

TERMODYNAMIKA A STATISTICKÁ FYZIKA
Shrnutí knihy Herberta B. Callena

28. ledna 2013

1. Termodynamika

1.1 Klíčové myšlenky a postuláty

1.1.1 Pole působnosti

Při snaze o "makroskopický" popis mikrosvětla vyvstává hned několik potíží. K dokonalému matematickému upřesnění stavu jediného molu látky bychom potřebovali řádově 10^{23} trojic souřadnic a momentů hybnosti. Veškerá naše měření jsou ovšem zoufale pomalá a hrubá. Makroskopicky pozorovatelnými tedy zůstávají pouze jisté, časově v zásadě neměnné kombinace souřadnic. **Termodynamika popisuje pouze statické stavy makroskopického systému.** Za časově nezávislé je vhodné považovat veličiny podléhající zákonům zachování: celkovou energii, hybnost a moment hybnosti. Můžeme si však zavést i jiné.

Jelikož jsou makroskopická měření velice hrubá (představme si nezaostřené kukátko), podávají nám informaci pouze o středních hodnotách atomových souřadnic. Změření přežívají tedy pouze charakteristiky nezníitelné středování - například objem, informace o napětí, dipólový moment a tak podobně. Mechanika studuje jednu sadu přeživších souřadnic, elektromagnetismus zase jinou. **Termodynamika se zabývá důsledky souhry všech mikroskopických souřadnic, které kvůli našemu rozostření nevystupují v makroskopickém popisu explicitně - zkoumá "vliv mikrosvětla na makrosvět".**

Vzájemnou interakcí atomů je přenášena energie. Popisujeme-li ji v pojmech spojených s mechanickými nebo elektromagnetickými veličinami, nazýváme ji prací. **Energie přenášená "skrytými atomovými módy" vystupuje v termodynamice jako teplo.** Zaměřme se na ně a idealisujme nadále zkoumanou látku - nechť je homogenní, isotropní, nenabitá a nachází se mimo veškerá silová pole.

Termodynamický systém disponuje dobře definovanou energií. Samozřejmě nemůžeme energii popisovat absolutně, je tedy nutné označit určitou hodnotu jako nulovou a k té ostatní hodnoty vztahovat. energii měřenou vzhledem k této naší nule nazýváme **vnitřní energií U** a společně s **objemem V** a **počtem částic N** se řadí mezi **extenzivní parametry**.

1.1.2 Termodynamická rovnováha

Vývoj makroskopického systému bývá často ovlivněn předešlými událostmi. Všechny systémy se však snaží doplynout do stavu, kdy jejich vlastnosti podléhají obecným zákonům a nezávisí na cestě, po které putovaly. Termodynamika popisuje právě takovéto časově neměnné **rovnovážné stavy**, které můžeme plně popsat U, V a $N_1 \dots N_p$, potažmo dalšími mechanickými a elektrickými veličinami, které však hrají roli podobnou V . Těžko se určuje, zdali je systém v rovnováze, oproti tomu však nerovnováhu rozeznáme snadno. **Pokud stav systému závisí na jeho historii, třeba na teplotě tuhnutí, pak rozhodně v rovnováze není.** Když při popisu systému aparátem termodynamiky narazíme na spor, rovněž nebyl v rovnováze. Makroskopická rovnováha je spojena s neustálým efektivním přeskakováním mezi všemi atomovými stavy. Jsou-li děje příliš pomalé, středování selhává. V pevných látkách je kvůli silným vazbám přítomno více restrikcí, takže pro účely termodynamiky se lépe hodí plyny.

Skutečná termodynamická rovnováha je ale spíše pojmem z říše snů, protože požaduje například rozpad všech radioaktivních prvků na nejstabilnější isotopy. Jelikož k jejímu nastolení potřebujeme nepředstavitelně dlouhé věky, bude nám stačit spokojit se s metastabilní rovnováhou, čili stavem systému popsatelem dostatečně malým počtem parametrů.

Termodynamickému systému můžeme nastolit hranice, které buď budou nebo nebudou restriktivní vůči nějaké extensivní veličině. Pro objem si představme třeba píst, který je v prvním případě pevně fixován a ve druhém se může pohybovat. Stěna nádoby je restriktivní vůči energii, neumožňuje-li přenos tepla ani práce (termoska na dně oceánu). Když tedy uzavřeme systém do ideální termosky, bude mít stejnou energii dnes jako za rok, energie je makroskopicky kontrolovatelná. Termoska s pístem navíc umožňuje popisovat změny energie mezi dvěma stavy jako práci vykonanou systémem na píst. Podle Joulea lze pro každé dva rovnovážné stavy adiabaticky izolovaných systémů se shodným počtem částic nalézt mechanický proces, který je spojuje - leč pouze v jednom směru.

