

Kapitoly z termodynamiky a statistické fyziky

Tomáš Opatrný

© 2009

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Obsah | i |
| 1 Úvod do termodynamiky | 1 |
| 1.1 Termodynamický systém | 1 |
| 1.2 Termodynamické proměnné | 2 |
| 1.2.1 Dělení termodynamických proměnných | 2 |
| 1.3 Termodynamicky rovnovážný stav, nultá věta termodynamiky | 2 |
| 1.4 První věta termodynamiky | 3 |
| 1.5 Druhá věta termodynamiky | 4 |
| 1.5.1 Teplota, Carnotův cyklus | 4 |
| 1.5.2 Kombinovaná věta termodynamiky | 6 |
| 1.6 Třetí věta termodynamiky | 6 |
| 1.7 Tepelné kapacity | 7 |
| 2 Tepelné stroje | 9 |
| 2.1 Carnotův stroj s ideálním plynem | 9 |
| 2.2 Stirlingův stroj | 11 |
| 2.3 Účinnost tepelných strojů pracujících konečnou rychlostí | 12 |
| 3 Termodynamické potenciály | 15 |
| 3.1 Helmholtzova volná energie | 15 |
| 3.2 Entalpie | 16 |
| 3.3 Gibbsův potenciál | 17 |
| 3.4 Joulův-Thomsonův jev | 17 |
| 3.5 Termodynamické potenciály a směr nevratných dějů | 20 |
| 3.6 Elektrolýza vody a princip vodíkového palivového článku | 21 |
| 3.6.1 Elektrolýza vody | 21 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.6.2 | Vodíkový palivový článek | 23 |
| 3.7 | Poznámka: Může být tepelná kapacita záporná? | 24 |
| 4 | Otevřené systémy, fáze a fázové přechody | 29 |
| 4.1 | Chemický potenciál | 29 |
| 4.2 | Eulerova rovnice | 29 |
| 4.3 | Gibbsův - Duhemův vztah | 30 |
| 4.4 | Fázové přeměny | 31 |
| 4.4.1 | Podmínka rovnováhy pro dvě fáze | 31 |
| 4.4.2 | Tři fáze | 32 |
| 4.5 | Latentní teplo fázového přechodu, Clausiova - Clapeyronova rovnice. | 33 |
| 4.6 | Gibbsovo fázové pravidlo | 34 |
| 4.7 | Povrchové napětí a Laplaceův tlak | 35 |
| 5 | Základní pojmy statistické fyziky | 39 |
| 5.1 | Statistická rozdělení pro jednotlivé ensembly | 41 |
| 5.1.1 | Mikrokanonický ensemble | 41 |
| 5.1.2 | Kanonický ensemble: | 41 |
| 5.2 | Časový vývoj hustoty pravděpodobnosti, Liouvilleova věta, Liouvilleova rovnice | 42 |
| 5.3 | Problémy: | 43 |
| 6 | Mikrokanonický ensemble | 45 |
| 6.1 | Jak závisí objem nadplochy $H(q_i, p_i) = E$ na energii systému? | 45 |
| 6.2 | Nerozlišitelnost částic: | 46 |
| 6.3 | Počty mikrostavů | 46 |
| 6.4 | Statistická definice entropie | 46 |
| 7 | Kanonický ensemble | 49 |
| 7.1 | Boltzmannovo - Gibbsovo rozdělení - ilustrační příklad | 52 |
| 7.1.1 | Ekonomický model | 52 |
| 7.1.2 | Numerická simulace | 53 |
| 7.1.3 | Reálná ekonomika a Paretovo rozdělení | 54 |
| 7.1.4 | Peníze versus rozinky | 54 |
| 8 | Velký kanonický (grandkanonický) ensemble | 59 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 9 | Vlastnosti statistické sumy kanonického ensamble | 63 |
| 9.1 | Statistická suma pro systém složený z neinteragujících podsystémů | 64 |
| 9.2 | Vztah mezi statistickou sumou a termodynamickými veličinami | 64 |
| 9.3 | Výpočet statistické sumy a termodynamických veličin v některých jednoduchých případech | 66 |
| 9.3.1 | Kvantová částice v nekonečně hluboké třírozměrné potenciálové jámě o objemu V | 66 |
| 9.3.2 | Klasická částice v objemu V | 67 |
| 9.3.3 | Gibbsův paradox a statistická suma pro nerozlišitelné částice | 68 |
| 9.3.4 | Maxwellovo rozdělení rychlostí | 70 |
| 9.3.5 | Ideální plyn v homogenním gravitačním poli | 70 |
| 9.3.6 | Harmonický oscilátor | 70 |
| 9.4 | Jednoatomový či dvouatomový plyn - entropie a rovnováha | 71 |
| 9.4.1 | Jednoatomový plyn | 72 |
| 9.4.2 | Dvouatomový plyn | 73 |
| 9.4.3 | Poznámka: | 76 |
| 10 | Maxwellův démon | 77 |
| 10.1 | Varianty Maxwellova démona | 79 |
| 10.1.1 | Jednosměrná dvířka | 79 |
| 10.1.2 | Ozubené kolečko se západkou | 79 |
| 10.1.3 | Szilardův stroj | 80 |
| 10.2 | Vymítání démona | 80 |
| 10.2.1 | Jednosměrná dvířka | 80 |
| 10.2.2 | Ozubené kolečko se západkou | 81 |
| 10.2.3 | Szilardův stroj | 83 |
| 11 | Tepelné kapacity krystalů | 85 |
| 11.1 | Model nezávislých klasických oscilátorů | 85 |
| 11.2 | Einsteinův model | 85 |
| 11.3 | Debyeův model | 87 |
| 11.4 | Poznámky | 91 |
| 11.4.1 | Vliv volných elektronů | 91 |
| 11.4.2 | Einsteinův model opět na scéně? | 91 |
| 11.4.3 | Mikrokalorimetry | 92 |

| | |
|---|------------|
| 12 Planckův vyzařovací zákon | 93 |
| 12.1 Hustota módů | 93 |
| 12.2 Planckovo rozdělení | 94 |
| 12.3 Rayleighův - Jeansův zákon | 95 |
| 12.4 Wienův posunovací zákon | 96 |
| 12.5 Celková energie záření | 96 |
| 12.6 Intenzita vyzařování z dutiny, Stefanův - Boltzmannův zákon | 97 |
| 13 Kvantová statistická rozdělení | 99 |
| 13.1 Nerozlišitelnost částic | 99 |
| 13.2 Matematický popis systémů totožných částic | 100 |
| 13.2.1 Reprezentace kvantového stavu pomocí obsazovacích čísel | 100 |
| 13.2.2 Statistická suma | 101 |
| 13.3 Vlastnosti jednotlivých rozdělení | 103 |
| 13.4 Vlastnosti ideálního fermionového a bosonového plynu | 105 |
| 13.4.1 Degenerační faktor | 105 |
| 13.4.2 Výpočet Fermiho energie | 106 |
| 13.4.3 Střední energie při nulové teplotě | 106 |
| 13.4.4 Degenerační faktor $g(E)$ pro ultrarelativistický plyn | 106 |
| 13.5 Energie a tlak ideálního fermionového a bosonového plynu | 107 |
| 13.5.1 Nerelativistický plyn | 107 |
| 13.5.2 Relativistický plyn | 107 |
| 13.5.3 Souvislost mezi energií a tlakem u ideálního fermionového a bosonového plynu | 108 |
| 13.5.4 Degenerační faktor v obecném relativistickém případě | 109 |
| 14 Fermionový plyn | 111 |
| 14.1 Tlak elektronů | 111 |
| 14.2 Velikost bílých trpaslíků | 111 |
| 14.3 Richardsonova - Dushmanova rovnice: hustota termoemisního proudu | 112 |
| 14.4 Závislost chemického potenciálu, vnitřní energie, tepelné kapacity a tlaku ideálního fermionového plynu na teplotě | 114 |
| 15 Boseho - Einsteinova kondenzace | 117 |
| 15.1 Od teorie k experimentu | 117 |
| 15.2 Chemický potenciál a kritická teplota | 118 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 15.3 | Hustota stavů | 119 |
| 15.4 | Kritická teplota | 120 |
| 15.5 | Kondenzovaná část | 121 |
| 15.6 | Tepelná kapacita | 121 |
| 15.7 | Profil hustoty | 124 |
| 15.8 | Poznámky | 125 |
| 15.8.1 | Vlastnosti kapalného helia | 125 |
| 15.8.2 | Integrace výrazu $\int_0^\infty \frac{u^{\alpha-1}}{e^u-1} du$ | 129 |
| 16 | Řešené úlohy | 131 |
| 16.1 | Termodynamika | 131 |
| 16.2 | Statistická fyzika | 140 |
| | Předmluva | 1 |
| | Bibliography | 153 |

Předmluva

Tento text má sloužit jako doplňující studijní literatura v předmětech Kvantová a statistická fyzika II (pro studenty učitelství fyziky) a Termodynamika a statistická fyzika (pro studenty odborných fyzikálních disciplín). Neklade si za cíl být kompletní učebnicí - k tomu by měly posloužit učebnice uvedené v seznamu literatury. Jedná se spíše o rozpracování některých témat, která jsou svou povahou náročnější na pochopení podstaty a pohled z jiného úhlu může být přínosný (např. Boltzmannovo rozdělení pro jednoduchý ekonomický model), nebo se jedná o témata zajímavá, která dosud působí jisté kontroverze (např. Maxwellův démon), případně témata poměrně moderní na to, aby se již stala součástí standardních učebnic (např. Boseho-Einsteinův kondenzát v harmonickém potenciálu). Ačkoliv většina tohoto materiálu již byla „testována na studentech“, ne vše se již podařilo zařadit do probírané látky a na něco v přednáškách odkazují spíše jako na doplňkovou tematiku pro zájemce. Text je také v neustálém vývoji, v průběhu výuky se k němu připojují další doplňky. Uvítám, pokud mi jeho čtenáři pošlou své připomínky a odhalené chyby.

Kapitola 1

Úvod do termodynamiky

Termodynamika se zabývá zkoumáním obecných vlastností makroskopických systémů v rovnováze, zákonitostmi makroskopických procesů, vlastnostmi systémů v nerovnovážných stavech a zákonitostmi přechodu do rovnovážného stavu (Kvasnica). Historicky je termodynamika starší než statistická fyzika, jejím původním cílem bylo zkoumání zákonitostí přeměny tepla v práci.

Souvislost se statistickou fyzikou: Termodynamika je fenomenologická, tj. zabývá se jevy (a nikoliv jejich příčinami). Statistická fyzika vysvětluje speciální vlastnosti různých látek (typicky - tepelné kapacity, atd.), které termodynamika přejímá jako dané vztahy. Termodynamika slouží jako kritérium správnosti statistické fyziky. Vlastnosti látek přejímá buď ze statistické fyziky nebo je získává empiricky.

Axiomatická soustava termodynamiky: výběr nejdůležitějších pojmů a zákonů, které se nedefinují a nedokazují, ale vyplývají z nich další pozorovatelná pravidla.

1.1 Termodynamický systém

Látkový objekt, jehož vlastnosti lze kompletně popsat pomocí malého množství makroskopických parametrů, a který je stěnami ohraničen od okolí. Podle vlastností stěn se systémy dělí na:

1. **Izolované systémy:** Žádným způsobem neinteragují s okolím, jejich stěny jsou neproniknutelné pro látku i pro energii. Celková energie takového systému je konstantní, a stejně tak i počet jeho částic. (Idealizace - přibližná realizace - Dewarova nádoba.)
2. **Uzavřené systémy:** Se svým okolím si mohou vyměňovat energii, ale nikoliv látku. Energie těchto systémů se nezachovává, ale fluktuuje díky výměnám s okolím. Pokud je uzavřený systém v rovnováze se svým okolím, bude jeho energie fluktuovat kolem střední hodnoty, která je funkcí teploty. (Př.: rtuť v teploměru)
3. **Otevřené systémy:** Se svým systémem si vyměňují energii i částice. Pokud je systém v rovnováze se svým okolím, bude jeho energie fluktuovat kolem střední hodnoty, související s teplotou a počet částic bude fluktuovat kolem střední hodnoty, související s chemickým potenciálem. (Př.: syté páry nad kapalinou)

1.2 Termodynamické proměnné

Termodynamický systém popisujeme pomocí termodynamických proměnných (parametrů) s těmito vlastnostmi:

- Je jich malý počet.
- Neobsahují předpoklady o molekulové či atomové struktuře objektů.
- Jsou (přímo či nepřímo) měřitelné.

Tyto proměnné se nazývají **makroskopické**.

1.2.1 Dělení termodynamických proměnných

Podle svého původu se termodynamické parametry dělí na

1. **Vnější** - např. silová pole, v nichž se soustava nachází, pevné bariéry, které soustavu vymezují; např. objem pevné nádoby, atd.
2. **Vnitřní** - při stejných vnějších parametrech jsou charakteristické pouze pro daný systém; např. tlak při daném objemu a daném množství určité látky.

Termodynamické veličiny se dále dělí na

1. **Stavové** - určují stav systému, nezávisle na tom, jak se systém do tohoto stavu dostal. Příklad: vnitřní energie, entropie, teplota, objem, tlak
2. **Procesní** - popisují průběh změny stavu systému, nedají se přisoudit konkrétnímu stavu. Příklad: práce, teplo

Stavové veličiny se dále dělí podle své závislosti na rozloze systému na:

1. **Extenzivní (aditivní)** - jejich hodnota je úměrná velikosti systému. Pokud máme dva identické systémy ve stejném stavu a uvažujeme systém, který vznikne jejich spojením, je hodnota extenzivních veličin nového systému dvojnásobná oproti hodnotě v původních systémech. Příklad: vnitřní energie, objem, hmotnost, entropie, tepelná kapacita ...
2. **Intenzivní** - jejich hodnota nezávisí na velikosti systému. Příklad: hustota, tlak, teplota, měrná tepelná kapacita, hustota ...

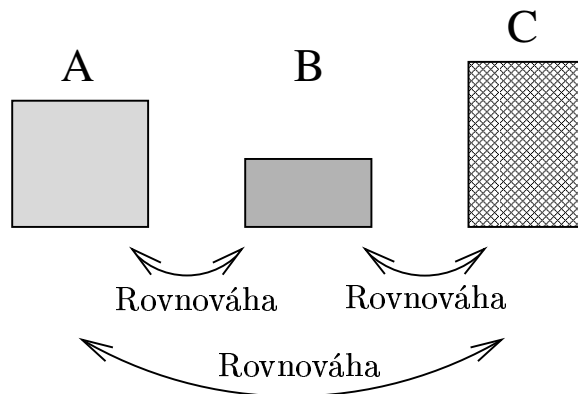
1.3 Termodynamicky rovnovážný stav, nultá věta termodynamiky

Umístíme-li libovolný systém do daných vnějších podmínek (okolí), budou probíhat termodynamické děje, až se po dostatečně dlouhé době systém ustálí ve shodě s těmito podmínkami.

Výsledkem je rovnovážný stav, v němž již žádné makroskopické děje neprobíhají. Tomuto tvrzení se někdy říká *Nultá věta termodynamiky*.

S rovnovážným stavem souvisí pojem **vzájemná tepelná rovnováha**.

Umístíme-li dva systémy za daných vnějších podmínek do takového kontaktu, že si mohou vyměňovat energii, ustálí se každý z nich ve stavu, který odpovídá vzájemné tepelné rovnováze. (Podle nulté věty termodynamiky se celkový systém - tedy tyto dva systémy dohromady - ustálí v termodynamicky rovnovážném stavu.) Vztah „být ve vzájemné tepelné rovnováze“ je tranzitivní: je-li systém A v rovnováze se systémem B a systém B je v rovnováze se systémem C, je pak systém A v rovnováze se systémem C. To znamená, že pokud při kontaktu mezi systémy A a B neprobíhají žádné makroskopické procesy a podobně neprobíhají ani při kontaktu systémů B a C, nebudou žádné makroskopické procesy probíhat ani při kontaktu mezi systémy A a B. Jednotlivé vnitřní parametry těchto systémů mohou nabývat obecně různých hodnot, lze však určit stavový parametr ϑ , který je stejný pro všechny systémy ve vzájemné tepelné rovnováze: nazýváme ho *empirická teplota*. Pokud dva systémy nejsou v tepelné rovnováze, bude při je-



Obrázek 1.1: Vzájemná tepelná rovnováha tří systémů.

jich kontaktu přecházet energie z jednoho z nich na druhý (např. z A na B); tomu odpovídá stanovení empirické teploty $\vartheta_A > \vartheta_B$. Pozn.: z této definice teploty však zatím vyplývá pouze uspořádání teplotních hodnot, ale ne její škálování; takto bychom mohli např. stanovit teplotu 0 a 100 (nějakých jednotek) bodům tání a varu vody a teplota 50 jednotek by odpovídala varu lihu. Další číselné hodnoty by bylo možno přiřadit podobně libovolným způsobem, museli bychom pouze zachovat uspořádání „menší vs. větší“.

1.4 První věta termodynamiky

Změna vnitřní energie soustavy je rovna sumě energií vyměněných s okolím prostřednictvím práce a prostřednictvím tepelného přenosu:

$$(1.1) \quad dE = \delta Q - \delta W.$$

Jde v podstatě o zákon zachování energie; používá se konvence podle které je teplo Q kladné, pokud přechází do sledované soustavy a práce W je kladná, pokud soustava koná práci. Při označování infinitezimálních změn znamená symbol d , že se jedná o totální diferenciál (a příslušná veličina je stavovou veličinou), kdežto symbol δ znamená, že se nejedná o totální diferenciál (a příslušná veličina je procesní).

1.5 Druhá věta termodynamiky

Tato věta určuje směr, kterým mohou probíhat termodynamické děje - pomocí veličiny *entropie*. Děje, které mohou probíhat, se dělí na vratné (mohou probíhat oběma směry - jedná se ovšem o idealizaci dějů probíhajících dostatečně pomalu, např. izotermická expanze či komprese, adiabatická expanze a komprese) a nevratné (mohou probíhat pouze jedním směrem, např. expanze plynu do volného prostoru, přechod tepla z teplejšího tělesa na chladnější). Entropie S se definuje tak, aby splňovala tyto požadavky:

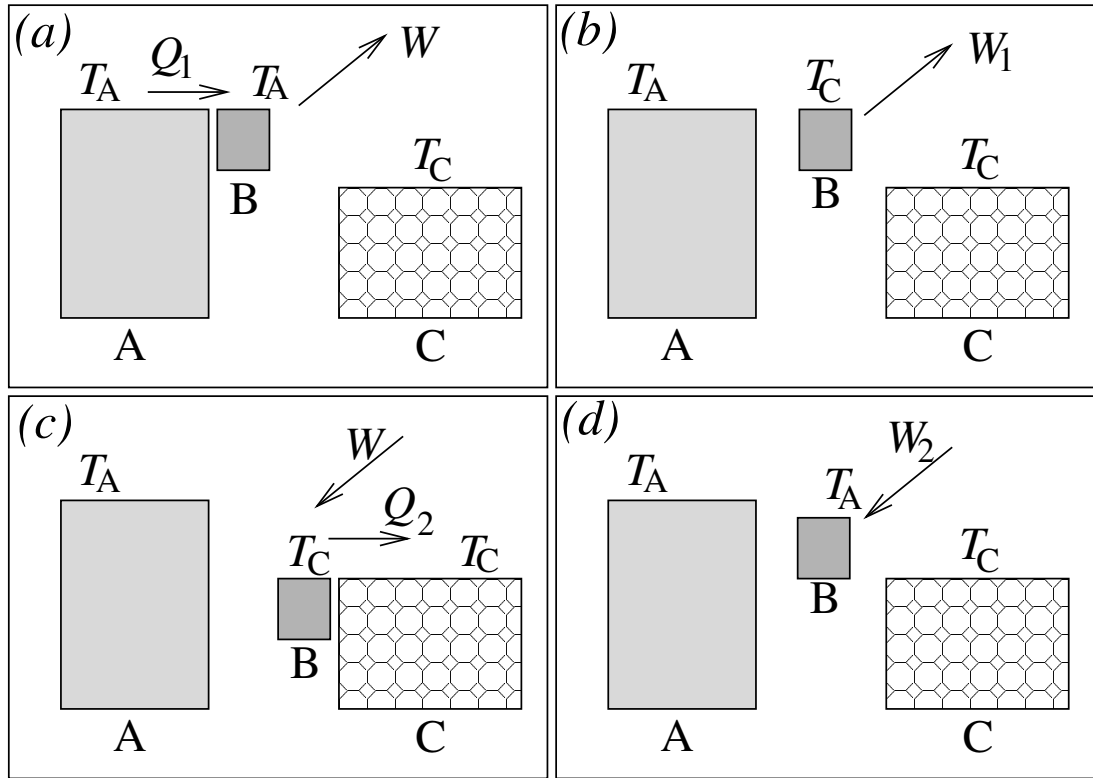
- Je to stavová veličina: pokud je zadána entropie pro jeden stav, je jednoznačně určena entropie jakéhokoliv jiného stavu tohoto systému, ať už do něj systém dospěje jakýmkoliv způsobem.
- Je to aditivní (extenzivní veličina): pro dva neinteragující (případně slabě interagující) systémy A a B, které mají entropie S_A a S_B , je entropie celkového systému $S_{AB} = S_A + S_B$.
- Pokud (složený) systém, který je tepelně izolován od okolí, prochází vratnou změnou, je celková entropie systému konstantní (ač se entropie jednotlivých složek systému mohou měnit): $\sum_k S_k = \text{const}$.
- Při nevratných dějích celková entropie systému roste.

1.5.1 Teplota, Carnotův cyklus

Spolu s entropií lze pomocí těchto předpokladů definovat i teplotu (kterou jsme doposud mohli definovat pouze jako parametr, kterým lze seřadit teploty systémů od nejnižších po nejvyšší, ale nebylo zatím možno definovat rozdíl teplot). Uvažujme tři systémy (viz obr. 1.2) A, B a C, přičemž teplota systému A je vyšší než teplota C, $\vartheta_A > \vartheta_C$ a provedme s nimi tento cyklus (Carnotův cyklus). Přenesme nejprve určité teplo ze systému A do systému C *vratným způsobem*, za pomoci systému B, který bude na konci procesu ve stejném stavu jako na počátku. Celý proces může vypadat například takto: systém B má na počátku stejnou teplotu jako A, ze systému A přejde do B vratně teplo Q_1 . Systém B nyní vratným způsobem adiabaticky (tj. bez tepelné výměny s okolím) ochladíme na teplotu systému C. Systém B tak ztratí část své vnitřní energie, která se přemění na práci vykonanou tímto systémem. Systém B nyní předá (vratně) systému C teplo Q_2 . Systém B nyní adiabaticky přivedeme do původního stavu s teplotou ϑ_A . Veškeré přenosy tepla uvažujeme dostatečně malé tak, aby nedošlo ke změnám teplot systémů A a C. V tomto případě se ukazuje, že teplo přenesené na těleso s nižší teplotou je menší, než teplo odebrané tělesu s vyšší teplotou, $Q_2 < Q_1$. Pokud by teplota ϑ_C byla ještě nižší, přešlo by na toto těleso ještě méně tepla. Tato skutečnost je vhodná pro definici teplotní stupnice - definujeme teploty T těles tak, aby při výše uvedeném procesu platilo

$$(1.2) \quad \frac{Q_1}{T_A} = \frac{Q_2}{T_B}.$$

Zlomek, který vystupuje v této rovnici, pak splňuje podmínky kladené na definici entropie. U uváděného procesu je celková změna entropie složeného systému nulová (všechny děje byly vratné); systém A snížil svou entropii o hodnotu Q_1/T_A , kdežto systém C svou entropii o stejnou



Obrázek 1.2: Carnotův cyklus. (a) Teplo Q_1 přechází vratně z tělesa A na těleso B (obě tělesa mají stejnou teplotu T_A). (b) Těleso B se vratně (adiabaticky) ochladí na teplotu T_C . Při obou těchto dějích těleso B přitom vykoná celkovou práci W_1 . (c) Teplo Q_2 přejde z tělesa B na C; proces je vratný, obě tělesa mají stejnou teplotu T_C . (d) Těleso B se vratně (adiabaticky) ohřeje na původní teplotu T_A . Na oba předchozí děje se spotřebuje práce W_2 .

hodnotu Q_2/T_C zvýšil. Protože teplo odevzdané tělesu C je menší, než teplo odebrané tělesu A, musela se celková energie systému snížit: odvedla se jako čistá vykonaná práce $A_1 - A_2$.

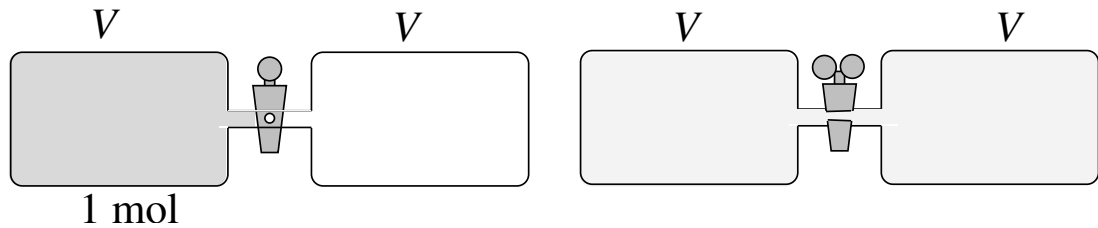
Změna entropie dS při vratné tepelné výměně se pak definuje jako

$$(1.3) \quad dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Pro výpočet změny entropie při nevratných procesech se využije toho, že entropie je stavová veličina: uvažuje se změna stavu jako posloupnost vratných dějů, kterými soustava přejde do cílového stavu. Při tom si ovšem musí určité teplo (a tím i entropii) vyměnit s okolím.

Uvažujme nyní typicky nevratný děj, při kterém přejde teplo Q z tělesa o teplotě T_1 na těleso o nižší teplotě T_2 . Změnu stavu obou systémů lze ovšem realizovat i pomocí vratných dějů: teplo Q přejde z prvního tělesa na rezervoár o teplotě T_1 , zatímco na druhé těleso přejde teplo Q z rezervoáru o teplotě T_2 . První těleso tak sníží svou entropii o Q/T_1 , kdežto druhé těleso zvýší svou entropii o Q/T_2 ; protože $T_2 < T_1$, je změna entropie chladnějšího tělesa větší než změna entropie teplejšího tělesa. Celková entropie složeného systému se tak zvýšila. (U myšleného pomocného vratného děje, kde by bylo třeba do celkového systému zahrnout i oba rezervoáry, je ovšem celková změna entropie nulová.)

Problém: Uvažujme jeden mol ideálního plynu v nádobě o objemu V při teplotě T (viz obr. 1.3). Otevřeme ventil a plyn necháme expandovat do druhé prázdné nádoby o stejném objemu



Obrázek 1.3: Nevratná expanze plynu na dvojnásobný objem.

- nyní je tedy celkový objem plynu $2V$. Jedná se o typický nevratný proces. Jak se změnila entropie tohoto plynu?

Druhá věta termodynamiky se dá formulovat řadou způsobů; uvedme některé z nich:

- Celková entropie izolovaného systému nemůže klesat; při vratných procesech je konstantní a při nevratných procesech roste.
- Teplo nemůže samovolně proudit z chladnějšího tělesa na teplejší.
- Nelze zkonstruovat cyklicky pracující stroj, který by pouze odebíral teplo z rezervoáru a přeměňoval ho na ekvivalentní práci, aniž by určité množství tepla přešlo z teplejšího tělesa na chladnější.
- Maximální tepelná účinnost cyklicky pracujícího stroje, který rezervoáru o teplotě T_1 odebírá teplo a část ho odevzdává chladnějšímu rezervoáru o teplotě T_2 je

$$(1.4) \quad \eta \equiv \frac{W_1 - W_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1};$$

této účinnosti mohou dosahovat pouze vratně pracující stroje.

1.5.2 Kombinovaná věta termodynamiky

Pro vratné procesy lze první a druhou větu termodynamiky spojit do jedné rovnice, *kombinované věty termodynamiky*; protože $\delta Q = TdS$, můžeme psát

$$(1.5) \quad dE = TdS - pdV.$$

1.6 Třetí věta termodynamiky

Tato věta (také zvaná Nernstův teorém) formuluje poznatek, že při teplotách blízkých absolutní nule klesá k nule i tepelná kapacita látek - a to rychleji než lineárně. S tím souvisí i to, že tělesům s velice nízkou teplotou lze předat jen omezené množství tepla (a tím i entropie), pokud požadujeme, že se přitom jejich teplota výrazně nezmění. To nám umožňuje definovat celkovou hodnotu entropie - ne pouze její změnu. Pokud by tepelná kapacita tělesa nezávisela na teplotě, byl by pokles entropie tělesa při jeho ochlazení z T na $T/10$ stejný jako při ochlazení z $T/10$ na $T/100$ atd. Při přibližování k absolutní nule by tak entropie klesala libovolně nízkou k záporným hodnotám. Protože však tepelná kapacita s klesající teplotou klesá, zastaví se pokles entropie u

nějaké konečné hodnoty. Tu lze definovat jako nulovou hladinu entropie. Tato skutečnost nijak nevyplývá z předchozích termodynamických zákonů, je však důsledkem kvantové mechaniky a statistické fyziky a lze ji formulovat jako nezávislý termodynamický zákon, například ve znění: **Absolutní entropie makroskopického ideálního krystalu je při teplotě absolutní nuly rovna nule.**

1.7 Tepelné kapacity

Tepelná kapacita C_L je infinitezimální teplo, které je třeba dodat soustavě, aby při konstantní hodnotě veličiny L změnila teplotu o jednotku:

$$(1.6) \quad C_L \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_L.$$

Zvláště jednoduché vyjádření platí pro C_V - z kombinované věty termodynamiky (1.5) vyplývá, že při V konstantním je $dV = 0$, tedy práce systému je nulová a $\delta Q = dE$ a tím pádem

$$(1.7) \quad C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

a protože též $\delta Q = TdS$, platí

$$(1.8) \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Jak však spočítat tepelnou kapacitu pro jiné procesy, než izochorický? Jak zjistit změnu entropie, při různých dějích? Jak zjistit změnu teploty při adiabatickém ději u nějakého obecného systému (nejen u ideálního plynu)? Pro řešení těchto problémů je velice užitečná metoda termodynamických potenciálů.

Kapitola 2

Tepelné stroje

2.1 Carnotův stroj s ideálním plynem

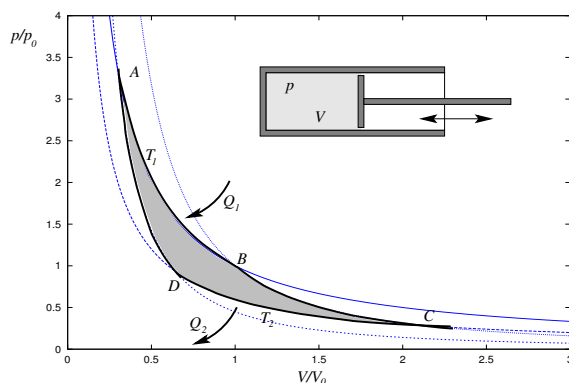
Carnotův cyklus můžeme uvažovat s libovolnou pracovní látkou, jeho základní vlastností je, že obsahuje izotermické děje při teplotách T_1 a T_2 , které jsou spojeny adiabatickými ději. Pro jeho konkrétní ilustraci si můžeme vybrat nejjednodušší pracovní látku, ideální plyn. Pro něj platí stavová rovnice

$$(2.1) \quad pV = nRT,$$

kde p je tlak plynu, V je jeho objem, n je látkové množství, R je univerzální plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ a T je absolutní teplota. Pro adiabatické děje pak platí navíc rovnice

$$(2.2) \quad pV^\kappa = p_0V_0^\kappa,$$

kde κ je Poissonova konstanta ($\kappa = 5/3$ pro jednoatomové plyny a $\kappa = 7/5$ pro dvouatomové).



Obrázek 2.1: Carnotův cyklus s ideálním plynem.

Uvažujme nyní děj jako na obrázku 2.1, při kterém plyn prochází stavy A, B, C a D. Při teplotě T_1 plyn expanduje z objemu V_A na objem V_B , poté se adiabatickou expanzí ochladí na teplotu T_2 , při které je stlačován tak, aby se nakonec adiabatickou kompresí vrátil do původního stavu. Předpokládejme, že parametry T_1 , T_2 , p_A , V_A a V_B jsou dané a dopočítejme ostatní stavové proměnné v jednotlivých stavech. Postupně tak dostaneme:

- Stav B: teplota je T_1 , pro tlak dostaneme

$$(2.3) \quad p_B = p_A \frac{V_A}{V_B}.$$

- Stav C: ze stavové rovnice a z rovnice adiabáty procházející stavem B dostaneme

$$(2.4) \quad V_C = V_B \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}},$$

$$(2.5) \quad p_C = p_A \frac{V_A}{V_B} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}.$$

- Stav D: ze stavové rovnice a z rovnice adiabáty procházející stavem A dostaneme

$$(2.6) \quad V_D = V_A \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}},$$

$$(2.7) \quad p_C = p_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}.$$

Nyní můžeme vypočítat práce, které plyn vykoná v jednotlivých procesech. Dostaneme tak

$$(2.8) \quad W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p_A V_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A},$$

$$(2.9) \quad \begin{aligned} W_{BC} &= \int_{V_B}^{V_C} p dV = p_B V_B^\kappa \int_{V_B}^{V_C} V^{-\kappa} dV = \frac{p_B V_B}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{1-\kappa} \right] \\ &= \frac{p_A V_A}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \end{aligned}$$

$$(2.10) \quad W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} p dV = p_D V_D \ln \frac{V_D}{V_C} = p_A V_A \frac{T_2}{T_1} \ln \frac{V_A}{V_B},$$

$$(2.11) \quad \begin{aligned} W_{DA} &= \int_{V_D}^{V_A} p dV = p_A V_A^\kappa \int_{V_D}^{V_A} V^{-\kappa} dV = -\frac{p_A V_A}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_D}{V_A} \right)^{1-\kappa} \right] \\ &= -\frac{p_A V_A}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = -W_{BC}. \end{aligned}$$

Teplo, které si soustava vymění se svým okolím v jednotlivých procesech pak je rovno vykonané práci v izotermických dějích, a je rovno nule v adiabatických. Můžeme tak psát

$$(2.12) \quad Q_{AB} = Q_1 = W_{AB} = p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A},$$

$$(2.13) \quad Q_{BC} = 0,$$

$$(2.14) \quad Q_{CD} = Q_2 = W_{CD} = -\frac{T_2}{T_1} p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A},$$

$$(2.15) \quad Q_{DA} = 0.$$

Čistá práce vykonaná během celého procesu pak je dána jako

$$(2.16) \quad W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Účinnost tepelných strojů je definována jako podíl vykonané práce a vstupního tepla, tedy

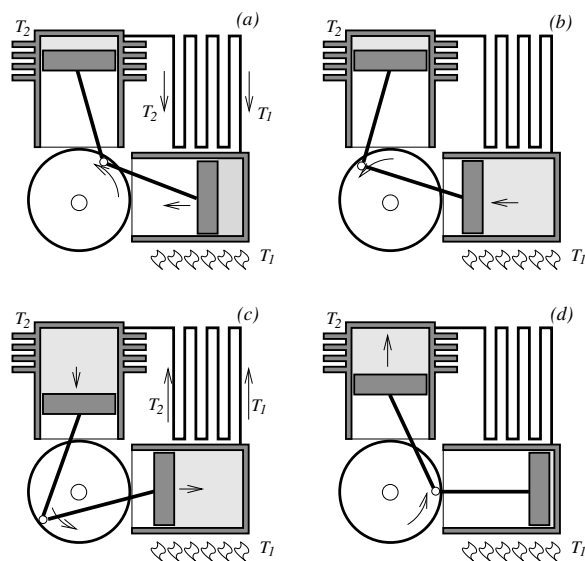
$$(2.17) \quad \eta = \frac{W}{Q_{AB}} = \frac{\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}}{p_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A}} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right),$$

čili dostáváme známý vztah pro účinnost Carnotova cyklu.

Poznamenejme avšak, že tento ilustrativní příklad v sobě v podstatě obsahuje argumentaci kruhem - teplotu jsme na počátku definovali právě pomocí Carnotova děje. Abychom se tomuto vyhli, museli bychom mít například nejprve postulovanou teplotu a závislost stavových proměnných na teplotě pro ideální plyn, poté by byl náš výsledek odvozený z těchto předpokladů.

2.2 Stirlingův stroj

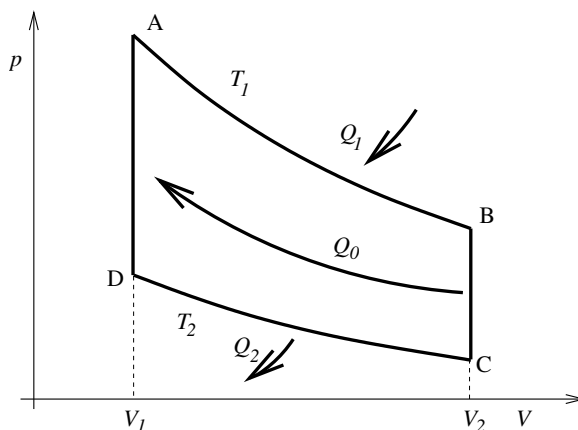
Jednou z praktických nevýhod Carnotova stroje je, že stejný pracovní válec přichází střídavě do styku s ohříváčem i chladičem a vyměňuje si s nimi teplo. To tedy nepřechází jen do pracovní látky, ale bez užítku prochází i v praxi nezanedbatelným množstvím materiálu válce. Robert Stirling v roce 1816 přišel s návrhem stroje se dvěma válci, z nichž jeden je trvale ve styku s ohříváčem a druhý s chladičem. Plyn mezi těmito válci prochází přes tzv. regenerátor: horký plyn po expanzi předá své teplo regenerátoru a ochlazený na teplotu chladiče přejde do chladného válce, kde je při nízké teplotě stlačován. Po stlačení prochází regenerátorem, ze kterého si „vzvedne“ uložené teplo, ohřeje se na teplotu ohříváče a s touto teplotou vstupuje do expanzního válce. Schéma celého cyklu je na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Stirlingův stroj. (a) Z chladného válce o teplotě T_2 přechází stlačený plyn přes regenerátor, kde se ohřívá na teplotu T_1 a vstupuje do horkého válce. (b) V horkém válci plyn expanduje za vysokého tlaku a koná práci. (c) Expandovaný plyn prochází regenerátorem, ve kterém se ochlazuje na teplotu T_2 a chladný vstupuje do chladného válce. (d) Stroj za nízkého tlaku stlačuje chladný plyn (práce se spotřebovává).

V pV diagramu je idealizovaný Stirlingův cyklus znázorněn na obrázku 2.3. Skládá se ze dvou izoterm (expanze horkého a komprese chladného plynu) a dvou izochor (změna teploty při průchodu regenerátorem). Pokud do tepelné bilance započteme pouze teplo získané od ohříváče a nikoliv teplo z regenerátoru, bude účinnost stroje dána jako podíl čisté práce $W_{AB} + W_{CD}$ ku teplu Q_1 . Vystupují zde pouze příspěvky práce při izotermických dějích, při izochorickém ději se práce nekoná. Stejný podíl dostáváme i při výpočtu účinnosti Carnotova cyklu - to z toho důvodu, že příspěvky práce adiabatických dějů se přesně vyruší. Pro ideální Stirlingův stroj tedy dostáváme Carnotovu účinnost

$$(2.18) \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

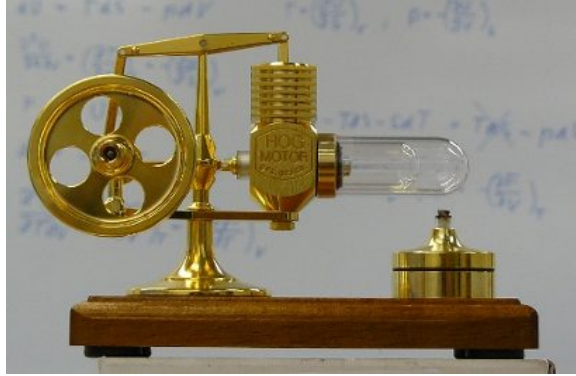


Obrázek 2.3: Stirlingův cyklus v pV diagramu.

Poznamenejme, že narozdíl od Carnotova stroje Stirlingovy motory skutečně našly uplatnění v praxi. Jejich výhodou je, že mohou pracovat v principu s libovolným tepelným zdrojem—nejsou závislé na vnitřním spalování paliva. Mají tišší chod, mohou být též snadno použity v reverzním režimu jako tepelná čerpadla. Jejich nevýhodou jsou poměrně velké rozměry, které jsou zapotřebí pro získání vyššího výkonu—je zapotřebí účinné chlazení i efektivní tepelná výměna v regenerátoru. Po startu také vyžadují určitou dobu na zahřátí, než jsou schopny plného výkonu. Stirlingovy motory našly uplatnění mimo jiné i pro pohon ponorek (ve švédské flotile). Demonstrační verze funkčního Stirlingova stroje je na obrázku 2.4

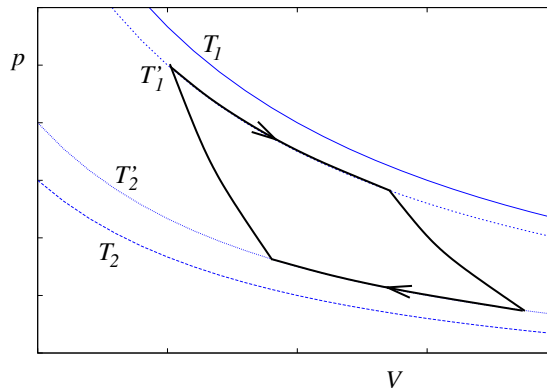
2.3 Účinnost tepelných strojů pracujících konečnou rychlostí

Carnotův cyklus je založen na požadavku vratnosti všech dějů—v takovém případě můžeme dosáhnout ideální účinnosti. Ovšem požadavek vratnosti je velmi omezující: aby děj probíhal vratně, muselo by teplo přecházet mezi tělesy o stejné teplotě. To by ovšem trvalo nekonečně dlouho. Od strojů ovšem požadujeme výkon—a ten by v takovém případě byl nulový. Místo toho, abychom hledali stroje s optimální účinností, často optimalizujeme výkon. Můžeme zkusit najít optimální režim pro zařízení pracující na bázi Carnotova cyklu, ovšem s tím, že pracovní látka bude nabývat teplot z užšího intervalu, než je rozpětí ohříváče a chladiče.



Obrázek 2.4: Demonstrační verze Stirlingova stroje.

Předpokládejme tedy, že mezi ohřivačem o teplotě T_1 a chladičem o teplotě T_2 pracuje naše zařízení, jehož pracovní látka nabývá nejvyšší teploty T'_1 a nejnižší T'_2 (viz obr. 2.5). Teplotní spády $T_1 - T'_1$ a $T_2 - T'_2$ způsobují, že teplo proudí konečnou rychlostí. Nalezneme hodnoty T'_1 a T'_2 tak, aby výkon zařízení byl nejvyšší.

Obrázek 2.5: Carnotův cyklus pracující konečnou rychlostí v užším teplotním intervalu, než je interval mezi teplotou ohřivače T_1 a chladiče T_2 .

Předpokládejme, že teplo, které se za dobu Δt vymění mezi ohřivačem a pracovní látkou je

$$(2.19) \quad Q_1 = \alpha(T_1 - T'_1)\Delta t$$

a podobně teplo, které přejde z pracovní látky o teplotě T'_2 do chladiče je

$$(2.20) \quad Q_2 = \alpha(T'_2 - T_2)\Delta t,$$

kde α je konstanta udávající rychlost tepelné výměny. Pro poměr vyměněných tepel platí Carnotův vztah

$$(2.21) \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T'_1}{T'_2}.$$

Z těchto rovnic pak plyne souvislost mezi pracovními teplotami stroje

$$(2.22) \quad T'_2 = \frac{T_2 T'_1}{2T'_1 - T_1}.$$

Trvá-li každý z izotermických dějů dobu Δt , je práce vykonaná za jeden cyklus rovna

$$(2.23) \quad \begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2 = \alpha(T_1 - T'_1 - T'_2 + T_2)\Delta t \\ &= \alpha \left(T_1 - T'_1 - \frac{T_2 T'_1}{2T'_1 - T_1} + T_2 \right) \Delta t. \end{aligned}$$

Zanedbáme-li dobu trvání adiabatických dějů, proběhne jeden cyklus za dobu $2\Delta t$. Průměrný výkon stroje je pak dán vztahem

$$(2.24) \quad P = \frac{W}{2\Delta t} = \frac{\alpha}{2} \left(T_1 - T'_1 - \frac{T_2 T'_1}{2T'_1 - T_1} + T_2 \right).$$

Najděme tedy teplotu T'_1 , pro kterou bude výkon maximální. Z požadavku extrému

$$(2.25) \quad \frac{dP}{dT'_1}$$

dostaneme

$$(2.26) \quad T'_1 = \frac{T_1 + \sqrt{T_1 T_2}}{2},$$

odkud za použití vztahu (2.22) dostaneme

$$(2.27) \quad T'_2 = \frac{T_2 + \sqrt{T_1 T_2}}{2}.$$

Výkon stroje je v tomto případě roven

$$(2.28) \quad P = \frac{\alpha}{2} \left(T_1 - \frac{T_1 + \sqrt{T_1 T_2}}{2} - \frac{T_2 + \sqrt{T_1 T_2}}{2} + T_2 \right) = \frac{\alpha}{2} \left(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2} \right)^2$$

a pro jeho účinnost dostaneme

$$(2.29) \quad \begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T'_2}{T'_1} = 1 - \frac{T_2 + \sqrt{T_1 T_2}}{T_1 + \sqrt{T_1 T_2}} \\ &= 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}. \end{aligned}$$

Tento vztah poprvé odvodil Novikov v roce 1957 [16], více ve známost vešel po roce 1975 po jeho odvození Curzonem a Ahlbornem v časopise American Journal of Physics [17]. Je zajímavé, že ač byl vztah (2.29) odvozen za velmi zjednodušujících předpokladů, ukazuje se, že velmi dobře vystihuje účinnosti současných tepelných elektráren.

