vztahem

$$\lambda = \langle n \rangle = N_0 (1 - e^{-\alpha\tau}).$$

Z vlastností Poissonova rozdělení snadno zjistíme, že směrodatná odchylka a relativní chyba v určení počtu rozpadů jsou rovny

$$\Delta n = \sqrt{\lambda} \sim \sqrt{N_0}, \quad \frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_0}}.$$

Deterministický model je tedy tím přesnější, čím větší je počet částic N_0 .

Příklad 1.3. Explicitním výpočtem ověřte normalizaci Gaussova rozdělení (1.7) a platnost vztahů (1.8).

Příklad 1.4. Maxwellovo rozdělení rychlostí atomů plynu při teplotě T má tvar

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

Jaká je střední hodnota vektoru rychlosti? Určete rozdělení velikosti rychlosti v . Čemu je rovna střední hodnota velikosti rychlosti a kvadrátu velikosti rychlosti?

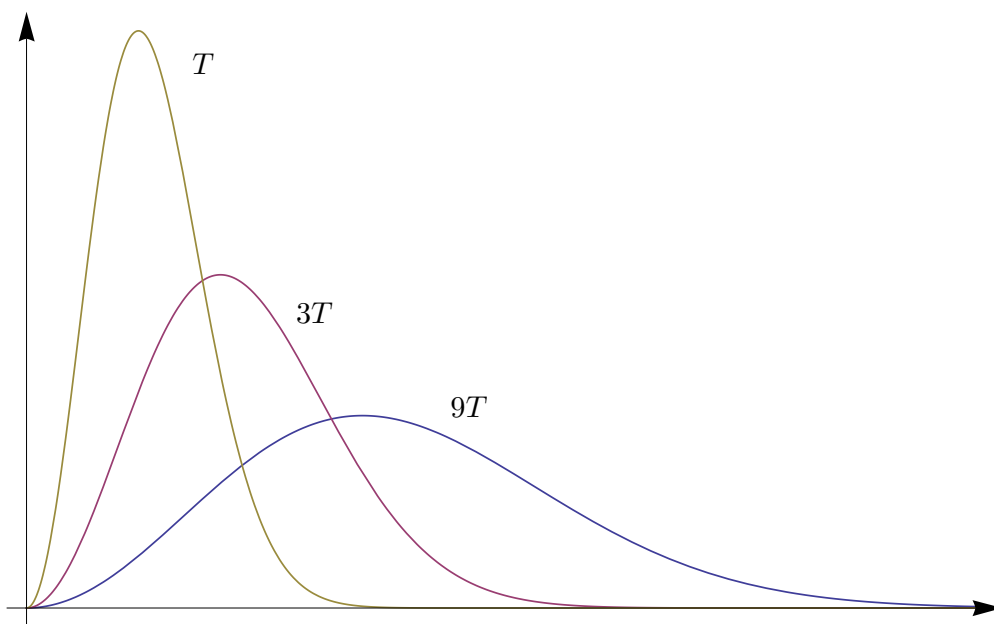
Návod: Střední hodnota vektoru je nulová. K určení marginálního rozdělení velikosti rychlosti v musíme nejprve hustotu pravděpodobnosti $w(\vec{v})$ převést do sférických souřadnic a pak vyintegrovat přes úhly θ, φ . Nesmíme zapomenout na jakobián transformace do sférických souřadnic. Rozdělení velikosti rychlosti je pak rovno

$$w(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Pro určení středních hodnot v a v^2 využijeme Eulerovu Γ -funkci

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \left\{ \begin{array}{l} \frac{mv^2}{2kT} = x \\ dv = \sqrt{\frac{kT}{2m}} x^{-\frac{1}{2}} dx \end{array} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \int_0^{+\infty} x e^{-x} dx = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \Gamma(2) = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}, \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{m} \int_0^{+\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{m} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{m} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3kT}{m} \end{aligned}$$

Příklad 1.5. Uvažujte náhodnou procházku na přímce s konstantní délkou kroku a vyváženou mincí. Jaká je pravděpodobnost, že se chodec vyskytne po n krocích v počátku? Určete střední hodnotu polohy chodce x . Čemu se rovná $(\Delta x)^2$?



Obrázek 1.4: Maxwellovo rozdělení velikostí rychlostí pro různé teploty plynu. S rostoucí teplotou se posouvá poloha maxima a střední hodnota jako $\sim \sqrt{T}$. Stejně se zvětšuje i šířka rozdělení.

Kapitola 2

Nejpravděpodobnější rozdělení

2.1 Míra informace, entropie

Mějme náhodný pokus, jehož výsledky jsou jevy (mikrostavy) $\gamma \in \Omega$ s pravděpodobností p_γ . **Míra informace** náhodného jevu je funkce $I(p_\gamma)$ splňující vlastnosti

1. jev jistý má nulovou informační hodnotu,

$$p_\gamma = 1 \implies I(p_\gamma) = 0,$$

2. s klesající pravděpodobností jevu jeho informační hodnota roste,

$$p_\gamma \longrightarrow 0 \implies I(p_\gamma) \longrightarrow +\infty,$$

3. jsou-li α, β nezávislé jevy, pak se jejich informační hodnoty sčítají,

$$P(\alpha \cap \beta) = p_\alpha p_\beta \implies I(p_\alpha p_\beta) = I(p_\alpha) + I(p_\beta).$$

Tyto požadavky splňuje záporně vzatá funkce logaritmus,

$$I(p_\gamma) = -k \ln p_\gamma,$$

kde k je libovolná kladná konstanta.

Entropie S je definována jako střední hodnota informace

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

Entropie je funkcional 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 spojitou náhodnou veličinu $x \in \mathcal{X}$ s hustotou pravděpodobnosti $w(x)$ se entropie definuje analogicky vztahem

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

Uvažujme nyní následující problém. Máme zadaný systém s mikrostavy $\gamma \in \Omega$ a známe střední hodnoty $\langle A_j \rangle$ veličin $A_j, j = 1, \dots, n$ definovaných na mikrostavech. Úkolem je najít nejpravděpodobnější rozdělení, které odpovídá zadaným podmínkám. Nejpravděpodobnější rozdělení je to, k jehož sestavení nepoužijeme žádnou informaci navíc. Má tedy maximální entropii za daných podmínek. Úloha vede na vázaný extrém funkcionálu entropie S .

2.2 Diskrétní veličiny

Hledáme nejpravděpodobnější rozdělení $p_\gamma, \gamma \in \Omega$ za podmínek

$$\sum_{\gamma \in \Omega} A_j^\gamma p_\gamma = \langle A_j \rangle, \quad j = 1, \dots, n. \quad (2.1)$$

Tyto vazby nemusí nutně odpovídat střední hodnotě náhodné veličiny, ale mohou i vyjadřovat nějaké vazby mezi pravděpodobnostmi mikrostavů. Rozdělení musí být navíc správně normováno k jedné, což dává jednu další vazbu

$$\sum_{\gamma \in \Omega} p_\gamma = 1. \quad (2.2)$$

Nejpravděpodobnější rozdělení za podmínek (2.1),(2.2) je dáno vázaným extrémem entropie, který určíme pomocí Lagrangeovy funkce

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

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 (2.2) 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

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

Lagrangeovy multiplikátory λ_j se určí dosazením p_{γ} do vazbových podmínek (2.1).

2.3 Spojité veličiny

Mějme nyní systém s nespočetně mnoha mikrostavy $x \in \mathcal{X}$. Hledáme nejpravděpodobnější rozdělení $w(x)$ za podmínek

$$\langle A_j \rangle = \int_{\mathcal{X}} A_j(x) w(x) dx, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2.3)$$

$$\int_{\mathcal{X}} w(x) dx = 1. \quad (2.4)$$

Vázaný extrém funkcionálu entropie za podmínek (2.3),(2.4) nalezneme přechodem k funkcionálu

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

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

$$w(x) = e^{-1-\alpha} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right), \quad (2.5)$$

kde jsme 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 (2.3).