Práce vykonaná systémem a teplo do systému dodané se různí pro různě probíhající procesy, závisí tedy na cestě, po níž se systém ubíral, ač jsou počáteční a koncové stavy shodné. Rozdíl tepla a práce však bude v tomto případě vždy stejný a závisí pouze na rozdílu vnitřní energie obou stavů. Platí první zákon termodynamiky.

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \quad (1.1)$$

Nutno ovšem pamatovat, že $dW = -PdV$ neplatí obecně, nýbrž pouze v **kvazistatickém případě, kdy objem měníme infinitesimálně**. Jinak dojde kupříkladu k turbulentnímu proudění a tlak nebude dobře definován. Znak δ říká, že mluvíme o diferenciálech pouze v konkrétním procesu.

1.1.3 Základní úloha

Základní úlohou termodynamiky je nalézt rovnovážný stav uzavřeného systému po odstranění zarážky. Mějme izolovaný válec s pístem oddělující dva plyny. Píst můžeme upravovat, aby propouštěl teplo nebo částice nebo aby se pohyboval. Úkolem je určit zmíněné veličiny poté, co byla ustavena rovnováha. Existuje funkce $S(U, V, N)$ řečená entropie, kterou lze připsat každému myslitelnému rovnovážnému stavu. **V přírodě se pak realizuje ten rovnovážný stav, který odpovídá maximální entropii.**

Veškeré procesy, které termodynamika popisuje, mohou být odvozeny od základní úlohy. Na tu poté uplatníme princip maximální entropie. **Funkci $S = S(U, V, N)$ nazýváme mistrovskou funkcí a můžeme z ní určit všechny termodynamické informace o systému.** Entropie je spojitá, diferencovatelná a rostoucí funkce energie, je to extensivní veličina a platí

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N), \quad (1.2)$$

ostatně jako pro každou homogenní rovnici 1. řádu. Za λ můžeme uvážit například $1/N$ a zavést tak molární veličiny $u = U/N$ a spol. Entropie je nulová pouze při dosažení absolutní nuly na teplotní stupnici. Nalezneme-li při extremizaci entropie maximum, máme čest se stabilním rovnovážným stavem. Ostatní extrémy odpovídají nestabilním rovnováhám. **Někdy je výhodnější místo maximalisace entropie minimalisovat vnitřní energii.** Vzpomeňme na příklad s ohradou ("muž s pletivem"), kde požadavek největšího obsahu při daném obvodu i nejmenšího obvodu při daném obsahu vedou na tentýž výsledek - čtverec. Můžeme-li ignorovat přenos tepla, je požadavek termodynamické i mechanické rovnováhy vlastně shodný (vyrovnání tlaků).

1.2 Rovnovážné stavy

V mistrovské rovnici (1.2) vyjádřené pro vnitřní energii můžeme po diferenciaci nalézt intenzivní veličiny T , P a μ .

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\ P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Rovnici (1.1) lze nyní zapsat ve formě

$$dU = TdS - PdV + \mu dN . \quad (1.4)$$

Stejně jako jsme kdysi zavedli práci coby zvětšení objemu, zavádíme nyní teplo spjaté se zvýšením entropie $dQ \leq TdS$. Rovnost opět nastává pouze v kvasistatickém případě, kdy dochází k infinitesimálním změnám stavu. Třetí člen v rovnici (1.4) pak odpovídá kvasistatické chemické práci.

Stavovou rovnici nazýváme vyjádření intenzivního parametru sadou extenzivních parametrů, například $T = T(S, V, N)$. Znalost všech stavových rovnic odpovídajících jednomu systému je ekvivalentní znalosti jediné a jedinečné mistrovské funkce, podává veškerou myslitelnou termodynamickou informaci. Stavové rovnice jsou homogenní nultého řádu, a tedy splňují vztah

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N) . \quad (1.5)$$

První zákon termodynamiky platí také pro molární veličiny. Velká písmenka extenzivních parametrů přepíšeme na malá, intenzivní parametry se díky vlastnosti (1.5) při přechodu k molům nezmění, takže T , P zůstávají kapitálkami. Jako jsme si výše odvodili intenzivní veličiny v U-formulaci, můžeme si je odvodit i v S-formulaci, která se v některých případech hodí lépe.