Kapitola 3

Termodynamické potenciály

Motivace: Kombinovanou větu termodynamiky ve tvaru

$$(3.1) \quad dE = TdS - pdV$$

lze porovnat s diferenciálem vnitřní energie soustavy, pokud ji vyjádříme jako funkci dvou nezávislých proměnných S a V :

$$(3.2) \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV.$$

Porovnáním zjistíme, že

$$(3.3) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T,$$

$$(3.4) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Pokud bychom tedy znali vyjádření vnitřní energie jako funkce entropie a objemu, snadno bychom pro jakoukoliv hodnotu těchto parametrů spočítali tlak i teplotu. Protože též při výpočtu druhé derivace nezávisí na pořadí derivování, platí

$$(3.5) \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

Poslední rovnost se nazývá **Maxwellův vztah**. Říká, že ze změn teploty při změnách objemu u adiabatických dějů (což je poměrně snadno měřitelné) lze jednoduše získat vztah mezi tlakem a entropií u dějů s konstantním objemem (což se dá stěží měřit přímo). Často ale známe popis systému pomocí jiných dvojic nezávislých parametrů, než jsou S a V , například pomocí T a V . Můžeme pak získat podobné užitečné vztahy?

3.1 Helmholtzova volná energie

Pomocí Legendrovy transformace definujme místo E novou funkci F :

$$(3.6) \quad F = E - TS.$$

Pro její totální diferenciál platí:

$$(3.7) \quad dF = dE - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV.$$

Pokud F uvažujeme jako funkci nezávislých proměnných T a V , dostáváme

$$(3.8) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,$$

$$(3.9) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

Z výrazu pro druhou kombinovanou derivaci dostáváme Maxwellův vztah

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

Veličina F má podobný význam jako vnitřní energie; nazývá se **volná energie** (Free energy; též Helmholtzova energie). Protože při $dT = 0$ platí $dF = -pdV$, znamená to, že při izotermických dějích odpovídá práce vykonaná systémem změně jeho volné energie. Spolu s E je i F jedním z *termodynamických potenciálů*. Maxwellův vztah (3.10) umožňuje např. ze známého vztahu mezi p, V a T (tedy ze stavové rovnice) najít objemovou závislost entropie při izotermických dějích.

3.2 Entalpie

Další termodynamické potenciály lze získat podobně pomocí Legendrových transformací: **Entalpie** H se definuje jako

$$(3.11) \quad H = E + pV$$

a pro její totální diferenciál platí

$$(3.12) \quad dH = dE + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

Z toho plyne její fyzikální interpretace: při konstantním tlaku je $dp = 0$ a tedy $dH = TdS = \delta Q$, čili při izobarických procesech je teplo dodané soustavě rovno přírůstkem jeho entalpie. To nám též umožňuje vyjádřit tepelnou kapacitu při konstantním tlaku pomocí derivace entalpie:

$$(3.13) \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p.$$

Porovnáním rovnice (3.12) s vyjádřením totálního diferenciálu entalpie jako funkce entropie a tlaku dostaneme

$$(3.14) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T,$$

$$(3.15) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V.$$

Maxwellův vztah vyplývající z příslušného výrazu pro kombinovanou druhou derivaci má tvar

$$(3.16) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

a umožňuje nám např. ze souvislosti mezi teplotou a tlakem při adiabatických dějích určit, jak se mění entropie v závislosti na objemu při izobarických dějích.

3.3 Gibbsův potenciál

Posledním nejdůležitějším termodynamickým potenciálem je **Gibbsův potenciál** G , definovaný pomocí Legendrovy transformace volné energie, případně entalpie

$$(3.17) \quad G = F + pV = H - TS = E - TS + pV.$$

Pro jeho totální diferenciál platí

$$(3.18) \quad dG = -SdT + Vdp.$$

Porovnáním s vyjádřením Gibbsova potenciálu jako funkce teploty a tlaku dostaneme

$$(3.19) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,$$

$$(3.20) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

Vztahem pro druhou derivaci pak dostaneme Maxwellovu relaci

$$(3.21) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

čili možnost získat ze stavové rovnice závislost entropie na tlaku při izotermických dějích.

3.4 Joulův-Thomsonův jev

Pojem entalpie a Maxwellův vztah plynoucí z Gibbsova potenciálu jsou velmi užitečné pro pochopení změny teploty při nevratné expanzi plynů do prostředí s nižším tlakem - tzv. Jouleově-Thomsonově jevu (viz obr. 3.1). Předpokládejme, že plyn je tlačěn pístem z levé strany válce na pravou přes porézní přepážku. Tlak vlevo je p_1 , tlak vpravo p_2 a předpokládáme, že pokud se posunem pístu vlevo zmenší objem před přepážkou o ΔV_1 , zvětší se posunem pístu vpravo objem za přepážkou o ΔV_2 . Uvažujme, že určité množství plynu tak zcela protlačíme přes přepážku: z původního objemu V_1 na počátku bude V_2 na konci. Dále předpokládáme, že během procesu nedošlo k žádné tepelné výměně s okolím. Podle první termodynamické věty tak veškerá změna vnitřní energie odpovídá vykonané práci, tedy

$$(3.22) \quad E_2 - E_1 = p_1V_1 - p_2V_2,$$

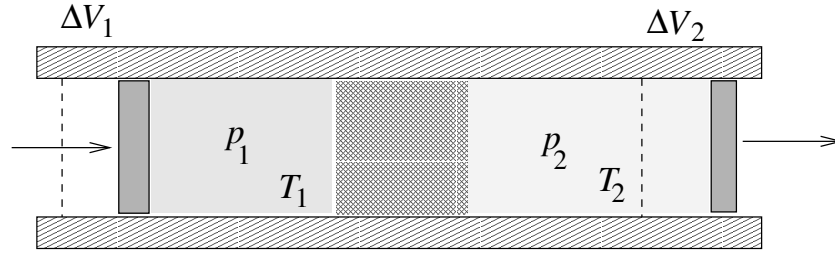
kde p_1V_1 je práce, kterou jsme vykonali tlačáním na levý píst a p_2V_2 je práce, kterou vykonal plyn při posouvání pravého pístu. Přeskupením čelnů dostaneme

$$(3.23) \quad E_2 + p_2V_2 = E_1 + p_1V_1,$$

tedy

$$(3.24) \quad H_2 = H_1,$$

což znamená, že při tomto ději zůstává entalpie plynu konstantní.



Obrázek 3.1: Nevratná expanze plynu přes porézní přepážku do oblasti s nižším tlakem $p_2 < p_1$.

U Jouleova-Thomsonova jevu je zvláště zajímavé sledovat změnu teploty plynu. Závislost teploty plynu na tlaku lze určit ze vztahu

$$(3.25) \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \mu_{JT} dp,$$

kde μ_{JT} se nazývá Jouleův-Thomsonův koeficient. Ten lze vyjádřit úpravou parciálních derivací entalpie:

$$(3.26) \quad \begin{aligned} \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \end{aligned}$$

$$(3.27) \quad = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S}{C_p}$$

$$(3.28) \quad = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$

$$(3.29) \quad = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1),$$

kde

$$(3.30) \quad \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

je teplotní součinitel objemové roztažnosti plynu při konstantním tlaku. V rovnici (3.27) jsme využili vztah pro tepelnou kapacitu při konstantním tlaku (3.13), v rovnici (3.28) jsme pak využili vztahy pro teplotu (3.14) a pro objem (3.15) a Maxwellův vztah plynoucí z definice Gibbsova potenciálu (3.21).

Protože jak objem tak V i tepelná kapacita při konstantním tlaku C_p jsou kladné, závisí znaménko Jouleova-Thomsonova koeficientu μ_{JT} na hodnotě αT : pro $\alpha T < 1$ je $\mu_{JT} < 0$ a při poklesu tlaku se teplota plynu zvýší. Naopak pro $\alpha T > 1$ je $\mu_{JT} > 0$ a při poklesu tlaku se teplota plynu sníží. Vypočtěme nyní hodnotu Jouleova-Thomsonova koeficientu pro ideální plyn a pro neideální plyn popsany van der Waalsovou rovnicí.

Pro ideální plyn platí

$$(3.31) \quad V = \frac{nRT}{p}$$

a tedy

$$(3.32) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T},$$

z čehož plyne $\alpha T = 1$ a tedy $\mu_{JT} = 0$. To znamená, že ideální plyn při Jouleově-Thomsonově expanzi nemění teplotu.

Pro van der Waalsův plyn platí (pro jeden mol):

$$(3.33) \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

z čehož lze vyjádřit tlak

$$(3.34) \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

Tuto rovnici využijeme pro vyjádření derivace objemu podle teploty

$$(3.35) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{R(V - b)V^3}{RTV^3 - 2a(V - b)},$$

z čehož dostaneme rozdíl vystupující v rovnici (3.28):

$$(3.36) \quad T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = \frac{-RTV^3b + 2aV(V - b)^2}{RTV^3 - 2a(V - b)^2}.$$

Tento vztah lze zjednodušit pokud uvažujeme dostatečně řídký plyn, pro nějž $b \ll V$ a pokud $a \ll RTV$ (což plyne z podmínky pro tlak, $p \gg a/V^2$):

$$(3.37) \quad T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \approx -b + \frac{2a}{RT}$$

a tedy

$$(3.38) \quad \mu_{JT} \approx \frac{1}{C_p} \left(-b + \frac{2a}{RT} \right) = \frac{b}{C_p} \left(\frac{\Theta}{T} - 1 \right),$$

kde

$$(3.39) \quad \Theta = \frac{2a}{bR}$$

je tzv. teplota inverze. Při teplotách nad teplotou inverze je Jouleův-Thomsonův koeficient záporný a při poklesu tlaku se teplota plynu zvyšuje. Při teplotách pod teplotou inverze je Jouleův-Thomsonův koeficient kladný a při expanzi plynu teplota klesá.

Tento jev má značný význam při zkapalňování plynů, kdy je třeba dosahovat zvláště nízkých teplot. Aby teplota plynu při Jouleově-Thomsonově expanzi klesala, je zapotřebí začít při teplotě pod teplotou inverze, což znamená některé plyny na počátku ochlazovat expanzí jiného plynu o vyšší teplotě inverze. Je však třeba podotknout, že při odvození vztahu (3.39) jsme vyšli z aproximace van der Waalsovy rovnice a dále aproximovali některé výrazy. Výsledek nám pak dává spíše jen velmi hrubou představu o chování daného plynu. Jedna z hlavních odlišností reálného a van der Waalsova plynu spočívá v tom, že u skutečného plynu závisí teplota inverze na tlaku, kdežto vztah (3.39) neobsahuje žádné stavové parametry.

Pro představu uveďme teploty inverze pro některé plyny za atmosférického tlaku:

| Plyn | Θ |
|-----------------|----------|
| He | 40 K |
| Ne | 231 K |
| H ₂ | 202 K |
| N ₂ | 621 K |
| O ₂ | 764 K |
| CO ₂ | 1500 K |

Z těchto hodnot lze usuzovat, že za pokojové teploty se bude expandující vzduch či oxid uhličitý ochlazovat, kdežto vodík či helium zahřívát.

3.5 Termodynamické potenciály a směr nevratných dějů

Termodynamické potenciály jsou též velmi užitečné, protože nám umožní předpovědět, jakým směrem bude probíhat za daných podmínek určitá reakce. Např. je-li systém vymezen pevně daným objemem a je přitom v kontaktu s tepelným rezervoárem o dané teplotě, bude mít tendenci dostat se do stavu s nejmenší volnou energií F . Podobně pokud je systém v kontaktu s tepelným rezervoárem o určité teplotě, ale může též měnit svůj objem při pevně daném tlaku, bude mít tendenci dostat se do stavu s nejmenším Gibbsovým potenciálem G . Proč?

Uvažujme nejprve systém s pevně daným objemem, který si může vyměňovat s okolím teplo. Děje, které mohou spontánně probíhat, vedou ke zvýšení celkové entropie, tedy

$$(3.40) \quad dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{res}} \geq 0,$$

kde S je entropie systému, S_{res} je entropie rezervoáru a S_{tot} je celková entropie. Přírůstek entropie rezervoáru je úměrný teplotě, které odejde ze systému, tedy

$$(3.41) \quad dS_{\text{res}} = -\frac{\delta Q}{T},$$

kde tepelná výměna systému je rovna změně jeho vnitřní energie

$$(3.42) \quad \delta Q = dE.$$

Poslední vztah plyne z prvního termodynamického zákona $dE = \delta Q - \delta W$ a podmínky konstantního objemu, díky níž systém nekoná mechanickou práci, $dV = 0$, tedy $\delta W = pdV = 0$. Z rovnice (3.40) tak plyne

$$(3.43) \quad dS - \frac{dE}{T} \geq 0,$$

což lze po vynásobení ($-T$) psát jako

$$(3.44) \quad dE - TdS \leq 0.$$

Výraz v poslední rovnici je přírůstkem volné energie při konstantní teplotě, $dF = dE - TdS$. Rovnice tedy tvrdí, že za uvedených podmínek (teplota a objem pevně dané) spontánní děje vedou ke snížení volné energie systému, v rovnovážném stavu pak volná energie nabývá svého minima.

Podobným způsobem můžeme uvažovat systém s danou teplotou a tlakem. Požadavek růstu celkové entropie (3.40) spolu se vztahem mezi entropií rezervoáru a předaným teplem (3.41) platí stejně, avšak při izobarických dějích je tepelná výměna rovna změně entalpie, tedy

$$(3.45) \quad \delta Q = dH.$$

Požadavek růstu celkové entropie má tedy tvar

$$(3.46) \quad dS - \frac{dH}{T} \geq 0,$$

což lze po vynásobení ($-T$) psát jako

$$(3.47) \quad dH - TdS \leq 0.$$

Tento výraz odpovídá přírůstku Gibbsova potenciálu při konstantní teplotě a konstantním tlaku (připomeňme, že $G = H - TS$, tedy $dG = dH - TdS - SdT$ a pro $dT = 0$ je $dG = dH - TdS$). Znamená to tedy, že systém, který interaguje s okolím tak, že má určitou teplotu a určitý tlak, postupně přejde do rovnovážného stavu, v němž je jeho Gibbsov potenciál minimální.

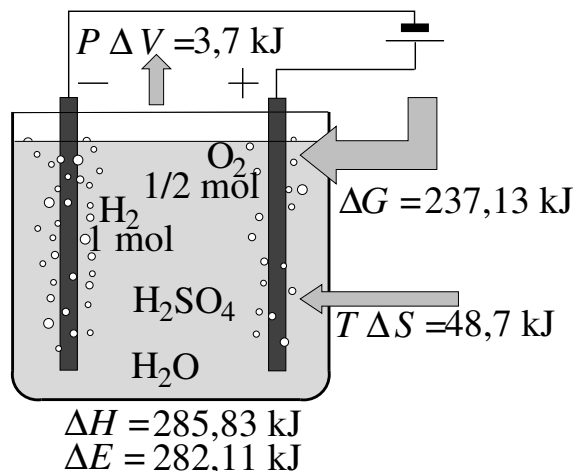
3.6 Elektrolýza vody a princip vodíkového palivového článku

Výpočet energetické bilance při elektrolýze vody a při opačném procesu, který odpovídá funkci vodíkového článku, nám poslouží k ilustraci použití termodynamických potenciálů.

3.6.1 Elektrolýza vody

Zdroj napětí zapojený do obvodu s vodou dodává energii potřebnou k disociaci vodních molekul a vzniku plynného vodíku a kyslíku (viz obr. 3.2). Kolik energie musí zdroj dodat, aby za běžného tlaku 10^5 Pa a pokojové teploty 298 K z jednoho molu vody (tedy asi 18 ml) vznikl jeden mol vodíku H_2 a půl molu kyslíku O_2 ?

K výpočtu budeme potřebovat tabelované hodnoty entalpie H a entropie S látek, dostupné v chemické literatuře, nebo na stránkách NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/formser.html>). Pro vodu, plynný vodík a plynný kyslík dostáváme pro běžný tlak a teplotu hodnoty uvedené v následující tabulce:



Obrázek 3.2: Schéma elektrolýzy vody. Elektrický zdroj musí dodat 237,13 kJ energie, kromě toho z okolí přejde do systému $T\Delta S = 48,7 \text{ kJ}$ tepla. Tato vstupní energie se spotřebuje na zvýšení vnitřní energie o 282,11 kJ a na práci 3,7 kJ spojenou s rozepnutím výstupních plynů za atmosférického tlaku.

| Látka | H [kJ/mol] | S [J/(mol K)] |
|----------------------|--------------|-----------------|
| H ₂ (g) | 0 | 130,68 |
| O ₂ (g) | 0 | 205,14 |
| H ₂ O (l) | -285,83 | 69,91 |

Co tyto hodnoty znamenají? Písmeno (g) u kyslíku a vodíku říká, že se jedná o plynnou fázi (gas), kdežto (l) u vody označuje kapalinu (liquid). Hodnoty entalpie jsou u vodíku i kyslíku nulové—protože se zpravidla volí nulová hladina entalpie u prvků v plynné fázi za běžného tlaku a pokojové teploty. Hodnota entalpie u vody říká, kolik tepla odejde (záporné znaménko) do okolí, když z plynného kyslíku a vodíku vznikne jeden mol vody při pokojové teplotě. Entropie jsou počítány od nulové hladiny odpovídající teplotě absolutní nuly. Plynům odpovídá podstatně vyšší entropie, protože se jejich molekuly mohou nacházet v mnohem větším počtu mikrostavů, než molekuly uspořádanější kapaliny.

Přísun elektrické energie představuje určitý druh práce, která je vykonaná na systému. Označíme-li tuto práci W_E , můžeme změnu vnitřní energie systému zapsat jako

$$(3.48) \quad \Delta E = T\Delta S - p\Delta V - W_E.$$

To znamená, že vnitřní energie se zvýší dodáním tepla $T\Delta S$ a zároveň může poklesnout, pokud systém vykoná práci zvětšením svého objemu při tlaku p , případně pokud vykoná práci na elektrickém obvodu. Když v našem případě práci koná elektrický obvod, bude W_E záporné. Změnu vnitřní energie můžeme také vyjádřit pomocí změn entalpie: protože entalpie je definována jako $H = E + pV$, platí $E = H - pV$ a pro změnu vnitřní energie dostaneme

$$(3.49) \quad \begin{aligned} \Delta E &= \Delta H - p\Delta V \\ &= H_2 - H_1 - pV_2 + pV_1. \end{aligned}$$

Porovnáním rovnic (3.48) a (3.49) můžeme vyjádřit práci elektrického obvodu $-W_E$ jako

$$(3.50) \quad -W_E = \Delta H - T\Delta S$$

$$(3.51) \quad = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

$$(3.52) \quad = G_2 - G_1.$$

Jak vidíme, práce, kterou musí vykonat elektrický obvod, je rovna změně Gibbsova potenciálu G systému.

Pokud dosadíme do vztahu (3.50) hodnoty z tabulky, máme pro změnu entalpie

$$(3.53) \quad \Delta H = H_2 - H_1 = H(\text{H}_2, 1 \text{ mol}) + H(\text{O}_2, 1/2 \text{ mol}) - H(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol})$$

$$(3.54) \quad = 285,83 \text{ kJ}.$$

Druhý člen v rovnici (3.50) pak je

$$\begin{aligned} T\Delta S &= T(S_2 - S_1) = T[S(\text{H}_2, 1 \text{ mol}) + S(\text{O}_2, 1/2 \text{ mol}) - S(\text{H}_2\text{O}, 1 \text{ mol})] \\ &= 298 \text{ K} \times \left(130,68 + \frac{1}{2} \times 205,14 - 69,91 \right) \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$(3.55) \quad = 48,7 \text{ kJ}.$$

Tím dostáváme změnu Gibbsova potenciálu a práci, kterou musí dodat elektrický obvod jako

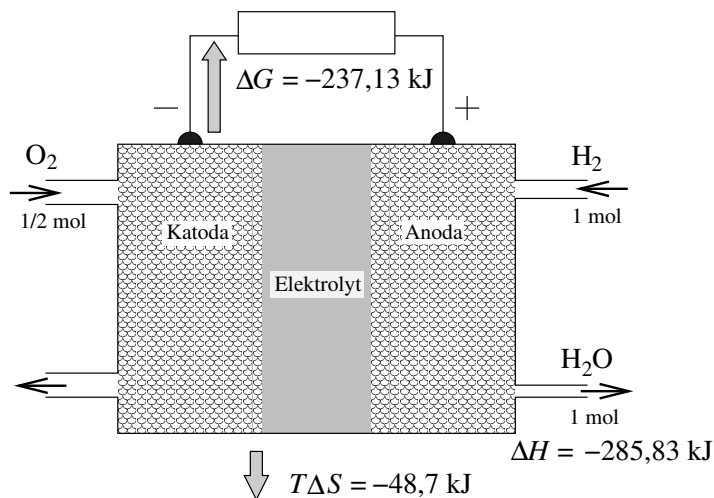
$$(3.56) \quad -W_E = \Delta G = 285,83 \text{ kJ} - 48,7 \text{ kJ} = 237,1 \text{ kJ}.$$

Jak této hodnotě rozumět? Prochází-li obvodem proud, spotřebuje se jeho energie částečně na rozrušení chemických vazeb v molekule vody a tím na zvýšení vnitřní energie systému. Kromě toho se musí část energie spotřebovat na mechanickou práci, kterou systém koná proti vnějšímu tlaku, když se zanedbatelných 18 ml vody rozepne do cca. 37 litrů vodíku a kyslíku—to činí zhruba 3,7 kJ. Tato hodnota se v našich výpočtech neobjevila, protože součin tlaku a objemu je již obsažen v hodnotách entalpie, se kterými jsme pracovali, a při porovnání výrazů (3.48) a (3.49) se člen $p\Delta V$ odečetl. Na náš výsledek má však vliv i to, že při přechodu z kapalné do plynné fáze se zvýšila entropie systému. Při vratném ději to znamená, že do systému muselo přijít teplo z vnějšího okolí. Tím pádem může být výsledná hodnota potřebné práce elektrického obvodu v rovnici (3.50) o toto teplo (48,7 kJ) nižší.

3.6.2 Vodíkový palivový článek

Opačným procesem k elektrolýze vody je slučování kyslíku a vodíku a výsledná produkce elektřiny ve vodíkovém článku. Tento proces je z hlediska výroby energie mnohem účinnější, než prosté spalování vodíku a přeměna výsledného tepla na práci v tepelných strojích. Schéma vodíkového článku je na obr. 3.3. Do článku vstupuje z jedné strany plynný kyslík a z druhé strany plynný vodík, jako odpad je produkováno teplo a voda v kapalné fázi, a jako užitečný výstup dostáváme elektrickou energii. Kolik energie tak můžeme získat, když v článku sloučíme jeden mol vodíku s půl molem kyslíku za vzniku jednoho molu vody? Energetická bilance nyní vypadá podobně jako v předchozím případě, pouze postupujeme opačným směrem.

Vnitřní energie kyslíku a vodíku se při vzniku vody změní, přičemž se uvolní určité teplo a vykoná práce. Tato práce zahrnuje jak složku mechanickou, spojenou se změnou objemu systému



Obrázek 3.3: Princip ideálního vodíkového palivového článku. Kyslík a vodík jsou vháněny do porézních elektrod, na kterých se pak indukují napětí. Pokles entalpie H surovin—plynného kyslíku a vodíku je doprovázen předáním tepla $T\Delta S$ do okolí a vykonáním užitečné elektrické práce odpovídající změně Gibbsova potenciálu G .

při vnějším tlaku, tak i práci vykonanou na elektrickém obvodu. Vyjádřeno v konkrétních hodnotách, při vzniku jednoho molu vody klesne vnitřní energie systému o 282,1 kJ. Toto zahrnuje jednak snížení entalpie o 285,83 kJ (viz tabulka) a jednak mechanickou práci 3,7 kJ, která byla na systému vykonána, když se cca 37 litrů plynu stlačilo do malinkého objemu zaujímaného vodou (připomeňme, že $\Delta E = \Delta H - p\Delta V$). Pokles vnitřní energie však podle první věty termodynamiky musí být způsoben odchodem tepla ($T\Delta S$) ze systému, tedy 48,7 kJ, a dále prací, kterou systém vykonal. Práce je tu jednak mechanická (3,7 kJ, kterou však koná okolí na systému) a jednak elektrická—na tu zbývá $(282,1 - 48,7 - 3,7)$ kJ = 237,13 kJ.

Pokud bychom porovnali získanou elektrickou energii se vstupní entalpií kyslíku a vodíku, získáme z jejich podílu účinnost procesu $\eta = 237,1/285,8 = 83\%$. To je podstatně vyšší účinnost, než bychom získali při normálním spalování vodíku a následné výrobě elektrické energie ze získaného tepla. Současné vodíkové články sice zdaleka nedosahují této ideální účinnosti, přesto jsou však podstatně účinnější než procesy v tepelných elektrárnách.

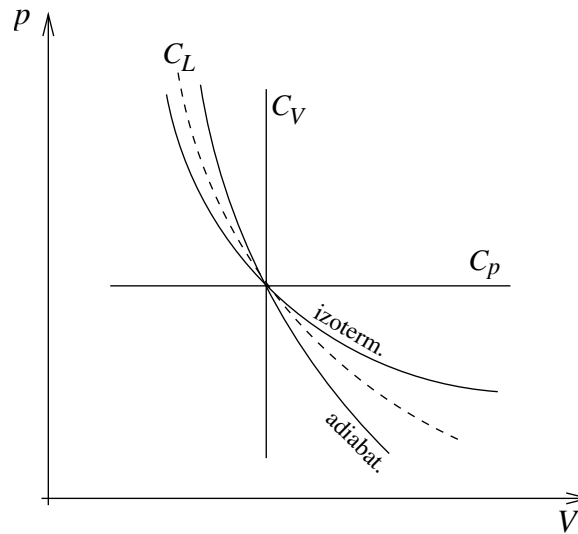
3.7 Poznámka: Může být tepelná kapacita záporná?

Znamenalo by to, že dodání tepla do systému sníží jeho teplotu, „zahříváním“ systém vlastně „ochlazujeme“. Je něco takového možné? Uvažujme pro jednoduchost ideální plyn a různé procesy, které s ním lze vykonat—viz obr. 3.4. Víme, že tepelná kapacita při konstantním tlaku je vyšší než tepelná kapacita při konstantním objemu—a můžeme si představit další děje, při kterých bude tepelná kapacita opět odlišná. Například při izotermickém ději do systému dodáváme teplo, aniž by se měnila teplota, což odpovídá nekonečné tepelné kapacitě. Naproti tomu při adiabatickém ději dochází ke změně teploty, ale žádné teplo do soustavy nepřichází, což zase odpovídá nulové tepelné kapacitě. Zkusme najít proces, který popíšeme v pV diagramu

závislostí mezi tlakem a objemem jako $L(p, V) = \text{const.}$ tak, aby

$$(3.57) \quad C_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_L < 0.$$

Pro srovnání se známými ději: izobarickému procesu by odpovídalo $L(p, V) = p$, izochorickému $L(p, V) = V$, izotermickému $L(p, V) = pV$ a adiabatickému $L(p, V) = pV^\kappa$, kde $\kappa = C_p/C_V$. Můžeme hledat proces se zápornou tepelnou kapacitou mezi ději s mocninnou závislostí mezi p a V , tj. ve tvaru $L(p, V) = pV^\gamma$, kde γ je nějaký exponent. Tato závislost je dostatečně obecná, $\gamma = 1$ platí pro izotermický děj, $\gamma = 0$ pro izobarický a $\gamma = \kappa$ pro adiabatický.



Obrázek 3.4: Různým procesům odpovídají různé tepelné kapacity. Čárkované křivce mezi izotermou a adiabatou přísluší záporná tepelná kapacita C_L .

Pro nalezení tepelné kapacity C_L je vhodné přejít ve vztahu (3.57) k entropii jako funkci nezávislých proměnných T a V , tedy

$$(3.58) \quad C_L = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_L \right].$$

První výraz na pravé straně odpovídá tepelné kapacitě při konstantním objemu,

$$(3.59) \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Derivaci entropie podle objemu získáme z Maxwellovy relace plynoucí z diferenciálu volné energie,

$$(3.60) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

kde vztah na pravé straně obdržíme snadno ze stavové rovnice $pV = nRT$,

$$(3.61) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}.$$

Vztah mezi objemem a teplotou při konstantní hodnotě L musíme získat z definičního vztahu procesu, tedy ze závislosti $L(p, V)$. Použijeme k tomu vyjádření derivace implicitní funkce jako

$$(3.62) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_L = -\frac{\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_T}.$$

Čitatele a jmenovatele pak upravíme přechodem k funkci L závislé na proměnných p a V , tedy

$$(3.63) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

$$(3.64) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Všechny tyto derivace již snadno najdeme—přímo z funkce $L(p, V)$ a ze stavové rovnice:

$$(3.65) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_V = V^\gamma,$$

$$(3.66) \quad \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_p = \gamma p V^{\gamma-1},$$

$$(3.67) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}.$$

Dostáváme tedy

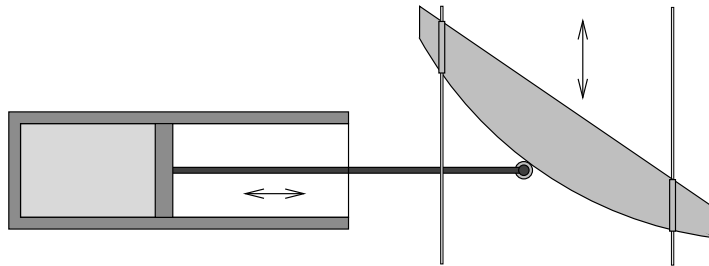
$$(3.68) \quad C_L = C_V - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_T}$$

$$(3.69) \quad = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T},$$

což po dosazení konkrétních vztahů pro derivace a s využitím $C_V = nR/(\kappa - 1)$ dává

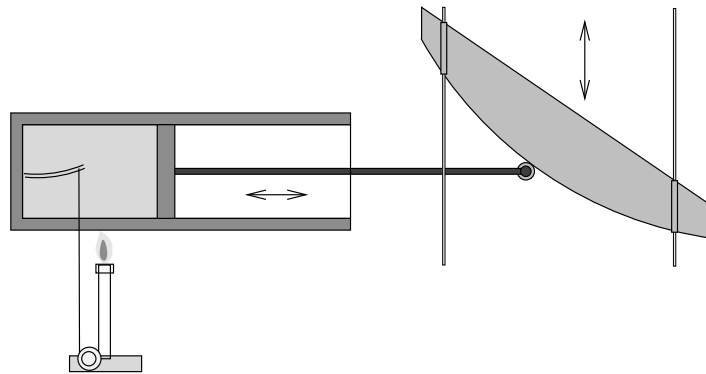
$$(3.70) \quad C_L = nR \frac{\gamma - \kappa}{(\kappa - 1)(\gamma - 1)} = nR \left(\frac{1}{\kappa - 1} - \frac{1}{\gamma - 1} \right).$$

Pokud je tedy $1 < \gamma < \kappa$, je výsledná tepelná kapacita pro uvažovaný proces záporná.



Obrázek 3.5: Systém se zápornou tepelnou kapacitou: ideální plyn ve válci s pístem a mechanickým převodem, zajišťujícím vhodnou závislost tlaku na objemu.

Vyrobít systém se zápornou tepelnou kapacitou tedy není obtížné—stačí například vhodným mechanickým převodem zajistit požadovanou závislost tlaku na poloze pístu (např. jako na obr. 3.5). Všimněme si, že takovéto zařízení nemůže být ve stabilní tepelné rovnováze se svým okolím: pokud by například byla teplota systému nižší než teplota okolí, do systému by přicházelo teplo, to by způsobilo expanzi plynu a tím jeho další ochlazení. Zajistit stabilní rovnovážný stav by se nám podařilo pouze pomocí vhodné zpětné vazby (viz obr. 3.6). Mohl by tak posloužit například ohřívač, který by byl nastavený tak, aby dodával tím více tepla, čím vyšší by byla teplota systému. Při zvýšení teploty systému by ohřívač dodal teplo, které by při záporné tepelné kapacitě nakonec vedlo ke snížení teploty a návratu do původního stavu.



Obrázek 3.6: Systém se zápornou tepelnou kapacitou a zpětnou vazbou. Čím vyšší je teplota plynu ve válci, tím více je otevřen ventil kahanu, ohřívajícího plyn. Zpětná vazba tak zajišťuje konstantní teplotu systému.

Stojí též za zmínku, že na podobném principu pracuje stabilizace teploty uvnitř hvězd. Zdrojem tepla jsou tam jaderné reakce a ty probíhají tím rychleji, čím větší rychlostí do sebe jádra narážejí (tj. při vyšší teplotě) a čím častěji ke srážkám dochází (tj. při vyšší hustotě). Pokud by jaderné reakce dodaly více tepla než odpovídá rovnováze, vedlo by to k expanzi a tím ke snížení teploty a hustoty hvězdného materiálu. To by ovšem opět utlumilo probíhající jaderné reakce.

Kapitola 4

Otevřené systémy, fáze a fázové přechody

4.1 Chemický potenciál

V předchozích kapitolách jsme uvažovali systémy s neproměnným množstvím látky, ze které se skládají. Naše úvahy nyní zobecníme pro případ, že se systém skládá z částic, které mohou systém opouštět, případně do něj přicházet. Pokud je celkem K druhů takovýchto částic, postulujeme kombinovanou větu termodynamiky ve tvaru

$$(4.1) \quad dE = TdS - pdV + \sum_{n=1}^K \mu_n dN_n,$$

kde N_n je počet částic n -tého druhu, které se v systému nacházejí a μ je takzvaný *chemický potenciál*. Třebaže jeho název napovídá, že má co do činění s chemickými reakcemi, je to fyzikální veličina, která má své uplatnění i v procesech, ve kterých k žádným chemickým reakcím nedochází. Fyzikální interpretace chemického potenciálu vyplývá přímo z rovnice (4.1), ze které můžeme psát

$$(4.2) \quad \mu_n = \left(\frac{\partial E}{\partial N_n} \right)_{S, V, N_{k \neq n}}.$$

Znamená to, že chemický potenciál má význam přírůstku vnitřní energie systému, ke kterému by došlo, pokud by se počet částic n -tého druhu zvýšil o jednotku, přičemž entropie a objem systému a počet všech ostatních částic by zůstaly nezměněny. Je to tedy jakási energie nesená jednou částicí za předpokladu, že systém nezmění jmenované extenzivní parametry.

4.2 Eulerova rovnice

Rovnice (4.1) předpokládá, že vnitřní energie je funkcí proměnných S , V a N_n , pro $n = 1 \dots K$, tedy $E = E(S, V, N_1, \dots, N_K)$. Všechny tyto proměnné jsou extenzivní, stejně jako vnitřní energie. Pokud bychom měli dvě kopie daného systému a spojili je do nového složeného systému,

všechny extenzivní parametry by se zdvojnásobily. Platí to ovšem i pro jakýkoliv α -násobek všech extenzivních veličin, což nám umožňuje psát obecný vztah

$$(4.3) \quad E(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha E(S, V, N_1, \dots, N_K).$$

Matematicky se funkce s takovou vlastností nazývají *homogenní funkce prvního řádu*. Z této vlastnosti pak plynou některé důležité termodynamické důsledky.

Předpokládejme, že se všechny parametry změni o nějaký malý, stejný násobek ϵ , tedy $S \rightarrow (1 + \epsilon)S$, $V \rightarrow (1 + \epsilon)V$, atd. Vnitřní energie se pak změni odpovídajícím způsobem,

$$(4.4) \quad \begin{aligned} & E[(1 + \epsilon)S, (1 + \epsilon)V, (1 + \epsilon)N_1, \dots, (1 + \epsilon)N_K] = \\ & = E(S, V, N_1, \dots, N_K) + \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, \dots, N_K} \epsilon S + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial N_K}\right)_{S, \dots, N_{K-1}} \epsilon N_K. \end{aligned}$$

Levou stranu upravíme s využitím vlastnosti homogenity na $(1 + \epsilon)E$, na pravé straně pak jednotlivé parciální derivace nahradíme odpovídajícími termodynamickými veličinami, takže dostaneme

$$(4.5) \quad (1 + \epsilon)E(S, V, N_1, \dots, N_K) = E(S, V, N_1, \dots, N_K) + \epsilon \left(TS - pV + \sum_{n=1}^K \mu_n N_n \right),$$

odkud plyne

$$(4.6) \quad E = TS - pV + \sum_{n=1}^K \mu_n N_n.$$

Tomuto vztahu se říká Eulerova rovnice. Její význam je v tom, že rovnici (4.1) lze triviálně integrovat. To není samozřejmá vlastnost, když uvážíme, že veličiny T , p a μ_n jsou obecně funkcemi všech extenzivních parametrů S , V a N_n .

4.3 Gibbsův - Duhemův vztah

Z Eulerovy rovnice (4.6) lze psát diferenciál vnitřní energie ve tvaru

$$(4.7) \quad dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{n=1}^K \mu_n dN_n + \sum_{n=1}^K N_n d\mu_n.$$

Protože však pro dE zároveň platí vztah (4.1), dostáváme po jeho odečtení

$$(4.8) \quad 0 = SdT - Vdp + \sum_{n=1}^K N_n d\mu_n.$$

Toto je tzv. Gibbsův - Duhemův vztah, který říká, že intenzivní proměnné T , p , μ_1, \dots, μ_K nejsou na sobě zcela nezávislé. To je docela pochopitelné, ukažme to na příkladu tří nezávislých extenzivních parametrů S , V a N , které definují stav systému. Z nich lze vypočítat dvě nezávislé intenzivní veličiny $s = S/N$ a $v = V/N$ (tedy entropie a objem připadající na jednu částici). Další intenzivní veličiny již budou závislé na těchto dvou.

4.4 Fázové přeměny

Pojem fáze je zobecněním pojmu skupenství, označuje homogenní část makroskopického tělesa. Jednotlivé fáze v daném tělese se mohou lišit chemickým složením, skupenstvím, krystalickou strukturou, hustotou, magnetickými vlastnostmi atd.

4.4.1 Podmínka rovnováhy pro dvě fáze

Podmínkou je teplotní a mechanická rovnováha:

$$(4.9) \quad T_1 = T_2 = T,$$

$$(4.10) \quad p_1 = p_2 = p$$

a zachování počtu částic

$$(4.11) \quad N_1 + N_2 = N.$$

Systém s konstantním objemem v termodynamické rovnováze:

$$(4.12) \quad dF(T, V, N_k) = 0,$$

přičemž

$$(4.13) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right)_{V,T} = \mu_k,$$

takže při konstantní teplotě

$$(4.14) \quad dF = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN,$$

čili chemické potenciály pro částice obou fází musí být stejné. Pokud vyjádříme chemické potenciály jako funkce teploty a tlaku, dostaneme

$$(4.15) \quad \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T),$$

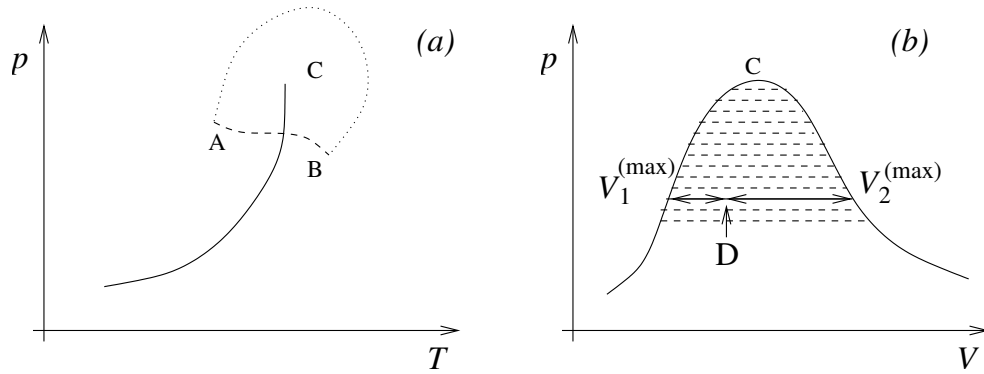
což představuje implicitní závislost mezi tlakem a teplotou, neboli

$$(4.16) \quad p = p(T),$$

viz obr. 4.1a. Parametry p, T vyhovující této rovnici leží na křivce, jejíž body odpovídají možné koexistenci dvou fází. Body mimo tuto čáru odpovídají situaci, kdy látka v tělese je tvořena jedinou fází.

Pokud přecházíme z jednoho stavu (A) do druhého (B) po trajektorii odpovídající čárkované čáře na obr. 4.1, ve stavu odpovídajícím průsečíku této čáry s křivkou $p(T)$ se těleso rozdělí na dvě homogenní části. (V této situaci dvojice parametrů p, T neurčuje jednoznačně stav systému - je třeba doplnit např. informaci o poměrném zastoupení obou fází.) Na druhé straně křivky $p(T)$ pokračuje systém jako homogenní těleso ve druhé fázi.

V některých případech křivka fázové rovnováhy končí - jako v bodě (C), v tzv. kritickém bodě. Pokud měníme stav systému podél tečkované trajektorie, mění se fáze postupně, aniž by se



Obrázek 4.1: Křivka fázové rovnováhy pro tlak a teplotu a pro tlak a objem.

těleso rozdělilo na dvě oddělené části. Fáze s kritickým bodem se tak liší pouze kvantitativně a přiřazení daného homogenního stavu jedné či druhé fázi může být konvenční záležitostí. To se týká např. přechodu mezi kapalnou a plynnou fází. Naproti tomu přechody mezi kapalnou a krystalickou fází, nebo mezi dvěma krystalickými fázemi s různou symetrií představují kvalitativní skok a křivka fázové rovnováhy nemůže mít kritický bod.

Rovnováhu fází můžeme zobrazit i pro jiné dvojice termodynamických proměnných, např. p a V jako na obr. 4.1b. Rovnováze dvou fází tu neodpovídá pouze křivka, ale určitá plošná oblast. Pro zachování termodynamické rovnováhy totiž není nutná rovnost objemů (na rozdíl od rovnosti tlaků, rve (4.10)), ale objemy $V_{1,2}$ dvou fází mohou nabývat hodnot $0 \leq V_1 \leq V_1^{(\max)}$ a $0 \leq V_2 \leq V_2^{(\max)}$ tak, že

$$(4.17) \quad V = V_1 + V_2 = xV_1^{(\max)} + (1-x)V_2^{(\max)}, \quad 0 \leq x \leq 1,$$

což znamená, že podmínka rovnováhy fází je splněna pro jakýkoliv bod v čárkované oblasti na obr. 4.1b. Dané hodnotě p a T odpovídá jedna vodorovná úsečka spojující body $V_1^{(\max)}$ a $V_2^{(\max)}$ na křivce; množství látky v jednotlivých fázích jsou úměrné délkám úseček mezi daným bodem (např. D na obr. 4.1b) a body $V_1^{(\max)}$ a $V_2^{(\max)}$.

4.4.2 Tři fáze

Analogicky jako pro rovnováhu dvou fází musí platit

$$(4.18) \quad T_1 = T_2 = T_3 = T,$$

$$(4.19) \quad p_1 = p_2 = p_3 = p,$$

$$(4.20) \quad \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T).$$

Vztah (4.20) představuje dvě rovnice mezi proměnnými p a T . Řešení těchto rovnic odpovídá jediný bod o souřadnicích (p_0, T_0) , tzv. trojný bod. Protože obecně nelze zajistit, aby dvě proměnné vyhovovaly třem a více nezávislým rovnicím, rovnováhy více než tří fází téže látky se nedá dosáhnout.

4.5 Latentní teplo fázového přechodu, Clausiova - Clapeyronova rovnice.

Podobně jako pro vnitřní energii můžeme u systémů s proměnným počtem částic psát vztahy i pro další termodynamické potenciály, konkrétně:

$$(4.21) \quad dE = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$(4.22) \quad dF = -SdT - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$(4.23) \quad dH = TdS + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$(4.24) \quad dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

Z rovnice (4.24) plyne Maxwellova relace

$$(4.25) \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, N_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j \neq N_k},$$

$$(4.26) \quad \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, N_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j \neq N_k}.$$

Výraz

$$(4.27) \quad s_k \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j \neq N_k}$$

představuje entropii, kterou získá soustava, pokud do ní (za podmínky konstantního tlaku a teploty) přejde jedna částice k -tého druhu. Vynásobením tohoto vztahu teplotou získáme $q_k = Ts_k$, což představuje teplo, které je nutno soustavě dodat, aby při získání jedné částice k -tého druhu zůstaly teplota a tlak nezměněné. Pokud soustava přechází z jedné fáze do druhé, pak při přechodu jedné částice z fáze 1 do fáze 2 je nutno dodat soustavě teplo

$$(4.28) \quad q = T(s_2 - s_1) = -T \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{p, N_j} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{p, N_j} \right].$$

Tato veličina se nazývá *latentní teplo* (na jednu částici) pro přechod z fáze 1 do fáze 2.

Výraz

$$(4.29) \quad v_k \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{T, p, N_j \neq N_k}$$

má význam objemu, připadajícího na jednu částici k -tého druhu (o tuto hodnotu vzroste objem systému, pokud do něj za konstantního tlaku a teploty jednu takovou částici přidáme).

Vztah mezi změnou tlaku s teplotou v rovnováze dvou fází, rozdílem specifických objemů těchto fází a latentním teplem získáme derivací rovnice (4.15) podle teploty:

$$(4.30) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT},$$

$$(4.31) \quad -s_1 + v_1 \frac{dp}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dp}{dT}.$$

Úpravou získáme

$$(4.32) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

Toto je Clausiova - Clapeyronova rovnice. Vyplývá z ní např. vztah mezi tlakem a teplotou tání ledu: je-li fáze 1 pevná a 2 kapalná, je q kladné a pro vodu platí $v_1 > v_2$. Pak musí být $\frac{dp}{dT} < 0$, tedy s rostoucím tlakem teplota tání klesá. Pro látky, jejichž specifický objem v kapalně fázi je větší než v pevné fázi, $v_1 < v_2$, teplota tání s rostoucím tlakem roste.

Clausiova - Clapeyronova rovnice se dá použít i pro odhad závislosti tlaku sytých par na teplotě. Využijeme dvou zjednodušení: specifický objem molekuly páry je mnohem větší než specifický objem molekuly v kapalině, $v_2 \gg v_1$ a tedy $v_2 - v_1 \approx v_2$. Za druhé - páru budeme aproximovat ideálním plynem, tedy

$$(4.33) \quad v_2 = \frac{kT}{p},$$

takže Clausiova - Clapeyronova rovnice má tvar

$$(4.34) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{qp}{kT^2}.$$

Pokud je q nezávislé na teplotě, dostáváme

$$(4.35) \quad p = p_0 e^{\left(-\frac{q}{kT} + \frac{q}{kT_0}\right)},$$

kde p_0 je integrační konstanta. Tlak syté páry tedy závisí přibližně exponenciálně na $1/T$.