2.4 Příklady

Příklad 2.1. Uvažujme šestistěnou kostku, u které 1 padá dvakrát častěji než 6. Najděte nejpravděpodobnější rozdělení výsledků hodu kostkou.

Návod: Vazbové podmínky jsou

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

Řešení má tvar

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

kde 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 2.2. 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 podmínek

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

Nejpravděpodobnější rozdělení má tvar (viz. (2.5))

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

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 2.3. Mějme jednoatomový plyn v nádobě, která je v klidu. Plyn má teplotu T . Určete nejpravděpodobnější rozdělení rychlostí atomů plynu.

Návod: Hledáme nejpravděpodobnější rozdělení $w(\vec{v})$ náhodné veličiny $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$. Protože jsou různé složky rychlosti nezávislé veličiny a žádný směr není preferovaný, bude platit

$$w(\vec{v}) = w(v_1)w(v_2)w(v_3).$$

Stačí tedy nalézt rozdělení jedné složky rychlosti v_i . Jedna vazbová podmínka je $\langle v_i \rangle = 0$. Druhou 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 $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$, dostaneme pro střední hodnotu kvadrátu jedné složky rychlosti podmínku

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

Nejpravděpodobnější rozdělení jedné složky rychlosti má tedy tvar (viz. Příklad 2.2 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 je potom

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

což je známé Maxwelllovo rozdělení.

Kapitola 3

Termodynamické potenciály a identity

3.1 Diferenciální formy

Diferenciální forma 1. stupně je zobrazení $\omega : \mathbb{R}^n \rightarrow (\mathbb{R}^n)^*$.

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

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

Diferenciál funkce je tedy diferenciální forma 1. stupně. Obecně můžeme zapsat diferenciální formu ve tvaru

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

Diferenciální forma ω je **exaktní**, existuje-li funkce f , taková, že ω je její diferenciál. ω je uzavřená, platí-li

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \frac{\partial \omega_j}{\partial x_i}.$$

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 trajektorii

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

Diferenciální forma ω je 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 tvrzení:

$$\omega \text{ je exaktní} \iff \oint_{\varphi} \omega = 0 \iff \omega \text{ je konzervativní.}$$

Příklad: První princip termodynamiky můžeme zapsat ve tvaru

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

Diferenciály δQ a δW nejsou exaktní. Dodané teplo a vykonaná práce závisí na tom, jaký děj soustava koná. 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

3.2.1 Vnitřní energie

Z prvního principu termodynamiky pro uzavřený systém můžeme vyjádřit diferenciál vnitřní energie ve tvaru

$$dU = TdS - PdV.$$

Pokud si soustava může vyměňovat částice s okolím, musíme vztah rozšířit o člen popisující změnu energie v závislosti na změně počtu částic

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

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

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

což je část první série Maxwellových vztahů (viz. kapitola 3.3). V termodynamické rovnováze dále platí

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

Vnitřní energie je tedy homogenní funkce 1. stupně, z čehož plyne vztah

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

Při adiabatickém ději ($dQ = 0, dS = 0$) koná soustava práci na úkor svojí vnitřní energie,

$$dW_S = -dU.$$

3.2.2 Volná energie

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

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

Přirozené proměnné volné energie jsou (T, V, N) , což jsou také přirozené proměnné kanonického souboru (viz kapitola 5.2). Pro diferenciál volné energie dostaneme vztah

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

Protože dF je exaktní, platí vztahy

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

Při izotermickém ději a konstantním počtu částic koná soustava práci na úkor svojí volné energie

$$dW_T = -dU + TdS = -d(U - TS) = -dF.$$

3.2.3 Entalpie

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

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

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

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN.$$

Z exaktnosti dH plynou vztahy

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

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

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

Přirozené proměnné Gibbsova potenciálu (T, P, N) jsou také přirozené proměnné izotermicko-izobarického souboru (viz kapitola 5.4). Diferenciál Gibbsova potenciálu je roven

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

z jeho exaktnosti pak plynou vztahy

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

Vyjádřením diferenciálu dG ve tvaru

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

dostaneme Gibbs-Duhemův vztah

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

který je matematickým vyjádřením toho, že k popisu stavu soustavy nestačí pouze intenzivní proměnné T, P, μ . Vždy potřebujeme alespoň jednu extenzivní proměnnou (S, V , nebo N). Z Gibbs-Duhemova vztahu se dá odvodit např. následující rovnost

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

3.2.5 Grandkanonický potenciál

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

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

Přirozené proměnné grandkanonického potenciálu jsou (T, V, μ) , což jsou také přirozené proměnné grandkanonického souboru (viz kapitola 5.3). Diferenciál Ω je roven

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

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

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

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)).

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

Pomocí jakobiánu můžeme vyjádřit i samostatnou parciální derivaci jako

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

Z vlastností determinantu plynou pro jakobiány vztahy:

1. prohození proměnných odpovídá změně znaménka,

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

2. jakobián inverzního zobrazení je převrácená hodnota,

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

3. jakobián můžeme rozšířit jedničkou:

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

Příklad: Druhá série Maxwellových vztahů je ekvivaletní identitě

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

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

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

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

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

Při úpravě parciálních derivací je často potřeba přejít k novým proměnným. Uvažujme funkci $f(x, y)$, její diferenciál je

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \quad (3.2)$$

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

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_x dz. \quad (3.3)$$

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 (3.3) dostaneme

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

Porovnáním koeficientů u diferenciálů dx a dy ve výrazech (3.2) a (3.4) dostaneme vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y &= \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x &= \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ke stejným vztahům můžeme snadno dospět i 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: Analogie 2. série Maxwellových vztahů pro diferenciál entropie.

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: Vyjádřete diferenciál entropie v proměnných T, P a převeďte ho do proměnných T, V .

Příklad 3.3. Dokažte platnost vztahu

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

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: Použijte jakobiány.

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: Vyjádřete diferenciál dP v proměnných T, V a převed'te ho do proměnných T, S .

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: Jedna možnost je využít toho, že při $G = \text{konst.}$ je $dG = -SdT + VdP = 0$. Odtud plyne identita

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

Vztah lze pak převést do tvaru (3.5). 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 n molů ideálního plynu s teplotou T v objemu V .

Výsledek: $S(T, V, n) = nC_V \ln T + nR \ln V - nR \ln n + Kn$.

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

Návod: Rovnici polytropu získáme integrací

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

S použitím stavové rovnice ideálního plynu ji převedeme do tvaru

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_P - C_V}{C_V - C} \frac{dV}{V}.$$

Zavedeme stupeň polytropu $\alpha = \frac{C_P - C}{C_V - C}$, rovnice polytropu se pak dá zapsat ve tvaru

$$TV^{\alpha-1} = \text{konst.}, \quad PV^\alpha = \text{konst.}, \quad TP^{-\frac{\alpha-1}{\alpha}} = \text{konst.}$$

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) z definice, b) ****-vztah, c) Mayerův vztah

Příklad 4.4. Nechť 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) $\mu = \mu(T, P, N)$.

Výsledek: a) $S = \sqrt{\frac{TVN}{3a}}$, b) $P = \sqrt{\frac{NT^3}{27aV}}$, c) $C_P - C_V = \frac{3}{2}S = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{TVN}{3a}}$, d) $\mu = -\frac{T^3}{27aP}$.

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 použijte 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 $\alpha = 2$. Entropie se určí integrací jejích parciálních derivací

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

výsledek je

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

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

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

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

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.

Máme dvě stejná množství téhož ideálního plynu, jedno v objemu V_1 , druhé v objemu V_2 . Plyny mají stejnou teplotu T_0 , ale různé tlaky $P_1 \neq P_2$. Určete maximální práci, kterou lze získat při sloučení těchto dvou plynů na výsledný objem $V_1 + V_2$.