Vraťme se na chvíli k základní úloze termodynamiky. Systém je v termální rovnováze, když píst přestal být adiabatickým a vyrovnaly se teploty. Pokud navíc píst uvolníme, aby se mohl podle potřeby pohybovat, je časem nastolena mechanická rovnováha, daná rovností teplot i tlaků v obou částech válce. Když píst znova upevníme a učiníme polopropustným, pohybuje se systém k chemické rovnováze vyrovnáváním chemických potenciálů.

1.3 Ideální plyn a další veselé příklady

Klasický ideální plyn je popsán následujícími dvěma rovnicemi

$$PV = NRT \quad (1.6)$$

$$U = cNRT \quad (1.7)$$

kde c značí konstantu typickou pro dané uspořádání (jednoatomový plyn: $c=3/2$, dvouatomový při teplotách do 10^3 K: $c=5/2$) a R je univerzální plynová konstanta. Callen na stranách 67 a 68 nadále odvozuje mistrovskou funkci ideálního plynu. Podle Gibbsova teorému je entropie

směsi dvou ideálních plynů v objemu V a o teplotě T rovna součtu entropií těchto plynů samotných, dlících rovněž v objemu V při teplotě T . **Pokud ovšem byly plyny o teplotě T a shodné hustotě ρ zprvu odděleny, bude výsledná entropie zvýšena ještě o entropii mísení!**

Van der Waalovu ideální tekutinu popisuje stavová rovnice

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.8)$$

kteřá sice platí jen velmi přibližně, ale je užitečná například při popisu vypařování a kondensace. Konstanta b zde představuje korekci na nenulový objem molekul, zatímco druhou konstantou a započítáváme i síly mezi molekulami. Výše zmíněná rovnice vlastně není tak docela stavovou rovnicí, ale když ji podělíme teplotou a teplotu si ve druhém členu vyjádříme za pomoci extensivních veličin, již jí nebude, co vytknout. Na straně 76 Callen opět uvádí mistrovskou funkci. Je vhodné si povšimnouti, že mistrovská funkce žádného z dvou idealizovaných modelů nesplňuje Nernstův teorém (nulová entropie při absolutní nule) a neplatí tudíž při nízkých teplotách.

Nyní si zaved' me několik užitečných charakteristik termodynamického systému. Koeficient teplotní roztažnosti je definován jako

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (1.9)$$

Koeficient stlačitelnosti při konstantní teplotě

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (1.10)$$

A konečně molární tepelná kapacita za neměnného tlaku

$$c_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P \quad (1.11)$$

Druhé derivace extensivních veličin lezoucí z mistrovské funkce (kteřé si dále odvodíme jako Maxwellovy vztahy) lze vyjadřovat v pojmech těchto tří materiálových vlastností. Zavést si samozřejmě můžeme ještě adiabatický koeficient stlačitelnosti a isochorickou tepelnou kapacitu.

1.4 Vratné a nevratné děje, cykly

1.4.1 Pojem kvazistatického procesu

Aby byl fyzikální děj vůbec uskutečnitelný, musí splňovat zákony mechaniky a současně maximalisovat entropii. K popisu termodynamických stavů se osvědčuje zavést **termodynamický konfigurační prostor**, v němž každý bod reprezentuje jeden rovnovážný stav. Osami soustavy souřadné v tomto prostoru necht' jsou entropie a extensivní parametry systému. **Mistrovská funkce popisuje nadplochu, na níž možné děje probíhají.** Libovolnou křivku spojující dva body na takovéto nadploše označujeme za kvazistatický proces. Opět se pohybujeme pouze v říši snů a pohádek, kvazistatický proces je uspořádanou posloupností rovnovážných stavů, kteřto reálné děje sestávají i ze stavů nerovnovážných, kteřé do konfiguračním prostoru nespadají.

Nachází-li se uzavřený systém ve stavu charakterizovaném bodem A na popsané křivce, může se převést do stavu B pouze v případě, že tím neklesne entropie. Pokud entropie při přesunu $A \rightarrow B$ vzroste, opačný proces již spontánně nastat nemůže. Mluvíme tedy o **nevratném ději**. V limitním případě, kdy je vzrůst entropie při přesunu zanedbatelně malý, se jedná o **vratný děj**, jenž může probíhat oběma směry.

Odstaňujeme-li postupně překážky, které brání systému postoupit mezi jednotlivými stavy, je vhodné si zadefinovat relaxační dobu τ potřebnou k ustavení rovnováhy. Posouvá-li se například píst v intervalech kratších než τ , nemůže být řeč o kvazistatickém procesu. Náleží-li píst k adiabaticky izolované soustavě, nebude v tomto případě děj ani vratný. Pokud však intervaly dostatečně prodloužíme, můžeme pozorovat vratný kvazistatický proces.