Př.: Tlak syté vodní páry při 373 K je 10^5 Pa, latentní teplo vypařování je 40,7 kJ/mol. Odhadněte tlak syté vodní páry při 383 K a při 363 K. [$1,41 \times 10^5$ Pa, $0,70 \times 10^5$ Pa]

Př.: Tlak syté vodní páry nad ledem při 268 K je $2,965 \times 10^5$ Pa a při 273 K je to $4,56 \times 10^5$ Pa. Odhadněte latentní teplo sublimace ledu. [52, 37 kJ/mol]

Př.: Odhadněte teplotu varu vody při tlaku 3×10^5 Pa. [407 K]

4.6 Gibbsovo fázové pravidlo

U systému skládajícího se z daného počtu molekul n různých chemických látek v r různých fázích může v termodynamické rovnováze f termodynamických veličin nabývat nezávislých hodnot, kde

$$(4.36) \quad f = n + 2 - r.$$

Veličina f je počet stupňů volnosti. Např. v jednosložkovém systému ($n = 1$) s jednou fází ($r = 1$) je počet stupňů volnosti $f = 2$, můžeme tedy např. zadat teplotu a tlak systému a ostatní termodynamické veličiny (např. objem, vnitřní energie, entropie) jsou již určeny. Pokud však v tomto systému koexistují dvě fáze ($r = 2$), je $f = 1$ a všechny termodynamické veličiny jsou určeny např. zadáním teploty. Při koexistenci tří fází je $f = 0$ a všechny termodynamické veličiny jsou již určeny: jsou to souřadnice trojného bodu. Dvousložkový systém ($n = 2$) se

třemi fázemi ($r = 3$) je např. soustava led, krystalická sůl a voda s rozpuštěnou solí. Má jeden stupeň volnosti: při daném tlaku existuje jediná teplota, kdy jsou všechny tři složky přítomny.

Odvození fázového pravidla: uvažujme systém s n složkami v r fázích. Každé fázi m odpovídá teplota T , tlak p a n chemických potenciálů $\mu_{m,j}$, kde $j = 1, 2, \dots$. Počet částic j -té složky ve fázi m je $N_{m,j}$. Gibbsův potenciál fáze m je

$$(4.37) \quad G_m(p, T, N_{m,1}, N_{m,2}, \dots, N_{m,n}) = \sum_{j=1}^n \mu_{m,j} N_{m,j}.$$

Protože Gibbsův potenciál musí být homogenní funkcí prvního řádu proměnných $N_{m,j}$, musí být chemické potenciály $\mu_{m,j}$ funkcemi teploty T , tlaku p a koncentrací definovaných např. $c_{m,j} = N_{m,j}/N_{m,n}$ a chemické potenciály jsou tedy funkcemi $n + 1$ proměnných

$$(4.38) \quad \mu_{m,j} = \mu_{m,j}(T, p, c_{m,1}, c_{m,2}, \dots, c_{m,n-1}), \quad m = 1, 2, \dots, r.$$

Dohromady je tedy soustava popsána $2 + r(n - 1)$ proměnnými. Protože v termodynamické rovnováze jsou chemické potenciály každé složky stejné v každé fázi, platí

$$(4.39) \quad \begin{aligned} \mu_{1,1} &= \mu_{2,1} = \dots = \mu_{r,1}, \\ \mu_{1,2} &= \mu_{2,2} = \dots = \mu_{r,2}, \\ &\vdots \\ \mu_{1,n} &= \mu_{2,n} = \dots = \mu_{r,n}, \end{aligned}$$

což představuje $n(r - 1)$ nezávislých rovnic. Z celkového počtu proměnných tedy zbývá $2 + r(n - 1) - n(r - 1) = 2 + n - r$ nezávislých proměnných, což je Gibbsovo fázové pravidlo.

4.7 Povrchové napětí a Laplaceův tlak

Zatím jsme zanedbávali vliv povrchu oddělujícího dvě fáze. Při malých rozměrech jednotlivých těles však povrchové efekty hrají velkou roli. Práce na zvětšení povrchu σ rozhraní:

$$(4.40) \quad dA = \alpha d\sigma,$$

kde α je povrchové napětí ($\alpha > 0$, jinak by rozhraní nebylo stabilní). Diferenciál vnitřní energie je

$$(4.41) \quad dE = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \alpha d\sigma.$$

Předpokládáme-li konstantní objem $V = V_1 + V_2$, počet částic $N = N_1 + N_2$ a entropii $S = S_1 + S_2$, musí být energie soustavy minimální, tedy

$$(4.42) \quad (T_1 - T_2) dS_1 - \left(p_1 - p_2 - \alpha \frac{d\sigma}{dV_1} \right) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = 0.$$

Pro rovnováhu tedy musí platit vztahy

$$(4.43) \quad T_1 = T_2 = T,$$

$$(4.44) \quad \mu_1 = \mu_2,$$

$$(4.45) \quad p_1 - p_2 = \alpha \frac{d\sigma}{dV_1}.$$

První dva vztahy jsou stejné jako v případě bez povrchových efektů, novým jevem je nerovnost tlaků ve fázích oddělených rozhraním. Pokud fáze 1 tvoří kouli, je

$$(4.46) \quad V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

$$(4.47) \quad \sigma = 4\pi r^2,$$

a tedy

$$(4.48) \quad \frac{d\sigma}{dV_1} = \frac{\frac{d\sigma}{dr}}{\frac{dV_1}{dr}} = \frac{2}{r}.$$

Rozdíl tlaků uvnitř a vně koule je pak

$$(4.49) \quad p_1 - p_2 = \frac{2\alpha}{r}.$$

Tento tlakový rozdíl se nazývá *Laplaceův tlak*.

Termodynamické vlastnosti vybraných látek

Pro 1 mol při teplotě 298 K a atmosférickém tlaku: entalpie H , Gibbsův potenciál G , entropie S , tepelná kapacita při konstantním tlaku C_P , objem V
(podle <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/thermoprop.html>; Schroeder, Daniel V., An Introduction to Thermal Physics, Addison-Wesley, 2000).

| Látka (fáze) | H (kJ) | G (kJ) | S (J/K) | C_P (J/K) | V (cm ³) |
|---|----------|----------|-----------|-------------|------------------------|
| Al (s) | 0 | 0 | 28,33 | 24,35 | 9,99 |
| Al ₂ SiO ₅ (kyanit) | -2594,29 | -2443,88 | 83,81 | 121,71 | 44,09 |
| Al ₂ SiO ₅ (andalusit) | -2590,27 | -2442,66 | 93,22 | 122,72 | 51,53 |
| Al ₂ SiO ₅ (sillimanit) | -2587,76 | -2440,99 | 96,11 | 124,52 | 49,90 |
| Ar (g) | 0 | 0 | 154,84 | 20,79 | |
| C (grafit) | 0 | 0 | 5,74 | 8,53 | 5,30 |
| C (diamant) | 1,895 | 2,900 | 2,38 | 6,11 | 3,42 |
| CH ₄ (g) | -74,81 | -50,72 | 186,26 | 35,31 | |
| C ₂ H ₆ (g) | -84,68 | -32,82 | 229,60 | 52,63 | |
| C ₃ H ₈ (g) | -103,85 | -23,49 | 269,91 | 73,5 | |
| C ₂ H ₅ OH (l) | -277,69 | -174,78 | 160,7 | 111,46 | 58,4 |
| C ₆ H ₁₂ O ₆ (glukóza) | -1268 | -910 | 212 | 115 | |
| CO (g) | -110,53 | -137,17 | 197,67 | 29,14 | |
| CO ₂ (g) | -393,51 | -394,36 | 213,74 | 37,11 | |
| H ₂ CO ₃ (aq) | -699,65 | -623,08 | 187,4 | | |
| HCO ₃ ⁻ (aq) | -691,99 | -586,77 | 91,2 | | |
| Ca ₂ ⁺ (aq) | -542,83 | -553,58 | -53,1 | | |
| CaCO ₃ (kalcit) | -1206,9 | -1128,8 | 92,9 | 81,88 | 36,93 |
| CaCO ₃ (aragonit) | -1207,1 | -1127,8 | 88,7 | 81,25 | 34,15 |
| CaCl ₂ (s) | -795,8 | -748,1 | 104,6 | 72,59 | 51,6 |
| Cl ₂ (g) | 0 | 0 | 223,07 | 33,91 | |
| Cl ⁻ (aq) | -167,16 | -131,23 | 56,5 | -136,4 | 17,3 |
| Cu (s) | 0 | 0 | 33,150 | 24,44 | 7,12 |
| Fe (s) | 0 | 0 | 27,28 | 25,10 | 7,11 |
| H ₂ (g) | 0 | 0 | 130,68 | 28,82 | |
| H (g) | 217,97 | 203,25 | 114,71 | 20,78 | |
| H ⁺ (aq) | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| H ₂ O (l) | -285,83 | -237,13 | 69,91 | 75,29 | 18,068 |
| H ₂ O (g) | -241,82 | -228,57 | 188,83 | 33,58 | |
| He (g) | 0 | 0 | 126,15 | 20,79 | |
| Hg (l) | 0 | 0 | 76,02 | 27,98 | 14,81 |
| N ₂ (g) | 0 | 0 | 191,61 | 29,12 | |
| NH ₃ (g) | -46,11 | -16,45 | 192,45 | 35,06 | |
| Na ⁺ (aq) | -240,12 | -261,91 | 59,0 | 46,4 | -1,2 |
| NaCl (s) | -411,15 | -384,14 | 72,13 | 50,50 | 27,01 |
| NaAlSi ₃ O ₈ (albit) | -3935,1 | -3711,5 | 207,40 | 205,10 | 100,07 |
| NaAlSi ₃ O ₈ (jadeit) | -3030,9 | -2852,1 | 133,5 | 160,0 | 60,40 |
| Ne (g) | 0 | 0 | 146,33 | 20,79 | |
| O ₂ (g) | 0 | 0 | 205,14 | 29,38 | |
| O ₂ (aq) | -11,7 | 16,4 | 110,9 | | |
| OH ⁻ (aq) | -229,99 | -157,24 | -10,75 | -148,5 | |
| Pb (s) | 0 | 0 | 64,81 | 26,44 | 18,3 |
| PbO ₂ (s) | -277,4 | -217,33 | 68,6 | 64,64 | |

Termodynamické vlastnosti vybraných látek (pokračování)

| Látka (fáze) | H (kJ) | G (kJ) | S (J/K) | C_P (J/K) | V (cm ³) |
|--------------------------------------|----------|----------|-----------|-------------|------------------------|
| PbSO ₄ (s) | -920,0 | -813,0 | 148,5 | 103,2 | |
| SO ₄ ²⁻ (aq) | -909,27 | -744,53 | 20,1 | -293 | |
| HSO ₄ ⁻ (aq) | -887,34 | -755,91 | 131,8 | -84 | |
| SiO ₂ (křemen) | -910,94 | -856,64 | 41,84 | 44,43 | 22,69 |
| H ₄ SiO ₄ (aq) | -1449,36 | -1307,67 | 215,13 | 468,98 | |

Vysvětlivky: (s)...pevná fáze, (l)...kapalina, (g)...plyn, (aq)...vodný roztok. Hodnoty entalpie a Gibbsova potenciálu jsou měřeny od určité referenční hladiny - ta je stanovena pro prvky v typické fazi jako rovna nule. Protože tlak je dán vnějšími podmínkami, není u plynů zadán molární objem (ve vnější atmosféře při daném tlaku může plyn expandovat do libovolného objemu). Hodnoty entropie pro plyny však odpovídají situaci, kdy tlak je tvořen pouze příspěvkem daného plynu - pro ideální plyn by tedy šlo o entropii při objemu 22,4 l (pro plyny závisí entropie na objemu logaritmicky).

Kapitola 5

Základní pojmy statistické fyziky

Cíl statistické fyziky: vysvětlit makroskopické vlastnosti látky na základě mikroskopických vlastností jejích elementů, pomocí matematického aparátu: teorie pravděpodobnosti a statistiky.

Fundamentální úloha: zdůvodnění principů fenomenologické termodynamiky.

Důležité pojmy: **mikrostav a makrostav**

Uvažujme systém složený z N částic. Stav tohoto systému může být zadán

- Klasicky: zadáním $3N$ zobecněných souřadnic q_i a $3N$ zobecněných hybností p_i . Stavů odpovídá bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru.
- Kvantově: pomocí vlnové funkce $3N$ proměnných $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$. Stavů odpovídá vektor v Hilbertově (obecně nekonečněrozměrném, komplexním) prostoru.

Takto zadáný stav systému se nazývá **mikrostav**.

Obecnější - **pravděpodobnostní popis:**

- Klasicky: zadáním hustoty pravděpodobnosti $\rho(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N,)$ na $6N$ -rozměrném fázovém prostoru
- Kvantově: zadáním operátoru hustoty (též matice hustoty) $\hat{\rho}$ v Hilbertově prostoru,

$$(5.1) \quad \hat{\rho} = \sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle \psi_k|.$$

Plný popis stavu systému s $N = 10^{23}$ částic je však prakticky nemožný, tím méně modelování jeho časového vývoje. Informace obsažená v popisu mikrostavu je pro řadu aplikací též nadbytečně velká, stačilo by znát menší množství relevantních parametrů. Rozdělme obrovské množství možných mikrostavů na menší množství podskupin, jejichž mikrostavy mají určitou společnou vlastnost. Každá tato množina mikrostavů se pak nazývá **makrostav**.

Příklady:

- Všechny mikrostavy, jejichž celková energie je E_0

- Uvažovaný systém se skládá z dvojité nádoby obsahující N částic; makrostav definujeme jako množinu mikrostavů, ve kterých N_1 částic je v levé nádobě a $N_2 = N - N_1$ částic je v pravé nádobě.
- Podobně jako v předchozím příkladu, ale daný makrostav má $N_1 \pm \Delta N$ částic je v levé nádobě a $N_2 = N - N_1 \mp \Delta N$ částic je v pravé nádobě.

Měření makroskopických veličin (např. p, V, E , vodivost, magnetizace ...) - tyto veličiny jsou funkcemi mikrostavu systému. Makrostav je vhodné definovat jako množinu všech mikrostavů, pro které dané veličiny nabývají konkrétních hodnot.

Mikrostav systému se obecně mění s časem - a s ním tedy i hodnoty makroskopických veličin.

Def.: Rovnováha

Systém je v rovnováze, jestliže makroskopické veličiny zůstávají v čase konstantní, (až na malé fluktuační kolemy svých středních hodnot).

Úkol statistické fyziky: vysvětlit (či předpovědět) hodnoty makroskopických veličin

To, co měří přístroj, je časová střední hodnota fluktuující veličiny

$$(5.2) \quad \langle L \rangle_t = \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} L(t) dt$$

Teoretický výpočet časové střední hodnoty makroskopické veličiny je v normálních případech technicky neproveditelný. Pro řešení statistických úloh se zavádí pojem *ensemble* (poprvé ho zavedl J.W. Gibbs) a střední hodnoty se počítají přes ensembley.

Def.: Ensemble je myšlená množina systémů se stejnými vnějšími parametry (např. objem nádoby, gravitační pole atd.), ale s různými mikrostavy. Množina probíhá systémy ve všech mikrostavech, splňujících určité kritérium.

Volba tohoto kritéria pak určuje, o jaký ensemble se jedná (mikrokanonický, kanonický či makrokanonický).

Statistická fyzika pak dokáže v řadě případů spočítat střední hodnoty přes ensemble $\langle L \rangle_{\text{ens}}$.

Jaký je vztah mezi $\langle L \rangle_t$ a $\langle L \rangle_{\text{ens}}$?

Postulát (Ergodická hypotéza):

Střední hodnota fyzikálních veličin systému v rovnovážném stavu počítaná přes ensemble se rovná časové střední hodnotě.

Existují tři základní typy statistických ensembleů - podle typu interakce systému s okolím:

1. **Mikrokanonický ensemble:** popisuje izolovaný systém s danou hodnotou energie. Experimentálně je takovýto systém prakticky nerealizovatelný, pro teoretické úvahy a výpočty je však velmi užitečný.
2. **Kanonický ensemble:** popisuje systém, který si vyměňuje energii s okolím, se kterým je přítom v rovnováze (energie může proudit tam i zpět, v dlouhodobém průměru je však bilance energetické výměny nulová). Systém má přítom pevně daný, neměnný počet částic.

Okolí, se kterým si systém vyměňuje energii, se nazývá *termostat*, případně *rezervoár*. Příklad: rtuť v teploměru.

3. **Velký kanonický (grandkanonický) ensemble:** popisuje systém, který si s okolím (rezervoárem) vyměňuje jak energii, tak i částice. Systém je přitom s rezervoárem opět v rovnováze. Příklad: sytá pára; rezervoárem je kapalina pod ní.

5.1 Statistická rozdělení pro jednotlivé ensembly

Abychom mohli počítat střední hodnoty makroskopických veličin, potřebujeme znát rozdělení pravděpodobností pro jednotlivé mikrostavy v daném ensamble. Příslušná rozdělení mají následující tvar:

5.1.1 Mikrokanonický ensemble

Klasický systém:

$$(5.3) \quad \rho(q_i, p_i) = \begin{cases} A; & E < H(p_i, q_i) < E + dE; \\ 0 & \end{cases}$$

Kvantový systém:

$$(5.4) \quad \hat{\rho} = A \sum |\psi_k\rangle \langle \psi_k|, \quad E < E_k < E + dE$$

Tj. všechny mikrostavy s energií v daném intervalu mají stejnou pravděpodobnost.

5.1.2 Kanonický ensemble:

Klasický systém:

$$(5.5) \quad \rho(q_i, p_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q_i, p_i)},$$

kde

$$(5.6) \quad Z = \int e^{-\beta H(q_i, p_i)} dq_i dp_i,$$

$H(q_i, p_i)$ je hamiltonián daného systému a β je konstanta.

Kvantový systém:

$$(5.7) \quad \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}},$$

kde

$$(5.8) \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}},$$

\hat{H} je hamiltonián daného kvantového systému.

V obou případech exponenciálně klesá pravděpodobnost mikrostavu s jeho rostoucí energií.

5.2 Časový vývoj hustoty pravděpodobnosti, Liouvilleova věta, Liouvilleova rovnice

Uvažujeme klasický konzervativní systém, vycházíme z rovnice kontinuity (zákon zachování) a z Hamiltonových pohybových rovnic. Vývoj stavu systému lze popsat jako „průtok fázové kapaliny“. Pro jednoduchost označme všechny souřadnice fázového prostoru stejným symbolem x ; $\rho(q_i, p_i) \equiv \rho(x_i)$. Jak se mění s časem pravděpodobnost, že systém se nachází v elementu fázového prostoru vymezeném souřadnicemi x_i a $x_i + dx_i$?

Pravděpodobnost, že za časový element dt „vteče“ systém „zleva“ do elementu je $\rho(\mathbf{x}, t)\dot{x}_i S$, kde S je plocha stěny objemového elementu; pravděpodobnost, že systém unikne z elementu „pravou“ stěnou je $\approx \left(\rho\dot{x}_i + \frac{\partial(\rho\dot{x}_i)}{\partial x_i} dx_i\right) S$. Celková změna pravděpodobnosti přítomnosti systému v daném objemovém elementu je pak rozdílem těchto dvou hodnot, s tím, že se sečtou příspěvky od všech souřadnic x_i . Z toho plyne

$$(5.9) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \frac{\partial(\rho\dot{x}_i)}{\partial x_i}.$$

Rozepsáním derivace součinu s tím, že se vrátíme k původnímu označení fázových proměnných q_i, p_i , dostaneme

$$(5.10) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) - \rho \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right).$$

Nyní lze využít Hamiltonových rovnic,

$$(5.11) \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i};$$

z nich plyne, že druhý člen na pravé straně rovnice (5.10) je nulový. Zbývající členy rovnice mají za důsledek, že

$$(5.12) \quad \frac{d\rho}{dt} = 0.$$

Tato rovnice říká, že v konzervativních systémech je fázová tekutina nestlačitelná. Tomuto tvrzení se říká **Liouvilleova věta**. Vyplyvá z ní též, že při evoluci konzervativního systému se zachovává objem fázové kapaliny (ač se může měnit jeho tvar).

Změnu hustoty pravděpodobnosti daného stavu (tj. v daném bodě fázového prostoru) pak popisuje rovnice

$$(5.13) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right),$$

což se symbolicky vyjadřuje pomocí Poissonových závorek jako

$$(5.14) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho].$$

Této rovnici se říká **Liouvilleova rovnice**.

V konzervativních systémech pak pro stacionární stavy $\partial \rho / \partial t = 0$ platí, že

$$(5.15) \quad \rho(q_i, p_i) = \rho(H(q_i, p_i)).$$

5.3 Problémy:

1. Pokud by vývoj počítačových technologií postupoval současným tempem, odhadněte, za kolik let by bylo možno v počítači uložit klasickou informaci o mikrostavu jednoho molu látky.
2. Spinový stav částice se spinem $1/2$ je popsán vektorem v dvourozměrném Hilbertově prostoru, $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, kde c_1 a c_2 jsou komplexní čísla, splňující $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Kolikarozměrný Hilbertův prostor je zapotřebí k popisu spinového stavu 64 takovýchto rozlišitelných částic?

Kapitola 6

Mikrokanonický ensemble

Jde o soubor identických izolovaných systémů, každý s pevně danou stejnou hodnotou energie E . Vývoj ve fázovém prostoru je omezen na nadplochu s konstantní energií, $H(q_i, p_i) = E$. Podle kvaziergodické hypotézy se k libovolnému bodu této nadplochy dostane systém libovolně blízko. Systém tak za dostatečně dlouhou dobu projde postupně celým objemem této nadplochy. Pro systém v rovnováze jsou všechny body této nadplochy stejně pravděpodobné, tedy

$$(6.1) \quad \rho(q_i, p_i) = \begin{cases} A & E < H(p_i, q_i) < E + dE; \\ 0 & \text{jinak} \end{cases}$$

A je konstanta, která má význam pro normování,

$$(6.2) \quad \int \rho(q_i, p_i) dp_i dq_i = A \int dp_i dq_i = 1.$$

Veličina $1/A$ odpovídá objemu nadplochy fázového prostoru, která je systému přístupná.

6.1 Jak závisí objem nadplochy $H(q_i, p_i) = E$ na energii systému?

Pro obecný systém s interagujícími částicemi je výpočet velmi obtížný; uvažujme pro jednoduchost ideální plyn N neinteragujících částic se stejnou hmotností, zaujímající objem V . Energie této soustavy je pak rovna součtu kinetických energií všech částic,

$$(6.3) \quad E_{\text{tot}} = \frac{1}{2m} (p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2 + p_{x2}^2 + \cdots + p_{zN}^2).$$

Objem hybnostního prostoru odpovídajícímu energiím *menším* než E je objem $3N$ -rozměrné koule s poloměrem $p_0 = \sqrt{2mE}$. Pro objem n -rozměrné koule s poloměrem r platí

$$(6.4) \quad V_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} r^n.$$

Objem hybnostního prostoru stavů s energií E je roven povrchu této koule. Ten lze získat ze vztahu $dV_n(r) = S_n(r)dr$, čili

$$(6.5) \quad S_n(r) = \frac{n\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} r^{n-1}.$$

Příslušný objem fázového prostoru je tedy

$$(6.6) \quad \mathcal{V} = 1/A = \frac{3N\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} V^N (2mE)^{\frac{3N-1}{2}}.$$

Je vidět, že při větším počtu částic roste objem odpovídající nadplochy velice prudce s energií a s objemem systému.

Příklad: jak se změní objem přístupné části fázového prostoru, jestliže o jedno promile zvýšíme energii ideálního plynu s 10^{23} částicemi?

6.2 Nerozlišitelnost částic:

V řadě případů se systém skládá z nerozlišitelných částic; stav systému se pak nezmění, jestliže zaměníme souřadnice a hybnosti dvou (či více) částic. Některé části fázového prostoru pak jsou navzájem ekvivalentní a má smysl brát v úvahu pouze jednu z nich; odečtením nadbytečných permutací se tak efektivní objem fázového prostoru sníží na hodnotu $1/N!$ původní velikosti.

6.3 Počty mikrostavů

Často bývá výhodnější pracovat místo s objemem fázového prostoru s bezrozměrnými veličinami. Pokud by jeden mikrostav zaujímal fázový objem \mathcal{V}_0 , bude mít číslo $\Omega \equiv \mathcal{V}/\mathcal{V}_0$ význam počtu mikrostavů odpovídajících danému makrostavu. Volba konkrétní hodnoty elementárního objemu \mathcal{V}_0 může být často libovolná, protože nás většinou zajímají jen relativní počty stavů, Ω_1/Ω_2 . V klasické fyzice může být tento elementární objem libovolně malý - specifikace stavu ve velmi malém fázovém objemu by znamenala, že určíme velice přesně polohy a hybnosti jednotlivých částic. Kvantová mechanika však libovolně přesnou specifikaci poloh a hybností neumožňuje, je zde omezení vyplývající z relací neurčitosti. Element fázového prostoru pro systém z N částic pak má objem h^{3N} , kde $h = 2\pi\hbar = 6.626 \times 10^{-34}$ Js je Planckova konstanta.

6.4 Statistická definice entropie

Uvažujme uzavřený systém, skládající se ze dvou podsystémů s parametry E_i, V_i, N_i , kde $i = 1, 2$ tak, že

$$(6.7) \quad E = E_1 + E_2 = \text{konst.} \quad dE_1 = -dE_2,$$

$$(6.8) \quad V = V_1 + V_2 = \text{konst.} \quad dV_1 = -dV_2,$$

$$(6.9) \quad N = N_1 + N_2 = \text{konst.} \quad dN_1 = -dN_2,$$

tedy podsystémy si mohou vyměňovat energii i částice, případně mohou měnit objem, ale celková energie, objem i počet částic zůstávají konstantní. V rovnovážném stavu budou energie, objem a počet částic v podsystémech fluktuovat kolem svých středních hodnot; tento rovnovážný stav odpovídá situaci s největším počtem mikrostavů. Jaký je tento počet?

Pro systém složený ze dvou podsystémů je počet mikrostavů roven součinu počtu mikrostavů jeho podsystémů,

$$(6.10) \quad \Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2).$$

Pro makrostav s největším počtem mikrostavů platí $\Omega = \Omega_{\max}$ a $d\Omega = 0$. Diferencováním rovnice (6.10) dostáváme

$$(6.11) \quad d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2,$$

což lze přepsat jako

$$(6.12) \quad d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2.$$

Podmínka rovnováhy pak má tvar

$$(6.13) \quad d \ln \Omega = 0, \quad \ln \Omega = \ln \Omega_{\max}.$$

Tyto vztahy lze srovnat s termodynamickými vztahy pro systém v rovnováze, který se skládá ze dvou podsystémů. Celková entropie tohoto systému je dána součtem entropií podsystémů,

$$(6.14) \quad S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

(srovnej s rovnicí (6.10)) a celková entropie systému se nemění a nabývá své maximální hodnoty,

$$(6.15) \quad dS = dS_1 + dS_2$$

$$(6.16) \quad dS = 0, \quad S = S_{\max}$$

(srovnej s (6.13)). Je vidět, že existuje kompletní analogie mezi entropií a logaritmem počtu mikrostavů. Boltzmann navrhl, že termodynamická entropie a tento logaritmus počtu mikrostavů si jsou (až na konstantu úměrnosti) rovny,

$$(6.17) \quad S = k \ln \Omega.$$

Konstanta úměrnosti se dnes nazývá Boltzmannova konstanta, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. (Tento vztah se často zapisuje ve tvaru $S = k \ln W$, kde W pochází z němčiny, *Wahrscheinlichkeit* = pravděpodobnost.)

Pokud dokážeme spočítat počet mikrostavů při daných hodnotách E, V, N , můžeme tak spočítat entropii a z ní hodnoty různých termodynamických veličin:

$$(6.18) \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

$$(6.19) \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

$$(6.20) \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}.$$

Bohužel, přesný výpočet $\Omega(E, V, N)$ je obvykle velice obtížný a dá se provést jen pro některé jednoduché systémy.

Kapitola 7

Kanonický ensemble

Jde o soubor identických systémů, které si vyměňují energii s rezervoárem, ale celkový počet částic zůstává konstantní. Uvažujme následující model: soustava se skládá z L stejných systémů, které si mohou spolu vyměňovat energii; celá soustava je přitom izolovaná (je tedy prvkem mikrokanonického ensemble). Energie této celé soustavy je E . **Jaká je pravděpodobnost, že daný, náhodně zvolený systém z této soustavy je v mikrostavu l s energií E_l ?**

Uvažujme nejprve pro jednoduchost 4 stejné (rozlišitelné) systémy, z nichž každý může nabývat hodnot energie $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$, přičemž celková energie všech systémů dohromady je 4ϵ . Na obr. 7.1 jsou znázorněny možné konfigurace, které této podmínce vyhovují. Každá přihrádka tu odpovídá jednomu fyzikálnímu stavu, každá kulička odpovídá fyzikálnímu systému. Konkrétně si tu můžeme představit, že systémy jsou kvantové harmonické oscilátory. Na obrázku jsou též uvedeny počty mikrostavů W , které vzniknou záměnou jednotlivých systémů. Je vidět, že více mikrostavů náleží případům, kdy jsou systémy co nejdříve „rozprostřeny“ po stavovém prostoru, kdežto méně mikrostavů odpovídá případu, kdy se mnoho systémů shromáždí ve stejném stavu.

Podobná situace je zachycena i na obr. 7.2, kde uvažujeme 8 systémů sdílejících celkovou energii 8ϵ (tedy stejně jako v předchozím případě průměrná energie jednoho systému je ϵ).

Jaký je celkový počet realizací v obecném případě? Je-li n_1 systémů ve stavu 1, n_2 systémů ve stavu 2 atd., pak počet realizací W tohoto rozdělení je

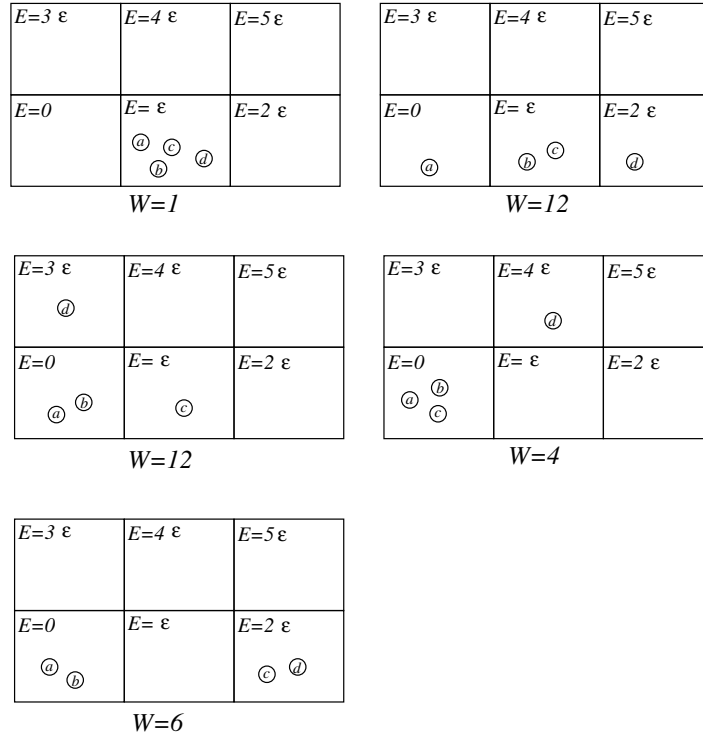
$$(7.1) \quad W = \frac{L!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_l!\dots},$$

kde $L = \sum_l n_l$ je celkový počet všech systémů. Čitatel zlomku udává počet permutací (pořadí) L systémů, jmenovatel zlomku říká, že mezi těmito permutacemi k novému mikrostavu nepovedou záměny systémů ve stejném stavu.

Jak bude vypadat rozložení systémů mezi jednotlivé stavy, které bude mít nejvíce realizací? Je zřejmé, že počet realizací W bude největší tehdy, když čísla n_l ve jmenovateli budou co nejmenší, ideálně pokud by se v každém stavu nacházel nanejvýš jeden ze systémů. To však obecně nebude možné splnit, pokud trváme na zachování energie v celé soustavě, tedy na tom, že musí být splněna podmínka $\sum_l n_l E_l = E$, kde E je konstanta.

Nalezneme nyní rozdělení

$$(7.2) \quad n_1, n_2, n_3, \dots, n_l, \dots,$$



Obrázek 7.1: Možné realizace soustavy složené ze čtyř systémů s celkovou energií 4ϵ s uvedením počtu mikrostavů.

keré bude mít pro $L \rightarrow \infty$ největší počet realizací při požadovaném splnění podmínek

$$(7.3) \quad \sum_l n_l = L,$$

$$(7.4) \quad \sum_l n_l E_l = E.$$

Hledáme tedy lokální maximum funkce W . Při malé změně rozdělení n_l o δn_l tedy musí platit

$$(7.5) \quad \delta W = 0,$$

spolu s podmínkami

$$(7.6) \quad \sum_l \delta n_l = 0,$$

$$(7.7) \quad \sum_l E_l \delta n_l = 0.$$

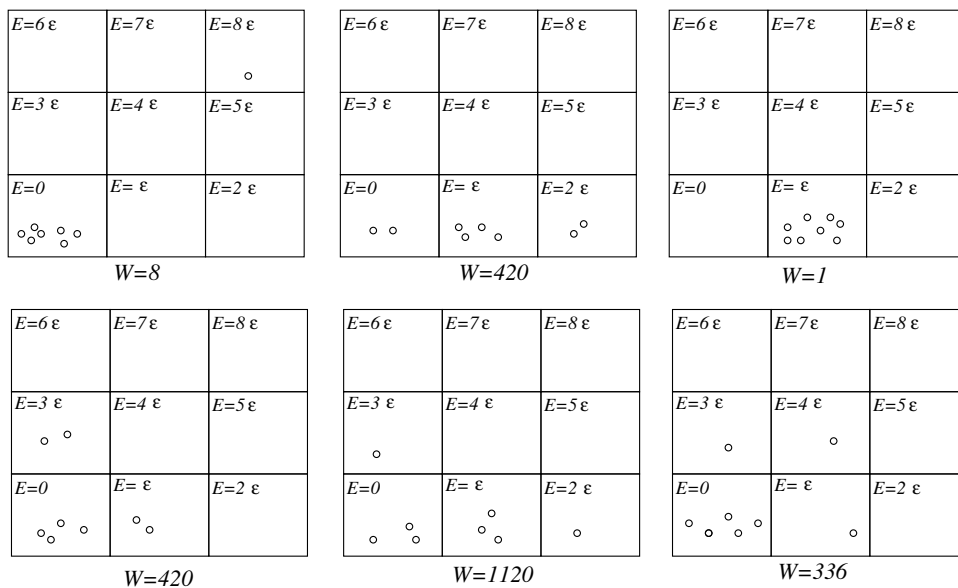
Požadavek (7.5) lze přeformulovat na požadavek maxima logaritmu W , tedy

$$(7.8) \quad \delta \ln W = 0,$$

$$(7.9) \quad \delta \ln \frac{L!}{n_1! \dots, n_l!, \dots} = - \sum_l \delta \ln n_l! = 0.$$

S využitím Stirlingova vztahu, platného pro velká čísla $n \gg 1$,

$$(7.10) \quad \ln n! \approx n \ln n - n$$



Obrázek 7.2: Několik možných realizací soustavy složené z osmi systémů s celkovou energií 8ϵ s uvedením počtu mikrostavů. Dokázali byste najít další? Je případ s největším možným počtem konfigurací na tomto obrázku, nebo vypadá jinak?

dostáváme

$$(7.11) \quad \sum_l \ln n_l \delta n_l = 0.$$

Sečteme-li tuto rovnici s rovnicemi (7.6) a (7.7), vynásobenými Lagrangeovými multiplikátory α a β , získáme

$$(7.12) \quad \sum_l (\ln n_l + \alpha + \beta E_l) \delta n_l = 0.$$

Hlavní myšlenka metody Lagrangeových multiplikátorů spočívá v tom, že ač tato rovnice platí pro libovolné koeficienty α a β při takových variacích $\delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n_l, \dots$, které vyhoví vazebným podmínkám, lze najít konkrétní hodnoty α a β , při nichž (7.12) platí pro jakékoli variace $\delta n_1, \delta n_2, \dots, \delta n_l, \dots$. To však může nastat pouze tehdy, když výraz v závorce v rovnici (7.12) je identicky roven nule, z čehož plyne pro rozdělení s největším počtem realizací

$$(7.13) \quad n_l = e^{-\alpha} e^{-\beta E_l}.$$

Hodnoty konstant α a β pak vyplývají z podmínek pro počet systémů v soustavě a pro celkovou energii soustavy, tedy

$$(7.14) \quad e^{-\alpha} \sum_l e^{-\beta E_l} = L,$$

$$(7.15) \quad e^{-\alpha} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = E.$$

Relativní počet systémů ve stavu l je pak pravděpodobností nalezení některého systému v tomto stavu,

$$(7.16) \quad P_l = \frac{n_l}{L} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l},$$

kde

$$(7.17) \quad Z \equiv \sum_l e^{-\beta E_l}.$$

Veličina Z z poslední rovnice se nazývá **statistická suma**, nebo též **partiční funkce** kanonického ensemble. Její znalost jako funkce parametru β dalších parametrů systému (jako např. V , atd.) nám umožňuje vypočítat řadu důležitých vlastností daného systému. V příštích kapitolách si ukážeme, jak v některých jednoduchých případech partiční funkci vypočítat a jak z ní získat informaci o termodynamických veličinách systému.

7.1 Boltzmannovo - Gibbsovo rozdělení - ilustrační příklad

7.1.1 Ekonomický model

Pro ilustraci odvození rozdělení energií v kanonickém ensemble uvažujme následující příklad. Nechť f systémů sdílí omezené množství N jednotek nějaké veličiny, kterou si mohou vzájemně vyměňovat. Ve statistické fyzice se typicky zkoumá výměna energie, jejíž celkové množství se zachovává. Princip odvození je však univerzální, můžeme třeba uvažovat situaci, kdy f živnostníků má celkem N dukátů, kterými si vzájemně platí za služby či za výrobky. Systém je uzavřený a celkové množství peněz se nemění; každý živnostník může kdykoliv získat dukát od jiného živnostníka a stejně tak může kdykoliv dukát utratit—pokud tedy nějaký zrovna má. Dluhy naše hypotetická ekonomika nepřipouští. Jaká bude pravděpodobnost toho, že v náhodný okamžik bude mít daný živnostník právě n dukátů? Jak tato pravděpodobnost bude vypadat v limitě velkého počtu dukátů i živnostníků s tím, že počet dukátů na jednoho živnostníka $\bar{n} = N/f$ je konstantní?

Ač se dá úloha řešit mnoha přístupy, pro náš přístup bude vhodné vypočítat nejprve, kolika různými způsoby lze mezi f živnostníků rozdělit N dukátů. Označme toto číslo $C(f, N)$. Můžeme se snadno přesvědčit, že tento počet se rovná

$$(7.18) \quad C(f, N) = \frac{(N + f - 1)!}{N!(f - 1)!}.$$

Proč? Představme si peněženky živnostníků jako jakési krabičky, do nichž umísťujeme dukáty. Krabičky spolu sousedí celkem $f - 1$ přepážkami (viz obr. 7.3). Rozdělení dukátů mezi živnostníky se realizuje jako vložení $f - 1$ přepážek do řádky N mincí. N mincí a $f - 1$ přepážek lze seřadit celkem $(N + f - 1)!$ způsoby; mezi nimi však $N!$ permutací dukátů a $(f - 1)!$ permutací přepážek nevede k novému rozdělení. Celkový počet různých rozdělení je tedy (7.18).



Obrázek 7.3: Jedno z možných rozdělení osmi dukátů mezi pět živnostníků.

Vyzkoušejte si to na jednoduchých případech—kolika způsoby lze rozdělit čtyři dukáty mezi dva obchodníky? A kolika způsoby tři dukáty mezi tři obchodníky?

Nyní lze snadno zjistit, jaká bude pravděpodobnost P_n toho, že daný živnostník bude mít u sebe právě n dukátů. V takovém případě se totiž $f - 1$ zbývajících živnostníků musí podělit o $N - n$ zbývajících dukátů, čehož lze dosáhnout $C(f - 1, N - n)$ různými způsoby. Pravděpodobnost je tedy

$$(7.19) \quad \begin{aligned} P_n &= \frac{C(f - 1, N - n)}{C(f, N)} = \frac{(N - n + f - 2)!N!(f - 1)!}{(N - n)!(f - 2)!(N + f - 1)!} \\ &= (f - 1) \frac{N(N - 1) \dots (N - n + 1)}{(N + f - 1)(N + f - 2) \dots (N + f - n - 1)}. \end{aligned}$$

Tento výsledek se zjednoduší, pokud uvažujeme velký počet živnostníků i velké množství peněz, $N \gg 1, f \gg 1$ tak, že množství peněz „na hlavu“ $\bar{n} = N/f$ je konstantní. V tom případě $f - 1 \approx f$ a $N \approx N - 1 \approx \dots \approx N - n + 1 \approx \bar{n}f$ a podobně $N + f - 1 \approx N + f - 2 \approx \dots \approx N + f - n - 1 \approx f(\bar{n} + 1)$. Pro pravděpodobnost P_n pak dostáváme

$$(7.20) \quad P_n \approx f \frac{(f\bar{n})^n}{[f(\bar{n} + 1)]^{n+1}} = \frac{\bar{n}^n}{(\bar{n} + 1)^{n+1}}.$$

To je exponenciální rozdělení; výraz (7.20) lze totiž zapsat i v ekvivalentních tvarech

$$(7.21) \quad P_n = \frac{1}{Z} q^n = \frac{1}{Z} e^{-\beta n},$$

kde

$$(7.22) \quad q = \frac{1}{1 + \frac{1}{\bar{n}}}, \quad \beta = -\ln q$$

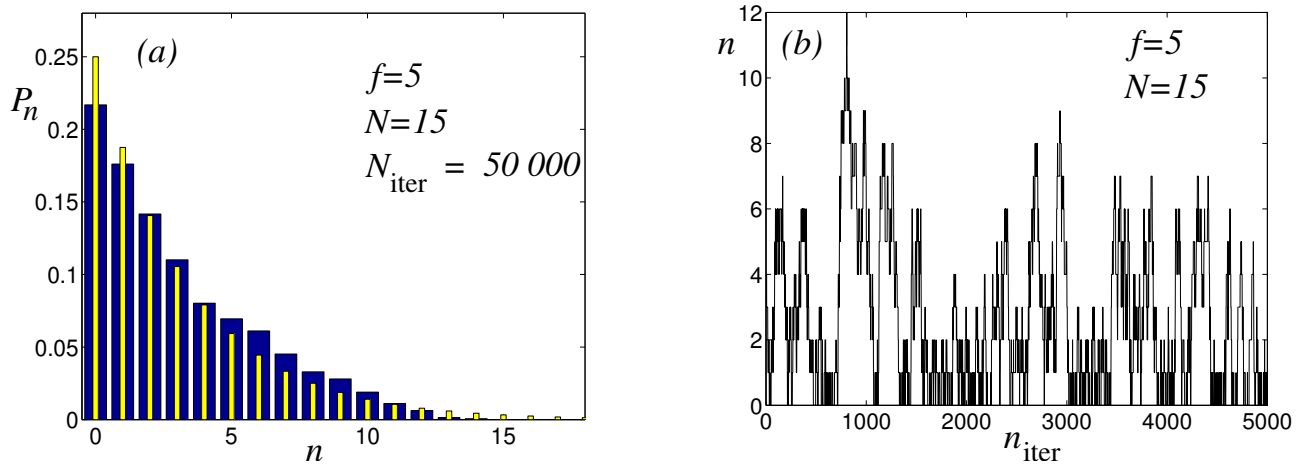
a

$$(7.23) \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1 - q} = \bar{n} + 1.$$

7.1.2 Numerická simulace

Tyto výsledky je možné otestovat i jednoduchou počítačovou simulací—viz obr. 7.4. V našem modelu se během každé iterace vybere náhodný „plátce“ a náhodný „příjemce“. Pokud má plátce alespoň jeden dukát, uskuteční se transakce: počet dukátů plátce se o jeden sníží a příjemci jeden dukát přibude. Pokud transakci nelze uskutečnit, provádí se nové losování plátce i příjemce. Když po velkém počtu iterací spočítáme, kolikrát se stalo, že daný živnostník měl u sebe právě n dukátů, dostaneme relativní četnosti znázorněné na obr. 7.4a. Pro srovnání jsou zde uvedeny i relativní četnosti odpovídající exponenciálnímu rozdělení se stejným středním počtem dukátů na jednoho živnostníka, $\bar{n} = N/f = 3$. Proč se tyto hodnoty liší? Jednak jsme uskutečnili pouze konečný počet iterací—při dalších provedení experimentu dostaneme poněkud jiné histogramy relativních četností, které budou určitým způsobem fluktuovat kolem exponenciálního rozdělení. Druhá odlišnost vyplývá z toho, že dukátů i živnostníků je konečný počet (exponenciální rozdělení je limitním případem pro $N, f \rightarrow \infty$). V našem případě to třeba

znamená, že n nemůže být větší než 15, zatímco exponenciální rozdělení dává nenulové hodnoty P_n i pro libovolně velká n . Jak vypadal průběh velikosti majetku jednoho živnostníka v čase (během prvních pěti tisíc iterací) ukazuje obr. 7.4b. Je vidět, že většinu času trávil jako nepříliš zámožný a větší množství peněz mu patřilo zřídka. I když jsme v našem příkladu používali peníze a živnostníky, stejnou úvahu lze provést i pro energii a soubor kvantových harmonických oscilátorů, které si mohou kvanta energie vyměňovat. Je vidět, jak se při růstu počtu stupňů volnosti rozdělení energie blíží Boltzmannovu-Gibbsovu rozdělení.



Obrázek 7.4: Počítačová simulace časového vývoje rozložení $N = 15$ dukátů mezi $f = 5$ živnostníky. (a) relativní četnosti případů, kdy daný živnostník měl n dukátů—výsledky získané středováním přes $N_{\text{iter}} = 5 \times 10^4$ iterací. Úzké sloupce slouží pro srovnání s exponenciálním rozdělením se stejnou střední hodnotou $\bar{n} = 3$. (b) ukázka konkrétního časového vývoje počtu dukátů u jednoho živnostníka během prvních 5×10^3 iterací.