Návod: Maximální práci získáme v případě, že smíchání proběhne jako vratný děj. Při něm se nezmění entropie plynu, takže platí

$$S_1 + S_2 = S_3,$$

kde

$$\begin{aligned} S_1 &= nC_V \ln T_0 + nR \ln V_1 - nR \ln n, & S_2 &= nC_V \ln T_0 + nR \ln V_2 - nR \ln n, \\ S_3 &= 2nC_V \ln T + 2nR \ln (V_1 + V_2) - 2nR \ln 2n. \end{aligned}$$

Z podmínky rovnosti entropií před smícháním a po něm vyjádříme výslednou teplotu plynu

$$T = T_0 \left(\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{\kappa-1}{2}}.$$

Maximální práce je potom dána změnou vnitřní energie.

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

Návod: Měrná tepelná kapacita vody je $c_{H_2O} \equiv c_1 = 4185,5 \text{ J/kgK}$ a soli $c_{NaCl} \equiv c_2 = 36.8 \text{ J/kgK}$. Pro teplo potřebné ke změně teploty o ΔT směsi těchto dvou látek můžeme psát

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

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

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

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

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

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

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

a bude podléhat rovnici ideálního plynu

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

V takovém případě můžeme psát

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

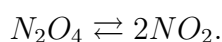
pokud tuto rovnici zintegrujeme mezi dvěma body rovnováhy (T_1, P_1) a (T_2, P_2) za předpokladu $l \neq l(T)$, dostaneme

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

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

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 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 $n = a + x$. V chemické rovnováze jsou jednotlivá množství chemických sloučenin určena Guldberg-Waageho zákonem ve tvaru

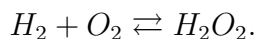
$$\frac{4x^2}{a^2 - x^2} = P^{-1}K(T),$$

kde P je tlak okolního prostředí a $K(T)$ je chemická rovnovážná konstanta určená pouze teplotou, při které reakce probíhá. Označíme-li nyní $\alpha = x/a$ lze snadno vyjádřit α ve tvaru

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

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 $n = a + b - x$. V chemické rovnováze jsou jednotlivá množství plynů určena Guldberg-Waageho zákonem, který má v tomto případě tvar

$$\frac{x(a + b - x)}{(a - x)(b - x)} = PK(T),$$

kde P je tlak okolního prostředí a $K(T)$ je chemická rovnovážná konstanta určená pouze teplotou, při které reakce probíhá. Hledaný parametr je tedy řešením kvadratické rovnice

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

Parametr $Z \leq 1$ pouze posunuje parabolu ve směru osy y . V extrémním případě $Z = 1$ má rovnice $y(x) = 0$ dvě řešení $x = a$ a $x = b$. V reálné situaci kdy $Z < 1$ odpovídá tedy podmínkám rovnováhy pouze menší z obou kořenů rovnice $y(x) = 0$. Toto řešení je menší než obě počáteční hodnoty molů a a b a umožňuje tak dosáhnout minima Gibbsova potenciálu. 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 . Dojde tedy k poklesu celkového počtu molů chemické směsi.

Kapitola 5

Statistické soubory – Hamiltonovské systémy

5.1 Partiční suma

Uvažujme systém s mikrostavy $x \in \mathcal{X}$. Systém má zadané střední hodnoty funkcí A_j definovaných na mikrostavech. Víme tedy, že nejpravděpodobnější (rovnovážné) rozdělení systému má tvar

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

kde Z je partiční suma

$$Z(\lambda_j) = \int_{\mathcal{X}} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) dx.$$

Ukážeme si, že většinu informací o systému můžeme získat i bez znalosti nejpravděpodobnějšího rozdělení, a sice přímo z partiční sumy. Partiční sumu nyní budeme chápat jako funkci Lagrangeových multiplikátorů λ_j .

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

$$\begin{aligned} S &= -k \int_{\mathcal{X}} w(x) \ln w(x) dx = -k \int_{\mathcal{X}} w(x) \ln \left(\frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) \right) dx \\ &= k \ln Z \int_{\mathcal{X}} w(x) dx + k \sum_j \lambda_j \int_{\mathcal{X}} w(x) A_j(x) dx \\ &= k \ln Z + k \sum_j \lambda_j \langle A_j \rangle. \end{aligned} \tag{5.1}$$

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

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = - \int_{\mathcal{X}} A_i(x) \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_j \lambda_j A_j(x) \right) dx = - \int_{\mathcal{X}} A_i(x) w(x) dx \\ &= - \langle A_i \rangle.\end{aligned}\quad (5.2)$$

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

$$\begin{aligned}dS &= kd(\ln Z) + kd \left(\sum_j \lambda_j \langle A_j \rangle \right) = k \sum_j \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_j} d\lambda_j + k \sum_j (\lambda_j d\langle A_j \rangle + \langle A_j \rangle d\lambda_j) \\ &= k \sum_j \lambda_j d\langle A_j \rangle.\end{aligned}\quad (5.3)$$

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

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

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

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

V následujícím budeme uvažovat systém (plyn), který je tvořen identickými neinteragujícími částicemi. Prostor mikrostavů jedné částice je její fázový prostor $\mathcal{X}_j = \Gamma$, pro soubor N částic pak platí

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

Roli funkcí A_j budou hrát pozorovatelné veličiny (např. energie, počet částic, objem,...). Odpovídající Lagrangeovy multiplikátory jsou přímo spojené s nějakou intenzivní veličinou (teplota, chemický potenciál, tlak,...), která vlastně definuje podmínku na střední hodnotu dané pozorovatelné veličiny. Přesný fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů určíme porovnáním diferenciálu statistické entropie pro odpovídající rovnovážné rozdělení (5.3) s diferenciálem termodynamické entropie. Nejprve určíme partiční sumu jako funkci Lagrangeových multiplikátorů, tj. jako funkci fyzikálních parametrů soustavy. Střední hodnoty pozorovatelných veličin (vnitřní energie, střední počet částic, střední objem,...), jejich fluktuace atd. pak určíme pomocí vztahů (5.2), (5.4) a (5.5).

5.2 Kanonický soubor

Mějme plyn v objemu V , který je v tepelné rovnováze s okolím o teplotě T . Počet částic plynu N zůstává konstantní. Parametry kanonického souboru jsou T, V, N , což jsou přirozené proměnné volné energie (viz. kapitola 3.2.2). Celková energie plynu je dána součtem hamiltoniánů jednotlivých částic

$$H_N = \sum_{j=1}^N H(q_j, p_j),$$

kde q_j jsou souřadnice a p_j hybnosti j -té částice. Celková energie plynu ale není přesně určená. Protože plyn má teplotu T , jeho energie fluktuuje kolem jisté střední hodnoty, kterou je vnitřní energie

$$\langle H_N \rangle = \int_{\Gamma_N} H_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) w_N(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = U. \quad (5.6)$$

Lagrangeův multiplikátor odpovídající této vazbě označíme β . Hustota pravděpodobnosti $w_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 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-Boltzmannnova statistika)

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

Faktor h^{-3N} jsme přidali kvůli tomu, aby partiční suma byla bezrozměrná; slouží rovněž pro porovnání s kvantovými statistikami (viz. kapitola 8). Protože částice plynu mezi sebou neinteragují, můžeme integrál přes Γ_N zjednodušit

$$Z_K = \left(\frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(q, p)) dq dp \right)^N = z^N,$$

kde z označuje **jednočásticovou partiční sumu**. Takto zavedená kanonická partiční suma ale vede na entropii, která není aditivní (Gibbsův paradox). Důvodem je, že částice jsou identické, takže pouhou permutací částic se stav soustavy nezmění. Fázový prostor N identických částic tak není $\Gamma_N = \Gamma^N$, ale musíme ho faktorizovat přes permutace částic, kterých je celkem $N!$. Tím dostaneme korigovanou Maxwell-Boltzmannnovu statistiku, kde

$$Z_K = \frac{1}{N!} z^N, \quad z = \frac{1}{h^3} \int_{\Gamma} \exp(-\beta H(q, p)) dq dp. \quad (5.7)$$

Vnitřní energie se určí derivací $\ln Z_K$ podle β

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

Určeme fyzikální význam Lagrangeova multiplikátoru β . Vyjdeme z diferenciálu entropie

$$dS = k\beta dU$$

Protože objem V a počet částic N je konstantní, pro diferenciál vnitřní energie platí

$$dU = \frac{1}{k\beta} dS = T dS.$$

Dostáváme tedy vztah $\beta = \frac{1}{kT}$. Lagrangeův multiplikátor β má tedy význam inverzní teploty, jeho rozměr je $[\beta] = J^{-1}$. To souvisí s tím, že β je multiplikátor odpovídající vazbě na střední hodnotu energie. Součin $\beta H(q, p)$ je tedy bezrozměrný, a díky faktoru h^{-3} jsou bezrozměrné jednočásticová i kanonická partiční suma.