Nyní si popíšeme přenos tepla mezi dvěma systémy. Je dán adiabatický válec rozdělený v půli diatermálním nepohyblivým pístem. V každé komoře se nachází plyn, teploty plynů jsou na počátku $T_{10} < T_{20}$ a mají snahu se časem vyrovnat. Přenos tepla probíhá dostatečně pomalu, aby byl proces kvazistatický, a zahřívání pístu zanedbáváme. Vzrůst entropie v systému 1 (obdobně i v systému 2) je potom

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} = C_1(T_1) \frac{dT_1}{T_1} \quad (1.12)$$

Ze zákona zachování energie můžeme vypočítat konečnou teplotu obou systémů. Uvažme, že objem je neměnný.

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T_1) dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T_2) dT_2 \quad (1.13)$$

Celková změna entropie nám tedy nakonec vyjde následující

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T_1)}{T_1} dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T_2)}{T_2} dT_2 \quad (1.14)$$

Tato suma bude vždy kladná. Proces je v configuračním prostoru vyobrazen jako kvazistatický, s monotónně rostoucím S . **V podstatě je možné entropii lokálně snižovat, pokud tento pokles překonáme velkým vzrůstem v jiné části vesmíru.** Snižujeme entropii chlazeného plynu, ale o to více navýšujeme entropii plynu ohříváného.

1.4.2 Tepelné stroje

Princip maximální práce (*maximum work theorem*) říká, že při posuvu systému mezi konkrétním počátečním a koncovým stavem bude vykonaná práce nejvyšší, je-li proces vratný. Všechny vratné procesy spojující dané dva stavy pak odpovídají stejné vykonané práci. Představme si, že náš systém s počátečním stavem A a koncovým stavem B je napojen na dva reservoáry. Do jednoho "proudí" práce, která nebude převedena na teplo (adiabatické stěny), do druhého teplo, které nebude převedeno na práci (nevodivé fixované stěny). Součet energií jdoucích do obou reservoárů je vždy ΔU , takže nejvyšší vykonané práci odpovídá současně nejnižší odvedené teplo a nejmenší zvýšení entropie.

Nyní si odvodíme vyjádření maximální práce, kterou systém vykoná. W_{PR} bude nadále práce odvedená do prvního reservoáru a Q_{TR} teplo, které pohltí druhý reservoár. U značí vnitřní energii samotného systému. Platí zákon zachování energie

$$dU + \delta Q_{TR} + \delta W_{PR} = 0 \quad (1.15)$$

a současně nutnost neklesavosti celkové entropie

$$dS_{tot} = dS + \frac{\delta Q_{TR}}{T_{TR}} \geq 0 \quad (1.16)$$

Práce odvedená z libovolného procesu potom bude

$$\delta W_{PR} \leq T_{TR}dS - dU \quad (1.17)$$

Diferenciály se zde vztahují k samotnému systému, není-li uvedeno jinak. Rovnítko odpovídá vratnému procesu, kdy

$$\delta W_{PR}^{max} = \left(\frac{T_{TR}}{T}\right) \delta Q - dU = \left(1 - \frac{T_{TR}}{T}\right) (-\delta Q) + (-\delta W) \quad (1.18)$$

Na pravé straně vystupuje práce konaná samotným systémem a dodané teplo, které je převáděno na práci. Na práci nelze převést všechno teplo, ale pouze jeho zlomek, charakterisovaný **účinností tepelného stroje**

$$\eta = 1 - \frac{T_{TR}}{T} \quad (1.19)$$

Jestliže se oprostíme od infinitesimálního počtu a necháme teplo plynout do teplotního reservoáru definovaného konstantní teplotou T , pak nám z výše uvedených rovnic ve vratném případě vyskočí

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \frac{Q_{res}}{T_{res}} = 0 \quad (1.20)$$

a

$$W_{PR} = T_{res}\Delta S_{sys} - \Delta U_{sys} \quad (1.21)$$

Systém, o kterém jsme doposud mluvili, si nyní označme jako teplý písmenkem H, tepelný reservoár pak písmenkem C. Je studený, aby do něj šlo odvádět teplo. Z rovnice (1.19) lze krásně vidět, že pro tepelný stroj H pracující při dané teplotě bude účinnost tím vyšší, čím nižší je teplota reservoáru. Nalezneme-li reservoár dosahující absolutní nuly, jsme vysmátí, protože převádíme teplo přímo na práci.