7.1.3 Reálná ekonomika a Paretovo rozdělení

Náš model popisoval majetek ve velice zjednodušeném ekonomickém systému. Jak vypadá rozdělení majetku ve skutečné společnosti? Empiricky se ukazuje, že nejbližší pravdě může být tzv. Paretovo rozdělení (Vilfredo Pareto, 1848-1923, italský ekonom) $P(x) = a/x^{a+1}$ pro $x \geq 1, a > 0$, tedy mocninné rozdělení (x je v našem případě spojitá proměnná, pro diskrétní proměnnou se uvádí též název Zipfovo rozdělení). To s rostoucím x klesá k nule mnohem pomaleji než exponenciální—čili předpovídá větší zastoupení bohatých než exponenciální rozdělení. Konkrétně pro $a \approx 0,17$ z něj plyne tzv. 80/20 pravidlo: 80% celkového majetku patří 20% nejbohatším příslušníkům společnosti. Náš ekonomický model byl přece jen příliš zjednodušený.

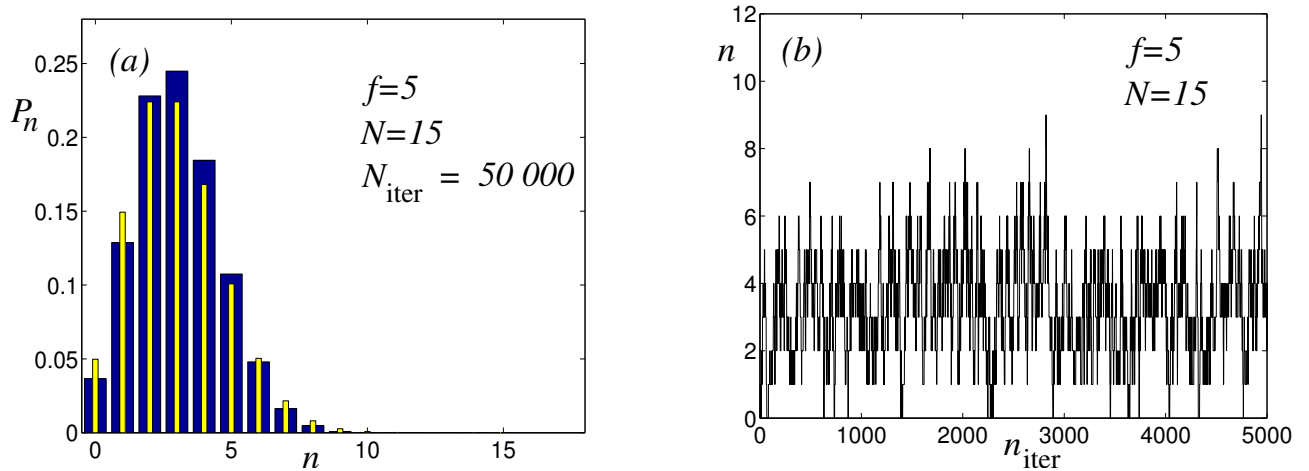
7.1.4 Peníze versus rozinky

Lze úvahu s energií či s penězi použít i na jiné veličiny či objekty? Uvažujme třeba těsto s rozinkami, ze kterého se upečou vánočky. Víme, že když vánočku nakrájíme, vyjdou na jeden krajíček v průměru tři rozinky. Jak bude vypadat pravděpodobnost P_n toho, že v náhodně vybraném krajíčku bude n rozinek? Očekávali byste exponenciální rozdělení (7.21) jako pro kvanta energie či dukáty? Zřejmě ne—častěji narazíme na krajíc se třemi rozinkami než s

žádnou a skutečnost nejlépe popisuje Poissonovo rozdělení (viz obr. 7.5)

$$(7.24) \quad P_n = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!}.$$

Proč? Čím podstatným se energie nebo peníze odlišují od rozinek?



Obrázek 7.5: Počítačová simulace časového vývoje rozložení $N = 15$ rozinek mezi $f = 5$ krajíčků vánočky. Během každé iterace byla náhodně zvolena rozinka, která přeskočila do náhodně zvoleného krajíčku. (a) relativní četnosti počtu n rozinek v krajíci získané středováním přes $N_{\text{iter}} = 5 \times 10^4$ iterací. Úzké sloupce slouží pro srovnání s poissonovským rozdělením se stejnou střední hodnotou $\bar{n} = 3$. (b) ukázka konkrétního časového vývoje počtu rozinek v jednom krajíci během prvních 5×10^3 iterací.

Odpověď na otázku, čím podstatným se v našich modelech liší kvanta energie (a případně peníze) od rozinek je, že kvanta energie jsou v principu nerozlišitelná, kdežto rozinky si můžeme očíslovat. Rozlišitelnost či nerozlišitelnost částic hraje ve statistické fyzice podstatnou roli, proto je užitečné těmto pojmům co nejlépe porozumět na jednoduchých příkladech.

Pokud se v daném krajíčku nachází n rozinek z celkového počtu N , dá se tato situace realizovat celkem $\binom{N}{n}$ způsoby, zatímco s nerozlišitelnými kvanty energie jde pouze o jedinou realizaci s n kvanty. Jinak řečeno, situaci s n rozinkami odpovídá větší počet mikrostavů než situaci s n kvanty energie. Pokud je náš systém ergodický, pobude během časového vývoje v každém mikrostavu zhruba stejně dlouho. Jestliže některé situace odpovídá větší počet mikrostavů než jiné, bude se v ní systém nacházet odpovídajícím způsobem častěji.

Jak je to ale s penězi? Copak nejsou mince také odlišitelné? Proč bychom měli očekávat, že se peníze budou chovat spíše jako energie než jako rozinky? Kdybychom vzali hrst mincí a rozmíchali je v těstě místo rozinek, neměly by nakonec stejné rozdělení jako rozinky? V případě peněz půjde zřejmě o to, jakým způsobem bude výměna probíhat. Pouze pro určité typy směny budeme oprávněni modelovat peníze energií. Abychom mohli očekávat energii podobné chování, měli bychom dokázat, že při naší směně bude rozdělení peněz $\{1|4|0|3|7\}$ stejně pravděpodobné jako třeba $\{3|4|3|2|3\}$ (u rozlišitelných předmětů nastane případ $\{3|4|3|2|3\}$ 70 krát častěji než $\{1|4|0|3|7\}$), a že tedy tvoří ty právě „mikrostavy“. To v našem modelu vyplývá ze skutečnosti, že pravděpodobnost přechodu z jednoho rozdělení do druhého jsou stejná jako pravděpodobnost

přechodu opačným směrem. V našem případě platí

$$(7.25) \quad P(\{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_f\} \rightarrow \{n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_f\}) \\ = P(\{n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_f\} \rightarrow \{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_f\}).$$

Symbol $P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\})$ tu znamená podmíněnou pravděpodobnost toho, že systém přejde během dalšího kroku do konfigurace $\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}$ za podmínky, že se právě nachází v konfiguraci $\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}$. Rovnost (7.25) je obsažena v našem způsobu losování: kterýkoliv živnostník se může se stejnou pravděpodobností stát příjemcem a kterýkoliv s nenulovým majetkem se se stejnou pravděpodobností může stát plátcem. Skutečnou pravděpodobnost toho, že dojde k přechodu od jedné konfigurace ke druhé získáme vynásobením podmíněné pravděpodobnosti přechodu pravděpodobností výchozí konfigurace, tedy ve tvaru

$$(7.26) \quad P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}) \times P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}).$$

V ustáleném stavu se pravděpodobnosti jednotlivých konfigurací nebudou v čase měnit—a můžeme očekávat, že pravděpodobnost přechodu od jedné konfigurace ke druhé bude stejná jako pravděpodobnost opačného přechodu,

$$(7.27) \quad P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}) \times P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}) \\ = P(\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}) \times P(\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\})$$

(této podmínce se v teorii stochastických procesů říká podmínka detailní rovnováhy). Protože platí rovnost podmíněných pravděpodobností (7.25), dostáváme rovnost pravděpodobností konfigurací

$$(7.28) \quad P(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}) = P(\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}).$$

Pro rozlišitelné částice dostaneme jiný výsledek: podmíněné pravděpodobnosti přechodu se od sebe budou odlišovat:

$$(7.29) \quad P_{\text{roz}}(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}) \\ = \frac{n_k}{n_l + 1} P_{\text{roz}}(\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\} \rightarrow \{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}).$$

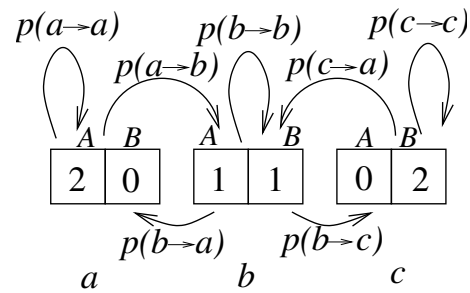
Proč? V našem „rozinkovém“ modelu má každá rozinka stejnou pravděpodobnost, že bude vylosována a změně polohu. Pravděpodobnost toho, že odejde jedna rozinka z krajíčku s n_k rozinkami je tedy úměrná n_k . Využijeme-li opět podmínky detailní rovnováhy (7.27), získáváme v ustálené situaci vztah mezi pravděpodobnostmi jednotlivých konfigurací

$$(7.30) \quad (n_l + 1)P_{\text{roz}}(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}) = n_k P_{\text{roz}}(\{\dots, n_k - 1, \dots, n_l + 1, \dots\}).$$

Jak se snadno přesvědčíme, tuto rovnost splňuje multinomické rozdělení, pro nějž

$$(7.31) \quad P_{\text{roz}}(\{\dots, n_k, \dots, n_l, \dots\}) \propto \frac{1}{n_1! n_2! \dots n_k! \dots n_l! \dots n_f!}.$$

Celou věc lze ilustrovat na nejjednodušším možném příkladě, kdy dva objekty (mince, kvanta energie, rozinky) sdílí dva účastníci, tedy $N = 2$, $f = 2$, viz obr. 7.6. Pokud jsou sdílené



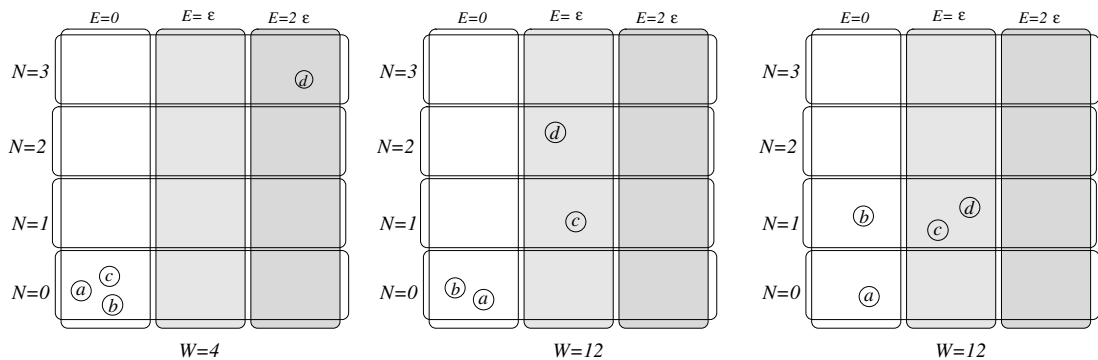
Obrázek 7.6: Dva objekty sdílené dvěma účastníky A a B . Jednotlivé konfigurace $\{2|0\}$, $\{1|1\}$ a $\{0|2\}$ jsou označeny jako a , b a c .

objekty nerozlišitelné, je podmíněná pravděpodobnost přechodu z konfigurace a do konfigurace b , $P(a \rightarrow b) = 1/2$ stejná jako z b do a , $P(b \rightarrow a) = 1/2$: to, že živnostník A se dvěma dukáty bude vylosován jako plátce a dá dukát nemajetnému živnostníkovi B je stejně pravděpodobné, jako to, že živnostník B s jedním dukátem bude vylosován aby zaplatil živnostníku A . Jiná je situace, pokud se losuje mezi rozlišitelnými předměty. V tom případě bude $P(a \rightarrow b) = 1/2$, ale $P(b \rightarrow a) = 1/4$: aby konfigurace a přešla na konfiguraci b , může být vylosována kterákoliv ze dvou rozinek, ale na přechod z b do a musí být vylosována pouze rozinka vlastněná účastníkem B .

Kapitola 8

Velký kanonický (grandkanonický) ensemble

Jde o soubor systémů, které si vyměňují s rezervoárem energii i *nerozlišitelné* částice. Ensemble popíšeme pravděpodobností $P_{l,N}$ toho, že je daný systém ve stavu l s energií E_l a nachází se v něm N částic. Pro získání intuitivní představy, jak se tato pravděpodobnost získá, se můžeme podívat na obr. 8.1. Ten představuje čtyři systémy, které si mohou vyměňovat tři částice a jejich celková energie je 2ϵ .



Obrázek 8.1: Několik možných realizací soustavy složené ze čtyř systémů s celkovou energií 2ϵ a s celkovým počtem $\mathcal{N} = 3$ částic.

Při odvozování budeme postupovat stejně jako v případě kanonického ensamble s tím, že celkový počet realizací s $n_{l,N}$ systémy ve stavu l a N částicemi je

$$(8.1) \quad W = \frac{L!}{\prod_{l,N} n_{l,N}!}.$$

Opět předpokládáme, že celkový počet systémů je obrovský, $L \rightarrow \infty$, a hledáme lokální maximum $\ln W$, přičemž musejí být splněny podmínky konstantního počtu systémů L , konstantní

celkové energie E a konstantního celkového počtu částic \mathcal{N} , tedy

$$(8.2) \quad \sum_{l,N} n_{l,N} = L,$$

$$(8.3) \quad \sum_{l,N} n_{l,N} E_l = E,$$

$$(8.4) \quad \sum_{l,N} n_{l,N} N = \mathcal{N}.$$

Podmínka lokálního maxima $\ln W$ při splnění podmínek (8.2)–(8.4) vede k rovnicím

$$(8.5) \quad \sum_{l,N} \ln n_{l,N} \delta n_{l,N} = 0,$$

$$(8.6) \quad \sum_{l,N} \delta n_{l,N} = 0,$$

$$(8.7) \quad \sum_{l,N} E_l \delta n_{l,N} = 0,$$

$$(8.8) \quad \sum_{l,N} N \delta n_{l,N} = 0.$$

Vázaný extrém funkce $\ln W$ tak můžeme získat, pokud druhou, třetí a čtvrtou rovnici vynásobíme Lagrangeovými multiplikátory α , β a γ a všechny čtyři rovnice sečteme. Dostaneme tím vztah

$$(8.9) \quad \sum_{l,N} (\ln n_{l,N} + \alpha + \beta E_l + \gamma N) \delta n_{l,N} = 0.$$

Opět využijeme základní myšlenku Lagrangeových multiplikátorů, podle které musí existovat taková volba koeficientů α , β a γ tak, že rovnice (8.9) platí bez ohledu na volbu variací $\delta n_{l,N}$. Tím pádem musí být výraz v závorce roven nule a dostáváme

$$(8.10) \quad \ln n_{l,N} = -\alpha - \beta E_l - \gamma N,$$

$$(8.11) \quad n_{l,N} = \exp(-\alpha - \beta E_l - \gamma N).$$

Konkrétní hodnoty koeficientů α , β a γ získáme z vazebních podmínek. Podobně jako u kanonického ensmbly souvisí koeficient α s celkovým počtem systémů,

$$(8.12) \quad L = \sum_{l,N} n_{l,N} = \exp(-\alpha) \sum_{l,N} \exp(-\beta E_l - \gamma N),$$

takže

$$(8.13) \quad \exp(-\alpha) = \frac{\mathcal{N}}{\sum_{l,N} \exp(-\beta E_l - \gamma N)}.$$

Namísto koeficientu γ se většinou pracuje se symbolem $\mu = -\gamma/\beta$, takže počet systémů $n_{l,N}$ ve stavu l a s N částicemi bude

$$(8.14) \quad n_{l,N} = \frac{L}{Z} e^{-\beta(E_l - \mu N)},$$

kde

$$(8.15) \quad Z(\beta, \mu) = \sum_{l, N} e^{-\beta(E_l - \mu N)}.$$

je takzvaná **grandkanonická statistická suma**, nebo též **grandkanonická partiční funkce**. Veličina μ má rozměr energie a nazývá se **chemický potenciál**.

Zásadní význam má pro nás pravděpodobnost toho, že libovolně vybraný systém z grandkanonického ensmbly najdeme ve stavu l a s N částicemi, kterou získáme jako relativní četnost těchto systémů, tedy $P_{l, N} = n_{l, N}/L$. Dostáváme tak

$$(8.16) \quad P_{l, N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_l - \mu N)},$$

což je **grandkanonické rozdělení**. Z jeho znalosti pro konkrétní fyzikální systémy bychom byli schopni vypočítat střední hodnoty relevantních fyzikálních veličin. Často nám však pro takovýto výpočet bude stačit znalost grandkanonické partiční funkce jako funkce β , μ a externích parametrů, popisujících fyzikální systém (např. objem V , intenzita vnějšího elektrického pole, atd.).

Zcela analogicky můžeme postupovat, pokud si systémy vyměňují částice několika druhů. V tom případě získáme pravděpodobnost toho, že soustava se bude nacházet ve stavu l s N_1 částicemi prvního druhu, N_2 částicemi druhého druhu, atd., jako

$$(8.17) \quad P_{l, N_1, N_2, \dots} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_l - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \dots)},$$

kde odpovídající grandkanonická partiční funkce

$$(8.18) \quad Z(\beta, \mu_1, \mu_2) = \sum_{l, N_1, N_2, \dots} e^{-\beta(E_l - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \dots)}$$

je funkcí β a několika různých chemických potenciálů μ_1, μ_2, \dots . Grandkanonické rozdělení a partiční funkce jsou zvláště užitečné pro stanovení vlastností fermionového či bosonového kondenzátu - tedy např. pro popis elektronového plynu ve vodiči nebo pro popis Boseho Einsteinova kondenzátu atomárního plynu. Těmito vlastnostmi se budeme zabývat v příštích kapitolách.

Kapitola 9

Vlastnosti statistické sumy kanonického ensmbly

Pravděpodobnost, že se systém nachází ve stavu s energií E_n je

$$(9.1) \quad p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n},$$

kde

$$(9.2) \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n},$$

je *statistická suma* daného systému (někdy též nazývaná „partční funkce“). Z je funkcí vnějších parametrů daného systému (např. V) a parametru β , který při odvozování rovnice (9.1) měl význam Lagrangeova multiplikátoru s rozměrem reciproké energie.

V rovnicích (9.1) a (9.2) se uvažuje pravděpodobnost *stavu* a počítá se přes *stavy*. Dosti často však bývá, že u daného systému má větší množství stavů stejnou hodnotu energie - tato energetická hladina je *degenerovaná*. Pak bývá možné uvažovat pravděpodobnost toho, že systém má určitou hodnotu energie a počítat přes energetické hladiny. Jestliže E_k je energie *kté* hladiny, která je stejná pro g_k ortogonálních stavů, pak pravděpodobnost toho, že systém má takovou hodnotu energie je

$$(9.3) \quad p_k = \frac{1}{Z} g_k e^{-\beta E_k},$$

kde statistická suma je

$$(9.4) \quad Z = \sum_k g_k e^{-\beta E_k}.$$

Číslo g_k se nazývá *degenerační faktor*.

Zatím jsme uvažovali kvantový systém s diskretními energetickými hladinami, analogicky však můžeme získat i pravděpodobnosti mikrostavů klasického systému; pravděpodobnost, že systém s f stupni volnosti má dynamické parametry v rozmezí $(x_1, x_2, \dots, x_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ až $(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots, x_f + dx_f, p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, p_f + dp_f)$ je

$$(9.5) \quad P(x_1, x_2, \dots, x_f, p_1, p_2, \dots, p_f) dx_1 dx_2 \dots dp_f = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(x_1, x_2, \dots, p_f)} dx_1 dx_2 \dots dp_f,$$

kde statistická „suma“ je

$$(9.6) \quad Z = \int_{x_1} \int_{x_2} \int_{p_f} e^{-\beta H(x_1, x_2, \dots, p_f)} dx_1 dx_2 \dots dp_f.$$

9.1 Statistická suma pro systém složený z neinteragujících podsystémů

Celková energie je součtem energií podsystémů (není zde energie interakce):

$$(9.7) \quad E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}$$

a tedy

$$(9.8) \quad Z = \sum_{n_1, n_2} e^{-\beta(E_{n_1} + E_{n_2})} = \sum_{n_1, n_2} e^{-\beta E_{n_1}} e^{-\beta E_{n_2}} \\ = \sum_{n_1} e^{-\beta E_{n_1}} \sum_{n_2} e^{-\beta E_{n_2}} = Z_1 Z_2.$$

Pro N stejných *rozlišitelných* neinteragujících systémů (např. N molekul ideálního plynu) platí, že celková statistická suma Z_N je

$$(9.9) \quad Z_N = Z_1^N$$

9.2 Vztah mezi statistickou sumou a termodynamickými veličinami

U systému v tepelné rovnováze s okolím fluktuuje jeho celková energie (tedy vnitřní energie) kolem své střední hodnoty. Tu můžeme vypočítat ze znalosti pravděpodobnostního rozdělení:

$$(9.10) \quad \bar{E} = \sum_n p_n E_n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} E_n \\ = -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial e^{-\beta E_n}}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

To znamená, že ze znalosti statistické sumy jako funkce parametru β můžeme poměrně snadno vypočítat střední hodnotu energie tohoto systému *aniž bychom museli provádět další sumaci*.

Podrobme nyní zkoumaný systém změně: pozměňme mírně pravděpodobnosti p_n i hodnoty externích parametrů (pro konkrétnost objem V) a zjistíme, jak se změní střední hodnota energie systému $\bar{E} = \sum_n p_n E_n$:

$$(9.11) \quad d\bar{E} = \sum_n p_n dE_n + \sum_n E_n dp_n.$$

Změna hodnot energií jednotlivých stavů závisí na změně vnějších parametrů jako

$$(9.12) \quad dE_n = \frac{\partial E_n}{\partial V} dV.$$

9.2. VZTAH MEZI STATISTICKOU SUMOU A TERMODYNAMICKÝMI VELIČINAMI 65

Pro úpravu prvního členu na pravé straně rovnice (9.11) začněme s vyjádřením diferenciálu výrazu $\sum_n p_n \ln p_n$:

$$(9.13) \quad d \sum_n p_n \ln p_n = \sum_n \ln p_n dp_n + \sum_n dp_n.$$

Protože celkový součet pravděpodobností je konstantní, musí být suma jejich změn rovna nule, $\sum_n dp_n = 0$; pro logaritmus pravděpodobnosti pak platí $\ln p_n = -\ln Z - \beta E_n$, takže

$$(9.14) \quad d \sum_n p_n \ln p_n = -\ln Z \sum_n dp_n - \beta \sum_n E_n dp_n$$

$$(9.15) \quad = -\beta \sum_n E_n dp_n.$$

Poslední vztah lze uplatnit v rovnici (9.11); je ještě vhodné výraz rozšířit konstantou k ,

$$(9.16) \quad d\bar{E} = -\frac{1}{k\beta} d \left(k \sum_n p_n \ln p_n \right) + \sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial V} dV.$$

Tento vztah lze porovnat s kombinovaným zákonem termodynamiky

$$(9.17) \quad dE = TdS - pdV.$$

Toto srovnání napovídá, že β je nepřímo úměrné teplotě, $\sum_n p_n \ln p_n$ je úměrné entropii a $\sum_n p_n \partial E_n / \partial V$ odpovídá záporně vzatému tlaku (tedy tendenci reagovat na zmenšení objemu zvětšením energie). Podle volby konstanty k tak dostáváme

$$(9.18) \quad T = \frac{1}{k\beta},$$

$$(9.19) \quad S = -k \sum_n p_n \ln p_n,$$

$$(9.20) \quad p = -\sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial V}.$$

Ve vztahu pro entropii můžeme vyjádřit příslušné pravděpodobnosti a najít odpovídající sumy, takže entropie souvisí jednoduše se statistickou sumou

$$(9.21) \quad S = k(\ln Z + \beta \bar{E}).$$

Podobně jako střední hodnotu energie můžeme najít i její derivaci podle teploty, tedy tepelnou kapacitu C_V :

$$(9.22) \quad C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT}$$

$$(9.23) \quad = -k\beta^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k\beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

Zvláště jednoduchý vztah lze nalézt pro volnou energii $F = E - TS$; z rovnic (9.10), (9.18) a (9.19) vyplývá, že

$$(9.24) \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln Z.$$

Protože ze znalosti volné energie jako funkce teploty a objemu lze vypočítat tlak pomocí vztahu

$$(9.25) \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

můžeme získat stavovou rovnici pro tlak ze statistické sumy jako

$$(9.26) \quad p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta.$$

9.3 Výpočet statistické sumy a termodynamických veličin v některých jednoduchých případech

9.3.1 Kvantová částice v nekonečně hluboké třírozměrné potenciálové jámě o objemu V

V podstatě se jedná o model ideálního plynu. Pro energii takovéto částice platí

$$(9.27) \quad E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right),$$

kde a , b a c jsou rozměry potenciálové jámy, $abc = V$. Statistická suma je pak

$$(9.28) \quad \begin{aligned} Z &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \right] \\ &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{a^2} \right) \right) (n_y \dots) (n_z \dots). \end{aligned}$$

Pro dostatečně vysoké teploty ($kT \gg \pi^2 \hbar^2 / (2mV^{2/3})$, což např. pro vodík v objemu 1 mm^3 znamená $T \gg 1 \text{ pK}$, tedy pro jakékoliv realistické teploty) lze s dostatečnou přesností nahradit sumaci integrálem, tedy

$$(9.29) \quad \begin{aligned} \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{a^2} \right) &\approx \int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}} dn \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \frac{a}{\pi \hbar}. \end{aligned}$$

Podobným způsobem lze vyjádřit i statistické sumy přes zbývající prostorové proměnné; celková třírozměrná statistická suma pro jednu částici pak je

$$(9.30) \quad Z = \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V.$$

Z tohoto výrazu pak získáme statistickou sumu pro N neinteragujících částic (ideální plyn) umocněním na N .

9.3. VÝPOČET STATISTICKÉ SUMY A TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN V NĚKTERÝCH JM

Střední hodnotu energie tohoto plynu pak vyjádříme pomocí rovnice (9.10); k tomu lze psát $\ln Z = -\frac{3}{2}N \ln \beta + \ln \text{const}$, takže

$$(9.31) \quad \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2}N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}NkT,$$

což je známý výsledek kinetické teorie plynů. Vzhledem k objemu se logaritmus statistické sumy chová jako $\ln Z = N \ln V + \text{const}$, takže stavová rovnice (9.26) je

$$(9.32) \quad p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

$$(9.33) \quad = \frac{NkT}{V},$$

což také odpovídá dobře známému výsledku kinetické teorie.

9.3.2 Klasická částice v objemu V

Zkoumejme nyní stejný systém z pohledu klasické fyziky, kdy statistickou sumu budeme počítat integrací přes fázový prostor. Hamiltonián je tedy nyní

$$(9.34) \quad H(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

a statistickou sumu počítáme jako

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int \int \int \int \int \int \exp[-\beta H(x, y, z, p_x, p_y, p_z)] dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^c \int_0^b \int_0^a \exp\left[-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\right] dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int_0^c dz \int_0^b dy \int_0^a dx \\ &= \frac{1}{h^3} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} cba \\ (9.35) \quad &= \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V, \end{aligned}$$

což je stejný výsledek, jako kvantově-mechanický vztah (9.30) v limitě vysokých teplot. Poznamenejme, že Planckova konstanta v klasickém výrazu má význam jednotky fázového objemu. V principu hraje roli faktor, který zajišťuje, že statistická suma bude bezrozměrné číslo a v klasické fyzice by tento faktor mohl být jakýkoliv s rozměrem délka krát hybnost. Volba jeho číselné hodnoty by měla za následek pouze volbu nulové hladiny pro počítání entropie a některých termodynamických potenciálů. Při položení tohoto faktoru rovným Planckově konstantě dostaneme korespondenci s odpovídajícími veličinami počítanými na základě kvantové fyziky.

9.3.3 Gibbsův paradox a statistická suma pro nerozlišitelné částice

Vypočteme statistickou sumu a z ní pak entropii pro ideální plyn složený z N rozlišitelných částic. Vyjděme ze vztahu (9.9) pro N -částicovou statistickou sumu, ze vztahu (9.21) pro výpočet entropie ze statistické sumy a ze vztahu (9.30) pro částici v objemu V . Dostaneme tak

$$\begin{aligned}
 S &= k \left[\ln \left(\frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N \right) + \beta \frac{3N}{2\beta} \right] \\
 (9.36) \quad &= Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V \right) + \frac{3}{2} \right],
 \end{aligned}$$

kde druhý člen v závorce odpovídá energii podle vztahu (9.31).

Předpokládejme nyní, že máme dvě nádoby, každou o objemu V a v každé je stejný počet N takovýchto částic. Systém složený z těchto dvou podsystémů by měl mít entropii danou jako součet dílčích entropií (entropie je extenzivní veličina). Dostaneme tak pro tento složený systém

$$(9.37) \quad S_2 = 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V \right) + \frac{3}{2} \right].$$

Na tento složený systém se ale můžeme dívat také tak, že se jedná o $2N$ částic v objemu $2V$ a jeho entropie by tedy měla být

$$\begin{aligned}
 S_2 &= 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} 2V \right) + \frac{3}{2} \right] \\
 &= 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V \right) + \ln 2 + \frac{3}{2} \right] \\
 (9.38) \quad &= S_2 + 2Nk \ln 2.
 \end{aligned}$$

Oba výrazy se od sebe liší o člen $2Nk \ln 2 = 2nR \ln 2$, kde $R = kN_A$ je univerzální plynová konstanta, N_A je Avogadrova konstanta a n je počet molů. Fyzikálně by to mohlo znamenat to, že pokud bychom měli nádobu s přepážkou, která od sebe odděluje dvě stejně velká množství plynu ve stejně velkých objemech, prosté odstranění přepážky (které nic nezmění na fyzikálních vlastnostech plynu) by vedlo ke zvýšení entropie o uvedenou hodnotu. Tomuto podivnému výsledku se říká Gibbsův paradox.

Řešení Gibbsova paradoxu je založeno na počítání statistické sumy pro nerozlišitelné částice. Při sčítání přes všechny stavy mohlo nastat, že např. částice 1 byla ve stavu a a částice 2 ve stavu b , ale také mohlo nastat, že částice 1 byla ve stavu b a částice 2 ve stavu a . Tyto dva případy byly započítány jako dva různé stavy složeného systému. Pokud jsou ale částice navzájem nerozlišitelné, obě uvedené situace odpovídají *jedinému* stavu, který je třeba započítat do statistické sumy pouze jedinkrát. Za předpokladu, že je jen velmi malá pravděpodobnost toho, že by se dvě částice nacházely ve stejném stavu, lze statistickou sumu pro systém složený ze dvou nerozlišitelných neinteragujících částic počítat jako

$$(9.39) \quad Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2,$$

9.3. VÝPOČET STATISTICKÉ SUMY A TERMODYNAMICKÝCH VELIČIN V NĚKTERÝCH JINÝCH PŘÍPÁDECH

narozdíl od vztahu (9.9), kde výměna dvou částic vede k novému mikrostavu složeného systému. Pro N částic je třeba kompenzovat všech $N!$ permutací, které lze provést mezi částicemi, aniž by se systém dostal do jiného mikrostavu. Statistická suma pak má tvar

$$(9.40) \quad Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

Je třeba zde zdůraznit, že tento vztah je správný pouze v případě, že můžeme zanedbat situace, kdy se několik částic nachází v témže stavu - tedy pro dostatečně řídké systémy při dostatečně vysoké teplotě. Pokud tato podmínka není splněna, je nutno se s nerozlišitelností částic vypořádat zcela jiným způsobem a velkou roli hraje kvantová podstata částic: jinak se chovají bosony (částice s celočíselným spinem) a jinak fermiony (s poločíselným spinem), pro které platí Pauliho vylučovací princip. Statistiku těchto částic budeme studovat později.

Dosadíme-li výraz (9.40) do vztahu pro entropii ideálního plynu, dostaneme

$$(9.41) \quad S = k \left[\ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N \right) + \frac{3}{2} N \right].$$

Pro velké hodnoty N můžeme pro logaritmus $N!$ použít Stirlingův vztah

$$(9.42) \quad \ln N! \approx N \ln N - N,$$

čímž dostaneme

$$(9.43) \quad \begin{aligned} S &= Nk \left[\ln \left(\frac{1}{N h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V \right) + \frac{3}{2} N + N \right] \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right]. \end{aligned}$$

Pro dva stejné systémy, každý s N částicemi v objemu V pak dostaneme celkovou entropii

$$(9.44) \quad S_2 = 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right].$$

Pokud bychom nyní uvažovali spojený systém s $2N$ částicemi v objemu $2V$, dostali bychom jeho entropii jako

$$(9.45) \quad \begin{aligned} S_2 &= 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{2V}{2N} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &= 2Nk \left[\ln \left(\frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] \\ &= S_2. \end{aligned}$$

V tomto případě tedy dostáváme stejný výsledek pro oba pohledy na kombinovaný systém.

9.3.4 Maxwelllovo rozdělení rychlostí

Ze vztahu pro pravděpodobnost systému nacházet se v okolí určitého bodu fázového objemu vyplývá pro částici, na kterou nepůsobí kromě stěn nádoby jiné síly, že

$$(9.46) \quad \begin{aligned} & P(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

Každá složka rychlosti má tedy gaussovské rozdělení s pološířkou $\sigma_v = \sqrt{kT/m}$.

Př.: Toto rozdělení rychlostí má vliv na tvar a šířku spektrálních čar atomů, neboť vlivem tepelného pohybu dochází k jejich dopplerovskému rozšiřování. O kolik GHz se rozšiřují čary optických přechodů atomů při pokojové teplotě?

9.3.5 Ideální plyn v homogenním gravitačním poli

Uvažujme nyní podobnou situaci, avšak součástí hamiltoniánu bude i potenciální energie; pohyb částice bude omezen na nekonečně vysoký válec s podstavou A a tedy

$$(9.47) \quad H(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgh.$$

Pro statistickou sumu pak najdeme

$$(9.48) \quad Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{A}{\beta mg},$$

z níž lze spočítat závislost energie na teplotě, najít stavovou rovnici (příčemž vnějšími parametry jsou nyní A a g), atd. Hustota pravděpodobnosti nalezení částice s dynamickými proměnnými v okolí fázového bodu (x, y, z, p_x, p_y, p_z) je

$$(9.49) \quad P(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{mg}{AkT} \exp \left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} - \frac{mgz}{kT} \right).$$

Úloha: Najděte statistickou sumu částice, nacházející se v gravitačním poli homogenní koule, tj. potenciální energie je $U(r) = -\kappa Mm/r$, kde $r > R$. Pokud se podíváte na svůj výsledek, dá se z něj přímo vyvodit nějaký zajímavý fyzikální závěr?

9.3.6 Harmonický oscilátor

Pro energii n tého stavu harmonického oscilátoru s frekvencí ω platí

$$(9.50) \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

a tedy

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \\
 &= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\
 (9.51) \qquad &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}.
 \end{aligned}$$

Tento vztah využijeme k výpočtu tepelné kapacity harmonického oscilátoru; z rovnic (9.10) a (9.23) dostaneme

$$(9.52) \qquad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cotgh} \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

$$(9.53) \qquad C_{\omega} = k \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}.$$

Tento výraz je zajímavý ve dvou limitních případech: pro vysoké teploty $kT \gg \hbar\omega$ dostaneme $C_{\omega} \rightarrow k$, což je i hodnota, kterou bychom získali pro klasický harmonický oscilátor. Pro nízké teploty $kT \ll \hbar\omega$ tepelná kapacita klesá exponenciálně k nule, $C_{\omega} \rightarrow 0$. Einstein tímto způsobem vysvětloval pokles tepelné kapacity krystalů s klesající teplotou: krystal z N atomů si lze představit jako soustavu $3N$ harmonických oscilátorů. Při dostatečně vysokých teplotách mají krystaly tepelnou kapacitu nezávislou na teplotě $\sim 3Nk$, což je tzv. Dulongův - Petitův zákon. Při klesajících teplotách začne klesat i tepelná kapacita krystalů; ve skutečnosti však ne tak prudce, jak by vyplývalo z Einsteinova modelu, pro nízké teploty platí $C_{V,\text{krystal}} \propto T^3$. Tato nepřesnost souvisí s tím, že Einsteinův model uvažuje frekvence všech oscilátorů stejné - to však neodpovídá skutečnosti.

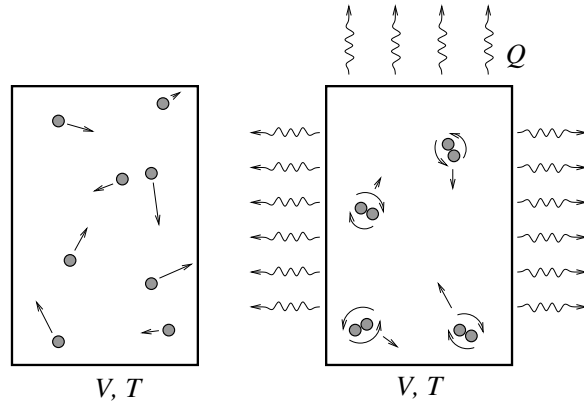
Pozn.: Místo vztahu pro energii oscilátoru (9.50) se často pracuje se vztahem bez energie základního stavu, $E_n = n\hbar\omega$. Střední hodnota energie je pak o $\hbar\omega/2$ nižší než (9.52),

$$(9.54) \qquad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Na vztahu pro tepelnou kapacitu to ovšem nic nemění.

9.4 Jednoatomový či dvouatomový plyn - entropie a rovnováha

Jeden mol jednoatomového plynu o teplotě T zaujímá objem V . Plyn však může projít chemickou reakcí, při které vzniknou dvouatomové molekuly (viz obr. 9.1). Tím se uvolní určité teplo, které přejde do okolí. Pokud bude mít výsledný pól molu dvouatomového plynu nakonec stejnou teplotu i objem jako původní plyn, bude jeho entropie zřejmě nižší než entropie původního jednoatomového plynu. Která situace tedy bude stabilnější—jednoatomový nebo dvouatomový plyn? Převáží tendence zvyšovat entropii systému, nebo nacházet se v nižším energetickém stavu? Vypočtíme u obou případů entropii, vnitřní energii a volnou energii a porovnejme výsledky.



Obrázek 9.1: Jednoatomový plyn v objemu V při teplotě T může projít chemickou reakcí a vytvořit dvouatomový plyn. Objem plynu se nezmění a výsledná teplota bude díky kontaktu s okolím také stejná.

9.4.1 Jednoatomový plyn

Statistická suma pro jednu jednoatomovou molekulu v objemu V za teploty T je

$$(9.55) \quad Z_1 = \frac{g_1 V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2},$$

kde $\beta = 1/(k_B T)$, m je hmotnost molekuly a g_1 určuje vnitřní degeneraci - tedy počet vnitřních stavů odpovídajících každému pohybovému stavu hmotného středu. Například pro vodíkové atomy za běžných teplot můžeme položit $g_1 = 4$, což je počet možných projekcí spinů elektronu a jádra: vodíkový atom v základním elektronovém stavu může být ve čtyřech spinových stavech: $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ a $|\downarrow\downarrow\rangle$. Statistická suma pro N molekul pak bude

$$(9.56) \quad Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{g_1 V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N$$

a její logaritmus je (s použitím Stirlingova vztahu $\ln N! \approx N \ln N - N$)

$$(9.57) \quad \begin{aligned} \ln Z_N &= N \ln \left[\frac{g_1 V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] - N \ln N + N \\ &= N \left\{ 1 + \ln \left[\frac{g_1 V}{N h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Z tohoto výrazu se nejpřímočařeji dá získat volná energie $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$, tedy

$$(9.58) \quad F^{(1at)} = -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{g_1 V}{N h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

$$(9.59) \quad = -N k_B T \left[1 + \ln \left(\frac{(2\pi)^{3/2} g_1 V}{N \lambda_{dB}^3} \right) \right],$$

kde jsme v posledním výrazu použili definici pro de Broglieho vlnovou délku

$$(9.60) \quad \lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{mk_B T}}$$

odpovídající vlnové délce vlnové funkce částice o hmotnosti m s hybností tepelného pohybu $mv = \sqrt{mk_B T}$. Vztah (9.59) je zvláště názorný pro interpretaci: porovnává objem připadající na jednu molekulu V/N s objemem odpovídajícím jedné de Broglieho vlnové délce λ_{dB}^3 . Vnitřní energie jednoatomového plynu je

$$(9.61) \quad E^{(1at)} = \frac{3}{2} N k_B T$$

a entropie je (např. ze vztahu $F = E - TS$)

$$(9.62) \quad S^{(1at)} = \frac{E - F}{T} = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{g_1 V}{N h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]$$

$$(9.63) \quad = N k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{(2\pi)^{3/2} g_1 V}{N \lambda_{dB}^3} \right) \right].$$

Pokud do těchto vztahů dosadíme parametry pro jeden mol atomárního vodíku ($m = 1,67 \times 10^{-27}$ kg) v jednom metru krychlovém za pokojové teploty ($T = 3 \times 10^2$ K), dostaneme $\lambda_{dB} \approx 2,51 \times 10^{-10}$ m a objem připadající na jednu molekulu $V/N \approx 1,66 \times 10^{-24}$ m³. Pro vnitřní energii, vlnou energii a entropii pak získáme číselné hodnoty

$$(9.64) \quad E^{(1at)} = 3,74 \text{ kJ},$$

$$(9.65) \quad F^{(1at)} = -41,68 \text{ kJ},$$

$$(9.66) \quad S^{(1at)} = 151,4 \text{ J/K}.$$

9.4.2 Dvouatomový plyn

Uvažujme nyní $N/2$ dvouatomových molekul v objemu V . Energie vazby molekuly je \mathcal{U} , tedy vázaný stav dvou atomů má potenciální energii o \mathcal{U} nižší, než by měly dva atomy ve velké vzdálenosti od sebe. Pro jednu takovou molekulu se statistická suma skládá z části odpovídající translačnímu pohybu

$$(9.67) \quad Z_{2,tr} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m}{\beta} \right)^{3/2},$$

z faktoru odpovídajícímu energii vazby

$$(9.68) \quad Z_{vaz} = e^{\beta \mathcal{U}},$$

a z faktoru příslušného rotačnímu pohybu

$$(9.69) \quad Z_{2,rot} = g_2 \frac{2I}{\beta \hbar^2},$$

kde I je moment setrvačnosti molekuly, $I = \frac{1}{2}mD^2$, D je vzdálenost mezi atomy a degenerační faktor g_2 je nyní obsažen v rotační části statistické sumy. Pro vodíkovou molekulu má hodnotu $g_2 = 2$. Proč? Při výpočtu rotační statistické sumy sčítáme přes rotační stavy

$$(9.70) \quad Z_{\text{rot}} = \sum_l (2l + 1) e^{-\frac{\beta l(l+1)\hbar^2}{2I}},$$

pokud uvažujeme dostatečně vysoké teploty $k_B T \gg \hbar^2/(2I)$, lze tu nahradit sumaci integrací a zanedbat jedničku vůči l ,

$$(9.71) \quad Z_{\text{rot}} \approx \int_0^\infty 2l e^{-\frac{\beta l^2 \hbar^2}{2I}} dl = \frac{2I}{\beta \hbar^2}.$$

Ovšem protože molekula se skládá z totožných atomů, nemůže obecně nabývat libovolných kvantových stavů, ale pouze těch, které splňují požadované vlastnosti symetrie. Vodíková jádra jsou fermiony a tím pádem jejich vlnová funkce musí být antisymetrická, čili musí měnit znaménko při výměně jader. Pokud je jejich spinový stav symetrický (triplet, jeden ze stavů $|\uparrow\uparrow\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ a $|\downarrow\downarrow\rangle$), musí být prostorová část vlnové funkce antisymetrická, což odpovídá lichým hodnotám l : výsledný součet pak bude poloviční oproti hodnotě v (9.71). Pokud je spinová vlnová funkce antisymetrická (singlet, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$), musí být prostorová část vlnové funkce symetrická, čili l musí nabývat sudých hodnot. Opět to vede k tomu, že celkový součet bude poloviční oproti (9.71). Dohromady tedy vychází, že rotační statistická suma musí být násobena faktorem $g_2 = 2$ —jsou tu čtyři spinové stavy jader, ale sčítá se přes poloviční množství hodnot rotačního kvantového čísla.

Statistická suma pro jednu molekulu je tedy

$$(9.72) \quad Z_2 = Z_{2,\text{tr}} Z_{\text{vaz}} Z_{2,\text{rot}} = g_2 \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m}{\beta} \right)^{3/2} e^{\beta U} \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

$$(9.73) \quad = \frac{g_2 V D^2}{4} (4\pi)^{7/2} e^{\beta U} \left(\frac{m}{\beta \hbar^2} \right)^{5/2}$$

a statistická suma pro $N/2$ molekul je

$$(9.74) \quad Z_{N/2} = \frac{1}{\left(\frac{N}{2}\right)!} \left[\frac{g_2 V D^2}{4} (4\pi)^{7/2} e^{\beta U} \left(\frac{m}{\beta \hbar^2} \right)^{5/2} \right]^{N/2}.$$

Logaritmus této statistické sumy pak je

$$(9.75) \quad \ln Z_{N/2} \approx \frac{N}{2} \ln \left[\frac{g_2 V D^2}{4} (4\pi)^{7/2} e^{\beta U} \left(\frac{m}{\beta \hbar^2} \right)^{5/2} \right] - \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} + \frac{N}{2}$$

$$(9.76) \quad = \frac{N}{2} \left\{ 1 + \beta U + \ln \left[\frac{g_2 V D^2}{2N} (4\pi)^{7/2} \left(\frac{m}{\beta \hbar^2} \right)^{5/2} \right] \right\}$$

$$(9.77) \quad = \frac{N}{2} \left\{ 1 + \beta U + \ln \left[\frac{g_2 (4\pi)^{7/2} V D^2}{2 N \lambda_{dB}^5} \right] \right\},$$

kde v posledním vztahu jsme použili stejnou definici pro de Broglieho vlnovou délku $\lambda_{dB} = h/\sqrt{mk_B T}$ jako v jednoatomovém případě. Ze statistické sumy pak můžeme vypočítat vnitřní

energii, volnou energii a entropii. Dostáváme

$$(9.78) \quad E^{(2at)} = \frac{5}{4}Nk_B T - \frac{N}{2}\mathcal{U},$$

$$(9.79) \quad F^{(2at)} = -\frac{N}{2}k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{g_2(4\pi)^{7/2}}{2} \frac{VD^2}{N\lambda_{dB}^5} \right] \right\} - \frac{N}{2}\mathcal{U},$$

$$(9.80) \quad S^{(2at)} = \frac{7}{4}Nk_B + \frac{N}{2}k_B \ln \left[\frac{g_2(4\pi)^{7/2}}{2} \frac{VD^2}{N\lambda_{dB}^5} \right].$$

Číselné hodnoty těchto veličin získáme, pokud pro vodík dosadíme vzdálenost jader $D = 0.742 \text{ \AA}$ a vazebnou energii $\mathcal{U} = 4.48 \text{ eV}$. Dostaneme tak

$$(9.81) \quad E^{(2at)} = -212,91 \text{ kJ},$$

$$(9.82) \quad F^{(2at)} = -239,70 \text{ kJ},$$

$$(9.83) \quad S^{(2at)} = 89,31 \text{ J/K}.$$

Je vidět, že entropie jednoatomového plynu je opravdu podstatně větší než entropie dvouatomového plynu. Rozdíl entropií $\Delta S = 62.09 \text{ J/K}$ odpovídá tomu, že jednoatomový plyn se může nacházet v $e^{\Delta S/k_B}$ krát více mikrostavech než dvouatomový. Tento faktor převedený do číselné podoby dává velmi zhruba $10^{1\ 954\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$ —tedy nepředstavitelně obrovské číslo. Proč se tedy vodík nachází za normálních podmínek v podobě dvouatomového plynu?