Pro entropii rovnovážného rozdělení platí

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

Odtud snadno vyjádříme volnou energii

$$-kT \ln Z_K = U - TS = F.$$

Stavovou rovnici plynu určíme z Maxwellova vztahu

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

5.3 Grandkanonický soubor

Uvažujme opět plyn v konečném objemu V , který je tepelné rovnováze s okolím o teplotě T . Této podmínce odpovídá vazba na střední hodnotu energie plynu (5.6). Plyn má chemický potenciál μ . Parametry grandkanonického souboru jsou T, V, μ , což jsou přirozené proměnné grandkanonického potenciálu (viz. kapitola 3.2.5). V grandkanonickém souboru počet částic plynu N není konstantní, ale může se měnit (v principu od nuly do nekonečna). Máme tedy další vazbu, konkrétně na střední hodnotu počtu částic $\langle N \rangle$. Lagrangeův multiplikátor odpovídající této vazbě označíme $-\alpha$. **Grandkanonická partiční suma** je pak definovaná vztahem

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

kde $Z_K(N)$ je kanonická partiční suma souboru N částic (5.7). Suma se dá snadno sečíst (je to Taylorův rozvoj exponenciely), takže platí

$$Z_G = \exp(z e^{\alpha}), \quad (5.8)$$

kde z je jednočásticová partiční suma. 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

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

Protože objem plynu V je konstantní, pro diferenciál vnitřní energie platí

$$dU = \frac{1}{k\beta} dS + \frac{\alpha}{\beta} dN = T dS + \mu dN.$$

Musí tedy platit

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

Lagrangeův multiplikátor α je bezrozměrný, v souladu s tím, že α odpovídá vazbě na střední počet částic, což je bezrozměrná veličina. Ze vztahu (5.8) je vidět, že i grandkanonická partiční suma je bezrozměrná. Pro entropii rovnovážného rozdělení platí

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

z čehož snadno vyjádříme grandkanonický potenciál

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

Odtud určíme stavovou rovnici plynu, protože platí vztah

$$\Omega = -PV = -kT \ln Z_G.$$

5.4 Izotermicko-izobarický soubor

Uvažujme nyní plyn, který má teplotu T . Počet částic se nemění a je roven N . Místo objemu je ale nyní zafixován tlak plynu P . Parametry izotermicko-izobarického souboru jsou tedy T, P, N , což jsou přirozené proměnné Gibbsova potenciálu (viz. kapitola 3.2.4). Objem plynu V může fluktuovat kolem své střední hodnoty $\langle V \rangle$. Lagrangeův multiplikátor odpovídající této vazbě označíme γ . Partiční suma izotermicko-izobarického souboru je potom rovna

$$\tilde{Z} = \int_0^{+\infty} e^{-\gamma V} Z_K dV,$$

kde Z_K je kanonická partiční suma pro N částic plynu v objemu V (5.7). 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 je střední hodnota celkového momentu hybnosti plynu $\langle \vec{L} \rangle$ obecně nenulová. 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

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

s partiční sumou ve tvaru

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

kde $\vec{L}_N(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ je celkový moment hybnosti plynu, jehož stav je popsán mikrostavem $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma_N$.

Nyní musíme určit fyzikální význam Lagrangeových multiplikátorů. Podobně jako v předcházejících případech vyjdeme z prvního principu termodynamiky $dQ = dU + dW$. Předpokládejme, 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

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

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.

Výsledek:

$$\begin{aligned} z &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, & Z_K &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N}, & \beta &= \frac{1}{kT} \\ F &= -\frac{3}{2} NkT \ln(2\pi mkT) - NkT \ln V + kT \ln(N! h^{3N}), & P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \\ U &= -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT, & C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk. \end{aligned}$$

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.

Výsledek:

$$\begin{aligned} z &= \frac{8\pi V}{\beta^3 c^3 h^3}, & Z_G &= \exp \left(\frac{8\pi V}{\beta^3 c^3 h^3} e^\alpha \right), & \beta &= \frac{1}{kT}, & \alpha &= \frac{\mu}{kT}, \\ N &= \frac{8\pi V k^3 T^3}{c^3 h^3} e^{\frac{\mu}{kT}}, & \Omega &= -kT \ln Z_G = -NkT = -PV, & U &= 3NkT. \end{aligned}$$

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. Předpokládejte, že $1/\gamma^N \approx 1/\gamma^{N+1}$.

Výsledek:

$$\begin{aligned} z &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, & Z_K &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N}, & \tilde{Z} &= \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{\gamma^{N+1} h^{3N}} \approx \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{1}{\gamma^N h^{3N}} \\ \gamma &= \frac{P}{kT}, & V &= -\left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma} \right)_\beta = \frac{NkT}{P}, & U &= -\left(\frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} \right)_\gamma = \frac{3}{2} NkT. \end{aligned}$$

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.

Výsledek:

$$z = \frac{2\pi}{\beta h \omega}, \quad Z_K = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi}{\beta h \omega} \right)^N, \quad U = -\left(\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} \right) = \frac{N}{\beta} = NkT.$$

Příklad 5.5. Klasický ideální plyn je v homogenním gravitačním poli. Předpokládejte, že plyn má konstantní teplotu T nezávislou na výšce nad povrchem. Určete hustotu počtu částic plynu ve výšce h nad povrchem.

Návod: Hustotu počtu částic v dané výšce h nad povrchem určíme z rovnovážného rozdělení integrací přes hybnost

$$n(h) = N \int_{\mathbb{R}^3} w(h, \vec{p}) d^3p,$$

kde N je celkový počet částic. Výsledkem je barometrická formule

$$n(h) = N \beta m g e^{-\beta m g h},$$

podle které počet částic klesá exponenciálně s výškou nad povrchem.

Příklad 5.6. N molekul klasického ideálního plynu je ve válci o poloměru R a výšce h_1 . Válec rotuje kolem své osy symetrie konstantní úhlovou rychlostí ω . Plyn je v termodynamické rovnováze se stěnami válce o teplotě T . Určete rovnovážné pravděpodobnostní rozdělení v cylindrických souřadnicích $w(r_\perp, \varphi, h, p_r, p_\varphi, p_h)$

Návod: Rovnovážné rozdělení pro jednu molekulu v kartézských souřadnicích je dáno vztahem

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

V cylindrických souřadnicích

$$x = r_\perp \cos \varphi, \quad y = r_\perp \sin \varphi, \quad z = h.$$

pro rotaci válce kolem z -ové osy, kdy $\vec{\omega} = (0, 0, \omega)$ má Hamiltonián v nových kanonických hybnostech tvar

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r_\perp^2} + p_h^2 \right).$$

z -ová složka momentu hybnosti je přímo rovna p_φ . Pro rovnovážné rozdělení tak dostaneme vztah

$$w(r_\perp, \varphi, h, p_r, p_\varphi, p_h) = \frac{1}{z} \exp \left(-\frac{\beta}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r_\perp^2} + p_h^2 \right) \right) \exp(\beta \omega p_\varphi) |J|, \quad (5.9)$$

kde $|J|$ je jakobián přechodu od kartézských souřadnic/hybností k cylindrickým. Ukažte, že $|J| = 1$.

Příklad 5.7. Uvažujte plyn v rotujícím válci z příkladu 5.6. Určete partiční sumu, vnitřní energii a střední hodnotu momentu hybnosti částic plynu.