Chladnička funguje přesně opačně. Dosad' me si ji za tepelný reservoár C. Teplo z ní tentokrát naopak odebíráme, stejně tak musíme odebírat i práci z pracovního reservoáru a zahříváme dále systém H (třeba okolní vzduch). Účinnost je definována obráceně než u tepelného stroje.

$$\eta_{chlad} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \quad (1.22)$$

Čím nižší teplotu požadujeme, tím je proces méně účinný a absolutní nuly nedosáhneme vůbec. Odstraníme-li chladniče dvířka a umístíme-li ji k otevřenému oknu, bude "chlazena" okolní atmosféra za současného zahřívání interiéru. To je principem topné soustavy. K určení její účinnosti je třeba v rovnici (1.22) nahradit T_c v čitateli za T_h .

1.4.3 Carnotův cyklus

Odeberme se nyní ke stručnému popisu konkrétního procesu, který sehrál ve vývoji termodynamiky klíčovou roli. Činnost jakéhokoliv tepelného stroje lze vyobrazit coby výměnu tepla a práce mezi systémem H a dvěma reservoáry. Otázkou však zůstává, jakým způsobem k této výměně dochází. Odpovědí může být pomocný systém, představovaný například plynem ve

válcí s pístem, jenž ovšem nevstupuje do celkové energetické a entropické bilance a jehož koncový stav je shodný s počátečním - koná tedy cyklický děj.

Necht' je primární systém H pro jednoduchost tepelným reservoárem o vyšší teplotě, než jaké dosahuje C. Carnotův cyklus pak lze popsat ve čtyřech krocích.

1. Válec přiložíme k tepelnému reservoáru H a necháme jej **isotermicky expandovat**. Práce se odvádí do pracovního reservoáru, válec přijímá teplo od H.
-W, +Q
2. Oddělíme válec od zdroje H a necháme jej **adiabaticky expandovat**, dokud se neochladí na teplotu C. Vykonaná práce je opět odvedena do pracovního reservoáru.
-W
3. Válec přiložíme k tepelnému reservoáru C a necháme jej **isotermicky komprimovat**. Tentokrát je práce do systému dodávána a teplo se odvádí do C.
+W, -Q
4. Oddělíme válec od chladiče C a necháme jej **adiabaticky komprimovat**, dokud se nepřevéde do počátečního stavu. Práce byla do systému opět dodána.
+W

V první větvi cyklu bylo pomocným systémem přijato teplo $Q_1 = T_h \Delta S$, ve třetí naopak odevzdal teplo $Q_3 = T_c \Delta S$. Rozdíl těchto dvou tepel $(T_h - T_c) \Delta S$ odpovídá celkové práci vykonané systémem, neboť změna vnitřní energie musí být u cyklického procesu nulová. Účinnost Carnotova cyklu závisí pouze na teplotách reservoárů C a H a odpovídá (1.19). Skutečné stroje však nepodporují ideální kvazistatické procesy a dosahují stěžejí účinnosti 30% až 40%.

1.5 Legendreova transformace

nedokončená kapitola

Jak jsme si již řekli dříve, systém v rovnováze musí splňovat princip maximální entropie. Tento požadavek ovšem můžeme výhodně přeformulovat v jiný, který lépe odpovídá studovanému systému - vzpomeňme třeba na přechod k lagrangeovskému či hamiltonovskému formalismu v teoretické mechanice. Maximalisace entropie za konstantní U odpovídá kupříkladu minimalisaci vnitřní entropie za konstantní S . Důkaz sporem: Mějme systém o maximální entropii a neminimální energii. Snížme U konáním práce a pak ji do systému znova vrát' me v podobě tepla. Systém jsme tím uvedli do původního stavu. Dodáním tepla byla však zvýšena entropie - na počátku tedy nemohla být maximální!

V entropické i energetické formulaci vystupují jako nezávislé proměnné extenzivní parametry. Jejich měření je ovšem v laboratorních podmínkách buď náročné nebo téměř nemožné - neexistuje přístroj, který by spolehlivě měřil entropii. Oproti tomu intenzivní veličiny, jako třeba teplota nebo tlak, se měří snadno. **Naším úkolem je tedy nalézt formalismus, v němž roli nezávislých veličin převezmou intenzivní parametry.** Bez tohoto přechodu by se svět sice nezbořil, avšak termodynamika by se stala v praxi nepoužitelnou, ač logicky konsistentní teorií. Využijeme Legendreovy transformace, jak je popsána od strany 137.