Odpověď spočívá v tom, že musíme vzít v úvahu nejen entropii systému, ale i jeho okolí. Pokud se při reakci uvolnila vazebná energie a část z ní v podobě tepla přešla do okolí, entropie okolí musela vzrůst. O jakou hodnotu? Pokud je vnitřní energie systému o $\Delta E = E^{(1at)} - E^{(2at)}$ nižší po vzniku dvouatomových molekul oproti jednoatomovému případu a systém nezměnil objem—tedy nemohl konat práci, muselo do okolí odejít teplo $Q = \Delta E$. Tím pádem musela entropie okolí vzrůst o $\Delta S_R = Q/T = \Delta E/T$. Celková změna entropie systému a okolí pak je

$$(9.84) \quad \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_R$$

$$(9.85) \quad = S^{(2at)} - S^{(1at)} + \frac{E^{(1at)} - E^{(2at)}}{T}$$

$$(9.86) \quad = \frac{E^{(1at)} - TS^{(1at)}}{T} - \frac{E^{(2at)} - TS^{(2at)}}{T}$$

$$(9.87) \quad = \frac{F^{(1at)} - F^{(2at)}}{T} \approx 660,1 \text{ J/K},$$

tedy kladná hodnota. Ačkoliv při přeměně plynu z jednoatomového na dvouatomový entropie plynu poklesla, celková entropie plynu a jeho okolí vzrostla (pokud bychom se opět pokusili vyjádřit, kolikrát více mikrostavů celého systému se nyní může realizovat, dostali bychom faktor velice zhruba $10^{20\ 773\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$). Z našeho příkladu je zřejmé, že hlavní roli tu hraje volná energie systému: stav systému a okolí bude stabilnější, pokud volná energie systému bude nižší. Dvouatomový plyn má podstatně nižší volnou energii než jednoatomový. Toto je univerzální kritérium, když má systém pevně danou hodnotu teploty a objemu: v takovémto případě volná energie systému nabývá svého minima. Pokud by systém měl zadanou teplotu a tlak, byla by situace odlišná—minima by nabývala Gibbsova volná energie $G = E - TS + pV$.

9.4.3 Poznámka:

V chemické literatuře se často udávají hodnoty entropie různých látek s tím, že se ignoruje příspěvek spinů jader k celkovému počtu mikrostavů. V našem případě by to znamenalo, že degenerační faktor u jednoatomového vodíku by byl $g_1 = 2$ (dvě možné orientace elektronového spinu) namísto 4. Celková entropie jednoho molu vodíkových atomů by pak vyšla o $Nk_B \ln 2 = 5,76 \text{ J/K}$ nižší, než udává rovnice (9.66). Pro molekulární vodík by pak byl degenerační faktor $g_2 = 1/2$ (poloviční počet přípustných rotačních stavů z důvodů symetrie) namísto našeho $g_2 = 2$, beroucího v potaz jaderné spiny. Entropie ze vztahu (9.80) by pak vyšla o $\frac{N}{2}k_B \ln 4 = Nk_B \ln 2$ nižší, než je výsledek v rovnici (9.83). Snížila by se tedy o stejnou hodnotu jako u jednoatomového plynu a rozdíl entropií by byl nezměněn. Podobným způsobem by se posunuly i hodnoty volné energie, přičemž jejich rozdíl by zůstal stejný. Ignorace jaderných spinů tedy představuje pouze jinou volbu počátku pro odečítání termodynamických potenciálů. Pro chemické výpočty bývá takový přístup výhodný, protože se nemusíme zabývat otázkou spinů u prvků složených z několika izotopů (každý izotop může mít jiný jaderný spin), které nemají za běžných podmínek žádný podstatný vliv na chemické reakce. V některých fyzikálních situacích však jaderný spin hraje důležitou roli a je nutno s ním počítat. Příkladem jsou odlišné termodynamické vlastnosti ortovodíku (jaderné spiny v tripletním stavu $|\uparrow\uparrow\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ či $|\downarrow\downarrow\rangle$) a paravodíku (jaderné spiny v singletním stavu $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$) za nízkých teplot.

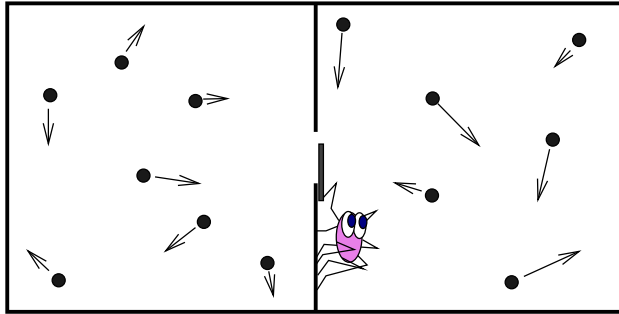
Kapitola 10

Maxwellův démon

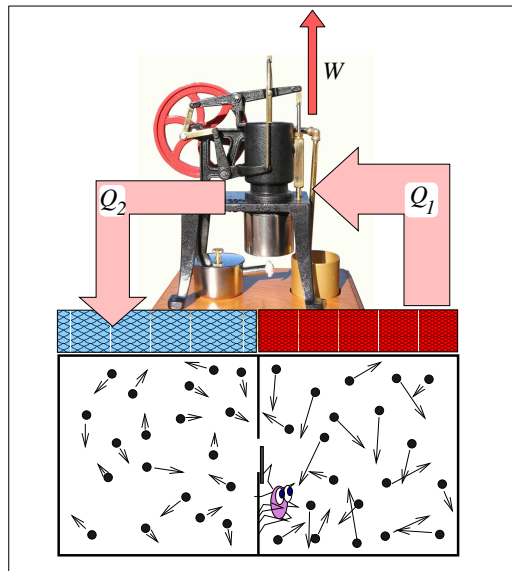
Jak je to přesně s platností druhého termodynamického zákona? Víme, že podle něj nesmí celková entropie izolovaného systému klesat. Pokud v systému dojde k poklesu entropie, musí někde v okolí dojít k růstu entropie. Pokud však považujeme entropii za jistou míru neuspořádanosti, nemohli bychom si představit, že pokud nějakým způsobem nepořádek v systému „uklidíme“, entropie tak klesne. Mohli bychom tak narušit platnost druhého termodynamického zákona?

Roku 1871 přišel J. C. Maxwell s následující myšlenkou. Představme si nádobu s plynem o teplotě T , přičemž nádoba je rozpůlená přepážkou na dvě části. V přepážce je malý otvor s uzávěrem, obsluhovaný bytůstkou, která je schopná rozeznat rychlost molekul blížících se k otvoru (viz obr. 10.1). Pokud se z levé části blíží k otvoru molekula s nadprůměrnou rychlostí, tedy větší než $\sqrt{3k_B T/m}$, bytůstka otevře otvor a nechá molekulu projít z levé části do pravé. Pokud se z levé části blíží k otvoru pomalejší molekula, bytůstka otvor uzavře. Podobným způsobem jsou sledovány i rychlosti molekul blížících se k otvoru zprava, tentokrát však je pomalým molekulám dovoleno projít a rychlé musí zůstat v pravé části. Celý tento systém je tepelně izolovaný od okolí a bytůstka nespotřebovává ke své činnosti v podstatě žádnou energii: k pouhému přemístění uzávěru není nutná žádná mechanická práce. Vnitřní energie systému se tedy bude stále stejná. Ovšem po nějaké době budou v levé části nádoby převažovat pomalé molekuly kdežto v pravé bude více rychlých, což znamená, že vlevo poklesne teplota a vpravo se zvýší. Bytůstka—po svém myšlenkovém otci nazvaná Maxwellovým démonem—přinesla do systému více pořádku, než tam bylo dříve. Entropie systému poklesla, aniž by se zvýšila entropie okolí. To tedy znamená narušení druhého termodynamického zákona se všemi důsledky, které to s sebou nese.

Co by to tedy znamenalo? Například bychom mohli jeho teplejší část použít jako ohřívač a chladnější jako chladič tepelného stroje a přeměnit určité teplo na práci (viz obr. 10.2). Tím bychom systému odebrali část vnitřní energie, až by se teplota obou částí vyrovnala a ustálila na hodnotě o něco nižší než na počátku. Nyní bychom opět pustili k činnosti démona (třeba mikroskopického robota), nechali jej roztrždit molekuly podle rychlostí a zajistili tak rozdílné teploty v obou částech nádoby. Pak můžeme zapojit tepelný stroj přeměňující teplo na práci a pokračovat tak dále, až všechny molekuly zastavíme a veškerou vnitřní energii plynu přeměníme na práci. Byl by to nejvýhodnější energetický zdroj pro hospodářství—žádné spalování surovin, žádné radioaktivní odpady, jen ochlazování okolí. Mohlo by něco takového fungovat? A když ne tak proč?



Obrázek 10.1: Maxwellův démon, třídící molekuly podle rychlosti.



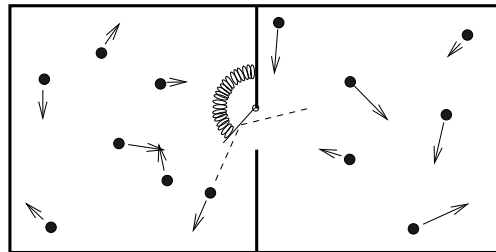
Obrázek 10.2: Nádoba s plynem, jejichž molekuly Maxwellův démon roztřídil na rychlejší a pomalejší, může sloužit jako teplý a studený rezervoár pro pohon tepelného stroje. Zařízení tak funguje jako perpetuum mobile druhého druhu: systém molekul je ochlazován a jejich energie se přeměňuje na práci, aniž by se muselo odpadní teplo předávat do okolí.

V době Maxwellových úvah se dalo operovat velikostí systému: druhý termodynamický zákon platí pro makroskopické veličiny, kdežto na úrovni jednotlivých molekul jsou statistické odchylky přípustné. Ovšem dostat se do mikrosvětla a manipulovat s jednotlivými molekulami pro nás bylo tenkrát nemožné a takoví malíci démoni sami v přírodě zřejmě neexistují. Dnes jsme ale o něco dál, naše technologie nám umožňují „vidět“ jednotlivé molekuly i atomy, můžeme měřit jejich rychlosti, můžeme uvažovat použití různých nanomateriálů na výrobu dvířek zavírajících či otvírajících molekulám cestu. Můžeme tedy v blízké budoucnosti Maxwellova démona vyrobit? Jsou tím pádem dny platnosti druhého termodynamického zákona sečteny? Diskuse na toto téma probíhaly od Maxwellových dob a v určitých variantách jsou živé až dodnes. Zajímavé je, že překvapivá rozuzlení, související i s teorií informace a výpočetní techniky přišla poměrně velice nedávno—v osmdesátých letech dvacátého století.

10.1 Varianty Maxwellova démona

10.1.1 Jednosměrná dvířka

Myšlených zařízení, která by měla odebírat systému energii neuspořádaného pohybu a přeměňovat ji na užitečnou práci, bylo navrženo více. Snad nejjednodušší je varianta démona, který vytváří nikoliv teplotní, ale tlakový rozdíl mezi dvěma nádobami. Uvažujme dvířka, která se mohou vyklápět na jednu stranu, přičemž jemná pružinka je přidržíje uzavřená (viz obr. 10.3). Když na dvířka narazí molekula zleva, jenom se odrazí a zůstane v levé části nádoby. Když narazí molekula zprava, dvířka se nárazem odklopí a mohou nechat molekulu projít do druhé nádoby. Po nějaké době bude vlevo více molekul než vpravo a výsledný tlakový rozdíl můžeme využít ke konání práce.

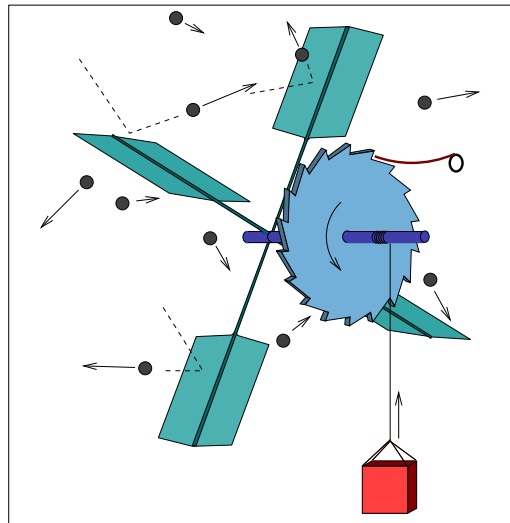


Obrázek 10.3: Dvířka s pružinou propouštějící molekuly pouze jedním směrem.

10.1.2 Ozubené kolečko se západkou

Toto schéma diskutoval R.P. Feynman ve svých přednáškách, které se staly klasikou¹. Uvažujme maličké ozubené kolečko s asymetrickými zoubky (rohatku) jako na obr. 10.4. Do zoubků přitlačuje jemná pružina západku tak, že kolečko se může otáčet jen jedním směrem. Kolečko je upevněno ke hřídeli, na které je zároveň několik lopatek. Do těch mohou z obou stran narážet molekuly okolního plynu. Někdy se stane, že z jedné strany narazí do lopatky více molekul než do druhé. Pokud výsledný silový moment působí v příznivém směru, může se kolečko pootočit, když je silový moment opačný, západka pootočení zabrání. Takovýmto způsobem se neuspořádaný pohyb molekul přemění na uspořádaný—jednosměrný pohyb kolečka, který může konat práci. Vykonaná práce je ovšem na úkor vnitřní energie molekul: kdykoliv molekula narazí do lopatky, která se pohybuje stejným směrem, molekula se odrazí zpět s menší rychlostí (představte si takový úder s tenisovou raketou). Na hřídel se může navíjet vlákno se závažím a zvyšovat tak jeho potenciální energii, zatímco teplota okolního plynu bude klesat.

¹Richard P. Feynman dostal Nobelovu cenu roku 1965 za jeho podíl k vybudování kvantové elektrodynamiky, k jeho hlavním přínosům ve fyzice patří např. analýza interakcí částic pomocí tzv. Feynmanových diagramů či formulace kvantové mechaniky pomocí integrálů po trajektoriích. V letech 1961-63 přednášel na Caltechu značně netradičním způsobem úvodní kurz fyziky a tyto přednášky pak byly vydány knižně [v českém překladu R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, Feynmanovy přednášky z fyziky, Fragment, Praha 2002].



Obrázek 10.4: Rohatka se západkou k přeměně energie neuspořádaného pohybu molekul na potenciální energii závaží.

10.1.3 Szilardův stroj

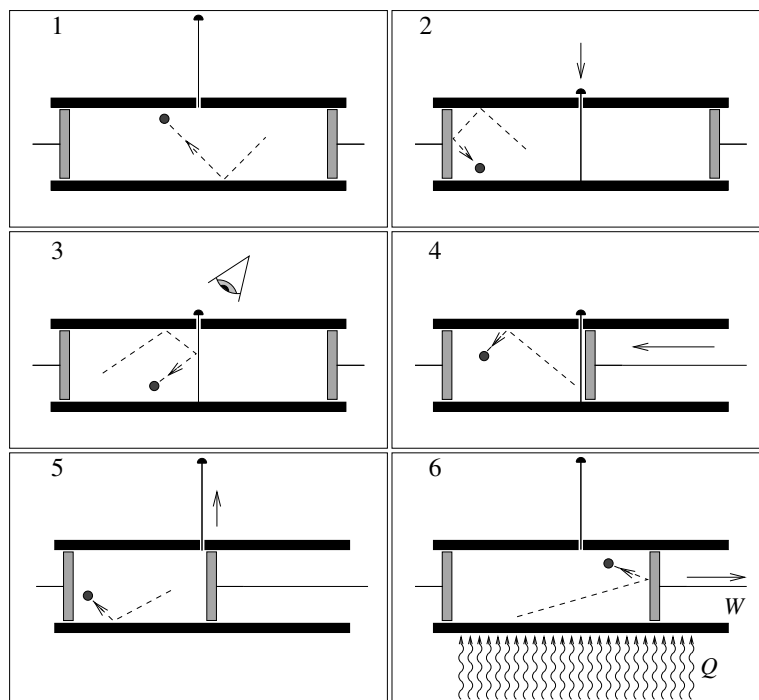
Leo Szilard roku 1929 analyzoval funkci tepelného stroje, pracujícího s jedinou volnou molekulou ve válci se dvěma pohyblivými písty (viz obr. 10.5). Do válce lze (bez konání práce) zasunout přepážku, která omezí pohyb molekuly na jednu polovinu objemu válce. Nyní můžeme provést měření—zjistit, ve které polovině válce se molekula nachází. Do druhé, prázdné části válce pak můžeme zasunout píst. To lze opět bez konání práce, protože nám v tom nebrání pohyb molekuly. Přepážku nyní můžeme odstranit, takže molekula bude narážet i do tohoto pístu, kterým začneme pohybovat zpět k okraji válce. Protože molekula předává svůj moment hybnosti ve směru pohybu pístu, koná tak práci. Tím ovšem ztratí část své kinetické energie. Odráží-li se však ode stěn, které jsou v tepelném kontaktu s rezervoárem o teplotě T , získá od nich molekula ztracenou kinetickou energii tak, že v průměru má neustále kinetickou energii $\frac{3}{2}k_B T$. Energie neuspořádaného pohybu částic rezervoáru se tedy přeměňuje na uspořádaný pohyb pístu, konajícího práci. Kolik práce se takto dá získat? Zdvojnásobí-li se objem při izotermickém ději ideálního plynu, vykoná každá molekula práci v průměru $k_B T \ln 2$. Tolik by odpovídalo i našemu jednomolekulovému stroji.

10.2 Vymítání démona

Pokud považujeme druhý termodynamický zákon za platný, nemůže ani jedno z uvedených schémat fungovat. Kde se však nachází hlavní nesnáz, která nám v konstrukci jednotlivých zařízení zabrání?

10.2.1 Jednosměrná dvířka

Kritickou součástí tu je pružinka, která přidržuje dvířka zavřená. Pokud má dvířka pootevřít pouhý náraz molekuly, musí na deformaci pružiny stačit energie této molekuly připadající na



Obrázek 10.5: Szilardova verze Maxwelllova démona. Pohyb molekuly je nejprve omezen zasunutím přepážky, měřením pak zjistíme, ve které části válce se molekula nachází (stádium 3) a do druhé části se zasune píst. Po odstranění přepážky molekula naráží do pístu a vykoná tak práci W , přičemž ztráty její energie jsou kompenzovány přísunem tepla Q z okolí.

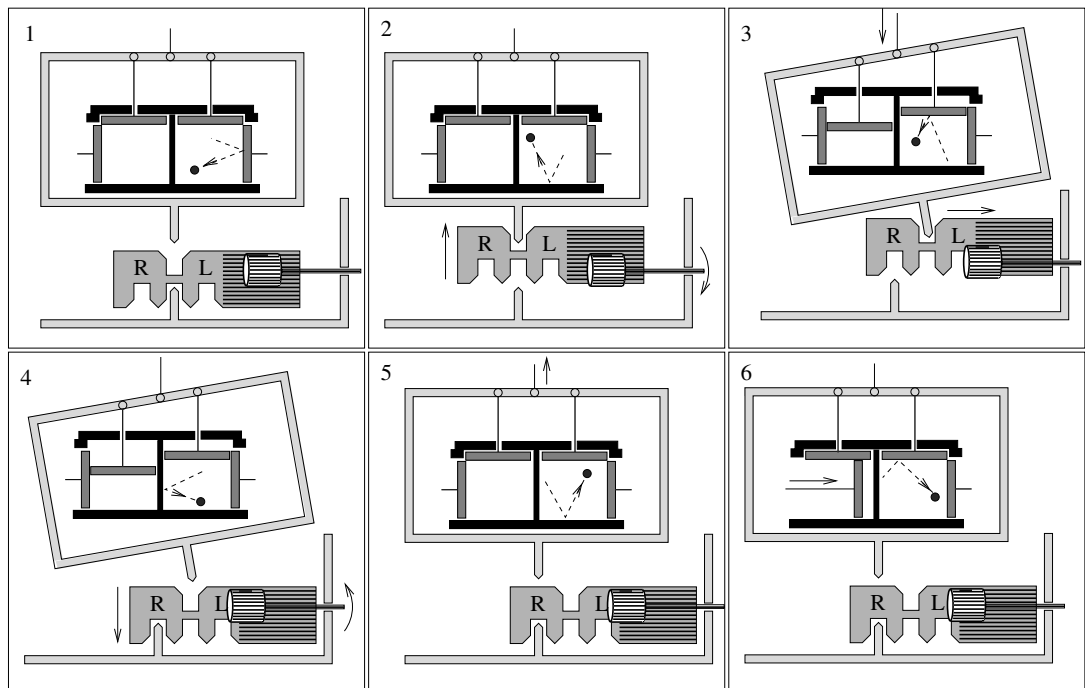
pohyb ve směru otevírání a to je v průměru $\frac{1}{2}k_B T$. Ovšem pružina sama musí být v termodynamické rovnováze se svým okolím a to při teplotě T znamená, že pružina sama má střední energii $k_B T$. Taková energie ale je dostatečná na její deformaci tak, aby dvířka byla každou chvíli pootevřená jen díky tepelnému pohybu pružiny. V konečném důsledku budou molekuly prostupovat z levé nádoby do pravé stejně často jako z pravé do levé.

10.2.2 Ozubené kolečko se západkou

Podobný problém nastane i ve Feynmanově schématu. Aby kolečko se západkou fungovalo, musí západku přitlačovat nějaká pružina. Ta musí být dostatečně slabá na to, aby ji mohl nadzvednout zub rohatky. Pokud však bude mít pružina stejnou teplotu jako plyn pohánějící lopatky, bude sama díky svým termálním fluktuacím často vychýlena tak, že umožní podklouznutí rohatky v opačném směru. Co se tedy bude dít, když bude na hřídel navinuto vlákno se závažím? Bude na ni vyvíjen moment síly, který bude mít tendenci otáčet hřídel tak, aby závaží klesalo. Kromě toho budou působit náhodně orientované momenty síly způsobené nárazy molekul do lopatek. Západka bude velmi často vychýlena do otevřené polohy, takže převažující moment síly způsobí otáčení hřídele ve směru umožňujícím pokles závaží. Potenciální energie závaží bude klesat, ovšem nárazy otáčejících se lopatek do molekul způsobí ohřívání plynu. Celkový efekt je tedy přesně opačný, než bylo zamýšleno—užitečná potenciální energie závaží se mění na odpadní teplo.

Může takové zařízení fungovat tak, aby závaží stoupalo vzhůru? Může, ale je potřeba

použít „měkkčí“ pružinu a chladit ji na nižší teplotu, než je teplota plynu. To nám zajistí, že západka se nebude otevírat pouhým tepelným pohybem pružiny ale jen tehdy, když tepelný pohyb molekul bude působit správným směrem. Nyní však již máme zařízení pracující se dvěma tepelnými rezervoáry. Z teplejšího (molekul plynu) se odebírá energie a částečně se předává chladnějšímu (chladiči pružiny). Zbývající část energie se pak může přeměnit na užitečnou práci—zvedání závaží. Podrobnější výpočet by nám pak ukázal, že účinnost takového zařízení nebude vyšší než účinnost Carnotova stroje pracujícího ve stejném teplotním rozpětí.



Obrázek 10.6: Bennettovo reverzibilní měření u Szilardova stroje. Na počátku nevíme, ve které části válce se molekula nachází, a západka je v neutrální poloze. Otáčením ozubeného kolečka se západka přemístí do horní polohy, aby zapadla do zubu pod Szilardovým strojem. Protože tento pohyb může být vykonán libovolně pomalu a západka může být vyvážena stejně hmotným závažím, spotřeba energie při něm může být libovolně malá. Ve stádiu 3 tlačíme rám s bočními písty dolů do Szilardova stroje. Protože molekula v pravé části nádoby naráží na pravý píst a klade mu tak odpor, rám se vychýlí a přesune západku doprava. V této části cyklu musíme konat práci proti pohybu molekuly. V kroku 4 ozubené kolečko přesune západku dolů—opět bez spotřeby energie. Krok 5 představuje vytažení rámce s bočními písty vzhůru. V tomto případě nárazy molekuly působí ve směru pohybu rámce, takže práci spotřebovanou v kroku 3 nyní získáme zpět. Szilardův stroj se tak dostane do výchozího stavu a informace o poloze molekuly je zakódována v poloze západky - a to s libovolně malou spotřebou energie (z hlediska informatiky jsme provedli reverzibilní kopii jednoho bitu, neseného polohou molekuly na bit nesený polohou západky). Stádium 6 představuje první krok Szilardova stroje, kdy využíváme informace o poloze molekuly a zasouváme píst do prázdné části válce.

10.2.3 Szilardův stroj

Sám Leo Szilard považoval za hlavní problém měření, tedy zjištění, ve které části válce se molekula nachází. Řekněme, že si na takovou molekulu posvítíme. Použijeme svazek světla, které se na molekule může rozptýlit. Zadetekujeme foton vychýlený ze své dráhy molekulou a z jeho směru určíme, kde se molekula nachází. Tady je ovšem háček: rozptylování fotonů ze směřovaného svazku znamená zvyšování entropie. Abychom rozeznali cokoliv uvnitř válce, musíme pracovat s fotony s energií vyšší, než odpovídá tepelnému záření vycházejícímu z válce o teplotě T , tedy s dostatečně vyšší energií než $k_B T$. Pokud však takovýto foton vychýlíme z uspořádaného svazku do zcela náhodného směru, je to totéž, jako disipovat odpovídající množství energie a přeměnit ji na tepelný ekvivalent. Ve výsledném účetnictví tedy budeme opět v červených číslech: sice jsme získali $k_B T \ln 2$ užitečné mechanické práce, ale ještě větší množství energie jsme museli degradovat na teplo. Szilard uzavřel, že právě proces měření je vždy nevratným dějem, během kterého roste entropie. *Tento závěr se však ukázal jako mylný!*

Charles H. Bennett v osmdesátých letech minulého století ukázal, že v měření problém není. Můžeme vratným způsobem zjistit polohu molekuly a zapsat ji do paměti přístroje, aniž bychom museli disipovat nějakou energii. Mechanický model možného Bennetova měření je na obrázku 10.6. Informace o poloze molekuly je zapsána do paměti, tvořené polohou mechanické západky. Ta byla na počátku v neutrální prostřední poloze, která nenesou žádnou informaci. Následné posouvání západky a válce s molekulou vzhůru a dolů (nevyžadující v konečné sumě žádnou energii) přemístí západku do jedné ze dvou poloh, nesoucích informaci: L pokud je molekula vlevo a R pokud je vpravo. Při tom jsme vůbec nezměnili energii molekuly. Tento proces je také zcela vratný—můžeme si představit posloupnost na obrázku 10.6 od stavu 5 po stav 1, při kterém se válec s molekulou v pravé části a západka v poloze R dostanou do stavu, kdy je západka v neutrální poloze. Tato mechanická informace se nyní může použít k volbě, kterým písmem se bude v Szilardově stroji posouvat. Znamená to tedy, že narušení druhého termodynamického zákona nestojí nic principiálního v cestě?

Překvapivá odpověď, na jejímž nalezení mají zásluhy Rolf Landauer a Charles Bennett, spočívá v tom, že je problém zbavit se informace. Máme-li zaplněnou paměť počítače a chceme ji vynulovat, musíme disipovat energii. Konkrétně, pracuje-li paměť při teplotě T , musíme na vynulování každého bitu o neznámé hodnotě disipovat energii $k_B T \ln 2$. Toto je pozoruhodný výsledek, který vyplynul z úvah o tom, jaké jsou vlastně fyzikální limity práce počítačů. V dnešní době probíhá jejich bouřlivý rozvoj a zdokonalování a zlepšování efektivity přichází každým dnem. Kam až můžeme jít, než nás zastaví přírodní zákony? Naše počítače spotřebovávají energii, je třeba dodávat napětí definující bity a chladit jejich procesory, ale když navrheme procesor chytřejší, může nám ke stejnému výpočtu stačit méně energie. Kolik energie je nejmenší nutné množství a k jakým operacím je vlastně nezbytná? Jako nečekané se ukázalo, že libovolně malé množství energie může stačit na přenášení informace, na její kopírování i na jakoukoliv matematickou operaci, kterou lze provést reverzibilně. Je zajímavé, že tímto způsobem můžeme provést jakékoliv algoritmy, které provádějí dnešní počítače—lze tedy postavit reverzibilní univerzální počítač. Ovšem nulování paměti—tedy převedení každého bitu z neznámé hodnoty 0 či 1 do jediné předem dané hodnoty 0 je ireverzibilní. Podle Landauerova principu musíme znehodnotit alespoň $k_B T \ln 2$ energie na každý vynulovaný bit². Během jednoho cyklu se Szilardovým

²Není tady spor s tím, co jsme tvrdili v diskusi u obrázku 10.6? Postup ze stavu 1 do stavu 5 můžeme přece obrátit a z bitu o hodnotě R přejít zpět do neutrální, vynulované prostřední polohy. Ale pozor - západku tak můžeme přenést do neutrální polohy poze tehdy, když její poloha koresponduje s polohou molekuly. Vratně tak

strojem jsme přeměnili $k_B T \ln 2$ tepla na práci. Jestliže ale chceme tento cyklus zopakovat, musíme vynulovat paměť. Na to však musíme disipovat přinejmenším stejné množství energie, kolik činí získaná práce.

Dnešní odpověď na více než stoletý Maxwellův problém tedy zní takto: ano, Maxwellův démon v principu může fungovat, pokud svou činnost začne s čistou pamětí a jen do té doby, než ji zcela zaplní. Pokud má pokračovat dále, musí svou paměť vynulovat. Toto však vyžaduje předat do okolí minimálně stejné množství entropie, o jaké klesla entropie „tříděného“ systému. Druhý termodynamický zákon tedy zůstává neochvějně na svém místě.

můžeme pouze „odkopírovat“ jednu ze dvou kopií bitu o stejné hodnotě, ne však vynulovat samostatný bit.

Kapitola 11

Tepelné kapacity krystalů

Statistická fyzika dokáže vysvětlit tepelné kapacity látek a jejich teplotní závislosti—alespoň tehdy, pokud nám nestojí v cestě příliš velké matematické komplikace. Příkladem je přibližný výpočet tepelné kapacity krystalických látek. Začneme s nejjednodušším modelem a postupně jej zpřesňujeme.

11.1 Model nezávislých klasických oscilátorů

Představme si krystal jako útvar složený z částic (atomů nebo molekul), kmitajících kolem svých rovnovážných poloh (viz obr. 11.1). Protože každá částice může kmitat ve třech směrech, odpovídá krystalu složenému z N částic celkem $3N$ oscilátorů. Při teplotě T má klasický oscilátor střední hodnotu energie $k_B T$ a celý krystal má tedy vnitřní energii

$$(11.1) \quad E = 3Nk_B T.$$

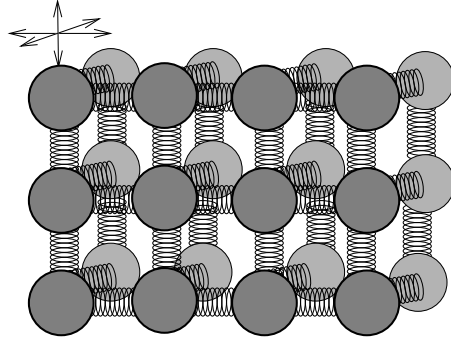
Tepelná kapacita při konstantních vnějších parametrech je derivace vnitřní energie podle teploty, tedy

$$(11.2) \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_B = 3nN_A k_B = 3nR,$$

kde n je počet molů, N_A je Avogadrova konstanta a R je univerzální plynová konstanta. Výsledek je nezávislý na teplotě a říká se mu Dulongův - Petitův zákon. Ukazuje se, že je často v poměrně dobré shodě s experimentálními daty—ale pouze za dostatečně vysokých teplot. Při nízkých teplotách C_V krystalů klesá, což klasická statistická fyzika nedokáže vysvětlit.

11.2 Einsteinův model

Einsteinovi se roku 1907 podařilo aplikovat první poznatky kvantové fyziky na model krystalu a vysvětlit pokles tepelné kapacity s teplotou. Podobně jako v předchozím modelu je představa krystalu jako soubor nezávislých oscilátorů, tentokrát ovšem kvantově mechanických. Einstein uvažoval situaci, kdy každý oscilátor má stejnou frekvenci ω . Jak jsme ukázali dříve, je střední



Obrázek 11.1: Představa krystalu jako $3N$ harmonických oscilátorů: každý atom může kmitat ve třech směrech.

hodnota energie kvantového oscilátoru (počítáme-li energii od energie základního stavu) rovna

$$(11.3) \quad \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \hbar\omega (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}.$$

Vnitřní energie souboru $3N$ takových oscilátorů pak je $3N \langle E \rangle$ a derivací podle teploty (nebo podle β) dostáváme tepelnou kapacitu

$$(11.4) \quad \begin{aligned} C_V &= \frac{\partial E}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{3N k_B (\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \\ &= 3N k_B \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1\right)^2}. \end{aligned}$$

Tato poměrně komplikovaná teplotní závislost (viz obr. 11.2) se zjednoduší v extrémních případech vysokých teplot ($k_B T \gg \hbar \omega$) a nízkých teplot ($k_B T \ll \hbar \omega$).

Při vysokých teplotách je výraz v exponentu malý a exponenciálu lze aproximovat jedničkou, případně Taylorovým rozvojem s prvními dvěma členy,

$$(11.5) \quad e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

pokud se od exponenciály jednička odečítá—jako ve jmenovateli rovnice (11.4). Výraz (11.4) pak přechází v Dulongův - Petitův vztah $C_V = 3N k_B = 3nR$.

Při nízkých teplotách je výraz v exponentu velký a exponenciální funkce je mnohem větší než jedna—jedničku ve jmenovateli vztahu (11.4) lze tedy proti exponenciále zanedbat. Výraz pro tepelnou kapacitu pak přechází ve tvar

$$(11.6) \quad C_V \approx 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}.$$

Tato funkce s klesajícím T velmi prudce klesá k nule.

Einsteinův model má velký přínos v tom, že dokáže snadno zdůvodnit experimentálně prokázaný pokles tepelných kapacit s teplotou—kvantové harmonické oscilátory tvořící krystal

„zamrzají“ v základním stavu. Jsou totiž schopny přijímat energii pouze po kvantech $\hbar\omega$ a typické hodnoty energie $k_B T$ pro nízké teploty je nedokáží excitovat. Model má však i své nedostatky: skutečný pokles tepelné kapacity není tak prudký, namísto exponenciálního průběhu se objevuje kubická závislost, $C_V \propto T^3$. Problém je také s interpretací frekvence ω , krystalu obvykle neodpovídá pouze jediná frekvence, s níž mohou jeho částice kmitat.

11.3 Debyeův model

Zpřesnění Einsteinova kvantového modelu přinesl roku 1912 Debye. Podstata jeho modelu spočívá v tom, že

- krystal nekmitá na jediné frekvenci, chová se spíše jako kvazikontinuum s téměř spojitým spektrem frekvencí,
- počet frekvencí je však omezen—vlnová délka stojatých vln nemůže být kratší než meziatomová vzdálenost.

Předpokládá se, že počet možných frekvencí v intervalu mezi ω a $\omega + d\omega$ je $g(\omega)d\omega$ a tím pádem vnitřní energie krystalu je

$$(11.7) \quad E = \int_0^{\omega_m} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega,$$

kde ω_m je maximální hodnota frekvence v krystalu. Pro vlastní výpočet však nejprve potřebujeme určit a) hustotu frekvencí $g(\omega)$ a b) maximální frekvenci ω_m .

a) Při určování $g(\omega)$ se postupuje podobně jako v případě elektromagnetického záření. Pro jednu polarizaci můžeme najít počet módů s velikostí vlnového vektoru v intervalu $(k, k + dk)$ jako

$$(11.8) \quad g_1(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

(index 1 značí, že se jedná o jedinou polarizaci). Je-li fázová rychlost vlnění nezávislá na frekvenci a rovna v , je $k = \omega/v$ a pro hustotu frekvencí dostáváme

$$(11.9) \quad g_1(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega.$$

V krystalu však každému vlnovému vektoru mohou příslušet tři různé polarizace: dvě pro příčné kmity a jedna pro podélné. Rychlost příčných (transverzálních) vln v_t je odlišná (obvykle nižší) od rychlosti podélných (longitudinálních) vln v_l . Pro hustotu frekvencí pak dostáváme

$$(11.10) \quad g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right).$$

Pro snadnější postup je vhodné pracovat se „zprůměrovanou“ rychlostí v , definovanou pomocí

$$(11.11) \quad \frac{1}{v^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right),$$

takže vztah (11.10) lze psát ve tvaru

$$(11.12) \quad g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3}.$$

b) Maximální frekvenci ω_m lze získat z předpokladu, že celkový počet frekvencí je $3N$, tedy

$$(11.13) \quad \int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = 3N.$$

Odkud plyne tento požadavek? Celý krystal je tvořen N částicemi navzájem spojenými pružnými vazbami. Tato soustava má celkem $3N$ stupňů volnosti, z nichž tři připadají na translační pohyb hmotného středu soustavy, tři na rotace soustavy jako celku a zbývajících $3N - 6$ stupňů volnosti odpovídá vzájemným vibracím. Protože N je velké—řádově Avogadrova konstanta—lze vůči němu šestku zanedbat a počet možných vibračních módů odpovídá vztahu (11.13). Dostáváme tedy

$$(11.14) \quad \frac{3V}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N,$$

$$(11.15) \quad \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2v^3} = 3N$$

a tedy

$$(11.16) \quad \omega_m = \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{1/3} v.$$

Vnitřní energie krystalu je tedy podle (11.7)

$$(11.17) \quad \begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_m} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ &= \frac{9N}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \end{aligned}$$

Tento vztah si upravíme substitucí $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ a definováním takzvané „Debyeovy teploty“ θ jako

$$(11.18) \quad \theta \equiv \frac{\hbar\omega_m}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2N}{V} \right)^{1/3}.$$

Dostáváme tak

$$(11.19) \quad E = 9N\hbar\omega_m \left(\frac{T}{\theta} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Tento integrál nelze vyjádřit jednoduchým analytickým výrazem jako funkci teploty. Můžeme však opět uvažovat extrémní případy vysokých a nízkých teplot.

Pro vysoké teploty $T \gg \theta$ nabývá integrační proměnná x v integrálu (11.19) pouze malých hodnot $x \ll 1$, takže výraz ve jmenovateli lze nahradit $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$ a integrál pak je

$$(11.20) \quad \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\theta/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3,$$

takže vnitřní energie je

$$(11.21) \quad E \approx 3N\hbar\omega_m \frac{T}{\theta} = 3Nk_B T.$$

Tomu odpovídá tepelná kapacita

$$(11.22) \quad C_V = 3Nk_B,$$

tedy Dulongův - Petitův zákon vyplývá též z Debyeova modelu při vysokých teplotách.

Při nízkých teplotách je horní integrační mez v rovnici (11.19) velká, $\theta/T \gg 1$; pro tak velké hodnoty integrační proměnné x dominuje v integrandu jmenovatel s exponenciálou a celý integrand je pak prakticky nulový. Horní mez pak lze přibližně nahradit nekonečnem, tedy

$$(11.23) \quad \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \approx 6,49,$$

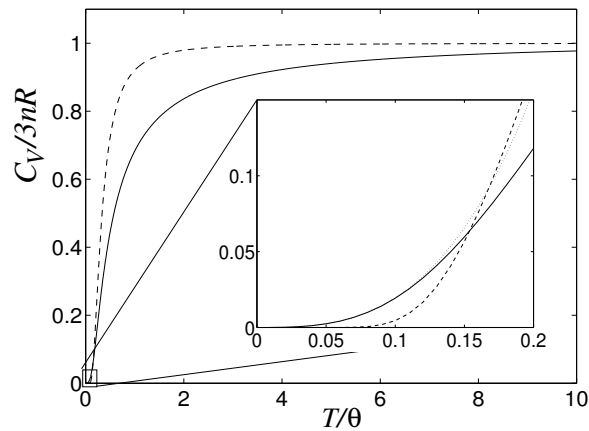
přičemž uvedený analytický výraz pro integrál s nekonečnou mezí lze najít v tabulkách, případně ověřit numericky. Vnitřní energie krystalu je pak

$$(11.24) \quad \begin{aligned} E &\approx \frac{\pi^4 9N\hbar\omega_m}{15} \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 = \frac{3\pi^4}{5} N\hbar\omega_m \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 \\ &= \frac{3}{5} \pi^4 Nk_B \frac{T^4}{\theta^3}. \end{aligned}$$

Derivací podle teploty pak dostáváme tepelnou kapacitu

$$(11.25) \quad C_V = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \frac{T^3}{\theta^3},$$

čili $C_V \propto T^3$, jak odpovídá experimentálním datům (pro srovnání průběhu s Einsteinovým modelem viz obr. 11.2).



Obrázek 11.2: Srovnání závislosti tepelné kapacity na teplotě v Debyeově (plná čára) a v Einsteinově modelu (čárkovaná čára; frekvence oscilátorů je tu rovna maximální frekvenci Debyeova modelu, tedy $\omega = k_B\theta/\hbar$). Tečkovaná čára je asymptotické chování Debyeova modelu $\propto T^3$ podle rovnice (11.25).

| Li | C | Na | Al | Si | Fe | Cu | Ge | Ag | W | Au | Pb |
|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 344 | 2 230 | 158 | 428 | 645 | 470 | 343 | 374 | 225 | 400 | 165 | 105 |

Tabulka 11.1: Přibližné hodnoty Debyeovy teploty (v K) pro různé prvky (podle C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed., Wiley, 1996). Hodnota pro uhlík odpovídá diamantu.

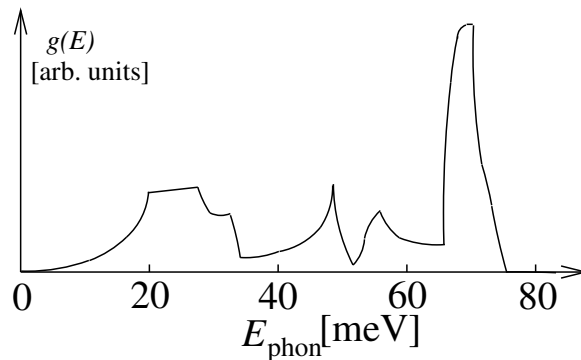
V předchozích vztazích vystupuje látkový parametr θ , Debyeova teplota. Jakých hodnot zhruba nabývá? Dosadíme-li do vztahu pro maximální frekvenci

$$(11.26) \quad \omega_m = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} v$$

hustotu počtu částic $N/V \approx 10^{30} \text{m}^{-3}$ a rychlost zvuku v krystalu $v \approx 10^3 \text{m/s}$, dostáváme

$$(11.27) \quad \theta = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \approx 10^2 \text{K}.$$

Hodnoty Debyeovy teploty pro některé prvky jsou uvedeny v tabulce 11.1. Je vidět, že náš řádový odhad odpovídá skutečnosti ve většině případů. Za pokojových teplot jsme většinou dostatečně vysoko nad Debyeovou teplotou, takže Dulongův - Petitův zákon poměrně přesně platí. Diamant má naproti tomu Debyeovu teplotu mimořádně vysokou (atomy jsou namačkány k sobě těsněji a frekvence jejich kmitů je velká) a už za pokojových teplot se chová jako „kvantová látka“.



Obrázek 11.3: Průběh hustoty módů v závislosti na energii fononů, $E_{\text{phon}} = \hbar\omega$ pro křemík.

Přínos Debyeova modelu spočívá ve velice dobré shodě předpovědi s experimentem a ve vysvětlení chování $C_V \propto T^3$ při nízkých teplotách. Podobně jako u Einsteinova modelu dochází k „zamrzání“ vibračních módů, nejprve ale začnou zamrzat ty s nejvyššími frekvencemi. Módy nízkých frekvencí se chovají klasicky až do dosti nízkých teplot—proto tedy není pokles tepelné kapacity tak prudký. Model má však i svá omezení: předpokládá harmonické chování módů (což vylučuje vysvětlení tepelné vodivosti) a též nezávislost rychlosti vln na frekvenci (nulová disperze). Tvar hustoty počtu módů na frekvenci $g(\omega)$ bývá v reálných krystalech také dosti odlišný od našeho vztahu $g(\omega) \propto \omega^2$ (viz obr. 11.3) - přesto však se ukazuje, že výsledná tepelná kapacita je poměrně málo citlivá na konkrétní podobu funkce $g(\omega)$.