Návod: Určíme jednočásticovou partiční sumu

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{h^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{h_1} dh \int_0^R dr_{\perp} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{r_{\perp}^2} + p_h^2\right)\right) \exp(\beta\omega p_{\varphi}) \\ &= \frac{1}{h^3} 2V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta m \omega^2 R^2} \left(\exp\left(\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}\right) - 1\right). \end{aligned}$$

Kanonickou partiční sumu získáme standardním způsobem, je vhodné ji vyjádřit jako funkci původních Lagrangeových multiplikátorů β a λ . Výsledek je

$$Z_K(\beta, \lambda) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{2\beta}{m\lambda^2 R^2}\right)^N \left(\exp\left(\frac{m\lambda^2 R^2}{2\beta}\right) - 1\right)^N.$$

Vnitřní energie a střední moment hybnosti jsou (v proměnných T, ω)

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

Pro vnitřní energii tedy platí

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

Příklad 5.8. Uvažujte plyn v rotujícím válci z příkladu 5.6. Určete hustotu počtu částic plynu ve vzdálenosti $r_{\perp}$ od osy rotace. Předpokládejte, že v nádobě jsou dva izotopy plynu s hmotností $m_1 < m_2$. 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: Marginální rozdělení pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti $r_{\perp}$ od osy rotace dostaneme integrací 5.9 přes hybnost, polární úhel a výšku válce

$$w(r_{\perp}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{h_1} dh w(r_{\perp}, \varphi, h, p_r, p_{\varphi}, p_h)$$

Hustota počtu částic $n(r_{\perp}) = Nw(r_{\perp})$ je pak rovna

$$n(r_{\perp}) = N r_{\perp} \frac{\beta m \omega^2}{\exp\left(\frac{\beta m \omega^2 R^2}{2}\right) - 1} \exp\left(\frac{\beta m \omega^2 r_{\perp}^2}{2}\right).$$

Poměr koncentrací izotopů na ose a stěnách válce je tedy dán vztahem

$$\left(\frac{n_1(0)}{n_2(0)}\right) / \left(\frac{n_1(R)}{n_2(R)}\right) = \exp\left(\frac{(m_2 - m_1)\omega^2 R^2}{2kT}\right).$$

Pro hexafluorid uranu v odstředivce dostaneme

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

Kapitola 6

Fluktuace

Příklad 6.1. Dokažte, že v kanonickém souboru platí vztah

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

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

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

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

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

Použijte Gibbs-Duhemův vztah.

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

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

Kapitola 7

Statistické soubory – diskrétní hladiny

Příklad 7.1. Soubor N kvantových jednorozměrných harmonických oscilátorů je v tepelné rovnováze s rezervoárem o teplotě T . Určete kanonickou partiční sumu souboru a vnitřní energii.

Výsledek:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}$$
$$Z_K = \frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2} N}}{(1 - e^{-\beta \hbar\omega})^N}, \quad U = -\frac{\partial \ln Z_K}{\partial \beta} = N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \right).$$

Příklad 7.2. Model paramagnetické soli

N částic se spinem $1/2$ a velikostí magnetického momentu μ_B je pevně umístěno v homogenním magnetickém poli s intenzitou B . Soustava je v tepelné rovnováze s rezervoárem o teplotě T . Každý spin může být orientován paralelně s magnetickým polem (energie $\varepsilon_+ = -\mu_B B$), nebo antiparalelně (energie $\varepsilon_- = +\mu_B B$). Určete celkový magnetický moment látky M a její magnetickou susceptibilitu $\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0}$. 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 M soustavy N nezávislých spinů je úměrný střednímu magnetickému momentu jednoho spinu, tj.

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

Pravděpodobnost, že je spin natočen ve směru nebo proti směru pole, je rovna

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

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

$$M = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B).$$

Pro slabé magnetické pole $B \ll \frac{kT}{\mu_B}$ roste magnetizace látky lineárně s jeho intenzitou

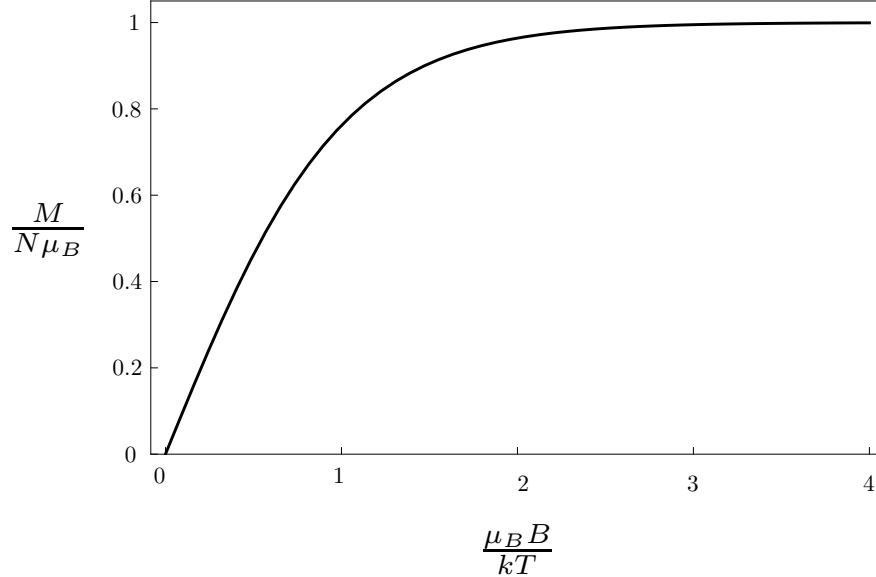
$$M \approx NB \frac{\mu_B^2}{kT}.$$

Naopak, v silném magnetickém poli $B \gg \frac{kT}{\mu_B}$ je většina spinů 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)

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



Obrázek 7.1: Brillouinova saturační křivka.

Kanonická partiční suma souboru N spinů je rovna

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

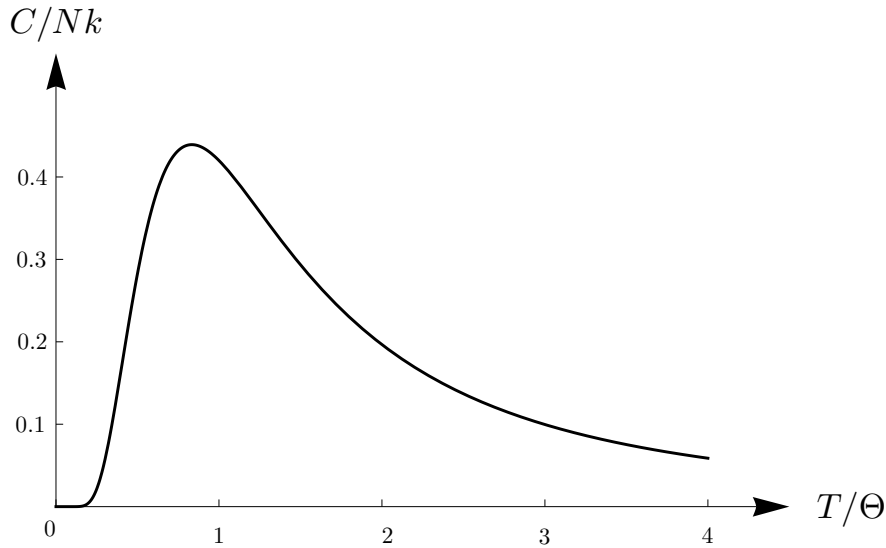
Ud tud dostaneme vnitřní energii

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

a tepelnou kapacitu paramagnetické soli

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

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)



Obrázek 7.2: Tepelná kapacita paramagnetické soli.