2. Statistická mechanika

2.1 Mikrokanonický formalismus

2.1.1 Fyzikální význam entropie

V termodynamice vystupuje entropie jako jediná z extensivních veličin, ke které jsme dosud nepřipojili žádný jednoznačný fyzikální význam. Statistická mechanika nabízí postup k nahlédnutí podstaty entropie i oprávněnosti principu její maximalisace. V některých jednoduchých případech nám dokonce umožní odvodit mistrovskou funkci.

Mějme uzavřený systém definovaný parametry U , V a N . Zadanému makrostavu odpovídá nepřeberné množství diskretních kvantových stavů, z nichž si může systém dle libosti vybírat. Kdyby byl systém dokonale izolovaný, zůstal by pak v jediném kvantovém stavu navěky. Ve skutečném světě však toto neplatí, protože nelze zaručit úplné odstínění všech sil a dokonce i osamocené excitovaný atom vodíku ve vakuu může zcela spontánně deexcitovat. **V systému sestávajícím z obrovského množství částic jsou energetické rozdíly mezi kvantovými stavy natolik malé, že mezi nimi může soustava přeskakovat zcela chaoticky.** Makroskopická měření nám pak poskytnou údaje o středních hodnotách požadovaných veličin.

Jelikož jsou přeskoky mezi kvantovými stavy jevem náhodným, je rozumné předpokládat, že **makroskopický systém obsazuje každý povolený stav se stejnou pravděpodobností.** Odstraníme-li systému nějakou zarážku, kupříkladu nepohyblivý píst ve válci, vyvstane mnoho nových povolených stavů, které se začnou s radostí obsazovat. Po jisté době radost ochabne a systém přestane rozlišovat mezi starými a novými stavy. Všechny opět obsazuje s toutéž pravděpodobností. **Počet mikrostavů se vždy zvyšuje na maximum povolené konkrétním uspořádáním.** Zde můžeme vyzorovat souvislost s principem maximální entropie - ta má tedy zřejmě vztah k počtu povolených mikrostavů. Jedinou potíž vnáší skutečnost, že entropie S je aditivní veličina, kdežto počet mikrostavů Ω multiplikativní (viz kostky), ale toho se snadno zbavíme logaritmem.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.1)$$

Z této definice můžeme odvodit statistickou mechaniku v S -representaci, čili v mikrokanonickém formalismu.

2.1.2 Einsteinův model pevné látky

Albert Einstein předložil roku 1907 model krystalické látky, v níž uvažoval pouze vibrační módy atomů. Každý atom osciluje s frekvencí ω_0 kolem své rovnovážné polohy, a to ve všech třech směrech. Ve skutečnosti jsou atomy harmonicky vázány i ke svým sousedům a spráženým kmitáním vytvářejí vibrační módy, šířící se celým krystalem. Mezi těmito módy pak převažují ty s vyššími frekvencemi, přibližně popsané ω_0 . Einsteinův model dobře popisuje chování krystalu při teplotách, které nejsou ani příliš blízko absolutní nule, ani příliš vysoké.

Krystalická látka sestávající z \tilde{N} atomů může být pojímána jako soustava $3\tilde{N}$ harmonických oscilátorů o frekvencích ω_0 . Nulovou energii volíme tak, aby na každý oscilátor připadla diskretní hodnota popsaná $n\hbar\omega_0$. Jestliže celý systém disponuje energií U , můžeme si představit, že obsahuje $n = U/\hbar\omega_0$ kvant, která je nutno nějak rozdělit mezi $3\tilde{N}$ vibračních módů. Callen toto rozdělování připodobňuje k umístění zápalek a kamínků do jedné řady: musíme rozmístit $(3\tilde{N} - 1 + U/\hbar\omega_0)$ předmětů, z nichž ovšem $(3\tilde{N} - 1)$ je shodných a $(U/\hbar\omega_0)$ je

taktéž shodných. Odtud určíme multiplicitu systému.

$$\Omega = \frac{(3\tilde{N} - 1 + U/\hbar\omega_0)!}{(3\tilde{N} - 1)! (U/\hbar\omega_0)!} \simeq \frac{(3\tilde{N} + U/\hbar\omega_0)!}{(3\tilde{N})! (U/\hbar\omega_0)!} \quad (2.2)$$

Nyní lze již snadno vypočítat entropii a tím vlastně získat i mistrovskou funkci souboru. K usnadnění připomeňme **Stirlingovu aproximaci logaritmu faktoriálů velkých čísel**.

$$\ln(M!) \simeq M \ln M - M \quad (2.3)$$

Tepelná kapacita odvozovaná z Einsteinova modelu se chová docela rozumně, v nule je nulová, avšak při vzrůstající (velmi nízké) teplotě roste exponenciálně, kdežto experimenty poukazují na růst s T^3 . Naopak stlačitelnost tímto modelem nejde popsat vůbec.