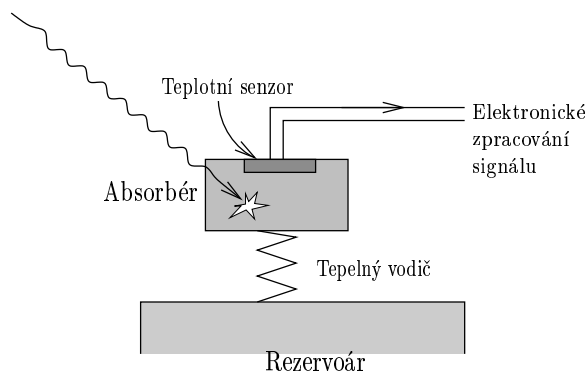
11.4 Poznámky

11.4.1 Vliv volných elektronů

Na tepelné kapacitě kovů se podílejí nejen kmity mřížky, ale i pohyb volných elektronů. Protože elektrony se v kovech za běžných teplot chovají jako kvantově degenerovaný fermionový plyn (viz kapitola o fermionech), je jejich příspěvek k tepelné kapacitě obvykle zanedbatelný. To se však změní za velmi nízkých teplot. Elektronová tepelná kapacita totiž závisí na teplotě přibližně lineárně ($C_{el} \approx n\gamma T$, kde typicky $\gamma \approx 1\text{mJ}/(\text{mol K}^2)$) a klesá tedy mnohem pomaleji než vibrační tepelná kapacita úměrná T^3 . Od určitých teplot níže (např. pro měď od cca 4 K) pak je elektronový příspěvek dominantní a kov má větší tepelnou kapacitu, než předpovídá Debyeova teorie.

11.4.2 Einsteinův model opět na scéně?

Ačkoliv se Einsteinův model běžně považuje za dávno překonaný, ukazuje se, že v některých fyzikálních situacích se může nadále alespoň částečně uplatnit. Nedávné experimenty s kovovými skly (čili amorfními kovovými slitinami, viz např. [M.B. Tang et al., *Applied Physics Letters* **86**, 021910 (2005)]) prokázaly, že k jejich tepelné kapacitě přispívají nejen oscilace debyeovského typu, ale též einsteinovské nezávislé oscilátory. Když se z naměřené tepelné kapacity u slitiny $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27,5}$ rekonstruuje průběh hustoty vibračních módů, objevuje se v něm pík u energií kolem 4,9 meV, tedy u frekvencí kolem 1,2 THz (bývá nazýván „bosonovým píkem“). Pík vystupuje zřetelně nad jinak debyeovské spektrum $\sim \omega^2$. Existenci takového píku potvrzují i experimenty s rozptylem neutronů (např. [A. Meyer et al., *Phys. Rev. B* **53**, 12107 (1996)]). Odkud se takový pík bere? Stále se přesně neví. Spekuluje se s existencí lokalizovaných oscilátorů—samostatných atomů, uvězněných uvnitř větších mnohostěnnů z jiných atomů. Vnitřní atom je jen velmi volně vázán ke svým sousedům, takže jeho pohyb se téměř neúčastní kolektivních vibrací. Je toto správné vysvětlení a jak to prokázat? Třeba tu pravou odpověď najdete právě vy...



Obrázek 11.4: Princip nízkoteplotního mikrokolorimetru pro měření energie dopadajícího záření. Energie nesená např. rentgenovým fotonem ohřeje absorbér a zvýšení jeho teploty detekujeme. Tepelný kontakt s rezervoárem pak vrací teplotu absorbéru na nízkou hodnotu a proces se může opakovat.

11.4.3 Mikrokalorimetry

K čemu je to všechno dobré? Nízká tepelná kapacita znamená, že i malé množství tepla způsobí poměrně velkou změnu teploty. Využívá se toho při konstrukci nízkoteplotních kalorimetrů, sloužících k měření energie dopadajícího záření nebo částic (viz obr. 11.4). Dopadající částice, případně kvantum záření předá svou energii absorberu a zvýší tak jeho teplotu. Změna teploty se detekuje senzorem - termistorem, případně supravodičem pracujícím blízko kritické teploty či jiným zařízením. Například mikrokalorimetr vybudovaný v laboratořích NIST v Coloradu (viz např. [D.A. Wolman et al., *J. Microscopy* **188**, 196 (1997)]) používá jako absorber destičku stříbra o rozměrech $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ochlazenou na zhruba 100 mK umístěnou na tenkém supravodivém filmu. Zařízení je chlazeno pomocí adiabatické demagnetizace paramagnetické soli (viz kapitola o termodynamice). Cílem je měřit energii rentgenových fotonů. Dopadne-li foton na absorber, může zvýšit jeho teplotu tak, že film přejde ze supravodivého stavu do stavu normální vodivosti, což se projeví dočasnou změnou napětí na kontaktech. Po určité době (typicky 1 ms) se absorber díky kontaktu s rezervoárem ochladí na původní teplotu a další foton může být detekován. Tento mikrokalorimetr dokáže měřit energie fotonů např. kolem 5 keV s přesností zhruba 7 eV.

Kapitola 12

Planckův vyzařovací zákon

Hledejme množství energie $E(\omega)d\omega$ elektromagnetického záření v dutině o objemu V , které za tepelné rovnováhy při teplotě T připadá na interval frekvencí $(\omega, \omega + d\omega)$. Záření v dutině můžeme považovat za superpozici stojatých vln. Každá takováto vlna se chová jako (kvantový) harmonický oscilátor. Pokud nebudeme uvažovat energii základního stavu (energii vakua, kterou fyzikálně nedetekujeme), připadá na každý takovýto oscilátor střední energie

$$(12.1) \quad \mathcal{E}(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

12.1 Hustota módů

Zbývá tedy ještě určit, *kolik* takovýchto stojatých vln (módů) má frekvenci v intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$. Označme tento počet $g(\omega)d\omega$. Pro jednoduchost uvažujme krychlovou dutinu o hraně délky L ; frekvence ω závisí na vlnovém čísle k jako $\omega = kc$, kde $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ a $k_x = \frac{\pi}{L}n_x$, atd., a n_x, n_y a n_z jsou přirozená čísla od 1 do nekonečna. Frekvenci pak můžeme vyjádřit jako

$$(12.2) \quad \omega = \frac{\pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

Určeme nejprve počet $\mathcal{N}(\omega)$ módů, které mají frekvenci nižší než ω . Tento počet bude přibližně roven objemu osminy koule o poloměru n_{\max} , vynásobenému počtem možných polarizací připadajících na každou trojici (n_x, n_y, n_z) (viz obr. 12.1). Poloměr n_{\max} získáme ze vztahu $\omega = \frac{\pi c}{L}n_{\max}$ a na každý vlnový vektor připadají dvě ortogonální polarizace; máme tedy

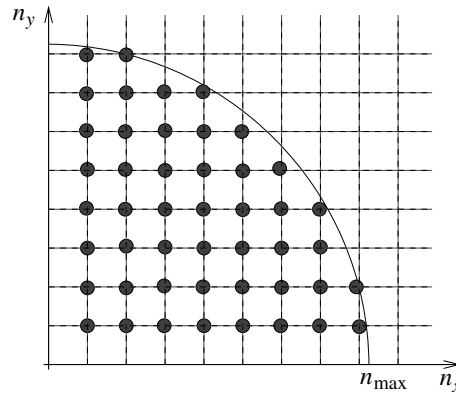
$$(12.3) \quad n_{\max} = \frac{L\omega}{\pi c}$$

a

$$(12.4) \quad \begin{aligned} \mathcal{N}(\omega) &= 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi n_{\max}^3 \\ &= \frac{V\omega^3}{3\pi^2 c^3}. \end{aligned}$$

Hodnotu $g(\omega)d\omega$ dostaneme diferenciací předchozího výrazu, $g(\omega)d\omega = d\mathcal{N}(\omega)$, tedy

$$(12.5) \quad g(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega.$$



Obrázek 12.1: K určení počtu módů s frekvencí menší než ω , dvourozměrný případ.

12.2 Planckovo rozdělení

Množství energie záření s frekvencí v intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ pak je

$$(12.6) \quad E(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} g(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega.$$

Množství energie lze vyjádřit též pomocí vlnové délky záření λ pomocí vztahu $\omega = 2\pi c/\lambda$, jehož diferencováním dostaneme

$$(12.7) \quad d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda.$$

Dosazením vztahu pro ω a $d\omega$ do rovnice (12.6), při vypuštění záporného znaménka (jehož význam je v tom, že pokud zvyšujeme frekvenci, vlnovélka se zkracuje a naopak) dostaneme

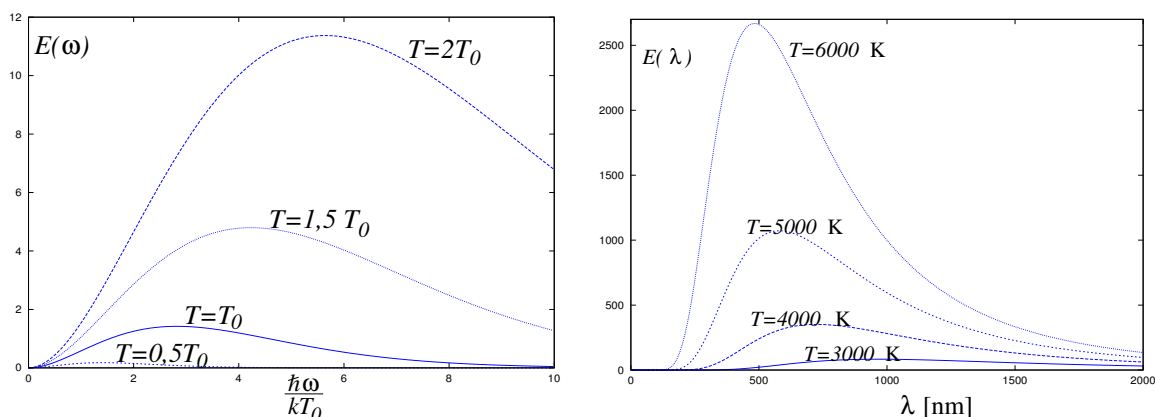
$$(12.8) \quad E(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi Vhc}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} d\lambda.$$

Těmto vztahům se říká Planckův vyzařovací zákon - určují, jak je energie záření rozprostřena ve spektru.

Tvar funkcí $E(\omega)$ a $E(\lambda)$ je zakreslen pro několik různých teplot na obrázcích. Z nich je zřejmé, že

- funkce nabývají nulových hodnot pro argument roven nule i jdoucí k nekonečnu, mezi nimi je jedno maximum
- s rostoucí teplotou roste funkční hodnota pro kteroukoliv hodnotu argumentu,
- s rostoucí teplotou se poloha maxima posouvá k vyšším frekvenčním hodnotám a k nižším hodnotám vlnové délky.

Pro zkoumejme nyní limitní chování těchto funkcí pro nízké frekvence (a dlouhé vlnové délky) a poté pro vysoké frekvence (a krátké vlnové délky).



Obrázek 12.2: Rozložení energie tepelného záření ve frekvenčním spektru a ve spektru vlnových délek.

12.3 Rayleighův - Jeansův zákon

Při frekvencích velmi nízkých ve srovnání s kT/\hbar je $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ a tedy lze exponenciálu nahradit lineární funkcí,

$$(12.9) \quad \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$$

a podobně

$$(12.10) \quad \exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) \approx 1 + \frac{hc}{\lambda kT}.$$

Dosažením do vztahu (12.6) dostaneme

$$(12.11) \quad E(\omega)d\omega \approx \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} d\omega = \frac{V k T \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

a podobně dosažením do (12.8) dostaneme

$$(12.12) \quad E(\lambda)d\lambda \approx \frac{8\pi V h c}{\lambda^5 \left(1 + \frac{hc}{\lambda kT} - 1\right)} d\lambda = \frac{8\pi V k T}{\lambda^4} d\lambda.$$

Tyto rovnice říkají, že hustota energie roste s frekvencí kvadraticky, případně s klesající vlnovou délkou roste s převrácenou čtvrtou mocninou vlnové délky. Všimněme si, že v těchto rovnicích vůbec nevystupuje Planckova konstanta. Rovnice tohoto typu byly odvozeny pro vyzařování černého tělesa před objevem kvantové fyziky. Podle svých původců se jim říká Rayleighův-Jeansův vyzařovací zákon (nejsnáze bychom se k nim dostali, pokud bychom za střední hodnotu energie jednoho módu elektromagnetického pole dosadili kT a vynásobili frekvenční hustotou módů z rovnice (12.5)). Problém nastane, pokud Rayleighův-Jeansův zákon použijeme pro příliš vysoké frekvence (čili krátké vlnové délky) - hustota energie pak roste nade všechny meze. Tomuto paradoxu se říká ultrafialová katastrofa—jakékoliv zahřáté těleso by veškerou svou energii v nekonečně krátkém čase vyzářilo na nekonečně vysokých frekvencích. Tento paradox našel své rozřešení právě v kvantování energie elektromagnetického pole, vedoucímu k Planckovu vyzařovacímu zákonu.

12.4 Wienův posunovací zákon

Všimněme si ještě, jak se mění poloha maxima funkce $E(\omega)$. Derivací podle ω dostaneme

$$(12.13) \quad \frac{d}{d\omega} E(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^2 \frac{3 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right) - \frac{\hbar\omega}{kT} e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2},$$

kde pravá strana nabývá hodnoty 0 pro $\omega = 0$, nebo pro $\omega \rightarrow \infty$ (jmenovatel) a nebo pro nulovou hodnotu čitatele. V čitateli vystupuje frekvence vždy jako součást výrazu $\frac{\hbar\omega}{kT}$, takže hodnota čitatele bude nulová, pokud bude $\frac{\hbar\omega}{kT}$ nabývat určité konkrétní hodnoty ξ , která je řešením rovnice

$$(12.14) \quad 3(e^\xi - 1) - \xi e^\xi = 0.$$

Tuto rovnici lze řešit numericky, přičemž dostaneme $\xi \approx 2,821$, a tedy frekvence ω^* , která odpovídá maximu rozdělení hustoty energie je dána jako

$$(12.15) \quad \omega^* = \xi \frac{kT}{\hbar} \approx 2,821 \frac{kT}{\hbar}.$$

Poloha maxima ve frekvenčním spektru se tedy lineárně posouvá s teplotou—tomuto pravidlu se říká Wienův posunovací zákon.

Podobným způsobem můžeme najít i polohu maxima pro funkci $E(\lambda)$, v tomto případě dostaneme pro vlnovou délku λ^* , na které je maximum energie,

$$(12.16) \quad \frac{hc}{kT\lambda^*} = \zeta,$$

kde ζ je řešením rovnice

$$(12.17) \quad 5(e^\zeta - 1) - \zeta e^\zeta = 0,$$

jejíž numerické řešení dává $\zeta \approx 4,965$ a tedy

$$(12.18) \quad \lambda^* = \frac{hc}{\zeta kT} \approx \frac{hc}{4,965 kT}.$$

Vlnová délka, na které má záření maximální energii, se tedy posouvá nepřímo úměrně teplotě. Otázka k zamyšlení: proč není ω^* rovno $2\pi c/\lambda^*$?

12.5 Celková energie záření

Jaká je celková energie elektromagnetického záření v dutině o objemu V při teplotě T ? Výraz (12.6) integrujeme přes všechny frekvence,

$$(12.19) \quad E(T, V) = \int_0^\infty E(\omega) d\omega = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega = \frac{V k^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Poslední integrál již neobsahuje žádné fyzikální parametry, je to jednoduše číselná konstanta, jejíž hodnotu lze nalézt v tabulkách:

$$(12.20) \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15},$$

takže

$$(12.21) \quad E(T, V) = aVT^4,$$

kde

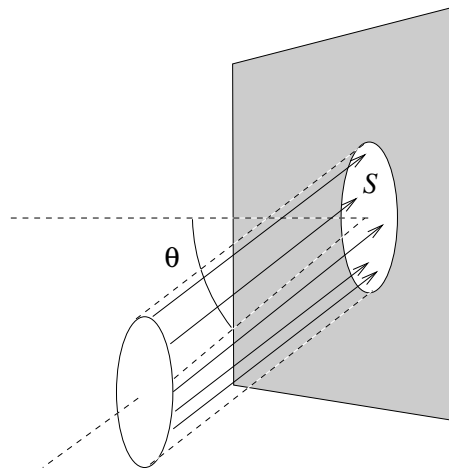
$$(12.22) \quad a = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3} \approx 7,56 \times 10^{-16} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}.$$

12.6 Intenzita vyzařování z dutiny, Stefanův - Boltzmannův zákon

Bude-li v dutině malý otvor o ploše S , jaká bude intenzita unikajícího záření? Uvažujme množství energie, které za jednotku času unikne otvorem dutiny. Záření v dutině je izotropní, takže množství energie šířící se uvnitř dutiny do prostorového úhlu $d\Omega$ je tomuto úhlu úměrné,

$$(12.23) \quad E(V, \Omega)d\Omega = \frac{aVT^4}{4\pi}d\Omega;$$

z dutiny unikne energie záření, které se šíří ve směru otvoru a za danou časovou jednotku se k otvoru stihne dostat. Záření šířící se pod úhlem θ k normále otvoru se k otvoru dostane z objemu o velikosti $Sct \cos \theta$ (viz obr. 12.3); elementární prostorový úhel odpovídající směru θ, φ je $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$, takže celková uniklá energie za čas t bude



Obrázek 12.3: Záření z dutiny, které unikne otvorem o ploše S .

$$(12.24) \quad E(t) = \frac{aSctT^4}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{4}aSctT^4.$$

Intenzita záření je množství vyzářené energie za jednotku času na jednotku plochy, tedy

$$(12.25) \quad I = \frac{E}{tS} = \frac{ac}{4}T^4 = \sigma T^4,$$

kde

$$(12.26) \quad \sigma = \frac{ac}{4} = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3} \approx 5,67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

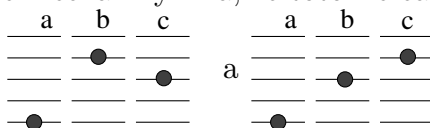
je Stefanova - Boltzmannova konstanta a vztah (12.25) je Stefanův - Boltzmannův zákon.

Kapitola 13

Kvantová statistická rozdělení

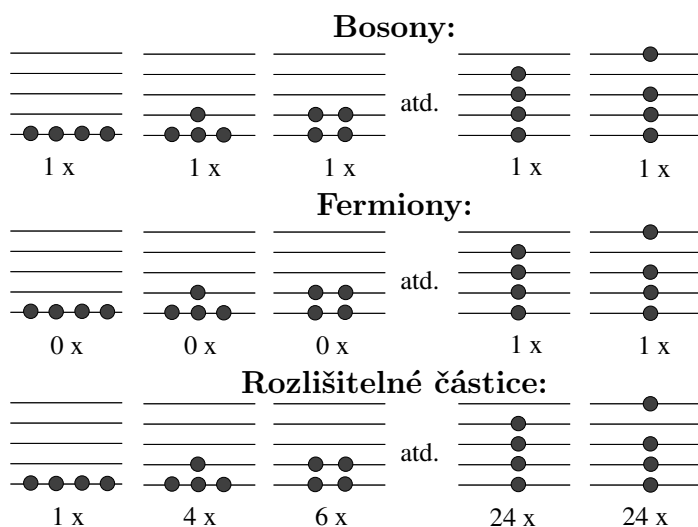
13.1 Nerozlišitelnost částic

Postulát kvantové mechaniky říká, že totožné částice jsou principiálně nerozlišitelné. Znamená

to mimo jiné, že  jsou dva různé stavy, pokud jsou částice a, b a c rozlišitelné, ale jedná se o jeden a tentýž stav, pokud a, b, c jsou tři totožné částice.

Přesněji vyjádřeno, vlnové funkce soustavy totožných částic musejí splňovat určité požadavky na symetrii: vlnové funkce bosonů (celočíslný spin) jsou symetrické vzhledem k záměně dvou částic, tedy $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \psi(r_2, r_1, r_3, \dots)$ atd. Vlnové funkce fermionů jsou naproti tomu antisymetrické, tedy při záměně dvou částic mění znaménko na opačné: $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = -\psi(r_2, r_1, r_3, \dots)$, atd.

Jak se tato vlastnost projeví na fyzikálních vlastnostech? Uvažujme pro jednoduchost čtyři totožné bosony, čtyři totožné fermiony a čtyři rozlišitelné částice a zkoumejme možná obsazení jejich kvantových stavů:



Lze očekávat, že bosony budou mít tendenci sdružovat se na nejnižších energetických hladinách. Při dané teplotě tak budou mít bosonové systémy nižší energii než odpovídající

system totožných částic. Naopak fermionové systémy budou mít při dané teplotě vyšší energii oproti systémům rozlišitelných částic.

Jaká bude střední hodnota \bar{n}_k počtu částic v k tém stavu?

13.2 Matematický popis systémů totožných částic

Pro rozlišitelné částice platí $Z_N = Z_1^N$. Jako první odhad statistické sumy pro nerozlišitelné částice lze použít vztah korigující permutace mezi částicemi,

$$(13.1) \quad Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

Tento vztah je ale použitelný pouze tehdy, je-li velice malá pravděpodobnost toho, že dvě částice (nebo více částic) budou ve stejném stavu - tedy při velkých teplotách a nízkých hustotách částic. Výborně tak tento vztah vyhovuje pro popis molekulových plynů za normálních teplot. Při vysokých hustotách (např. elektronový plyn v kovech) nebo nízkých teplotách (supratekuté helium při $\sim 3\text{K}$, opticky chlazené atomární plyny s teplotami $\sim 100\text{nK}$) je však nepoužitelný. Musíme zvolit jiný přístup.

13.2.1 Reprezentace kvantového stavu pomocí obsazovacích čísel

Místo symetrizované (tedy bosonové) vlnové funkce ve tvaru

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = A [\psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_2(x_3) + \psi_1(x_1)\psi_1(x_3)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\psi_2(x_1)]$$

lze jednodušeji psát

$$(13.2) \quad |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix},$$

což znamená, že dvě částice se nacházejí ve stavu ψ_1 , jedna částice je ve stavu ψ_2 a další stavy jsou neobsazené. Celková energie stavu

$$(13.3) \quad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

pak je

$$(13.4) \quad E = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots = \sum_k n_k E_k,$$

kde $n_1 + n_2 + \dots = N$ je počet všech částic. Statistická suma takového systému pak má tvar

$$(13.5) \quad Z_N = \sum_{n_1+n_2+\dots=N} e^{-\beta(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots)}$$

$$(13.6) \quad = \sum_{\sum_k n_k = N} \prod_{k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k E_k}.$$

Výpočet konkrétní hodnoty tohoto výrazu je však obvykle prakticky nemožný. Pokud by se mohlo sčítat přes *všechny* hodnoty n_k bez podmínky $\sum_k n_k = N$, bylo by možno zaměnit pořadí sumace a násobení. V takovém případě by se statistická suma vypočítala poměrně jednoduše. podmínka $\sum_k n_k = N$ by však nemohla být zachována.

13.2.2 Statistická suma

Pro praktické výpočty se používá kompromis: uvažuje se systém s proměnným počtem částic (tedy patřící do grandkanonického ensamble), pro který však budeme požadovat kromě zadané teploty také *daný střední počet částic* N . Uvažujeme tedy situaci, kdy počet částic není zadán, ale může fluktuovat kolem své střední hodnoty. Relativní fluktuace však klesají jako $1/\sqrt{N}$ a jsou tedy v případě makroskopických systémů zanedbatelné.

Rekapitulace základních myšlenek grandkanonického ensamble:

Systém částic je v rovnováze s rezervoárem částic, částice mohou přecházet oběma směry. Rovnováha bude dosaženo, pokud chemický potenciál μ částic v systému je roven chemickému potenciálu částic v rezervoáru. Hodnota μ se získá jako Lagrangeův multiplikátor při maximalizaci počtu realizací stavů v množině identických systémů za podmínky fixované celkové energie a fixovaného celkového počtu částic. Pro systém, který si může s rezervoárem vyměňovat jeden druh částic je pravděpodobnost realizace kvantového stavu k s energií E_k v systému s N částicemi je

$$(13.7) \quad P_k(N) = \frac{1}{Q(\beta, \mu)} e^{-\beta(E_k - \mu N)},$$

kde

$$(13.8) \quad Q(\beta, \mu) = \sum_{k, N} e^{-\beta(E_k - \mu N)}$$

je *grandkanonická statistická suma*.

Fyzikální význam chemického potenciálu je energie, kterou je potřeba ze systému odebrat, aby při přidání jedné částice zůstala entropie konstantní. Pokud si soustava vyměňuje s rezervoárem více druhů částic, je grandkanonická statistická suma

$$(13.9) \quad Q(\beta, \mu_1, \mu_2, \dots) = \sum_{k, N_1, N_2, \dots} e^{-\beta(E_k - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \dots - \mu_k N_k \dots)},$$

kde N_k je počet částic *ktého* druhu.

Použití formalismu grandkanonického ensmbly pro kvantové systémy totožných částic

1. Systém představuje soubor neinteragujících částic, které mohou být v kvantových stavech $1, 2, \dots, k \dots$ s energiemi E_1, E_2, \dots
2. Pokud je n_1 částic v prvním kvantovém stavu, n_2 ve druhém stavu, atd., bude celková energie systému $n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots + n_k E_k + \dots$
3. Grandkanonická suma této soustavy pak je

$$(13.10) \quad Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_k} \dots e^{-\beta[(n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots) - \mu(n_1 + n_2 + \dots)]}$$

Rovnice (13.10) se dá přepsat ve tvaru

$$(13.11) \quad Q = \sum_{n_1} e^{-\beta(E_1 - \mu)n_1} \times \sum_{n_2} e^{-\beta(E_2 - \mu)n_2} \times \dots \sum_{n_k} e^{-\beta(E_k - \mu)n_k} \dots$$

Střední počet částic v *ktém* stavu pak je

$$(13.12) \quad \bar{n}_k = \frac{1}{Q} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_k} \dots n_k e^{-\beta[n_1(E_1 - \mu) + n_2(E_2 - \mu) + \dots]}$$

$$(13.13) \quad = \frac{\sum_{n_1} e^{-\beta(E_1 - \mu)n_1} \times \sum_{n_2} e^{-\beta(E_2 - \mu)n_2} \times \dots \sum_{n_k} n_k e^{-\beta(E_k - \mu)n_k} \dots}{\sum_{n_1} e^{-\beta(E_1 - \mu)n_1} \times \sum_{n_2} e^{-\beta(E_2 - \mu)n_2} \times \dots \sum_{n_k} e^{-\beta(E_k - \mu)n_k} \dots}$$

$$(13.14) \quad = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\beta(E_k - \mu)n_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta(E_k - \mu)n_k}}.$$

Podobně jako v případě kanonického ensmbly, pro získání této střední hodnoty není nutno provádět dvojí sumaci. Pokud vypočteme

$$(13.15) \quad Q_k = \sum_{n_k} e^{-\beta(E_k - \mu)n_k},$$

dostáváme

$$(13.16) \quad \bar{n}_k = -\frac{1}{Q_k(E_k - \mu)} \frac{\partial Q_k}{\partial \beta}.$$

Parametr μ pak získáme z požadavku, aby celkový střední počet všech částic $\bar{N} = \sum_k \bar{n}_k$ byl roven počtu částic v systému.

Pro dva druhy kvantových částic - bosony a fermiony - vypadá sumace v rovnici (13.15) odlišně:

Bosony

V *ktém* stavu může být libovolně mnoho částic, tedy $n_k = 0, 1, 2, \dots \infty$. Sumací v rovnici (13.15) dostáváme

$$(13.17) \quad Q_k^{(BE)} = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(E_k - \mu)n_k} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_k - \mu)}}.$$

(Pozn.: aby tento zlomek byl konečný pro všechny hodnoty energií, je třeba aby $\mu \leq 0$.) Derivací jako v rovnici (13.16) pak získáme

$$(13.18) \quad \bar{n}_k^{(\text{BE})} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1},$$

což je Boseho - Einsteinovo rozdělení. Udává střední počet bosonů připadajících na jeden kvantový stav s energií E_k při teplotě $T = 1/(k\beta)$, přičemž hodnota μ se určí ze znalosti celkového počtu částic v systému.

Fermiony

V každém kvantovém stavu může být pouze 0 nebo 1 částice, sumace v rovnici (13.15) má tedy pouze dva členy,

$$(13.19) \quad Q_k^{(\text{FD})} = \sum_{n_k=0}^1 e^{-\beta(E_k - \mu)n_k} = 1 + e^{-\beta(E_k - \mu)}.$$

Derivací pak získáme

$$(13.20) \quad \bar{n}_k^{(\text{FD})} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} + 1},$$

což je Fermiho - Diracovo rozdělení. U tohoto rozdělení může být parametr μ jak kladný tak i záporný. Pro nulovou teplotu je parametr μ kladný a nazývá se *Fermiho energie*.

Pro srovnání: u systému rozlišitelných částic platí

$$(13.21) \quad \bar{n}_k = N p_k = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta E_k}$$

a když formálně položíme $\mu \equiv \frac{1}{\beta} \ln \frac{N}{Z_1}$, dostáváme

$$(13.22) \quad \bar{n}_k^{(\text{rozliš.})} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)}}.$$

13.3 Vlastnosti jednotlivých rozdělení

- Pro vysoké teploty a vysoké energie ($E_k - \mu \gg kT$) platí, že $e^{\beta(E_k - \mu)} \gg 1$ a Bose - Einsteinovo rozdělení, Fermi-Diracovo rozdělení, i rozdělení rozlišitelných částic dává stejné výsledky (viz obr. 13.1),

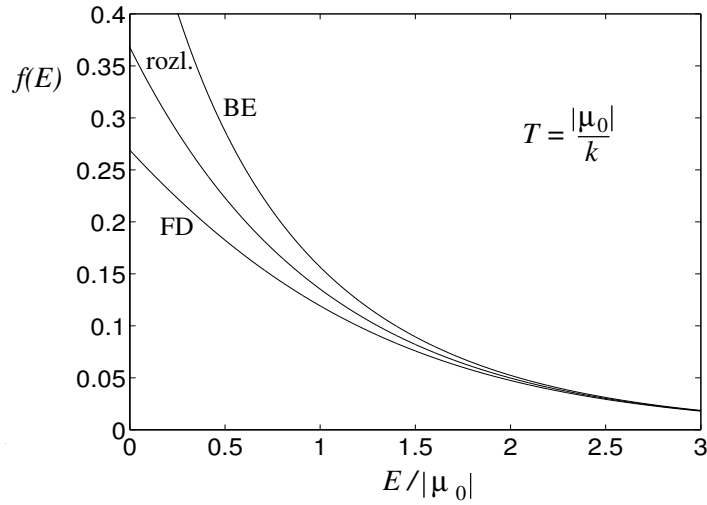
$$(13.23) \quad \bar{n}_k^{(\text{BE})} \approx \bar{n}_k^{(\text{FD})} \approx \bar{n}_k^{(\text{rozliš.})}.$$

Pozor! Hodnota μ sama závisí na teplotě; v obrázcích vystupuje parametr $\mu_0 \equiv \mu(T = 0)$.

- U Fermiho - Diracova rozdělení platí, že $1 + e^{\beta(E_k - \mu)} \geq 1$ a tím pádem

$$(13.24) \quad \bar{n}_k^{(\text{FD})} \leq 1.$$

Toto je v souladu s Pauliho vylučovacím principem, podle kterého nemůže být jeden kvantový stav obsazen více než jedním fermionem (viz obr. 13.2).



Obrázek 13.1: Srovnání rozdělení Bose-Einsteinova (BE), Fermi-Diracova (FD) a rozdělení rozlišitelných částic (rozl.) při vyšších teplotách.

- Při teplotě 0K je $\beta \rightarrow \infty$ a

$$(13.25) \quad e^{\beta(E_k - \mu)} \rightarrow \begin{cases} \infty & \text{pro } E_k > \mu \\ 0 & \text{pro } E_k < \mu \end{cases},$$

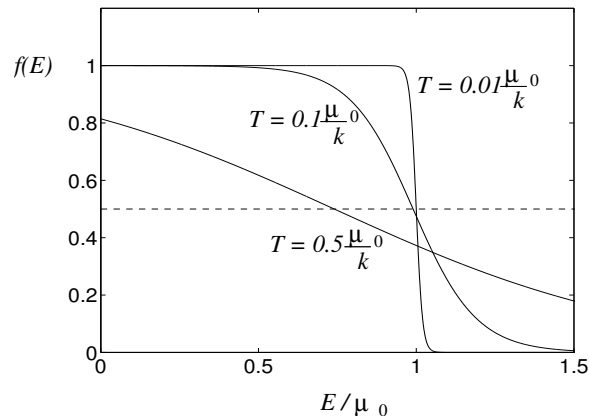
z čehož plyne, že při $T \rightarrow 0$

$$(13.26) \quad \bar{n}_k^{(FD)} \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{pro } E_k > \mu \\ 1 & \text{pro } E_k < \mu \end{cases},$$

tedy při nulové teplotě má μ význam poslední obsazené energetické hladiny.

- Při nenulových teplotách platí pro stav s energií $E_\mu = \mu$

$$(13.27) \quad \bar{n}_\mu^{(FD)} = \frac{1}{e^{\beta \cdot 0} + 1} = \frac{1}{2}.$$



Obrázek 13.2: Fermiho - Diracovo rozdělení při různých teplotách.

13.4 Vlastnosti ideálního fermionového a bosonového plynu

Zanedbává se interakce částic (ideální plyn), je však třeba uvažovat spin částic a to, že jsou nerozlišitelné. Částice s celočíselným spinem se řídí Boseho - Einsteinovým rozdělením, zatímco částice s poločíselným spinem se řídí Fermiho - Diracovým rozdělením.

Většinu nejdůležitějších vztahů pro oba typy částic lze získat ze vztahu

$$(13.28) \quad n(E)dE = g(E)f(E)dE,$$

kde $n(E)dE$ je počet částic s energiemi v intervalu $(E; E + dE)$; $f(E)$ nyní označuje příslušnou rozdělovací funkci,

$$(13.29) \quad f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1}$$

a $g(E)dE$ je degenerační faktor, tedy počet stavů s energiemi v intervalu $(E; E + dE)$. Funkce $g(E)$ závisí na konkrétním typu vnějšího potenciálového pole, zatímco $f(E)$ je stejná pro všechny částice daného typu.

13.4.1 Degenerační faktor

Určeme degenerační faktor $g(E)dE$ pro ideální nerelativistický plyn uzavřený v krychli o hraně délky L . Nejprve určíme počet stavů s energií menší než E , označme ho $\mathcal{N}(E)$. Pro energii jako funkci kvantových čísel n_x, n_y, n_z platí

$$(13.30) \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Všechny kvantové stavy (s výjimkou spinu) lze tedy znázornit pomocí bodů třírozměrného prostoru se souřadnicemi (n_x, n_y, n_z) . Počet stavů s energií menší než E pak odpovídá objemu osminy koule s poloměrem n_{\max} (viz obr. 12.1 pro dvourozměrný případ), vynásobenému spinovou multiplicitou g každého stavu, kde

$$(13.31) \quad E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_{\max}^2,$$

čili

$$(13.32) \quad n_{\max} = \sqrt{2m} \frac{L}{\pi \hbar} E^{1/2}.$$

Tím získáme

$$(13.33) \quad \mathcal{N} = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n_{\max}^3 g$$

$$(13.34) \quad = \frac{g}{6} \pi (2m)^{3/2} \frac{V}{\pi^3 \hbar^3} E^{3/2}.$$

Derivací tohoto výrazu pak dostaneme příslušný degenerační faktor: protože $d\mathcal{N}(E) = g(E)dE$, dostáváme

$$(13.35) \quad g(E) = \frac{d\mathcal{N}(E)}{dE} = \frac{g}{4} (2m)^{3/2} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}.$$

Faktor g říká, kolik spinových stavů přísluší stavu popsánému kvantovými čísly (n_x, n_y, n_z) ; pro elektrony se spinem $1/2$ je $g = 2$, atd.

13.4.2 Výpočet Fermiho energie

Určeme hodnotu Fermiho energie μ pro elektrony v kovu (tedy nerelativistické částice) při teplotě $T = 0\text{K}$, je-li dán počet elektronů v objemové jednotce n_0 . Stačí vyjít z podmínky pro celkový počet částic v jednotkovém objemu

$$(13.36) \quad n_0 = \frac{1}{V} \int_0^\infty g(E)f(E)dE = \frac{g(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\mu E^{1/2}dE$$

$$(13.37) \quad = \frac{g(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \frac{2}{3}\mu^{3/2},$$

odkud plyne

$$(13.38) \quad \mu = \left(\frac{6n_0\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}.$$

13.4.3 Střední energie při nulové teplotě

Jednoduchým výpočtem lze určit střední energii fermionu při teplotě $T = 0\text{K}$, je-li dána Fermiho energie μ :

$$(13.39) \quad \langle E \rangle = \frac{1}{Vn_0} \int_0^\infty Eg(E)f(E)dE = \frac{CV}{Vn_0} \int_0^\mu E^{3/2}dE$$

$$(13.40) \quad = \frac{3}{5}\mu.$$

13.4.4 Degenerační faktor $g(E)$ pro ultrarelativistický plyn

Situace, kdy klidová hmotnost částic je zanedbatelná vzhledem k p/v , tedy $m \approx 0$ a energie je

$$(13.41) \quad E = pc = \hbar ck = \frac{\pi\hbar c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

Podobně jako v předchozím případě je počet stavů dán

$$(13.42) \quad \mathcal{N}(E) = g \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n_{\max}^3,$$

kde však n_{\max} je

$$(13.43) \quad n_{\max} = \frac{EL}{\hbar c \pi},$$

takže

$$(13.44) \quad \mathcal{N}(E) = \frac{g}{6} \pi \frac{VE^3}{\hbar^3 c^3 \pi^3}.$$

Derivací podle E pak získáme

$$(13.45) \quad g(E) = \frac{d\mathcal{N}(E)}{dE} = \frac{gVE^2}{2\pi^2\hbar^3 c^3}.$$

13.5 Energie a tlak ideálního fermionového a bosonového plynu

Při výpočtech vycházíme ze vztahu (13.28), který pak sčítáme přes všechny kvantové stavy; protože můžeme uvažovat kvazispojité spektrum energií, lze pracovat i s fázovým prostorem. Pak lze pro střední počet částic v elementu fázového prostoru $d\Phi$ psát

$$(13.46) \quad n(\Phi)d\Phi = \frac{g}{h^3}f[E(\Phi)]d\Phi,$$

kde g je spinová multiplicita stavů. Ekvivalenci obou postupů si můžeme prověřit např. při výpočtu vnitřní energie systému, jinak si lze vybrat vhodnější metodu podle situace.

13.5.1 Nerelativistický plyn

Výpočet přes energetické stavy

$$(13.47) \quad \begin{aligned} \bar{E} &= \int_0^\infty n(E)EdE = \int_0^\infty g(E)f(E)dE \\ &= \frac{g}{4}(2m)^{3/2} \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty E^{3/2}f(E)dE. \end{aligned}$$

Výpočet přes fázový prostor

$$(13.48) \quad \begin{aligned} \bar{E} &= \int_\Phi E(\Phi)n(\Phi)d\Phi = \frac{g}{h^3} \int_\Phi E(\Phi)f[E(\Phi)]d\Phi \\ &= \frac{gV}{h^3} \int_0^\infty dp \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{p^2}{2m} f\left(\frac{p^2}{2m}\right) p^2 \sin\theta = \frac{gV}{h^3} \cdot 2\pi \cdot 2 \int_0^\infty \frac{p^4}{2m} f\left(\frac{p^2}{2m}\right) dp \\ &= \frac{g}{4}(2m)^{3/2} \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty E^{3/2}f(E)dE. \end{aligned}$$

13.5.2 Relativistický plyn

Výpočet přes energetické stavy

$$(13.49) \quad \bar{E} = \int_0^\infty n(E)EdE = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^\infty E^3 f(E)dE.$$

Výpočet přes fázový prostor

$$\begin{aligned}
 \bar{E} &= \int_{\Phi} E n(\Phi) d\Phi = \frac{g}{h^3} \int_{\Phi} E f(\Phi) d\Phi = \frac{gV}{h^3} \int_{\Phi} pc f(pc) d\Phi \\
 &= \frac{gVc}{h^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} pf(pc) p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \\
 (13.50) \quad &= \frac{gVc}{h^3} 2\pi \cdot 2 \int_0^{\infty} p^3 f(pc) dp = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} E^3 f(E) dE.
 \end{aligned}$$

13.5.3 Souvislost mezi energií a tlakem u ideálního fermionového a bosonového plynu

Nerelativistický případ

Průměrný tlak na stěnu nádoby od jedné částice:

$$(13.51) \quad P' = \frac{f_{\text{prum}}}{S} = \frac{\Delta p}{\Delta t S} = \frac{2p_x v_x}{2lS} = \frac{p_x v_x}{V} = \frac{p_x^2}{mV}.$$

Celkový tlak P získáme integrací přes fázový prostor Φ ,

$$\begin{aligned}
 P &= \int \frac{p_x^2}{mV} n(\Phi) d\Phi = \frac{g}{mV h^3} \int p_x^2 f\left(\frac{p^2}{2m}\right) d\Phi \\
 &= \frac{g}{mh^3 V} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} p^2 \cos^2 \theta f\left(\frac{p^2}{2m}\right) p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \\
 &= \frac{g}{mh^3} \int_0^{\infty} p^4 f\left(\frac{p^2}{2m}\right) dp 2\pi \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\
 &= \frac{g}{mh^3} (2m)^{5/2} 2\pi \frac{2}{3} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} E^{3/2} f(E) dE \\
 (13.52) \quad &= \frac{2g}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} E^{3/2} f(E) dE = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}.
 \end{aligned}$$

Ultrarelativistický případ

Vztah mezi energií a hybností je $E = pc$; příspěvek ke tlaku od jedné částice má tvar

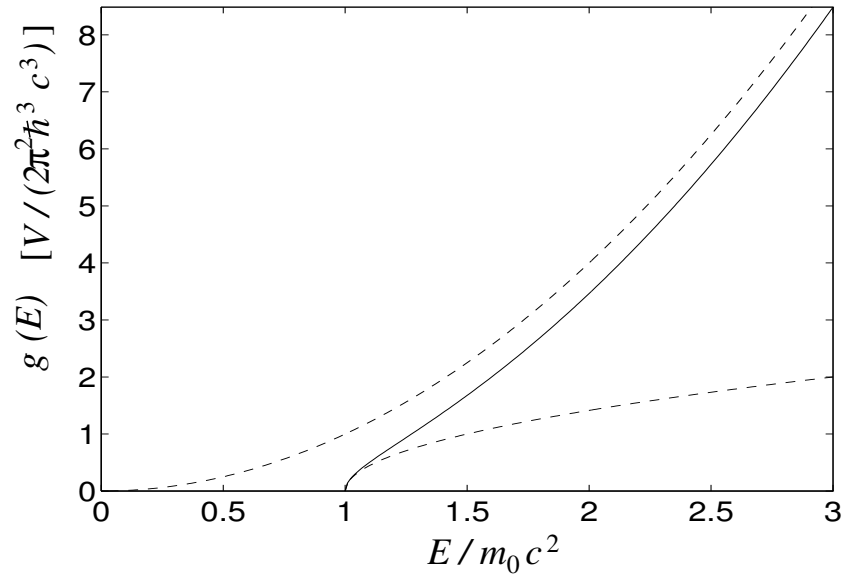
$$(13.53) \quad P' = \frac{p_x c \cos \theta}{V}$$

a tlak ode všech částic pak je

$$\begin{aligned}
 P &= \int \frac{p_x c \cos \theta}{V} n(\Phi) d\Phi = \frac{gV}{8\pi^3 \hbar^3} \frac{c}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} p \cos^2 \theta f(pc) p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi \\
 &= \frac{gc}{8\pi^3 \hbar^3} 2\pi \frac{2}{3} \int_0^{\infty} p^3 f(pc) dp = \frac{gc}{6\pi^2 \hbar^3} c^{-4} \int_0^{\infty} E^3 f(E) dE \\
 (13.54) \quad &= \frac{g}{6\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} E^3 f(E) dE = \frac{\bar{E}}{3V}.
 \end{aligned}$$

13.5.4 Degenerační faktor v obecném relativistickém případě

Při určování počtu stavů připadajících na interval energií $(E, E + dE)$, tedy $g(E)dE$ jsme uvažovali zvlášť nerelativistický případ, kdy kinetická energie je úměrná p^2 a zvlášť ultrarelativistický případ, kdy energie je úměrná p . V nerelativistickém přiblížení je $g(E) \propto E^{1/2}$, pro částice s rychlostí světla je zase $g(E) \propto E^2$. V obecném případě má funkční závislost $g(E)$ tvar jako na obr. 13.3. Zkusme najít explicitní vyjádření pro $g(E)$ a ukázat, že pro $E_k \ll m_0c^2$ a pro $E \gg m_0c^2$ přechází tato funkce v limitě k původním přibližným tvarům. Najděte polohu E^T inflexního bodu. Řešení: obecně $E = \sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2}$; $g(E) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3c^3}(E - E_0)^{1/2}(E + E_0)^{1/2}E$.



Obrázek 13.3: Obecná závislost degeneračního faktoru na celkové energii částice.

Inflexní bod získáme z $g''(E) = 0$ pro $E^T = \sqrt{2/3}m_0c^2 \approx 1,22m_0c^2$.

Kapitola 14

Fermionový plyn

14.1 Tlak elektronů

Odhadněte tlak elektronů v kovech při $T = 0\text{K}$. Řešení:

$$(14.1) \quad P = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{1}{3} n_0 \frac{3}{5} \mu = \frac{1}{5} n_0 \mu.$$

Přibližně $n_0 \approx 10^{30} \text{m}^{-3}$, $\mu \approx 10^{-19} \text{J}$, tedy $P \approx 10^{11} \text{Pa}$.