Entropie nejpravděpodobnějšího rozdělení je z definice rovna

$$S = -Nk p_+ \ln p_+ - Nk p_- \ln p_-.$$

Pravděpodobnosti $p_{\pm}$ můžeme zapsat pomocí vnitřní energie; platí totiž vztahy

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

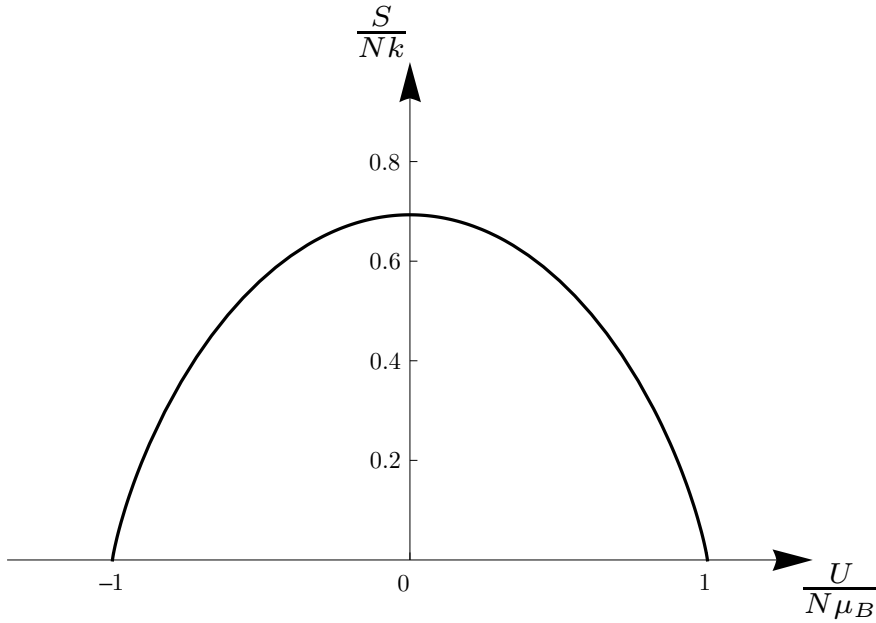
Odtud snadno získáme

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

Entropie jako funkce vnitřní energie má následující tvar

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

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 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. Při kladné vnitřní energii má systém zápornou absolutní teplotu.



Obrázek 7.3: Entropie jako funkce vnitřní energie.

Entropie jako funkce teploty a magnetické indukce je rovna

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

Při adiabatické změně magnetické indukce z B_1 na B_2 se změní teplota z T_1 na

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

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 stavech - 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

Uvažujte adsorbující povrch s N aktivními místy. Každé aktivní místo může vázat jednu molekulu. Povrch je v kontaktu s ideálním plynem, který má chemický potenciál μ , tlak P a teplotu T . Předpokládejte, že volná molekula má vůči aktivnímu místu nulovou energii a vázaná molekula má energii $-\varepsilon$. Určete stupeň adsorbce Θ , tj. počet adsorbovaných molekul n v poměru k počtu aktivních míst N .

Návod: Grandkanonická partiční suma pro jedno aktivní místo je

$$z_G = 1 + e^{\beta \varepsilon} e^{\alpha}.$$

Pro N aktivních míst dostaneme

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

Střední počet obsazených aktivních míst je roven

$$n = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} = \frac{N}{1 + e^{-\beta \varepsilon - \alpha}}.$$

Stěny nádoby jsou v rovnováze s ideálním plynem, mají tedy stejnou teplotu a chemický potenciál, resp. Lagrangeovy multiplikátory β a α . Pro ideální plyn platí

$$e^{\alpha} = \frac{P}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} k T}.$$

Celkem tedy pro koeficient adsorpce dostaneme

$$\Theta = \frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon - \alpha}} = \frac{P}{P + P_0}, \quad \text{kde } P_0 = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} kT e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Uvedený vztah se nazývá Langmuirova adsorpční izoterma. Pro danou teplotu udává počet adsorbovaných molekul plynu v závislosti na tlaku. Pro nízké teploty 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 $T \gg \mu/k$ je $P_0 \gg P$ a koeficient adsorpce klesá k nule; to je důvod proč se zahřívají stěny vakuové komory, pokud chceme vytvořit vysoké vakuum.

Kapitola 8

Přesné statistiky

8.1 Maxwell-Boltzmannovo rozdělení

Uvažujme nejprve systém N klasických částic. Každá z nich se může nacházet na nějaké energetické hladině (mikrostavu) s energií ε_i . Soustava je v tepelné rovnováze s okolím o teplotě T . Označíme jako $n_i^{(\gamma)}$ počet částic s energií ε_i (obsazovací číslo). Celkový počet částic je N , takže platí

$$N = \sum_i n_i^{(\gamma)}.$$

Index γ označuje stav celého souboru (makrostav). Celková energie souboru ve stavu γ je

$$E_\gamma = \sum_i n_i^{(\gamma)} \varepsilon_i.$$

Statistické vlastnosti souboru N částic odvodíme z kanonické partiční sumy, která má tvar

$$Z_K = \sum_\gamma g_\gamma e^{-\beta E_\gamma},$$

kde g_γ je degenerace makrostavu γ . Pro rozlišitelné částice platí

$$g_\gamma = \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot \dots},$$

a kanonickou partiční sumu můžeme zapsat jako N -tou mocninu jednočásticové partiční sumy

$$\begin{aligned} Z_K &= \sum_{\substack{\{n_1^{(\gamma)}, n_2^{(\gamma)}, \dots\} \\ \sum_i n_i^{(\gamma)} = N}} \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot \dots} e^{-\beta n_1^{(\gamma)} \varepsilon_1} \cdot e^{-\beta n_2^{(\gamma)} \varepsilon_2} \dots \\ &= \left(e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots \right)^N = \left(\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^N = z^N. \end{aligned}$$

Pro identické částice jsou ale degenerace makrostavů $g_\gamma = 1$ a kanonickou partiční sumu nedokážeme sečíst (s výjimkou souborů s malým počtem částic). Problém představuje podmínka na pevný počet částic. Tu můžeme obejít přechodem ke grandkanonickému souboru. Navíc chyba, kterou tímto postupem uděláme, je pro velká N zanedbatelná - v termodynamické limitě jsou oba soubory ekvivalentní.

Určíme grandkanonickou partiční sumu pro soubor klasických částic. Nejprve přejdeme ke korigované statistice pro N částic. Předpokládejme, že počet možných energetických stavů je mnohem větší než počet částic (plyn je dostatečně řídký). Pokud bude teplota dostatečně vysoká, můžeme předpokládat, že v každém stavu je maximálně jedna částice, takže bude platit $n_i^{(\gamma)}! = 1$. V tom případě jsou degenerace makrostavů $g_\gamma = N!$, což je počet permutací N částic. V předchozím výpočtu jsme tedy partiční sumu nadhodnotili o $N!$. Abychom to napravili, sumu podělíme počtem permutací N částic. Tím dostaneme kanonickou partiční sumu ve tvaru

$$Z_K = \frac{1}{N!} z^N.$$

Grandkanonickou partiční sumu pak získáme standardním postupem

$$Z_{MB} = \sum_{N=0}^{+\infty} Z_K(N) e^{\alpha N} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} (e^\alpha z)^N = \exp(e^\alpha z) = \exp\left(\sum_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}\right) = \prod_i \exp(e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}).$$

Vnitřní energie a střední počet částic se určí pomocí vztahů

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

Protože partiční suma Z_{MB} má tvar součinu přes energetické hladiny, platí

$$N = \sum_i \langle n_i \rangle, \quad U = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle,$$

kde $\langle n_i \rangle$ označuje střední počet částic na hladině ε_i . Pro soubor klasických částic se $\langle n_i \rangle$ řídí Maxwell-Boltzmannovým rozdělením (viz Příklad 8.2)

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

8.2 Bose-Einsteinovo rozdělení

Uvažujme nyní soubor identických bosonů. Obsazovací čísla mohou nabývat jakýchkoli hodnot, tj. $n_i^{(\gamma)} = 0, 1, 2, \dots$. Grandkanonická partiční suma se pak dá přepsat do tvaru

$$Z_{BE} = \sum_\gamma \exp\left(\sum_i n_i^{(\gamma)} (\alpha - \beta \varepsilon_i)\right) = \prod_i \sum_{n_i=0}^{+\infty} e^{(\alpha - \beta \varepsilon_i) n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}}.$$

Střední počet částic na dané energetické hladině se řídí Bose-Einsteinovým rozdělením (viz Příklad 8.2)