2.1.3 Dvouhladinový model

Mějme systém \tilde{N} atomů, z nichž se každý může nacházet buď v základním stavu s energií 0 nebo ve stavu excitovaném s energií ε . V systému o celkové energii U je tedy U/ε excitovaných a $\tilde{N} - U/\varepsilon$ neexcitovaných atomů. Multiplicitu vypočítáme stejně jako v předešlém případě.

$$\Omega = \frac{\tilde{N}!}{(U/\varepsilon)! (\tilde{N} - U/\varepsilon)!} \quad (2.4)$$

V limitním případě teploty jdoucí k nekonečnu je excitovaná přesně polovina atomů. Tepelná kapacita bude nulová v nule i nekonečnu a pro jistou teplotu vykazuje peak, známý jako *Schottkyho hrb*¹. Pokud je něco takového pozorováno, poukazuje to na látku, jejíž atomy mají na výběr ze dvou nízkooenergetických hladin, které jsou pro ně dobře dostupné, a mnoha špatně dostupných vysokoenergetických hladin, jež téměř neobsazují.

2.1.4 Počítání ve vyšších dimensích

Jak jsme si mohli již výše povšimnout, bez kombinatoriky se ve statistické mechanice neobejdeme. Jsou-li však systémy složité, je výhodnější použít obecnou metodu využívající prostoru stavů. Popíšeme si nyní Einsteinův model ve třech dimensích, kdy je kmitání každého atomu v každém směru popsáno jiným kvantovým číslem n_i a celková energie má podobu

$$U(n_1, n_2, \dots, n_{3\tilde{N}}) = \sum_{j=1}^{3\tilde{N}} n_j \hbar\omega_0 \quad (2.5)$$

Libovolný stav systému může být znázorněn bodem ve stavovém prostoru se souřadnicemi n_i . Nutno ovšem pamatovat, že za hodnoty n_i pokládáme pouze přirozená čísla, takže třeba chování osamocené oscilátoru bude popisováno jen v osmině celého fázového prostoru, na konkrétně zadaných rovinách $U(n_1, n_2, n_3)$. V obecném případě tyto nadplochy protínají osy v bodech $U/\hbar\omega_0$ a "uzavírají" oblast kolem počátku, jež popisuje stavy systému s nižší energií. Zde ovšem vyvstává potíž, protože libovolně zvolená energie nemá žádný důvod vytýkat na osách právě přirozená čísla. Naštěstí je měření energie vždy zatíženo jistou neurčitostí, takže přípustné jsou stavy ležící ve fázovém prostoru mezi nadplochou U a $U - \Delta$. **Objem oblastí mezi nadplochami ani entropie systému překvapivě nezávisí na Δ .**

¹Schottky hump

2.2 Kanonický formalismus

Mikrokanonický formalismus je možno využít jen ve velmi idealisovaných případech. Pokud namísto izolovaných systémů vezmeme v úvahu systémy v kontaktu s **tepelným reservoárem**, přemístíme se do formalismu kanonického (nebo též do Helmholtzovy reprezentace). **Tím jsme si sice zpřístupnili všechny energetické stavy, avšak pravděpodobnosti jejich obsazování se tentokrát rozdělily nerovnoměrně.** Naší úlohou v kanonickém formalismu je určit, která budou pravděpodobnosti obsazení rozděleny mezi jednotlivé mikrostavy. Systém vzatý dohromady s reservoárem je opět uzavřený, tj. vykazující rovnoměrné rozdělení.

Pravděpodobnost, že se systém nachází v konkrétním stavu j , lze vyjádřit následujícím zlomkem

$$f_j = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_j)}{\Omega_{tot}(E_{tot})} \quad (2.6)$$

kde E_{tot} značí celkovou energii systému plus reservoáru, E_j je kýžený energetický stav systému a Ω je celkový počet stavů s uvedenou energií. Pokud si multiplicity vyjádříme jako entropie definované v (2.1) a budeme následovat Callenovo odvozování ze strany 350, dobereme se alternativního vyjádření

$$f_j = e^{\beta F} e^{-\beta E_j} \quad (2.7)$$

Zde F značí Helmholtzův potenciál a β zavádíme následovně

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.8)$$

Jelikož $e^{\beta F}$ nezávisí na konkrétním stavu, hraje pouze roli normalizačního faktoru a odpovídá převrácené hodnotě stavové sumy Z definované

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.9)$$

Vztah (2.7) si tedy zapíšeme ještě jednou, tentokrát v kulturní podobě.

$$f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z} \quad (2.10)$$

Střední energii systému lze vyjádřit rovněž velmi pěkně.

$$U = \sum_j E_j f_j = -\frac{d}{d\beta} \ln Z \quad (2.11)$$

Je však nutno zdůraznit, že z (2.11) nezískáme mistrovskou funkci. K té musíme dojít fikaně skrzevá Helmholtzův potenciál F , vystupující v rovnosti $e^{-\beta F} = Z$.