14.2 Velikost bílých trpaslíků

Bílý trpaslík je hvězda, která spotřebovala své jaderné palivo a tlak záření a atomového plynu nedokázal zabránit gravitačnímu hroucení. Dalšímu hroucení nyní brání tlak degenerovaného elektronového plynu. Čistě na základě vztahů (14.1) a (13.38) a odhadu gravitačního tlaku můžeme najít souvislost mezi hmotností a velikostí bílého trpaslíka řádově odhadnout velikost takového objektu, pokud by měl hmotnost Slunce. Pro tlak elektronového plynu tedy máme

$$(14.2) \quad \begin{aligned} P &= \frac{1}{5} n_0 \mu = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n_0^{5/3} \\ &\sim \frac{\hbar^2}{m} n_0^{5/3}, \end{aligned}$$

kde, protože nám jde pouze o řádový odhad, neuvažujeme číselné faktory, jejichž výsledná hodnota je řádu 1. Tlak, který vyvolává tíha hvězdy lze řádově odhadnout z velikosti gravitační síly $\sim \kappa M^2/R^2$ (κ je gravitační konstanta, M je hmotnost hvězdy a R její poloměr), která působí na plochu $\sim R^2$, tedy

$$(14.3) \quad P \sim \frac{\kappa M^2}{R^4}.$$

Počet elektronů na jednotku objemu dostaneme z úvahy, že elektronů je ve hvězdě zhruba stejně jako protonů a neutronů, které tvoří hlavní část hmotnosti tělesa, tedy počet elektronů

je $\sim M/m_p$ (m_p je hmotnost protonu) a jejich hustota je $n_0 \sim M/m_p R^3$. Porovnáním vztahů pro tlak tedy dostaneme

$$(14.4) \quad \begin{aligned} \frac{\kappa M^2}{R^4} &\approx \frac{\hbar^2}{m} n_0^{5/3} \\ &\approx \frac{\hbar^2 M^{5/3}}{m m_p^{5/3} R^5}, \end{aligned}$$

odkud získáme vztah pro poloměr

$$(14.5) \quad R \approx \frac{\hbar^2}{\kappa m m_p^{5/3}} \frac{1}{M^{1/3}}.$$

Ač by byl přesnější výpočet komplikovanější, z této jednoduché úvahy plyne tvar závislosti $R \propto M^{-1/3}$, tedy s rostoucí hmotností se velikost bílého trpaslíka zmenšuje. Pro sluneční hmotnost $M = 2 \times 10^{30}$ kg z (14.5) dostáváme $R \approx 10^7$ m, tedy 10 tis. km, což je řádově velikost Země. To je vcelku slušný odhad: např. bílý trpaslík Sirius-B, který má zhruba stejnou hmotnost jako Slunce, má poloměr zhruba 5,9 tis. km. Poznamenejme ještě, že uvedený vztah nemůže platit pro libovolné hmotnosti, nad tzv. Chandrasekharovou mezí, což je zhruba 1,4 sluneční hmotnosti, již ani tlak elektronového plynu nedokáže zabránit hroucení hvězdy, elektrony s protony splynou v neutrony a vznikne ještě kompaktnější objekt - neutronová hvězda (případně černá díra).

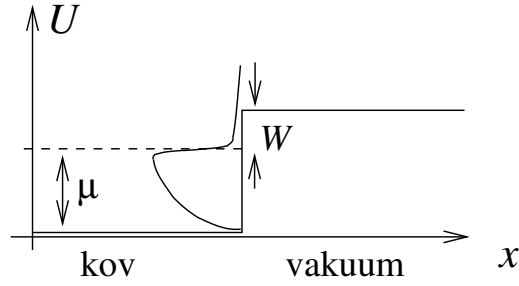
14.3 Richardsonova - Dushmanova rovnice: hustota termoemisního proudu

Rozžhavíme-li kousek nějakého kovu, budou z něj emitovány elektrony. Na tomto principu fungují katodové televizní obrazovky. Poprvé si tohoto jevu všiml roku 1873 britský profesor Frederick Guthrie, když zjistil, že pokud elektricky nabije kovovou kouli a rozžhaví ji, koule ztrácí náboj, je-li nabita záporně, avšak ponechává si kladný náboj.

Problému lze rozumět na základě jednoduché úvahy: elektrony jsou vázány v kovu jako v potenciálové jámě. Na to, aby unikly, potřebují získat dostatečnou energii. Jednou z možností je dodat jim energii elektromagnetickým zářením (fotoelektrický jev), jiná možnost je kov zahřát. Schematicky je situace znázorněna na obr. 14.1. Naprostá většina elektronů má energii pod Fermiho hladinou, při konečné teplotě však část elektronů má dostatečně velkou energii na to, aby překonaly výstupní práci W .

Vypočtíme j_x , tedy složku proudové hustoty od elektronů, které překonají potenciálovou bariéru. K této proudové hustotě přispívají elektrony v různých kvantových stavech - můžeme uvažovat, že to budou všechny ty, jejichž kinetická energie připadající na pohyb ve směru bariéry $p_x^2/2m$ bude větší, než výška bariéry $\mu + W$. Příspěvek k proudové hustotě dj_x bude úměrný náboji elektronu q , rychlosti elektronu ve směru x , tedy p_x/m a počtu elektronů ve stavu odpovídajícímu elementu fázového prostoru $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$. Protože jde o proudovou hustotu, vše musíme vztáhnout na celkový objem V . Počet částic v jednom kvantovém stavu charakterizovaném prostorovými souřadnicemi (x, y, z) a hybnostmi (p_x, p_y, p_z) je podle Fermiho

14.3. RICHARDSONOVA - DUSHMANOVA ROVNICE: HUSTOTA TERMOEMISNÍHO PROUDU



Obrázek 14.1: Potenciální energie elektronů na rozhraní kovu a vakua, Fermiho energie μ , výstupní práce W a průběh četnosti elektronů s danou energií při nenulové teplotě.

- Diracova rozdělení

$$(14.6) \quad \bar{n} = \frac{g}{\exp\left(\frac{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right) + 1},$$

každý takovýto stav zaujímá objem h^3 v šesti-rozměrném fázovém prostoru. Degenerační faktor g je roven dvěma (dvě možné projekce spinu pro elektrony). Příspěvek k proudové hustotě je tedy

$$(14.7) \quad dj_x = q \frac{p_x}{m} \frac{g}{\exp\left(\frac{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right) + 1} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{V h^3}.$$

Celkovou proudovou hustotu získáme integrací tohoto výrazu, přičemž prostorové souřadnice integrujeme přes celý objem $\int \int \int dx dy dz = V$, složky hybnosti p_y a p_z integrujeme od $-\infty$ do ∞ a složku p_x integrujeme od $\sqrt{2m(\mu + W)}$ do ∞ , tedy

$$(14.8) \quad j_x = \frac{qg}{mh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\sqrt{2m(\mu+W)}}^{\infty} \frac{p_x dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

V tomto tvaru se nedá integrál přímo vypočítat, můžeme však využít vhodné zjednodušení: kvůli dolní integrační mezi pro p_x je exponent vždy větší nebo roven W/kT . Uvědomíme-li si, že W má hodnotu řádově několika elektronvoltů (jednu z nejnižších hodnot má cesium s $W \sim 2\text{eV}$) a většina kovů taje při teplotách pod 3000 K, což odpovídá $kT \approx 0,25\text{ eV}$, je exponenciála výrazně větší než 1 v celé integrační oblasti a jedničku můžeme ve jmenovateli zanedbat. Tím pádem dostáváme

$$(14.9) \quad \begin{aligned} j_x &\approx \frac{2q}{mh^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\sqrt{2m(\mu+W)}}^{\infty} \frac{p_x dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} - \mu}{kT}\right)} \\ &= \frac{2q}{mh^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_{\sqrt{2m(\mu+W)}}^{\infty} p_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mkT}\right) dp_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) dp_z \\ &= \frac{4\pi m q k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{W}{kT}}. \end{aligned}$$

Poslední rovnice se nazývá Richardsonova - Dushmanova rovnice a někdy se zapisuje ve tvaru

$$(14.10) \quad j_x = AT^2 e^{-\frac{W}{kT}},$$

kde $A = 1,2 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$.

Své jméno nese tato rovnice jednak po Owenu Willansu Richardsonovi, který termoemisní jevy studoval a roku 1901 publikoval rovnici odvozenou na základě klasické statistické fyziky ve tvaru $j_x \propto \sqrt{T} \exp(-E/kT)$ (všimněme si nesprávné závislosti na teplotě). Saul Dushman pak v roce 1923 odvodil vztah (14.10) založený na statistice fermionů.

14.4 Závislost chemického potenciálu, vnitřní energie, tepelné kapacity a tlaku ideálního fermionového plynu na teplotě

Budeme uvažovat teploty dostatečně nízké, tj. $kT \ll \mu$, což pro elektrony v kovech s μ několika eV znamená teploty nižší než řádově desetitisíce kelvinů. Při nenulových teplotách již nebude integrace tak snadná, jako při odvození vztahu (13.38). Fermiho energii však opět dostaneme z požadavku

$$(14.11) \quad \begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{V} \int_0^\infty g(E) f(E) dE \\ &= C \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) + 1} dE, \end{aligned}$$

kde

$$(14.12) \quad C = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}.$$

Podobně můžeme získat vztah pro celkovou energii elektronového plynu v objemové jednotce, tedy

$$(14.13) \quad \begin{aligned} U &= \frac{1}{V} \int_0^\infty E g(E) f(E) dE \\ &= C \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) + 1} dE. \end{aligned}$$

Pokud se nám podaří vypočítat integrál (14.11), získáme vztah pro $\mu(n_0, T)$, tedy závislost Fermiho energie na hustotě počtu částic a na teplotě. S využitím této závislosti a výpočtem integrálu (14.13) získáme závislost celkové energie fermionového plynu na teplotě a derivací podle teploty tepelnou kapacitu. To nám umožní např. zjistit, jak přispívá elektronový plyn k tepelné kapacitě kovů. Víme také, že u ideálních plynů spolu jednoduše souvisí energie a tlak, takže budeme moci získat stavovou rovnici pro takovýto plyn.

Oba zmiňované integrály jsou příliš komplikované na exaktní výpočet, proto využijeme přibližný postup, který dobře vyhovuje pro $\mu \gg kT$. Upravme nejprve obecný integrál ve tvaru

$$(14.14) \quad \int_0^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE.$$

14.4. ZÁVISLOST CHEMICKÉHO POTENCIÁLU, VNITŘNÍ ENERGIE, TEPELNÉ KAPACITY

Pokusíme se jej vyjádřit jako snadný integrál platný pro nulovou teplotu, tedy

$$(14.15) \quad \int_0^\mu h(E) dE$$

plus nějaká malá korekce. Toho dosáhneme zápisem

$$(14.16) \quad \begin{aligned} \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} &= h(E) + \frac{h(E) - h(E)(e^{\beta(E-\mu)} + 1)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \\ &= h(E) - \frac{h(E)e^{\beta(E-\mu)}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \\ &= h(E) - \frac{h(E)}{e^{-\beta(E-\mu)} + 1}. \end{aligned}$$

Integrál (14.14) tedy můžeme psát ve tvaru

$$(14.17) \quad \int_0^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE = \int_0^\mu h(E) dE + \int_\mu^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE - \int_0^\mu \frac{h(E)}{e^{\beta(\mu-E)} + 1} dE.$$

Zavedme ve druhém integrálu na pravé straně substituci $x = \beta(E - \mu)$ a ve třetím integrálu substituci $x = \beta(\mu - E)$, čímž dostaneme

$$(14.18) \quad \int_0^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE = \int_0^\mu h(E) dE + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{h\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right)}{e^x + 1} dx - \frac{1}{\beta} \int_0^{\beta\mu} \frac{h\left(\mu - \frac{x}{\beta}\right)}{e^x + 1} dx.$$

Dva poslední integrály mají různou horní mez, nicméně příspěvek integrandu bude nezanedbatelný jen pro velmi malé hodnoty x , tím pádem lze v obou případech integrovat ve stejných mezích, aniž by se příliš ovlivnil výsledek. Můžeme tedy psát

$$(14.19) \quad \int_0^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \approx \int_0^\mu h(E) dE + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{h\left(\mu + \frac{x}{\beta}\right) - h\left(\mu - \frac{x}{\beta}\right)}{e^x + 1} dx.$$

Protože nezanedbatelný příspěvek k integrálu pochází pouze od malých hodnot x , tedy $x/\beta \ll \mu$, můžeme funkci $h\left(\mu \pm \frac{x}{\beta}\right)$ rozvinout do Taylorova rozvoje a omezit se na několik málo prvních členů. Máme tedy

$$(14.20) \quad h\left(\mu \pm \frac{x}{\beta}\right) = h(\mu) \pm h'(\mu) \frac{x}{\beta} + \frac{h''(\mu)}{2} \left(\frac{x}{\beta}\right)^2 \pm \frac{h'''(\mu)}{6} \left(\frac{x}{\beta}\right)^3 + \dots$$

a výsledný integrál je

$$(14.21) \quad \int_0^\infty \frac{h(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \approx \int_0^\mu h(E) dE + \frac{2h'(\mu)}{\beta^2} \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + \frac{h'''(\mu)}{3\beta^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x + 1} dx + \dots$$

Poslední dva integrály mohou být nalezeny v tabulkách integrálů, případně vyčísleny numericky. Analytické hodnoty dávají

$$(14.22) \quad \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12},$$

$$(14.23) \quad \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x + 1} dx = \frac{7}{120} \pi^4.$$

Nyní již máme všechny výsledky potřebné pro získání teplotní závislosti parametrů μ , U a tepelné kapacity. Pro získání Fermiho energie z integrálu (14.11) za $h(E)$ dosadíme $h(E) = E^{1/2}$, tedy $h'(\mu) = \frac{1}{2}E^{-1/2}$ a $h'''(\mu) = \frac{3}{8}E^{-5/2}$. Budeme-li uvažovat nejvýše kvadratické členy v T , dostaneme

$$(14.24) \quad n_0 \approx C \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 \mu^{1/2}} \right),$$

odkud plyne

$$(14.25) \quad \mu_0 \approx \mu \left(1 + \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 \mu^2} \right)$$

a

$$(14.26) \quad \mu \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 \mu_0^2} \right) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right],$$

kde μ_0 je Fermiho energie při nulové teplotě daná vztahem (13.38) a $T_F = \mu_0/k$ je tzv. Fermiho teplota.

Podobným způsobem můžeme získat další veličiny, konkrétně

$$(14.27) \quad U \approx \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right],$$

$$(14.28) \quad C_V \approx \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F} \left[1 - \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right],$$

$$(14.29) \quad p \approx \frac{2}{5} n_0 \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right].$$

Z těchto výsledků je především zajímavý vztah pro tepelnou kapacitu, který je pro nízké teploty (což se týká i pokojové teploty, která je typicky mnohem nižší než Fermiho teplota) přímo úměrný teplotě. Je-li např. $T_F = 3 \times 10^4$ K, pak za pokojové teploty tepelná kapacita elektronů je zhruba $0,01 (\pi^2/2) Nk$, kdežto tepelná kapacita krystalové mřížky (při platnosti Dulongova - Petitova zákona) je $3Nk$, takže volné elektrony přispívají jen zhruba jedním procentem k celkové tepelné kapacitě kovu. Pokud by se elektronový plyn choval stejně jako klasický ideální plyn, přispíval by řádově stejnou hodnotou jako mřížka. Důležitý je též průběh tepelné kapacity hluboko pod Debyeovou teplotou - protože tam tepelná kapacita mřížky klesá k nule jako T^3 , tedy mnohem rychleji než lineárně, bude za velmi nízkých teplot příspěvek elektronového plynu k tepelné kapacitě kovu dominantní.

U vztahu pro tlak je důležité, že tlak fermionů je nenulový i při nulové teplotě. Toho jsme využili např. v úloze s bílým trpaslíkem. Lze tomu intuitivně rozumět na základě Pauliho principu a relace neurčitosti. Fermiony musí obsazovat různé kvantové stavy; můžeme si představit fázový prostor rozdělený na buňky o rozměrech Δx a Δp_x na každý stupeň volnosti, přičemž v každé buňce sedí jedna částice. Pokud bychom chtěli u takového systému zmenšit objem, musíme snížit Δx , což při zachování relací neurčitostí vede ke zvýšení Δp_x a tedy i ke zvýšení kinetické energie. Aby částice v systému zvýšily kinetickou energii, musíme konat práci, tedy při zmenšování objemu působit proti vzdorující síle. To je tedy původ tlaku fermionového plynu. Naproti tomu bosony mohou při nulové teplotě všechny sedět ve stejném základním jednočásticovém stavu. Jsou-li drženy v nádobě běžné velikosti, je jejich tlak plynoucí z relací neurčitosti zcela zanedbatelný.

Kapitola 15

Boseho - Einsteinova kondenzace

15.1 Od teorie k experimentu

Ačkoliv teoretické základy Boseho Einsteinovy kondenzace byly položeny před více než 80 lety, experimentální realizace tohoto pozoruhodného kvantového jevu je teprve nedávná a celá oblast bosonové kondenzace řídkých plynů nyní prochází velice bouřlivým vývojem.

Teoretické počátky stojí v práci indického fyzika S. Boseho, který roku 1924 přišel s nápadem, jak odvodit Planckův vyzařovací zákon zcela jiným způsobem, než jak to udělal ve svém původním příspěvku Planck. Namísto představy, že záření je soubor harmonických oscilátorů v tepelné rovnováze, uvažoval záření jako plyn nerozlišitelných nehmotných částic. Bose své odvození poslal Einsteinovi s prosbou o komentář. Tomu se jeho přístup velmi líbil, Boseho text přeložil z angličtiny do tehdejšího jazyka vědy—němčiny a nechal publikovat v *Zeitschrift der Physik*. Poté Einstein myšlenku rozpracoval a rozšířil na systémy hmotných nerozlišitelných částic, jejichž počet se zachovává (v následujícím formalismu to odpovídá zobecnění systému z případu s nulovým chemickým potenciálem na nenulový). Narozdíl od systémů rozlišitelných částic vykazuje systém bosonů za nízkých teplot zvláštní vlastnosti—částice mají tendenci se v mnohem větší míře shlukovat - kondenzovat v nejnižším energetickém stavu. To se projeví v některých termodynamických veličinách (závislost tepelné kapacity na teplotě) i v chování, kdy makroskopický systém vykazuje vlastnosti odpovídající normálně jednočásticové vlnové funkci.

Některé bosonové systémy vykazují vlastnosti, jež lze chápat jako podobné Boseho Einsteinově kondenzaci. Příkladem je přechod kapalného helia do supratekutého stavu kdy vymizí veškerá viskozita a tepelná kapacita projde takzvaným lambda bodem. Jiným příkladem může být systém Cooperových párů (párů elektronů s opačně orientovaným spinem interagujících prostřednictvím mřížkových vibrací) v supravodiči. Nicméně tyto systémy lze popsat jako bosonové kondenzáty jen kvalitativně a velmi přibližně. Na rozdíl od původního Einsteinova modelu ideálního plynu je totiž v těchto systémech naprosto podstatná vzájemná interakce částic. Jakým způsobem však co nejlépe realizovat ideální bosonový kondenzát?

Problém je v tom, že pokud chceme, aby částice interagovaly jen minimálně, musejí být v dostatečné vzdálenosti od sebe - čili musíme pracovat se zředěnými plyny. To však přináší další problém - kritická teplota kondenzace klesá s klesající hustotou částic. Čím řidší plyn máme, na tím nižší teplotu musíme systém chladit. Právě technologie chlazení atomů nakonec přinesly rozhodující průlom v této oblasti. Pro získávání zvláště nízkých teplot je zapotřebí působit na

atomy vhodnou kombinací optických a magnetických polí. Za hlavní příspěvky v této oblasti byla udělena Nobelova cena za fyziku v roce 1997 (Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji a William D. Phillips). Samotná Boseho Einsteinova kondenzace atomárního plynu byla poprvé uskutečněna v roce 1995 a odměna v podobě Nobelovy ceny za ni přišla roku 2001 (Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle a Carl E. Wieman). Dnešní experimenty testují nejrůznější možnosti manipulací s těmito kondenzáty: koherentní skládání kondenzovaných atomů do molekul a rozebírání je zpět, vytváření vírů, interference několika kondenzátů podobně jako interference optických polí a mnoho dalších. Některé vlastnosti kondenzátů jsou analogické koherentnímu laserovému světlu. V době, kdy byl sestaven první laser, neměli lidé tušení, k čemu to může být někdy dobré. Jaké všechny aplikace nakonec nalezneme Boseho Einsteinova kondenzace se dnes také můžeme jen dohadovat.

15.2 Chemický potenciál a kritická teplota

Střední počet bosonů nacházejících se v n -tém stavu závisí na energii tohoto stavu E_n a je dán rozdělovací funkcí

$$(15.1) \quad f(E_n) = \frac{1}{e^{\frac{E_n - \mu}{k_B T}} - 1}.$$

V tomto vztahu je μ chemický potenciál, obecně závisící na teplotě a na počtu částic v daném prostoru. Jak teplotní závislost pro μ vypadá? Než se pokusíme určit konkrétní průběh, najděme jeho některé důležité obecné vlastnosti.

Položme pro jednoduchost hodnotu energie základního stavu rovnu nule. V tom případě μ **nemůže nabývat kladných hodnot**. Proč? Pokud by μ bylo kladné, dával by pak vztah (15.1) pro počet částic v základním stavu ($E_n = 0$) zápornou hodnotu, což je nemožné. Při vysokých teplotách lze očekávat, že Boseho - Einsteinovo rozdělení bude přecházet v Maxwellovo - Boltzmannovo rozdělení,

$$(15.2) \quad f(E_n) \approx e^{-\frac{E_n - \mu}{k_B T}} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

(toto je úměrné pravděpodobnosti nalezení částice ve stavu s energií E_n). To nastane tehdy, když $e^{(E_n - \mu)/k_B T} \gg 1$ a jedničku ve jmenovateli (15.1) lze zanedbat. Taková situace se objeví, pokud bude mít μ výrazně zápornou hodnotu. Pokud teploty snižujeme, bude chemický potenciál μ růst, což vede ke zvyšování středního počtu částic v nejnižších stavech. Růst chemického potenciálu však není neomezený—nemůže překročit nulovou hodnotu. Obvykle dochází k tomu, že při jisté kritické teplotě T_c chemický potenciál dosáhne nulové hodnoty a na té zůstává při všech teplotách nižších než T_c . V takové situaci je populace excitovaných stavů limitována hodnotou $1/(e^{E_n/k_B T} - 1)$, kdežto počet částic v základním stavu může být neomezený. Hromadění velkého množství částic v základním stavu nazýváme Boseho - Einsteinovou kondenzací. Jak k ní dochází a jaké jsou nejdůležitější vlastnosti Boseho - Einsteinova kondenzátu můžeme určit na základě znalosti dvou faktorů: rozdělovací funkce (15.1) a hustoty stavů.

15.3 Hustota stavů

Uvažujeme-li částici s hmotností m pohybující se volně v objemu V (čili částici v potenciálové jámě), je její energie rovna kinetické energii $E = p^2/2m$. Celkový počet stavů s energií menší než E pak odpovídá objemu koule o poloměru $p = \sqrt{2mE}$, násobenému objemem prostoru V a dělený fázovým objemem jednoho stavu $(2\pi\hbar)^3$, tedy

$$(15.3) \quad G(E) = V \frac{4\pi}{3} \frac{(2mE)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Počet stavů s energiemi v intervalu mezi E a $E + dE$ pak je $g(E)dE$, kde

$$(15.4) \quad g(E) = \frac{dG(E)}{dE},$$

což dává

$$(15.5) \quad g(E) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} E^{1/2}.$$

Pokud je částice držená v pasti s harmonickým průběhem potenciálu, má hustota stavů jiný průběh. Uvažujme anizotropní potenciál s frekvencemi podél hlavních os ω_x , ω_y a ω_z , tedy

$$(15.6) \quad V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2).$$

Energie takovéto částice závisí na třech kvantových číslech,

$$(15.7) \quad E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar(\omega_x n_x + \omega_y n_y + \omega_z n_z),$$

kde $n_{x,y,z} = 0, 1, 2, \dots$ a energii měříme od hladiny základního stavu. Počet stavů s energií menší než E můžeme odhadnout v limitě $E \gg \hbar\omega_{x,y,z}$ pomocí objemu jehlanu v prostoru souřadnic n_x , n_y a n_z . Tento jehlan má vrchol v počátku a jeho hrany ležící v osách n_x , n_y a n_z jsou ohraničeny hodnotami $E/(\hbar\omega_x)$, $E/(\hbar\omega_y)$ a $E/(\hbar\omega_z)$. Objem takového jehlanu je

$$(15.8) \quad G(E) = \frac{E^3}{6\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z},$$

což nám opět umožňuje určit počet stavů $g(E)dE$ v intervalu E a $E + dE$ pomocí $g(E) = dG/dE$, tedy

$$(15.9) \quad g(E) = \frac{1}{2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z} E^2.$$

Podobně jako v případě částice v potenciálové jámě jde o mocninnou závislost. Některé další vztahy lze odvodit podobným způsobem pro potenciálovou jámu i pro oscilátor a proto bude vhodné použít obecný vztah

$$(15.10) \quad g(E) = C_\alpha E^{\alpha-1},$$

kde $\alpha = 3/2$ pro částici v pravoúhlé potenciálové jámě a $\alpha = 3$ pro třírozměrný oscilátor. Konstanty vystupující v rovnici (15.10) pak jsou

$$(15.11) \quad C_{3/2} = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}$$

a

$$(15.12) \quad C_3 = \frac{1}{2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z}.$$

15.4 Kritická teplota

Kritická teplota je nejvyšší teplota, do které je ještě základní stav obsazen makroskopickým množstvím částic. Můžeme ji určit z rovnosti, ve které pokládáme $\mu = 0$, a počet částic v excitovaných stavech je roven celkovému počtu částic, tedy

$$(15.13) \quad N = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T_c}} - 1} g(E) dE.$$

Dosadíme-li sem za $g(E)$ ze vztahu (15.10), dostáváme

$$(15.14) \quad N = C_\alpha \int_0^\infty \frac{E^{\alpha-1}}{e^{\frac{E}{k_B T_c}} - 1} dE.$$

Poslední integrál lze upravit substitucí $u = E/k_B T_c$, tedy

$$(15.15) \quad N = C_\alpha (k_B T_c)^\alpha \int_0^\infty \frac{u^{\alpha-1}}{e^u - 1} du,$$

což umožňuje dostat veličinu T_c mimo integrál a vyjádřit tak N jako výraz úměrný T_c^α . Konstanta úměrnosti pak závisí na konkrétní hodnotě integrálu v rovnici (15.15); tu můžeme získat buď numericky nebo v analytickém tvaru jako

$$(15.16) \quad \int_0^\infty \frac{u^{\alpha-1}}{e^u - 1} du = \Gamma(\alpha)\zeta(\alpha),$$

kde $\Gamma(\alpha)$ je gama funkce a $\zeta(\alpha)$ je Riemannova zeta funkce

$$(15.17) \quad \zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha}$$

(pro odvození vztahu (15.16) viz poznámky). Konkrétně pro $\alpha = 3/2$ je $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ a $\zeta(3/2) \approx 2,612$ a pro $\alpha = 3$ je $\Gamma(3) = 2$ a $\zeta(3) \approx 1,202$. Z rovnice (15.15) tak dostáváme vyjádření pro kritickou teplotu

$$(15.18) \quad k_B T_c = \left(\frac{N}{C_\alpha \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha)} \right)^{1/\alpha},$$

což pro částici v pravoúhlé jámě dává

$$(15.19) \quad k_B T_c \approx 3,31 \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m},$$

kde n je hustota počtu částic $n = N/V$, a pro třírozměrný harmonický oscilátor dostáváme

$$(15.20) \quad k_B T_c \approx 0,94 \hbar (\omega_x \omega_y \omega_z N)^{1/3}.$$

Jak je vidět, v obou případech závisí kritická teplota jednak na charakteristických vlastnostech systému (frekvence oscilátoru, rozměr jámy) a také na počtu částic—s rostoucím množstvím částic roste i kritická teplota.

15.5 Kondenzovaná část

Předpokládejme nyní nižší než kritickou teplotu, $T < T_c$. Integrujeme-li střední počet částic ve stavu s energií E hustotou stavů jako v rovnici (15.13), vyjde integrál menší než je celkový počet částic v systému,

$$(15.21) \quad \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} g(E) dE < N.$$

Kam se však poděly zbývající částice? Nemohou se nacházet jinde, než v základním stavu systému. Připomeňme, že určování počtu částic pomocí integrálu přes hustotu stavů má smysl jen v limitě stavů s vyššími energiemi. Pro nejnižší energie a zvláště pro základní stav musíme mít v patrnosti, že kvantové stavy mají diskrétní povahu. Integrál (15.21) pak má význam *počtu částic nacházejících se v excitovaných stavech*,

$$(15.22) \quad \begin{aligned} N_{\text{ex}} &= C_{\alpha} \int_0^{\infty} \frac{E^{\alpha-1}}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE \\ &= C_{\alpha} \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) (k_B T)^{\alpha}. \end{aligned}$$

S využitím vztahu pro kritickou teplotu (15.18) pak dostáváme

$$(15.23) \quad N_{\text{ex}} = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\alpha}.$$

Ostatní částice v základním stavu pak tvoří *kondenzovanou část*. Počet kondenzovaných částic pak je

$$(15.24) \quad N_0(T) = N - N_{\text{ex}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\alpha} \right].$$

Pro částice v pravoúhlé potenciálové jámě tak máme

$$(15.25) \quad N_0(T) = N - N_{\text{ex}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right],$$

kdežto pro částice v harmonické pasti dostáváme

$$(15.26) \quad N_0(T) = N - N_{\text{ex}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \right].$$

15.6 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita bosonového systému má odlišný průběh nad a pod kritickou teplotou. Uvažujme nejprve teploty nižší než T_c . Chemický potenciál μ je v tom případě nulový a pro celkovou energii systému platí

$$(15.27) \quad \bar{E} = \int_0^{\infty} E f(E) g(E) dE$$

$$(15.28) \quad = C_{\alpha} \int_0^{\infty} E^{\alpha-1} \frac{E}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE = C_{\alpha} \Gamma(\alpha + 1) \zeta(\alpha + 1) (k_B T)^{\alpha+1}.$$

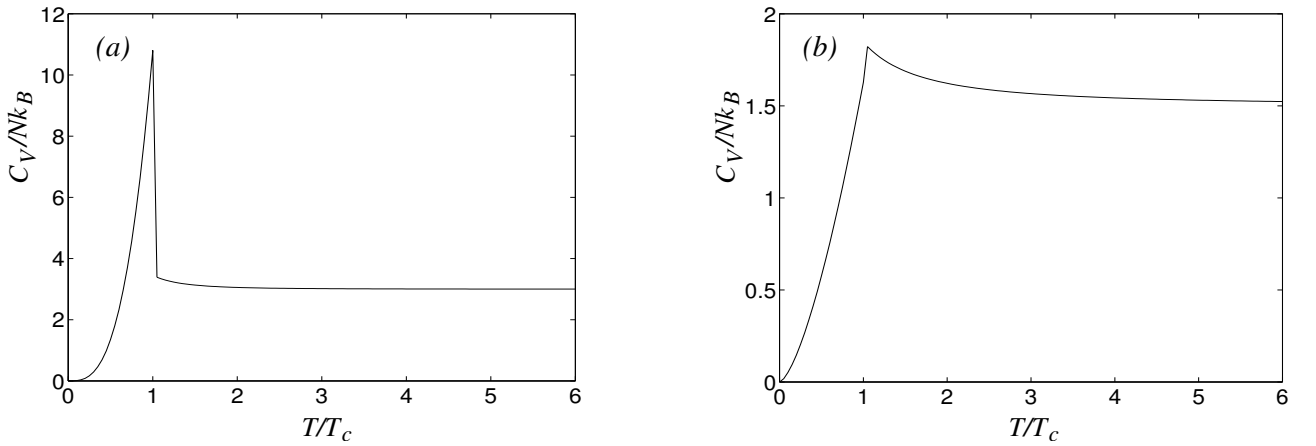
Namísto konstanty C_α můžeme pracovat s výrazem obsahujícím celkový počet částic N ,

$$(15.29) \quad \bar{E} = Nk_B\alpha \frac{\zeta(\alpha+1) T^{\alpha+1}}{\zeta(\alpha) T_c^\alpha}.$$

Derivací podle teploty pak dostáváme tepelnou kapacitu

$$(15.30) \quad C_V = \alpha(\alpha+1) \frac{\zeta(\alpha+1)}{\zeta(\alpha)} Nk_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^\alpha,$$

tedy s klesající teplotou se tepelná kapacita přibližuje k nule (jak očekáváme v soulase se třetím termodynamickým zákonem, průběhy tepelných kapacit viz obr. 15.1).



Obrázek 15.1: Závislost tepelná kapacity Boseho Einsteinova kondenzátu na teplotě, (a) částice v harmonickém potenciálu, (b) částice v pravoúhlé potenciálové jámě.

Pro teploty nad T_c již chemický potenciál není nulový a integrace přes energie vede ke komplikovanějším výrazům. Pro celkový počet částic platí

$$(15.31) \quad N = C_\alpha \int_0^\infty \frac{E^{\alpha-1}}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1} dE$$

a celková energie je

$$(15.32) \quad \bar{E} = C_\alpha \int_0^\infty \frac{E^\alpha}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1} dE.$$

Protože při vyšších teplotách je chemický potenciál záporný a výraz v exponentu nabývá vyšších hodnot, lze zlomek s exponenciálou nahradit přibližným výrazem podle vztahu

$$(15.33) \quad \frac{1}{e^x - 1} \approx e^{-x} + e^{-2x},$$

takže pro počet částic a energii dostáváme přibližně

$$(15.34) \quad N \approx C_\alpha \int_0^\infty E^{\alpha-1} \left(e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} + e^{2\frac{\mu-E}{k_B T}} \right) dE$$

$$(15.35) \quad = C_\alpha \Gamma(\alpha) (k_B T)^\alpha \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} + \frac{e^{2\frac{\mu}{k_B T}}}{2^\alpha} \right)$$

a

$$(15.36) \quad \bar{E} \approx C_\alpha \int_0^\infty E^\alpha \left(e^{\frac{\mu-E}{k_B T}} + e^{2\frac{\mu-E}{k_B T}} \right) dE$$

$$(15.37) \quad = C_\alpha \Gamma(\alpha+1) (k_B T)^{\alpha+1} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} + \frac{e^{\frac{2\mu}{k_B T}}}{2^{\alpha+1}} \right).$$

Když oba výrazy podělíme a uvážíme, že $e^{\frac{\mu}{k_B T}} \ll 1$, dostaneme

$$(15.38) \quad \frac{\bar{E}}{N} = \alpha k_B T \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}} + \frac{e^{\frac{2\mu}{k_B T}}}{2^{\alpha+1}}}{e^{\frac{\mu}{k_B T}} + \frac{e^{\frac{2\mu}{k_B T}}}{2^\alpha}}$$

$$(15.39) \quad = \alpha k_B T \left(1 + \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{2^{\alpha+1}} \right) \left(1 + \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{2^\alpha} \right)^{-1}$$

$$(15.40) \quad \approx \alpha k_B T \left(1 - \frac{e^{\frac{\mu}{k_B T}}}{2^{\alpha+1}} \right).$$

Výraz $e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ můžeme přibližně vyjádřit z rovnice (15.35) jako

$$(15.41) \quad e^{\frac{\mu}{k_B T}} \approx \frac{N}{C_\alpha \Gamma(\alpha) (k_B T)^\alpha}$$

a pokud nahradíme N výrazem s kritickou teplotou z (15.18), můžeme psát

$$(15.42) \quad e^{\frac{\mu}{k_B T}} \approx \zeta(\alpha) \left(\frac{T_c}{T} \right)^\alpha.$$

Tím pádem pro střední hodnotu energie platí

$$(15.43) \quad \bar{E} \approx \alpha N k_B T \left[1 - \frac{\zeta(\alpha)}{2^{\alpha+1}} \left(\frac{T_c}{T} \right)^\alpha \right]$$

a pokud tento výraz derivujeme podle teploty, dostáváme tepelnou kapacitu

$$(15.44) \quad C_V \approx \alpha N k_B \left[1 + (\alpha-1) \frac{\zeta(\alpha)}{2^{\alpha+1}} \left(\frac{T_c}{T} \right)^\alpha \right].$$

Konkrétně pro bosonový plyn v pravoúhlé jámě ($\alpha = 3/2$) dostáváme

$$(15.45) \quad C_V \approx \frac{3}{2} N k_B \left[1 + 0,231 \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]$$

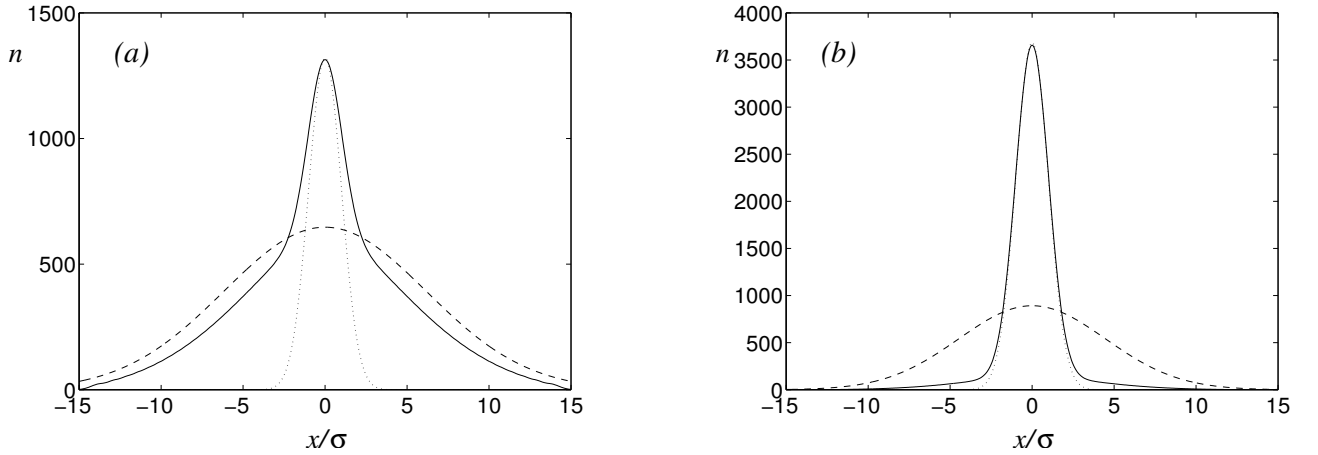
a pro bosony v harmonickém potenciálu

$$(15.46) \quad C_V \approx 3 N k_B \left[1 + 0,150 \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \right].$$

Jak je vidět, v obou případech dostáváme v limitě vysokých teplot výraz odpovídající Dulongovu Petitovu zákonu. Poblíž kritické teploty je však průběh tepelné kapacity dosti neobvyklý: až do T_c tepelná kapacita s teplotou roste, pak se však její průběh lomí a tepelná kapacita klesá ke své asymptotické hodnotě. Podobný zlom v průběhu tepelné kapacity je charakteristický i pro jiné bosonové systémy—objevuje se například v kapalném heliu v bodu přechodu z normální do supratekuté fáze (takzvaný lambda bod).

15.7 Profil hustoty

O tom, že se skutečně podařilo dosáhnout Boseho Einsteinovy kondenzace, svědčí například průběh hustoty částic v závislosti na poloze. Pokud atomový oblak ozáříme laserovým svazkem, jehož frekvence je v rezonanci s některým atomovým přechodem, bude světlo v atomech absorbováno. Absorpce bude záviset na poloze: kde bude hustota atomů větší, bude se více světla pohlcovat. Tímto způsobem lze zjistit $n(\mathbf{r})$, tedy profil hustoty polohy. Tvar takového rozdělení pro dvě různé teploty je na obr. 15.2.

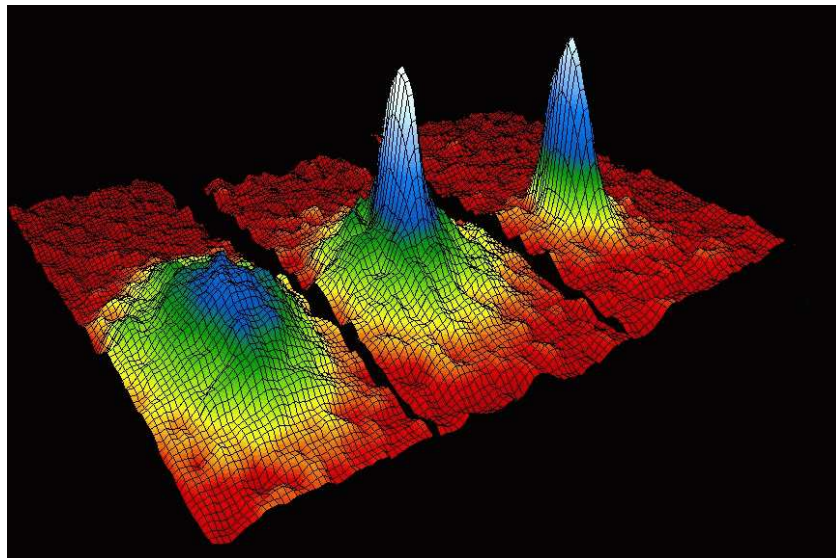


Obrázek 15.2: Profil hustoty počtu částic v harmonickém potenciálu při teplotách nižších než T_c . V obou případech je celkový počet částic $N = 10^4$, takže kritická teplota je $k_B T_c \approx 20, 2\hbar\omega$. Škála polohy je tu dána v jednotkách $\sigma = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$, což odpovídá pološířce základního stavu. (a) $k_B T = 19\hbar\omega$, (b) $k_B T = 10\hbar\omega$. Plná čára odpovídá systému bosonů, čárkovaná čára soustavě rozlišitelných částic za stejné teploty, tečkovaná čára znázorňuje průběh základního stavu oscilátoru. V případě (a) je asi 2000 částic zkondenzovaných v základním stavu a 8000 jich je v excitovaných stavech, v případě (b) je asi 8800 částic kondenzovaných a 1200 v je excitovaných stavech.

Podobným způsobem můžeme proměřit i průběh hustoty rychlostí. Pokud vypneme všechna pole, která vytvářejí past a drží atomy lokalizované, bude se atomový oblak volně rozpínat a padat volným pádem. Předpokládáme-li pro jednoduchost klasický popis pohybu částic, bude mít po určité době t daný atom polohu $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_0 t + \frac{1}{2}\mathbf{g}t^2$, kde \mathbf{g} je vektor gravitačního zrychlení a \mathbf{r}_0 a \mathbf{v}_0 byla poloha a rychlost atomu v okamžik vypnutí pole. Po dostatečně dlouhé době již bude vliv počáteční podmínky polohy \mathbf{r}_0 zanedbatelný vůči vlivu počáteční hodnoty rychlosti \mathbf{v}_0 a rozložení částic nyní odpovídá počátečnímu rozložení rychlostí, $n(\mathbf{r}, t) \approx n(\mathbf{v}_0 t)$. Pro konkrétní hodnoty: atomová past v původním experimentu z roku 1995, za který byla udělena Nobelova cena [M.H. Anderson et al., Science **269**, 198 (1995)] omezovala atomy rubidia do oblasti několika mikrometrů. Při dosažené teplotě řádově 100 nK je termální rychlost atomů přibližně 3 mm/s. Poloha atomů byla sledována cca 60 ms po vypnutí pasti, což znamená, že díky původní rychlosti se oblak atomů rozepne do velikosti zhruba 200 μm . To znamená, že původní rozdělení polohy se zcela ztrácí v rozdělení, odpovídajícím rozdělení rychlosti.

U rozdělení rychlosti (nebo hybnosti) částice v harmonické pasti je důležité, že v termálním stavu při vyšších teplotách jeho pološířka nezávisí na frekvenci oscilátoru a pro hybnost je rovna $\Delta p = mk_B T$. Naproti tomu pološířka rozdělení hybnosti v základním stavu oscilátoru

je na frekvenci závislá, rovna $\Delta p = \sqrt{m\hbar\omega/2}$ (viz příklad o termálním rozdělení polohy a hybnosti harmonického oscilátoru). Pokud bychom tedy měli částice v anizotropní harmonické pasti, můžeme snadno poznat, zda se nacházejí v termálním stavu nebo v základním stavu oscilátoru: proměříme-li její rozdělení vektoru hybnosti, dostaneme pro termální stav symetrické rozdělení—pološírka bude ve všech směrech stejná. Pokud se však částice nacházejí v základním stavu, nebude rozdělení symetrické: ve směrech s vyšší frekvencí bude širší oproti směrům s nižší frekvencí. Právě tato vlastnost pomohla dosvědčit, že se konečně podařilo získat Boseho Einsteinův kondenzát—viz obr. 15.3.



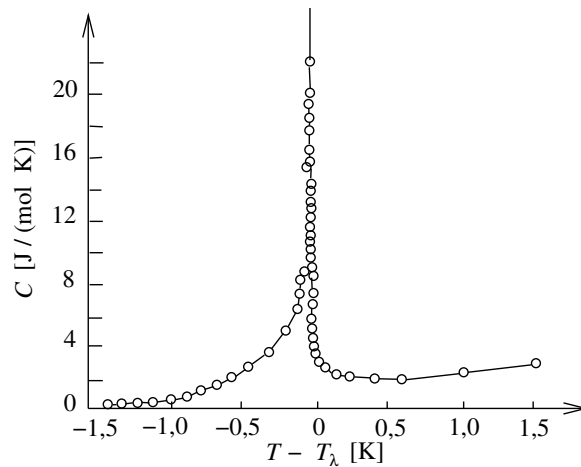
Obrázek 15.3: Experimentálně změřený dvourozměrný profil rychlostí částic při Boseho Einsteinově kondenzaci, data jsou z NIST v Boulderu v americkém státě Colorado (s laskavým svolením E. Cornella).

15.8 Poznámky

15.8.1 Vlastnosti kapalného helia

Atomy helia ${}^4\text{He}$ mají nulový spin a jsou to tedy bosony. Za nízkých teplot by se tedy měl projevit tento jejich kvantový charakter na termodynamických vlastnostech helia. Ovšem pokud s heliem pracujeme za běžných tlaků, stanou se interakce mezi sousedními atomy velmi významné pro jejich dynamiku za mnohem vyšších teplot, než je kritická teplota pro Boseho Einsteinovu kondenzaci: helium zkapalňuje do běžné kapalně fáze dříve, než může zkapalnit do nejnižšího kvantového stavu. Přesto však se u kapalného helia pozorují vlastnosti analogické bosonovému kondenzátu: supratekutost a průchod tepelné kapacity lambda bodem (viz obr. 15.4) k nim patří. Zmiňme se zde stručně o nejzajímavějších vlastnostech této podivuhodné látky.

O zkapalnění helia usiloval řadu let nizozemský fyzik Heike Kamerlingh Onnes. Nakonec se mu to podařilo v roce 1908, kdy po zkapalnění vzduchu zkapalnil vodík a použil jej ke chlazení zkapalňovacího přístroje s heliem. Zjistil při tom, že bod varu helia je při 4,2 K. Za své úspěchy byl odměněn Nobelovou cenou v roce 1913.