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

Uvažujme nyní ultrarelativistický bosonový plyn v nádobě tvaru krychle s délkou hrany L . Energie částice jsou

$$\varepsilon = pc = c\sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2},$$

kde složky hybností nabývají hodnot

$$p_i = \frac{\pi \hbar l_i}{L}, \quad l_i \in \mathbb{N}_0.$$

Logaritmus partiční sumy můžeme zapsat ve tvaru

$$\ln Z_{BE} = -g \sum_{l_1, l_2, l_3} \ln \left(1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon_l}\right),$$

kde faktor g označuje degeneraci energetických stavů kvůli spinu. V limitě dostatečně velkého objemu nahradíme sumu integrálem

$$\sum_{l_i} \longrightarrow \frac{L}{\pi \hbar} \int_0^{+\infty} dp_i = \frac{L}{h} \int_{\mathbb{R}} dp_i, \quad \sum_{l_1, l_2, l_3} \longrightarrow \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3p,$$

a pro logaritmus partiční sumy dostaneme vztah

$$\ln Z_{BE} = -g \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} \ln \left(1 - e^{\alpha - \beta pc}\right) d^3p = -g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} p^2 \ln \left(1 - e^{\alpha - \beta pc}\right) dp.$$

Přejdeme od hybnosti k energii

$$\ln Z_{BE} = -g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^2 \ln \left(1 - e^{\alpha - \beta \varepsilon}\right) d\varepsilon. \quad (8.1)$$

Odtud určíme vnitřní energii plynu

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_{BE}}{\partial \beta} \right)_{\alpha} = g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^3 \frac{1}{e^{\beta \varepsilon - \alpha} - 1} d\varepsilon, \quad (8.2)$$

a střední počet částic

$$N = \left(\frac{\partial \ln Z_{BE}}{\partial \alpha} \right)_{\beta} = g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^2 \frac{1}{e^{\beta \varepsilon - \alpha} - 1} d\varepsilon. \quad (8.3)$$

Uvedené vztahy můžeme přepsat do tvaru

$$U = g \int_0^{+\infty} \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad N = g \int_0^{+\infty} n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon,$$

kde funkce $n(\varepsilon)$ je Boseho faktor (střední počet částic s energií ε)

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} - 1},$$

a $D(\varepsilon)$ je hustota počtu stavů s danou energií; pro ultrarelativistický plyn platí

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2 \quad (8.4)$$

Ze vztahu (8.1) vyjádříme grandkanonický potenciál

$$\Omega = -kT \ln Z_{BE} = kT g \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^2 \ln(1 - e^{\alpha - \beta\varepsilon}) d\varepsilon.$$

Provedeme integraci per partes; okrajový člen vymizí a dostaneme výraz

$$\Omega = g \frac{4\pi V}{3h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \varepsilon^3 \frac{1}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} - 1} d\varepsilon.$$

Porovnáním se vztahem pro vnitřní energii (8.2) zjistíme že platí identita

$$PV = \frac{1}{3}U,$$

podobně jako pro klasický ultrarelativistický plyn.

8.3 Fermi-Diracovo rozdělení

Pro fermiony (částice s poločíselným spinem) platí Pauliho vylučovací princip. Obsazovací čísla mohou nabývat pouze hodnot $n_i = 0, 1$. Partiční suma je pak rovna

$$Z_{FD} = \prod_i \left(\sum_{n_i=0}^1 e^{(\alpha - \beta\varepsilon_i)n_i} \right) = \prod_i (1 + e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}).$$

Střední počet částic s energií $\langle n_i \rangle$ se řídí Fermi-Diracovým rozdělením (viz Příklad 8.2)

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

Uvažujme nyní nerelativistický fermionový plyn v krychli s hranou délky L . Energie částice jsou

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}.$$

Složky hybností nabývají hodnot

$$p_i = \frac{\pi \hbar l_i}{L}, \quad l_i \in \mathbb{N}_0.$$

Dále můžeme postupovat stejně jako u bosonového plynu. Logaritmus partiční sumy

$$\ln Z_{FD} = g \sum_{l_1, l_2, l_3} \ln \left(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon_l} \right)$$

aproximujeme v limitě velkého objemu pomocí integrálu

$$\ln Z_{FD} = g \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} \ln \left(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon} \right) d^3 p = g \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{+\infty} p^2 \ln \left(1 + e^{\alpha - \beta \frac{p^2}{2m}} \right) dp.$$

Přejdeme od hybnosti k energii

$$\ln Z_{FD} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \ln \left(1 + e^{\alpha - \beta \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (8.5)$$

Odtud vyjádříme vnitřní energii

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_{FD}}{\partial \beta} \right)_{\alpha} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon - \alpha} + 1} d\varepsilon, \quad (8.6)$$

a střední počet částic

$$N = \left(\frac{\partial \ln Z_{FD}}{\partial \alpha} \right)_{\beta} = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon - \alpha} + 1} d\varepsilon. \quad (8.7)$$

Tyto vztahy můžeme opět přepsat do tvaru

$$U = g \int_0^{+\infty} \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad N = g \int_0^{+\infty} n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon,$$

kde $n(\varepsilon)$ je fermiho faktor (střední počet částic s energií ε)

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}. \quad (8.8)$$

Hustota počtu stavů s energií ε je pro nerelativistický plyn rovna

$$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}.$$

Ze vztahu (8.5) určíme grandkanonický potenciál fermionového plynu. Po integraci per partes dostaneme výraz

$$\Omega = -kT \ln Z_{FD} = \frac{2}{3} g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta\varepsilon - \alpha} + 1} d\varepsilon.$$

Porovnáním se vztahem pro vnitřní energii (8.6) najdeme rovnost

$$PV = -\Omega = kT \ln Z_{FD} = \frac{2}{3} U. \quad (8.9)$$

Stejný vztah platí i pro klasický nerelativistický plyn.

8.4 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 se spinem nula
3. fermiony bez spinu

Návod:

Obsazovací čísla a degenerace jednotlivých makrostavů jsou shrnuty v následující tabulce.

γ	$n_1^{(\gamma)}$	$n_2^{(\gamma)}$	$n_3^{(\gamma)}$	E_γ	$g_\gamma^{(MB)}$	$g_\gamma^{(BE)}$	$g_\gamma^{(FD)}$
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	6ε	2	1	1

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

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

V případě rozlišitelných částic je partiční suma

$$Z_{MB} = 1 + x^2 + x^6 + 2x + 2x^3 + 2x^4 = (1 + x + x^3)^2,$$

a vnitřní energie je tedy

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

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. 8.1. 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.

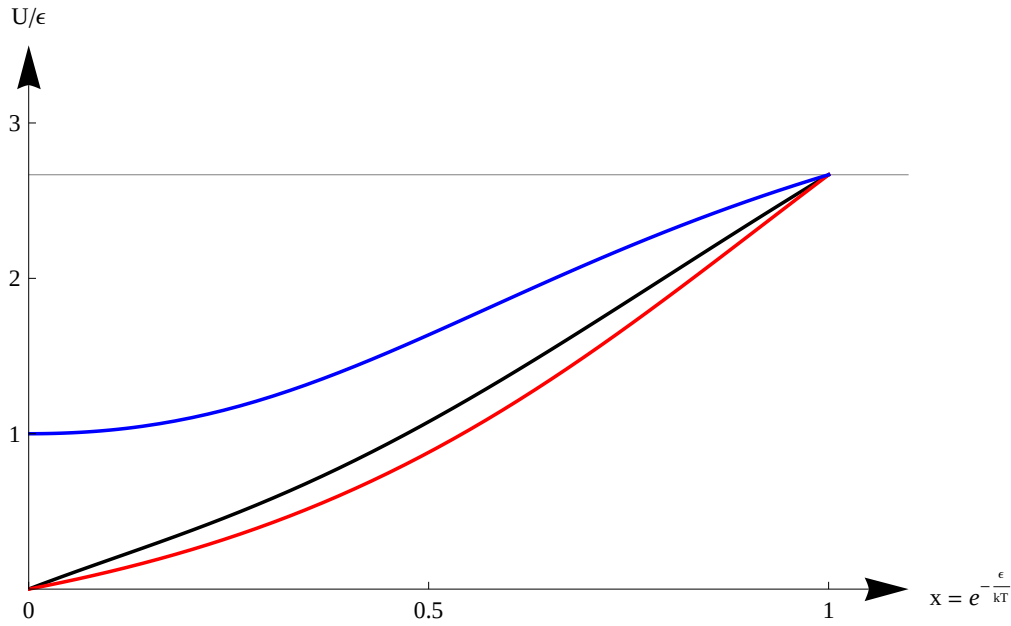
Příklad 8.2. Určete střední počet částic s energií ε_i pro soubor klasických částic, bosonů a fermionů.