Nyní se vraťme k dvouhladinovému modelu. Kdybychom se pokusili přidat byt' jediný energetický stav, stala by se úloha v mikrokanonickém formalismu neřešitelnou. Kanonický formalismus však cestu k řešení nabízí. Pokud každému z \tilde{N} atomů značených indexem i dovolíme obsadit některou z j energetických hladin, lze stavovou sumu faktorizovat

$$Z = z_1 z_2 z_3 \dots \quad (2.12)$$

$$z_i = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_{ij}} \quad (2.13)$$

přičemž ε_{ij} značí energii atomu i na hladině j . Helmholtzův potenciál je navíc aditivní přes energetické hladiny (protože jde vyjádřit jako logaritmus Z).

2.2.1 Debyeův model pevné látky

Model P. Debye z roku 1912 je o něco důmyslnější a podstatně úspěšnější než předcházející model Einsteinův. Uvažme opět \tilde{N} atomů harmonicky spjatých se svými sousedy. Jejich kmitání tentokrát sestává z \tilde{N} podélných a $2\tilde{N}$ příčných módů. Nejkratší vlnové délky odpovídají dvojnásobku meziatomových vzdáleností. Dispersní křivky dlouhovlnných kmitů jsou téměř lineární. Debye se ve svém modelu omezuje na tuto lineární část a prokládá jí dvě přímky (pro příčné a pro podélné vlny) se směrnici rovnou rychlosti zvuku v daném médiu, čili $\omega = v_L k$ a $\omega = v_T k$.

Termodynamický popis krystalu získáme vypočtením stavové sumy. Tu lze faktorizovat, neboť energie je aditivní přes módy, pročež každému módu odpovídá $\varepsilon_n = n\hbar\omega(\lambda)$. Stavová suma jediného módu je stejná jako u Einsteina.

$$z(\lambda) = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(\lambda)}} \quad (2.14)$$

$$Z = \prod_{mody} z(\lambda) = \prod_{mody} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(\lambda)}} \quad (2.15)$$

Molární tepelná kapacita vypočtená z Debyeova modelu konverguje v nekonečnu k $3R$ a při nízkých teplotách se chová jako T^3 , což pro nekovové krystalické látky odpovídá pozorování.

2.2.2 Hustota stavů v klasické fyzice

V kanonickém formalismu dospějeme k mistrovské rovnici vždy, když známe energie jednotlivých diskrétních stavů nebo alespoň hustotu stavů (jsou-li si příliš blízké). Diskrétní stavy se však v klasické fyzice nevyskytují. Jak tedy mohl Willard Gibbs sestavit statistickou mechaniku? Namísto vlnového vektoru k , přes který vstupuje do hry kvantování, pracujme nyní s hybnostmi p (jež mohou být i zobecněné) a zapišme stavovou sumu

$$z = \int e^{-\beta\varepsilon} D'(\omega) d\omega = \int e^{-\beta\varepsilon} \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) dk(\omega) \quad (2.16)$$

jako

$$z = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} \int e^{-\beta\varepsilon} V p^2 dp \quad (2.17)$$

Roli energie hraje v klasické fyzice obvykle Hamiltonián \mathcal{H} , objem můžeme zapsat jako integrál přes tři prostorové proměnné a hybnosti si rovněž vyjádříme ve složkách ($dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$). Stavová suma pak přechází v

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\mathcal{H}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (2.18)$$

Veličinu h pojímal Gibbs jako empiricky určenou termodynamickou konstantu. Ve zobecněných souřadnicích a hybnostech můžeme konečně napsat

$$Z = \int e^{-\beta\mathcal{H}} \prod_j \left(\frac{dq_j}{h^{\frac{1}{2}}} \frac{dp_j}{h^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2.19)$$

Ve fázovém prostoru zobecněných souřadnic odpovídá každému konkrétnímu stavu hyperkrychle o straně $h^{\frac{1}{2}}$, stavy systému jsou tedy tak blízko k sobě, jak jen dovoluje Heisenbergův princip neurčitosti.