Výsledek:

$$\begin{aligned} \text{Maxwell-Boltzmann} & : \langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)}, \\ \text{Bose-Einstein} & : \langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}, \\ \text{Fermi-Dirac} & : \langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}. \end{aligned}$$

Příklad 8.3. Fotonový plyn, záření absolutně černého tělesa

Určete spektrální rozdělení energie fotonového plynu (elektromagnetické záření v dutině, které je v tepelné rovnováze se stěnami nádoby) v závislosti na jeho teplotě. Čemu je rovna hustota energie? Jaká je celková vyzářená energie absolutně černého tělesa na jednotku plochy. Najděte hustotu počtu fotonů pro záření o teplotě T .



Obrázek 8.1: Vnitřní energie pro soubor 2 rozlišitelných částic (černá křivka) , bosonů (červená) a fermionů (modrá).

Návod: Fotonový plyn je ultrarelativistický bosonový plyn - klidová hmotnost fotonu je nula a jeho spin je 1. Navíc je jeho chemický potenciál roven nule, protože počet fotonů se nezachovává. Hustotu energie můžeme vyjádřit ze vztahu (8.2); integrál převedeme z energií do frekvencí

$$\frac{U}{V} = \frac{g}{V} \int_0^{+\infty} \varepsilon n(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{+\infty} \rho(\nu) d\nu.$$

Spektrální rozdělení energií $\rho(\nu)$ absolutně černého tělesa tak můžeme zapsat ve tvaru

$$\rho(\nu) = \frac{g}{V} n(\nu) \varepsilon(\nu) D(\nu).$$

Degenerace g je dva kvůli dvěma polarizacím. Vztah mezi energií fotonu a frekvencí je

$$\varepsilon = h\nu,$$

a pro boseho faktor dostaneme

$$n(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

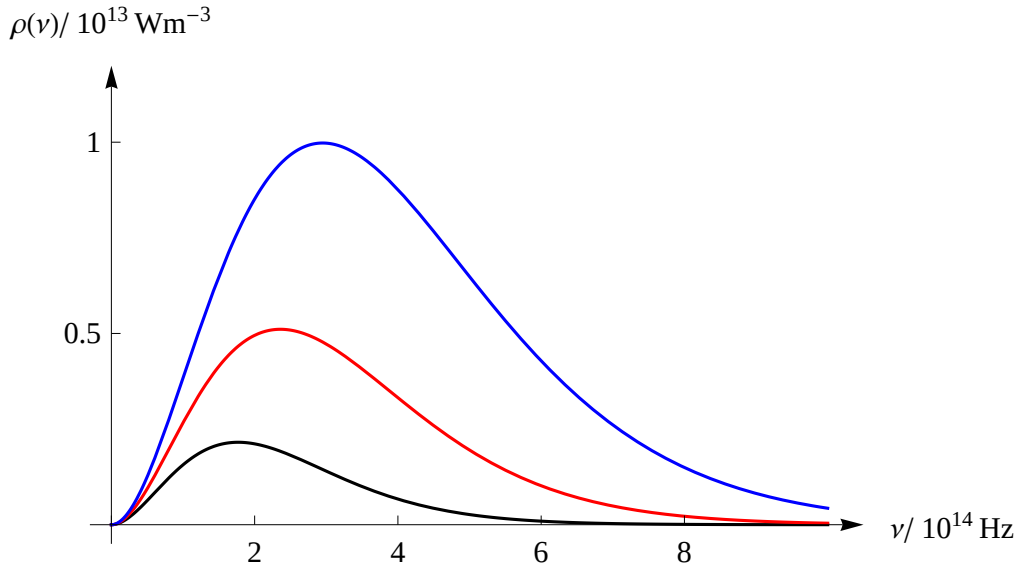
Hustotu počtu módů v intervalu $(\nu, \nu + d\nu)$ určíme ze vztahu (8.4)

$$D(\nu) = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2.$$

Spektrální rozdělení energií v závislosti na teplotě absolutně černého tělesa je tedy

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

což je Planckův vyzařovací zákon. Průběh funkce pro různé teploty je znázorněn v obr. 8.2.



Obrázek 8.2: Spektrální rozdělení energie záření absolutně černého tělesa o teplotě 3000 K (černá křivka) , 4000 K (červená) a 5000 K (modrá).

Poloha maxima rozdělení je dána podmínkou

$$\frac{h\nu_m}{kT} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_m}{kT}}} = 3.$$

Odpovídající frekvence je přímo úměrná teplotě (Wienův posunovací zákon)

$$\nu_m = 2.82 \frac{kT}{h}.$$

Pro hustotu energie fotonového plynu dostaneme

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = \left\{ \begin{array}{l} \frac{h\nu}{kT} = x \\ d\nu = \frac{kT}{h} dx \end{array} \right\} = \frac{8\pi k^4}{h^3 c^3} T^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{8\pi^5 k^4}{15 h^3 c^3} T^4.$$

Celkový vyzářený výkon na jednotku plochy je

$$R = \frac{c}{4\pi} \int_0^{+\infty} \rho(\nu) d\nu \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c}{4} \frac{U}{V} = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4.$$

Tento vztah se nazývá Stefan-Boltzmannův zákon. Hustotu počtu fotonů určíme ze vztahu (8.3)

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu = 8\pi \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \approx 8\pi \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \cdot 2,4.$$

Příklad 8.4. Degenerovaný fermionový plyn

Určete Fermiho energii, Fermiho teplotu, vnitřní energii a tlak v závislosti na hustotě počtu částic pro degenerovaný fermionový plyn (plyn při teplotě $T = 0$).

Návod: Při absolutní nule fermiony obsadí všechny nejnižší možné energetické hladiny. Fermiho faktor (8.8) tak přejde ve skokovou funkci

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \longrightarrow \Theta(\varepsilon - \mu_0) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu_0 \\ 0, & \varepsilon > \mu_0, \end{cases}$$

kde μ_0 je chemický potenciál plynu při absolutní nule. Ten je roven Fermiho energii ε_F , určíme ji ze vztahu pro střední počet částic (8.7). Snadno zjistíme

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = g \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}},$$

odkud dostaneme

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Fermiho teplota je definována jako Fermiho energie dělená Boltzmannovou konstantou, tj.

$$\Theta_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{h^2}{2mk} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Fermiho teplota představuje charakteristickou teplotu systému. Pokud je skutečná teplota systému mnohem menší než Fermiho teplota, chová se jako by byl při absolutní nule. Pro některé systémy je Fermiho teplota vysoká, např. pro vodivostní elektrony v kovech je $\Theta_F \sim 10^4$ K, pro neutrony v neutronové hvězdě je $\Theta_F \sim 10^{12}$ K. V těchto případech představuje degenerovaný plyn dobrou aproximaci. Pro helium-3 je Fermiho teplota $\Theta_F \sim 1$ K a aproximaci lze použít až při velmi nízkých teplotách $T \sim$ mK.

Vnitřní energie při absolutní nule je rovna

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = g \frac{4\pi V}{5h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.$$

Ze vztahu (8.9) pak můžeme vyjádřit tlak fermionového plynu při absolutní nule

$$P = \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V}.$$

Nenulová hodnota tlaku je přímým důsledkem Pauliho vylučovacího principu. Tento tlak např. brání gravitačnímu kolapsu neutronové hvězdy.