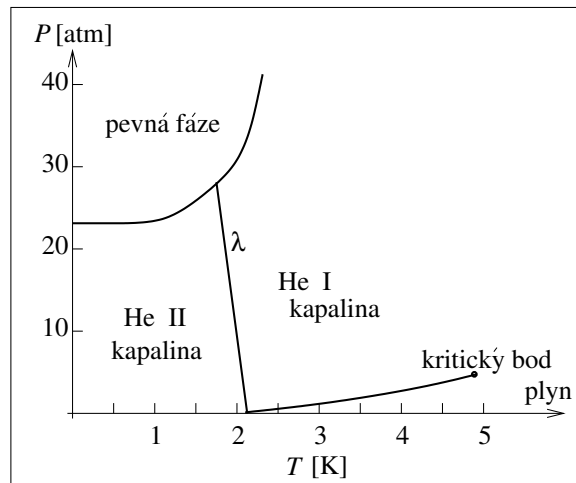


Obrázek 15.4: Průběh tepelné kapacity v lambda přechodu u kapalného helia, upraveno podle [M.J. Buckingham and W.M. Fairbank, „The Nature of the Lambda Transition“, in Progress in Low Temperature Physics III (North Holland Publishing, 1961)].

Helium ${}^4\text{He}$ má narozdíl od běžných kapalin dva trojné body (viz obr. 15.5) a za nízkých teplot se může nacházet ve čtyřech fázích. Ke zkapalnění plynného helia dojde za běžných tlaků při teplotě kolem 5,2 K. Pevná fáze se vyskytuje pouze při tlaku nad $2,5 \times 10^6$ Pa, při nižších tlacích dojde k fázovému přechodu prvního druhu a helium zkapalní. Ovšem kapalné fáze jsou celkem dvě; při ochlazování z kapalné fáze He(I), odpovídající běžným kapalinám, projde helium při teplotách kolem 2 K λ -bodem a dostane se do kapalné fáze He(II). V této fázi ztrácí viskozitu a protéká například tak úzkými trhlínami, jakými žádná běžná kapalina neproteče (10 nm), takovému heliu říkáme supratekuté. Poprvé si této vlastnosti všiml ve 30. letech ruský fyzik Pjotr L. Kapica, který pak za svůj objev získal Nobelovu cenu roku 1978. Supratekuté helium vzlíná po povrchu jakéhokoliv materiálu v cca. 30 nm tenkém tzv. Rollinově filmu. Pokud by bylo drženo v otevřené nádobě, vyteče z ní po jejím povrchu - viz obr. 15.6. Je proto velmi obtížné supratekuté helium držet, stěny nádob musejí být dokonale těsné a po celém povrchu musí být dostatečně chladné. Jinak by se helium z teplejšího místa odpařovalo a na jeho místo by po povrchu neustále proudilo další supratekuté helium.

Díky vysoké tepelné vodivosti (několiksetkrát vyšší než u mědi) nelze He(II) přivést k varu: při ohřívání se bude tato látka vždy vypařovat povrchově. Při fázovém přechodu druhého druhu u helia dochází k nespojitosti v průběhu derivace tepelné kapacity, v průběhu koeficientu teplotní roztažnosti a také elektrické permitivity v závislosti na teplotě.

Supratekutost však má poněkud komplikovanější charakter. Je tu jistá analogie s Boseho Einsteinovou kondenzací, kdy se značné (makroskopické) množství částic nachází ve stejném, základním kvantovém stavu, ale při nenulové teplotě bude vždy jistá část ve vyšších kvantových stavech. Helium II se v řadě případů chová jako směs dvou kapalin, z nichž jedna je supratekutá a druhá normální. Celková hustota helia ρ je pak součtem hustot ρ_s supratekuté složky a ρ_n normální složky, $\rho = \rho_s + \rho_n$. Při poklesu teploty roste podíl supratekuté složky na úkor normální a naopak. Tímto tzv. dvoukapalinovým modelem lze vysvětlit několik zajímavých efektů. Jedním z nich je hodnota viskozity závislá na způsobu měření. Při průchodu tenkou kapilárou vykazuje He(II) nulovou viskozitu, zatímco pokud provádíme měření pomocí souosých disků, z nichž jeden rotuje, druhý je v klidu a mezi nimi je helium, naměříme nenulovou viskozitu. Proudění kapilárou se zúčastní totiž pouze supratekutá složka, zatímco rotující disky s sebou



Obrázek 15.5: Graf koexistence fází pro helium He^4 . Hraniční křivka oddělující fáze I a II (λ -hranice) končí ve dvou trojných bodech.

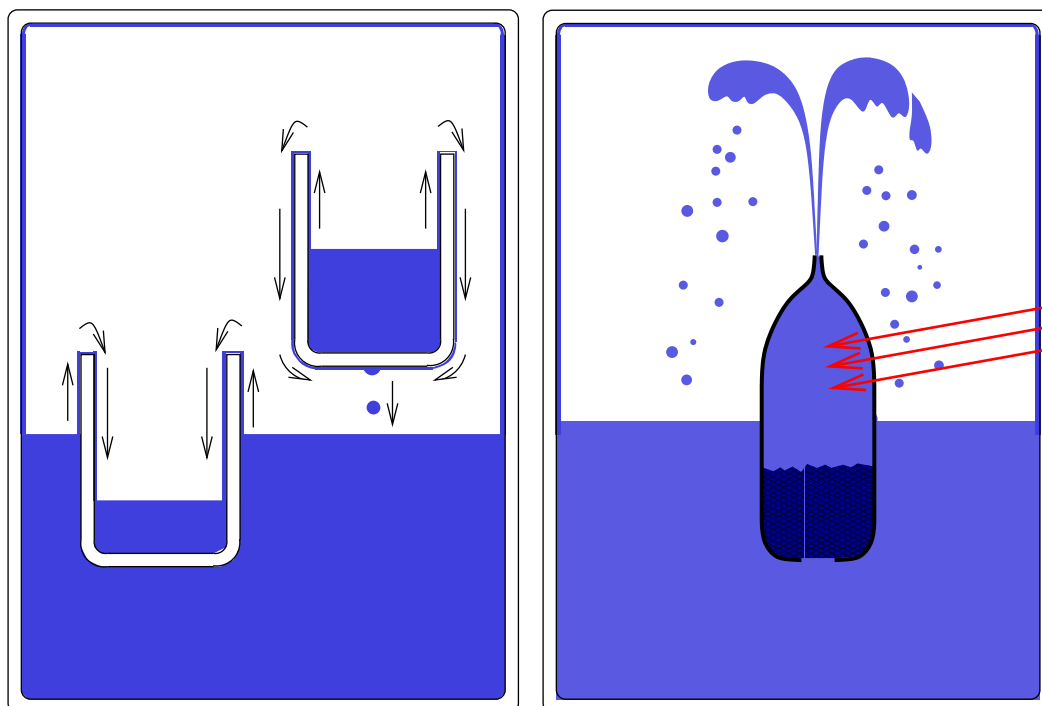
strhávají i normální složku He(II).

Termomechanický efekt nastává tehdy, pokud pórovitá přepážka rozděluje dvě části nádoby se supratekutým heliem a v jedné části nádoby zvýšíme teplotu: dojde tím ke vzrůstu tlaku v ohříváné části nádoby. Přepážkou totiž může proudit pouze supratekutá složka. V teplejším prostoru se bude část supratekuté složky přeměňovat na normální, ta však již nemůže pronikat přepážkou zpět. Snížení koncentrace supratekuté složky však povede k jejímu přílivu z chladnější části. Funguje to i opačně: pokud v jedné části nádoby zvýšíme tlak, dojde tu i ke zvýšení teploty. Na stejném principu pracuje tzv. fontánový jev (viz obr. 15.6). Nádobku na obou koncích otevřenou napěchujeme u dna práškem a částečně ponoříme do kapalného helia II. Práškovou vrstvou může proudit pouze supratekutá složka. Pokud nádobku nad vrstvou prášku zahříváme (např. světelným svazkem), povede přeměna supratekuté složky v normální k přetlaku a tím k nepřetržitému tryskání kapalného helia z horního otvoru baňky.

V supratekutém heliu se může šířit několik druhů zvuku. Tzv. první zvuk je obdobou běžného zvuku, tedy tlakových vln doprovázených oscilací hustoty látky. Druhý zvuk v He II je tvořen teplotní vlnou, při které osciluje poměr mezi supratekutou a normální složkou helia. Tento typ vlnění je hlavní příčinou mimořádně vysoké tepelné vodivosti helia II.

Supratekuté helium protéká úzkými trubicemi bez odporu, ale pouze pokud je jeho rychlost nižší než jistá kritická rychlost, závislá na průměru trubice. Při průměrech 10^{-5} m až 10^{-8} m je kritická rychlost v rozmezí 2 až 20 cm/s. Hrubé vysvětlení existence kritické rychlosti pochází z Landauovy teorie, podle které disipativní brždění toku helia trubicí znamená excitace nových způsobů pohybu vzhledem k hladce se pohybující látce. Nabudit takovéto excitace však lze pouze od určitých hodnot energie, které odpovídají jisté minimální rychlosti excitační vlny. (Lev D. Landau publikoval svou teorii kolektivních excitací v roce 1947 a Nobelovu cenu za ni získal roku 1962.)

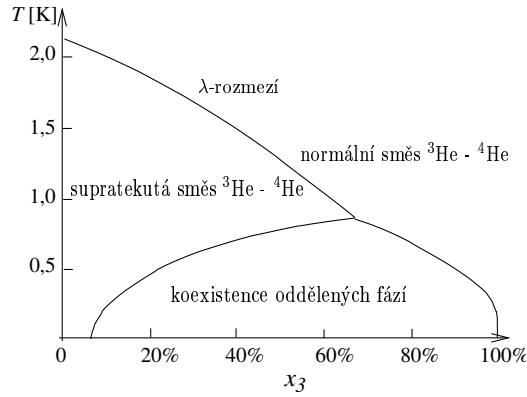
Kromě izotopu ^4He se helium vyskytuje ještě jako ^3He . Tento izotop (v přírodě velmi vzácný s relativním zastoupením $\sim 10^{-6}$) má jaderný spin $1/2$ a se dvěma elektrony je tedy fermion. Vytvořit supratekutou fázi helia ^3He se podařilo v roce 1971 (David M. Lee, Douglas D. Osheroff a Robert C. Richardson, Nobelova cena r. 1996) při teplotě 2,7 mK a tlaku 34 atm.



Obrázek 15.6: Vzlínání supratekutého helia po stěnách nádob v Rollinově filmu a fontánový jev.

Protože se jedná o fermiony, nelze v případě supratekutosti mluvit o bosonové kondenzaci heliových atomů. Dvojice atomů však mohou vytvářet slabě vázané páry obdobné Cooperovým párům v supravodičích, které mají celočíselný spin a jsou tedy bosony. Protože vazba tvořící Cooperovy páry heliových atomů je velmi slabá, je třeba pracovat s mimořádně nízkými teplotami. Narozdíl od elektronových Cooperových párů, které mají celkový spin 0 se spiny ^3He skládají na 1. To vede k dalším zajímavým efektům plynoucím z různých přípustných orientací celkového spinu každého páru a tím k celkové anizotropii. Jako důsledek pak existuje několik typů kondenzátů helia ^3He .

Pro ochlazování na zvláště nízké teploty má velký význam směs obou izotopů. Ta může přejít do supratekuté fáze, přičemž ale poloha λ -bodu závisí na koncentraci ^3He (viz obr. 15.7). Pokud ochlazujeme směs při dané koncentraci pod určitou teplotu, oddělí se od sebe dvě kapalně fáze, z nichž jedna bude mít vyšší koncentraci ^3He než druhá. Teplota, při které takové oddělení nastane, závisí na původní koncentraci ^3He ; křivka těchto teplot se setká s λ rozmezím v tzv. trojkritickém bodu s teplotou 0,87 K a koncentrací ^3He $x_3 = 67\%$. Obsah obou izotopů v obou oddělených fázích závisí na teplotě: ve fázi bohaté na ^3He bude i určité procento ^4He , bude však klesat s teplotou a podobně to bude pro zastoupení ^3He ve fázi bohaté na ^4He . Důležité však je, že ve fázi bohaté na ^4He koncentrace ^3He nikdy neklesne pod 6%, a to ani při nulové teplotě. Pokud má atom helia ^3He projít rozhraním oddělujícím obě fáze, musí při tom získat nebo odevzdat určitou energii (podobně jako molekula vody musí získat energii aby se mohla dostat z kapalně fáze do plynné). Konkrétně pro přechod z fáze bohaté na ^3He do fáze bohaté na ^4He musí atom ^3He získat energii z okolního prostředí. Když budeme mít v nádobě ze dvou stran otevřené dvě takové fáze helia a ze strany s fází bohaté na ^4He budeme odčerpávat páry helia ^3He , budou z fáze bohaté na ^3He proudit atomy ^3He tak, aby jejich koncentrace byla alespoň 6%. Při tom však budou neustále odebírat energii okolí a tak ho ochlazovat. Tímto



Obrázek 15.7: Fázový diagram směsi ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ jako funkce teploty a molární koncentrace x_3 složky ${}^3\text{He}$ v celkové směsi.

způsobem lze dosáhnout teplot až 20 mK.

15.8.2 Integrace výrazu $\int_0^\infty \frac{u^{\alpha-1}}{e^u-1} du$.

Přepišme integrál do tvaru

$$(15.47) \quad \int_0^\infty \frac{u^{\alpha-1}}{e^u-1} du = \int_0^\infty e^{-u} u^{\alpha-1} \frac{1}{1-e^{-u}} du.$$

Protože $e^{-u} < 1$, můžeme poslední zlomek rozvinout do Taylorovy řady

$$(15.48) \quad (1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots,$$

tedy

$$(15.49) \quad (1-e^{-u})^{-1} = 1 + e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} + \dots,$$

takže integrál (15.47) má tvar

$$(15.50) \quad \int_0^\infty e^{-u} u^{\alpha-1} \frac{1}{1-e^{-u}} du = \int_0^\infty (e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} + \dots) u^{\alpha-1} du$$

$$(15.51) \quad = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty e^{-nu} u^{\alpha-1} du.$$

Integrál za sumačním znakem můžeme upravit substitucí $nu = t$, tedy

$$(15.52) \quad \int_0^\infty e^{-nu} u^{\alpha-1} du = \frac{1}{n^\alpha} \int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt = \frac{1}{n^\alpha} \Gamma(\alpha).$$

Sumací pak dostáváme

$$(15.53) \quad \int_0^\infty e^{-u} u^{\alpha-1} \frac{1}{1-e^{-u}} du = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha} \Gamma(\alpha) = \zeta(\alpha) \Gamma(\alpha),$$

kde $\zeta(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\alpha}$ je definiční vztah pro Riemannovu zeta funkci.

Kapitola 16

Řešené úlohy

16.1 Termodynamika

1. Pomocí hustilky na kolo lze dosáhnout tlaku 3×10^5 Pa, pokud jsme začali vzduch stlačovat při teplotě 20°C a atmosférickém tlaku 10^5 Pa. Jakou teplotu má vzduch vytlačovaný z hustilky, uvažujeme-li Poissonovu konstantu pro vzduch $\kappa = 1,4$? Ztráty tepla přes stěny hustilky zanedbejme.

Řešení: Z rovnice adiabáty $pV^\kappa = p_0V_0^\kappa$ můžeme vyjádřit podíl objemů $\frac{V}{V_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-1/\kappa}$ a dosadit do stavové rovnice $\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$, čímž dostaneme vztah pro teplotu $T = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-1/\kappa} T_0$. Protože 20°C odpovídá $T = 283$ K a $p/p_0 = 3$, máme $T \approx 387$ K, což je 114°C .

2. Válec s pístem obsahuje jeden litr vzduchu o tlaku 10^5 Pa za teploty 25°C . Plyn pomalu stlačujeme při konstantní teplotě na konečný objem 0,3 l. Jaká práce se při tom vykoná?

Řešení: Při izotermickém ději je $p = p_0V_0/V$, takže vykonaná práce je

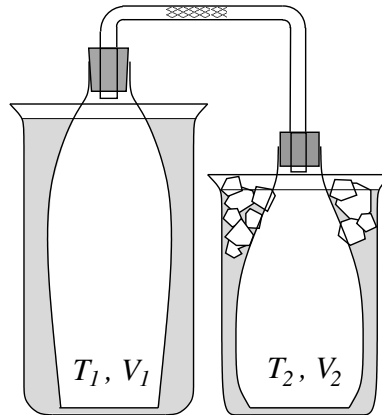
$$(16.1) \quad W = \int p dV = p_0V_0 \int_{V_0}^{0,3 \times V_0} \frac{dV}{V} = p_0V_0 \ln 0,3 = -120\text{J}.$$

Záporné znaménko odpovídá tomu, že byla vykonaná práce na systému.

3. Dvě nádoby o objemech jednoho litru a půl litru jsou spojeny hadičkou s izolující párovitou přepážkou. Ta může zajistit rovnost tlaků v obou nádobách, ne však rovnost teplot. V nádobách je vzduch a pokud mají obě nádoby stejnou teplotu 25°C , je tlak vzduchu 10^5 Pa. Jak se změní tlak, pokud větší nádobu vložíme do vodní lázně o teplotě 60°C a menší nádobu do ledové lázně o teplotě 0°C (viz obr. 16.1)? Jaký bude tlak v soustavě, pokud větší nádoba bude v chladné lázni a menší nádoba v teplejší?

Řešení: Při počátečních podmínkách s tlakem p_0 a teplotou T_0 musí platit stavová rovnice pro celou soustavu s objemem $V_1 + V_2$

$$(16.2) \quad p_0(V_1 + V_2) = nRT_0.$$



Obrázek 16.1: Spojené lahve se vzduchem o různých teplotách

Když nádoby umístíme do lázní s rozdílnými teplotami T_1 a T_2 , dostáváme požadavek rovnosti tlaků

$$(16.3) \quad p = \frac{n_1 R T_1}{V_1} = \frac{n_2 R T_2}{V_2}$$

a zároveň musí být zachováno množství vzduchu v soustavě, tedy

$$(16.4) \quad n_1 + n_2 = n.$$

Tuto soustavu rovnic můžeme vyřešit a pro neznámou p dostaneme

$$(16.5) \quad p = \frac{V_1 + V_2}{T_0 \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)} p_0.$$

Dosadíme-li $T_0 = 278$ K, dostaneme v prvním případě, kdy $T_1 = 333$ K a $T_2 = 273$ K tlak $p = 1,116 \times 10^5$ Pa a ve druhém případě s $T_1 = 273$ K a $T_2 = 333$ K tlak $p = 1,045 \times 10^5$ Pa.

4. Proužek z elastického materiálu má známou souvislost mezi prodloužením x , napínací silou f a teplotou T danou vztahem

$$(16.6) \quad x = af + b(T - T_0) + g(T - T_0)^2,$$

kde a , b a g jsou kladné konstanty a T_0 je referenční teplota. Tepelná kapacita proužku při konstantním prodloužení je

$$(16.7) \quad C_x = \left(2g \frac{x}{a} + A \right) T,$$

kde A je kladná konstanta. Přírůstek vnitřní energie lze zapsat formou kombinované věty termodynamiky jako

$$(16.8) \quad dE = TdS + f dx.$$

- (a) Vyjádřete diferenciál volné energie dF a odvoďte z něj Maxwellovu relaci pro $\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T$.
 (b) S využitím předchozího vztahu a vztahu pro tepelnou kapacitu najděte vyjádření pro entropii jako funkci x a T , $S(x, T)$. Entropie při teplotě T_0 a nulovém prodloužení je S_0 .

- (c) Uvažujme, že na počátku měl proužek teplotu T_0 a prodloužení bylo nulové, $x = 0$. Pak jsme adiabaticky proužek prodloužili o délku Δx . Najděte změnu teploty ΔT .

Řešení:

$$(16.9) \quad dF = dE - SdT - TdS = -SdT + fdx,$$

odkud plyne

$$(16.10) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x.$$

Explicitní výraz pro poslední derivaci získáme, pokud vyjádříme sílu v závislosti na teplotě a prodloužení z rovnice (16.6):

$$(16.11) \quad f(x, T) = \frac{x}{a} - \frac{b}{a}(T - T_0) - \frac{g}{a}(T - T_0)^2,$$

tedy

$$(16.12) \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x = -\frac{b}{a} - \frac{2g}{a}(T - T_0).$$

Entropii můžeme určit, pokud známe její derivace podle dvou nezávislých proměnných. Kromě derivace podle x potřebujeme ještě derivaci podle teploty. Tu můžeme určit ze vztahu pro tepelnou kapacitu. Protože

$$(16.13) \quad C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x,$$

platí

$$(16.14) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{C_x}{T} = 2g\frac{x}{a} + A.$$

Pokud tento vztah integrujeme podle teploty, dostaneme entropii až na nějakou funkci x , tedy

$$(16.15) \quad S(x, T) = \left(2g\frac{x}{a} + A\right)T + \lambda(x).$$

Abychom určili, čemu se rovná $\lambda(x)$, derivujeme poslední rovnici podle x , tedy

$$(16.16) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{2gT}{a} + \lambda'(x).$$

Tento výraz můžeme porovnat se vztahem plynoucím z Maxwellovy relace (16.10):

$$(16.17) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{b}{a} + \frac{2g}{a}(T - T_0).$$

Odtud dostáváme

$$(16.18) \quad \lambda'(x) = \frac{b}{a} - \frac{2g}{a}T_0,$$

tedy

$$(16.19) \quad \lambda(x) = \left(\frac{b}{a} - \frac{2g}{a}T_0 \right) x + \text{const.}$$

a pro entropii pak máme

$$(16.20) \quad S(x, T) = \left(2g \frac{x}{a} + A \right) T + \left(\frac{b}{a} - \frac{2g}{a}T_0 \right) x + \text{const.}$$

Konstantu pak určíme z požadavku, že pro $x = 0$ a $T = T_0$ je $S = S_0$, takže nakonec máme

$$(16.21) \quad S(x, T) = \left(2g \frac{x}{a} + A \right) (T - T_0) + \frac{bx}{a} + S_0.$$

Změnu teploty při adiabatickém protažení dostaneme, když položíme sobě rovné entropie před natažením ($x = 0$ a $T = T_0$) a po natažení ($x = \Delta x$ a $T = T_0 + \Delta T$), tedy

$$(16.22) \quad \left(2g \frac{\Delta x}{a} + A \right) \Delta T + \frac{b}{a} \Delta x = 0,$$

z čehož plyne

$$(16.23) \quad \Delta T = - \frac{\frac{b\Delta x}{a}}{2g \frac{\Delta x}{a} + A}.$$

Pro malá prodloužení pak dostáváme linearizovaný výraz

$$(16.24) \quad \Delta T \approx - \frac{b\Delta x}{aA}.$$

Protože konstanty b , a a A jsou kladné, bude se při prodlužování proužek ochlazovat.

5. Objem pece je 2 m^3 , její vnitřní teplota je 900 K .

- Jak velkou energii má elektromagnetické záření uvnitř pece, předpokládáme-li, že se jedná o rovnovážný stav?
- Jaký výkon bude pec vyzařovat do prostoru otvorem o plošném obsahu 10^{-2} m^2 ?
- Jak se změní frekvence s největší intenzitou, pokud by pec měla teplotu 2700 K , tedy trojnásobnou?
- Jak by se při ztrojnásobení teploty změnil celkový vyzařovaný výkon?

Řešení:

Energie záření v objemu V je

$$(16.25) \quad E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = \frac{4 \times 5,7 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}}{3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}} 2\text{m}^3 \times 900^4 \text{K}^4$$

$$(16.26) \quad = 4,94 \times 10^{-4} \text{J}.$$

Výkon záření z plochy S je

$$(16.27) \quad P = \sigma ST^4 = 5,7 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} 10^{-2} \text{m}^2 \times 900^4 \text{K}^4$$

$$(16.28) \quad = 370,5 \text{W}.$$

Pro frekvenci ω^* , na níž má záření nejvyšší výkon platí

$$(16.29) \quad \frac{\hbar\omega^*}{k_B T} = 2,822,$$

tedy

$$(16.30) \quad \omega^* = 2,822 \frac{k_B T}{\hbar} = 3,48 \times 10^{14} \text{rad/s}.$$

Frekvence s maximálním výkonem závisí na teplotě lineárně, tedy při ztrojnásobení frekvence se též ztrojnásobí. Výkon záření je úměrný čtvrté mocnině teploty, tedy při ztrojnásobení teploty se výkon zvýší $3^4 = 81$ krát.

6. Na obrázku 16.2 je v pV diagramu znázorněn cyklus, provedený s jedním molem ideálního jednoatomového plynu. Plyn nejprve izotermicky expanduje, až zdvojnásobí svůj objem na $2V_1$, pak plyn izobaricky stlačujeme a nakonec ho adiabaticky stlačíme na původní objem.

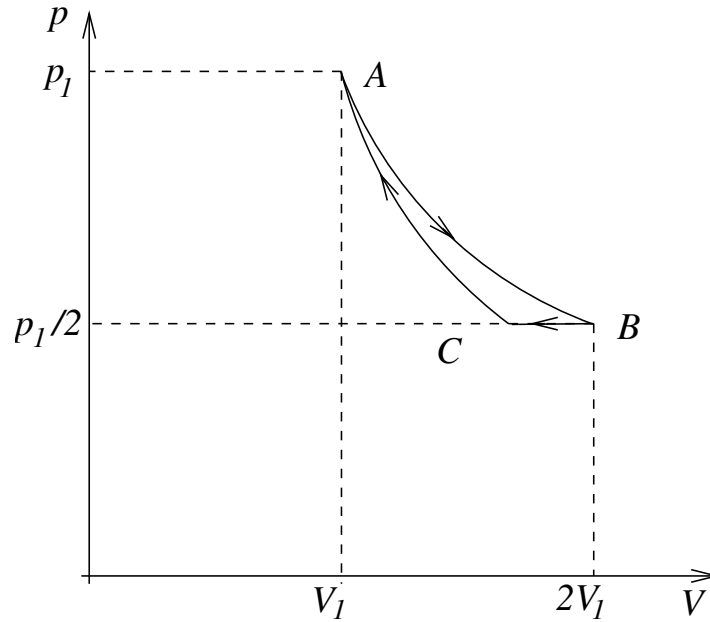
- Určete hodnoty termodynamických veličin p , V a T ve stavech A , B a C .
- Vyjádřete hodnoty tepelných kapacit C_V a C_p pomocí plynové konstanty R .
- Pro každý z dějů AB , BC , CA vypočítejte celkové teplo, které si soustava vymění s okolím (znaménkem se musí lišit teplo, které soustava přijímá od tepla, které odevzdává).
- Pro každý z dějů AB , BC , CA vypočítejte celkovou práci, kterou soustava vykoná (opět zde hraje roli znaménko).
- Určete celkovou práci, kterou během jednoho cyklu získáme.
- Vypočítejte účinnost tohoto cyklu (vyjádřete ji pouze pomocí veličin p_1 , V_1 a Poissonovy konstanty).
- Porovnejte výslednou účinnost s účinností Carnotova stroje, který pracuje mezi stejnou maximální a minimální teplotou, jako tento cyklus.

Řešení:

Hodnoty termodynamických veličin jsou v tabulce,

| | p | V | T |
|-----|---------|--------------------|----------------------|
| A | p_1 | V_1 | T_1 |
| B | $p_1/2$ | $2V_1$ | T_1 |
| C | $p_1/2$ | $2^{1/\kappa} V_1$ | $2^{1/\kappa-1} T_1$ |

kde $T_1 = p_1 V_1 / R$. Tepelné kapacity jsou $C_V = \frac{3}{2} R$ a $C_p = \frac{5}{2} R$ a tepla v jednotlivých



Obrázek 16.2: Cyklus s jedním molem ideálního jednoatomového plynu.

procesech jsou

$$(16.31) \quad Q_{AB} = W_{AB} = p_1 V_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln 2,$$

$$(16.32) \quad \begin{aligned} Q_{BC} &= C_p(T_C - T_B) = -\frac{5}{2}RT_1(1 - 2^{1/\kappa-1}) \\ &= -\frac{5}{2}p_1 V_1(1 - 2^{1/\kappa-1}), \end{aligned}$$

$$(16.33) \quad Q_{CA} = 0.$$

Práce vykonané v jednotlivých procesech pak jsou

$$(16.34) \quad W_{AB} = p_1 V_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = p_1 V_1 \ln 2,$$

$$(16.35) \quad W_{BC} = \frac{p_1}{2}(V_C - V_B) = -p_1 V_1(1 - 2^{1/\kappa-1}),$$

$$(16.36) \quad \begin{aligned} W_{CA} &= p_1 V_1^\kappa \int_{2^{1/\kappa}V_1}^{V_1} V^{-\kappa} dV \\ &= -\frac{1 - 2^{1/\kappa-1}}{\kappa - 1} p_1 V_1, \end{aligned}$$

celková práce pak je

$$(16.37) \quad W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = p_1 V_1 \left(\ln 2 - \frac{\kappa(1 - 2^{1/\kappa-1})}{\kappa - 1} \right).$$

Účinnost cyklu je potom

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{\kappa(1 - 2^{1/\kappa-1})}{(\kappa - 1) \ln 2} \\ (16.38) \quad &= 1 - \frac{5(1 - 2^{-2/5})}{2 \ln 2} \end{aligned}$$

$$(16.39) \quad \approx 12,7\%.$$

U Carnotova cyklu pracujícího ve stejném teplotním rozpětí, tedy mezi T_1 a $2^{1/\kappa-1}T_1$, je účinnost

$$(16.40) \quad \eta_C = 1 - \frac{2^{1/\kappa-1}T_1}{T_1} = 1 - 2^{-2/5} \approx 24,2\%.$$

7. Na obrázku 16.3 je v pV diagramu znázorněn cyklus, provedený s jedním molem ideálního jednoatomového plynu. Plyn nejprve izochoricky zahříváme, až zdvojnásobí svůj tlak na $2p_1$, pak se plyn adiabaticky rozpíná a zmenšuje svůj tlak až na p_1 a nakonec plyn izobaricky stlačíme na původní objem.

- Určete hodnoty termodynamických veličin p , V a T ve stavech A , B a C .
- Vyjádrete hodnoty tepelných kapacit C_V a C_p pomocí plynové konstanty R .
- Pro každý z dějů AB , BC , CA vypočítejte celkové teplo, které si soustava vymění s okolím (znaménkem se musí lišit teplo, které soustava přijímá od tepla, které odevzdává).
- Pro každý z dějů AB , BC , CA vypočítejte celkovou práci, kterou soustava vykoná (opět zde hraje roli znaménko).
- Určete celkovou práci, kterou během jednoho cyklu získáme.
- Vypočítejte účinnost tohoto cyklu (vyjádřete ji pouze pomocí veličin p_1 , V_1 a Poissonovy konstanty).
- Porovnejte výslednou účinnost s účinností Carnotova stroje, který pracuje mezi stejnou maximální a minimální teplotou, jako tento cyklus.

Řešení:

Hodnoty termodynamických veličin jsou v tabulce,

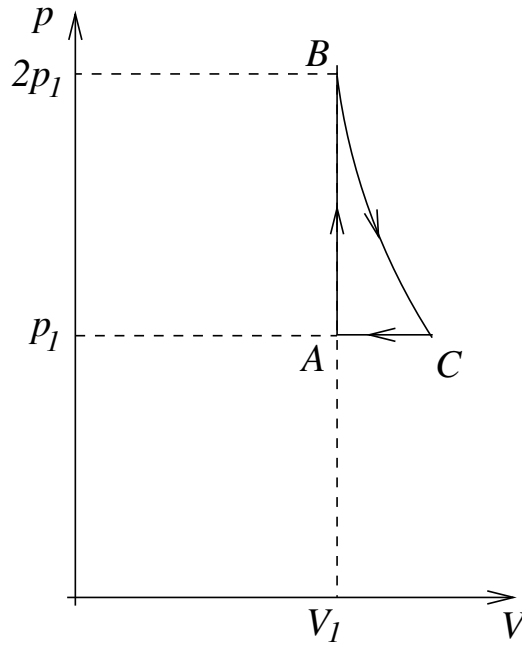
| | p | V | T |
|-----|--------|-------------------|-------------------|
| A | p_1 | V_1 | T_1 |
| B | $2p_1$ | V_1 | $2T_1$ |
| C | p_1 | $2^{1/\kappa}V_1$ | $2^{1/\kappa}T_1$ |

kde $T_1 = p_1V_1/R$. Tepelné kapacity jsou $C_V = \frac{3}{2}R$ a $C_p = \frac{5}{2}R$ a tepla v jednotlivých procesech jsou

$$(16.41) \quad Q_{AB} = C_V \Delta T = \frac{3}{2}p_1V_1,$$

$$(16.42) \quad Q_{BC} = 0,$$

$$(16.43) \quad Q_{CA} = -C_p \Delta T' = -\frac{5}{2}(2^{1/\kappa} - 1)p_1V_1.$$



Obrázek 16.3: Cyklus s jedním molem ideálního jednoatomového plynu.

Práce vykonané v jednotlivých procesech pak jsou

$$(16.44) \quad W_{AB} = 0,$$

$$(16.45) \quad \begin{aligned} W_{BC} &= \int_{V_1}^{2^{1/\kappa}V_1} p dV = \frac{2p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa} [V^{1-\kappa}]_{V_1}^{2^{1/\kappa}V_1} \\ &= \frac{2}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] p_1 V_1, \end{aligned}$$

$$(16.46) \quad W_{CA} = -p_1 \Delta V = -(2^{1/\kappa} - 1) p_1 V_1,$$

celková práce pak je

$$(16.47) \quad \begin{aligned} W &= W_{BC} + W_{CA} = p_1 V_1 \left[\frac{2}{\kappa-1} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) - (2^{1/\kappa} - 1) \right] \\ &= p_1 V_1 \frac{1 + \kappa (1 - 2^{1/\kappa})}{\kappa - 1}. \end{aligned}$$

Účinnost cyklu je potom

$$(16.48) \quad \begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_{AB}} = \frac{2}{3} \frac{1 + \kappa (1 - 2^{1/\kappa})}{\kappa - 1} \\ &\approx 14\%. \end{aligned}$$

U Carnotova cyklu pracujícího ve stejném teplotním rozpětí, tedy mezi T_1 a $2T_1$, je účinnost

$$(16.49) \quad \eta_C = 1 - \frac{T_1}{2T_1} = 50\%.$$

8. Tlak syté vodní páry při 373 K je 10^5 Pa, latentní teplo vypařování je 40,7 kJ/mol. Odhadněte tlak syté vodní páry při 383 K a při 363 K.

Řešení: Z Clausiovy - Clapeyronovy rovnice

$$(16.50) \quad p = p_0 e^{-\frac{q}{kT}} = p_0 e^{-\frac{L}{RT}},$$

kde $L = N_A q$ je molární latentní teplo vypařování dostaneme pro poměr tlaků p_2/p_1 syté páry při teplotách T_2 a T_1

$$(16.51) \quad \frac{p_2}{p_1} = \exp \left[\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

a tedy

$$(16.52) \quad p_2 = p_1 \exp \left[\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right],$$

takže dosazením dostaneme tlak syté páry při 383 K $p_2 = 1,41 \times 10^5$ Pa a při 363 K $p_2 = 0,70 \times 10^5$ Pa.

9. Tlak syté vodní páry nad ledem při 268 K je $2,965 \times 10^5$ Pa a při 273 K je to $4,56 \times 10^5$ Pa. Odhadněte latentní teplo sublimace ledu.

Řešení: Z Clausiovy - Clapeyronovy rovnice ve tvaru (16.51) lze vyjádřit molární latentní teplo ve tvaru

$$(16.53) \quad L = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1},$$

odkud plyne $L = 52,37$ kJ/mol.

10. Odhadněte teplotu varu vody při tlaku 3×10^5 Pa, je-li latentní teplo vypařování 40,7 kJ/mol.

Řešení: Při tlaku 1×10^5 Pa vře voda při teplotě 373 K, atmosférický tlak při varu přitom odpovídá tlaku syté páry za teploty varu. Tuto teplotu můžeme vyjádřit z Clausiovy - Clapeyronovy rovnice ve tvaru (16.51) jako

$$(16.54) \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{L} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

z čehož dosazením dostaneme $T_2 = 407$ K.

11. Smíšením vody H_2O , amoniaku NH_3 a chlorovodíku HCl vznikne směs těchto látek a navíc chlorid amonný NH_4Cl . Jaký je počet parametrů, kterými můžeme jednoznačně specifikovat termodynamický stav takového systému, jsou-li v něm zastoupeny plynná, kapalná i pevná fáze?

Řešení: Dosazením do Gibbsova fázového pravidla $f = n + 2 - r$, kde f je počet stupňů volnosti, $n = 4$ je počet látek a $r = 3$ je počet fází, dostáváme $f = 3$.

12. Aragonit a kalcit jsou dvě krystalické formy CaCO_3 . Při pokojové teplotě 238 K a při atmosférickém tlaku je Gibbsův potenciál kalcitu o 1,0 kJ/mol nižší než aragonitu a molární objem kalcitu je o $2,75 \text{ cm}^3$ větší než aragonitu. Za předpokladu, že rozdíl těchto molárních objemů nezávisí na tlaku, odhadněte, při jakém tlaku je aragonit stabilnější formou CaCO_3 oproti kalcitu za teploty 238 K.

Řešení: Za daného tlaku a teploty je stabilní ta forma, která má nižší Gibbsův potenciál; pro atmosférický tlak a $T = 238 \text{ K}$ je to tedy kalcit. Pro jiný tlak využijeme vztahu $dG = -SdT + Vdp$ s tím, že $dT = 0$ a tedy $dG = Vdp$. Pro Gibbsův potenciál kalcitu tedy můžeme psát $G_c = G_c^0 + \int_{p_0}^p V_c dp$ a podobně pro aragonit $G_a = G_a^0 + \int_{p_0}^p V_a dp$, jejich rozdíl je $G_a - G_c = G_a^0 - G_c^0 + \int_{p_0}^p (V_a - V_c) dp = G_a^0 - G_c^0 + (V_a - V_c) \int_{p_0}^p dp = G_a^0 - G_c^0 + (V_a - V_c)(p - p_0)$, kde jsme využili nezávislosti rozdílu $(V_a - V_c)$ na tlaku. Změna v tom, která forma je stabilní, nastane při tlaku, pro který je $G_c = G_a$, tedy pro $p = p_0 + (G_a^0 - G_c^0)/(V_c - V_a)$, což v našem zjednodušeném modelu odpovídá tlaku zhruba 360 MPa.

16.2 Statistická fyzika

1. Uvažujme dvouhladinový systém, např. atom s celkovým momentem hybnosti $\frac{1}{2}\hbar$ v magnetickém poli. Bázové stavy označme $|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ a $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, první z nich označuje, že magnetický moment atomu je orientován v kladném směru osy z , druhý v záporném směru. Stavy $|\psi_1\rangle$ a $|\psi_2\rangle$ jsou superpozice stavů $|\uparrow\rangle$ a $|\downarrow\rangle$ dané jako

$$(16.55) \quad |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle,$$

$$(16.56) \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle + i\frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle.$$

Ověřte, že níže uvedené matice hustoty ρ_1 až ρ_4 popisují čistý stav a přiřadte jim příslušné stavy mezi $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\psi_1\rangle$ a $|\psi_2\rangle$:

$$(16.57) \quad \rho_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

Řešení: $\rho_1 = |\psi_1\rangle\langle\psi_1|$, $\rho_2 = |\downarrow\rangle\langle\downarrow|$, $\rho_3 = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|$, $\rho_4 = |\psi_2\rangle\langle\psi_2|$.

2. Rozhodněte, které z uvedených matic mohou být maticemi hustoty nějakého kvantového stavu:

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2i & 0 \\ -2i & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} 0,4 & 0,1 & 0 \\ 0,2 & 0,5 & 0,3i \\ 0 & 0,1i & 0,1 \end{pmatrix}, \quad \rho_4 = \begin{pmatrix} 0,3 & 0 & 0,1i \\ 0 & 0,3 & 0 \\ -0,1i & 0 & 0,4 \end{pmatrix},$$

$$\rho_5 = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,5i \\ -0,5i & 0,5 \end{pmatrix}, \quad \rho_6 = \begin{pmatrix} 0,6 & 0 \\ 0 & 0,7 \end{pmatrix}.$$

Řešení: Matice ρ_1 má na diagonále zápornou hodnotu, ρ_3 není hermitovská, u ρ_6 dává součet diagonálních prvků číslo větší než jedna—tyto matice tedy nemohou být maticemi hustoty. U zbývajících, které prošly tímto sítím, musíme ještě ověřit, že všechny jejich vlastní hodnoty jsou v intervalu mezi nulou a jedničkou. Protože tyto požadavky splňují, mohou být maticemi hustoty.

3. Které z uvedených matic hustoty odpovídají čistým a které smíšeným stavům?

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,5 \\ 0,5 & 0,5 \end{pmatrix}, \quad \rho_4 = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,1 \\ 0,1 & 0,5 \end{pmatrix}.$$

Řešení: Podle pravidla, že u čistého stavu musí platit $\rho^2 = \rho$ zjistíme, že čisté stavy popisují matice hustoty ρ_2 a ρ_3 .

4. Uvažujme stavy ρ_1 , ρ_2 a ρ_3 z úlohy 3. Čemu se budou v těchto stavech rovnat střední hodnoty Pauliho operátorů $\langle \sigma_x \rangle$ a $\langle \sigma_z \rangle$? (Jsou to některé z hodnot 0, 1/3 a 1, přiřaďte správné hodnoty jednotlivým stavům a operátorům.)

Řešení: Vyjdeme z definice Pauliho operátorů $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ a ze vztahu pro výpočet střední hodnoty operátoru $\langle A \rangle = \text{Tr}(A\rho)$, takže dostaneme $\langle \sigma_x \rangle_1 = 0$, $\langle \sigma_x \rangle_2 = 0$, $\langle \sigma_x \rangle_3 = 1$, $\langle \sigma_z \rangle_1 = 1/3$, $\langle \sigma_z \rangle_2 = 1$, $\langle \sigma_z \rangle_3 = 0$.

5. Matice hustoty ρ_a až ρ_d popisují určité spinové stavy elektronu. Určete, které stavy jsou čisté a které smíšené a najděte střední hodnotu z -ové složky momentu hybnosti, pokud víte, že příslušný operátor je $\hat{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

$$\rho_a = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \rho_b = \frac{1}{25} \begin{pmatrix} 16 & 12 \\ 12 & 9 \end{pmatrix},$$

$$\rho_c = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}, \quad \rho_d = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{3}{4} \end{pmatrix}.$$

Řešení: Výpočtem zjistíme, že pouze pro ρ_b platí, že $\rho_b^2 = \rho_b$ a je to tedy jediný čistý stav, ostatní jsou smíšené. Vyjdeme-li ze vztahu $\langle S \rangle = \text{Tr}S\rho$, dostaneme $\langle S \rangle_a = 0$, $\langle S \rangle_b = \frac{7}{25}\frac{\hbar}{2}$, $\langle S \rangle_c = \frac{1}{2}\frac{\hbar}{2}$ a $\langle S \rangle_d = -\frac{1}{2}\frac{\hbar}{2}$.

6. Nechť A , B , C označují matice a nechť a a b jsou komplexní čísla. Která z uvedených tvrzení jsou pravdivá?

- (a) $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$.
 (b) Je-li A hermitovská, pak $\text{Tr} A > 0$.
 (c) $\text{Tr}(CBA) = \text{Tr}(ABC)$.
 (d) $\text{Tr}(aA + bB) = a \text{Tr} A + b \text{Tr} B$.

Řešení: Pravdivá jsou tvrzení 6a a 6d, zbývající jsou nepravdivá. Hermitovská matice nemusí mít pozitivní stopu a stopa je invariantní pouze vůči cyklické záměně matic, ne vůči jakékoliv jejich permutaci. Příkladem mohou být Pauliho matice: $\text{Tr}(\sigma_x \sigma_y \sigma_z) = 2i$, kdežto $\text{Tr}(\sigma_z \sigma_y \sigma_x) = -2i$.

7. Který z následujících vztahů popisuje správně časový vývoj matice hustoty systému s hamiltoniánem H ?

- (a) $i\hbar \frac{d\rho}{dt} = H\rho$
 (b) $\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} \text{Tr}(H\rho)$
 (c) $\frac{i}{\hbar} \frac{d\rho}{dt} = H \text{Tr}(\rho)$
 (d) $i\hbar \frac{d\rho}{dt} = H\rho - \rho H$

Řešení: Správná odpověď je 7d.

8. Najděte fázové trajektorie jednorozměrného pohybu tělesa o hmotnosti m v homogenním tíhovém poli. Ověřte pro element fázového objemu $dx dp$ platnost Liouvilleovy věty.

Řešení: Z pohybových rovnic v homogenním tíhovém poli plyne, že počáteční stav s fázovými souřadnicemi x_0 a p_0 se za čas t vyvine do stavu x , p , kde

$$(16.58) \quad x = x_0 + \frac{p_0}{m}t - \frac{1}{2}gt^2,$$

$$(16.59) \quad p = p_0 - mgt,$$

kde g je tíhové zrychlení a m hmotnost částice. Vyjádřením času z rovnice (16.59) $t = (p - p_0)/(mg)$ a dosazením do (16.58) dostaneme rovnici fázové trajektorie

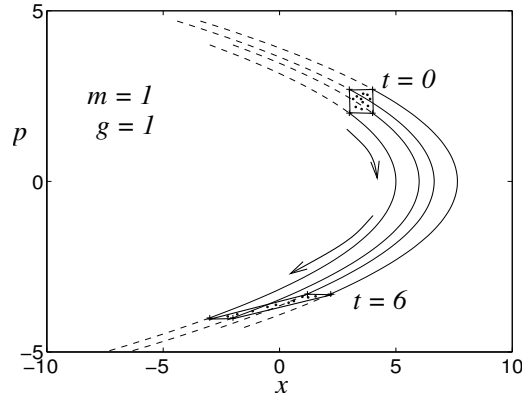
$$(16.60) \quad x = x_0 + \frac{p_0^2 - p^2}{2m^2g},$$

což je parabola. Uvažujeme-li počáteční element fázového prostoru s krajními body (x_0, p_0) , $(x_0, p_0 + dp)$, $(x_0 + dx, p_0)$ a $(x_0 + dx, p_0 + dp)$, vyvine se po čase t do elementu s krajními body $(x_0 + \frac{p_0}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_0 - mgt)$, $(x_0 + \frac{p_0+dp}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_0 + dp - mgt)$, $(x_0 + dx + \frac{p_0}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_0 - mgt)$ a $(x_0 + dx + \frac{p_0+dp}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_0 + dp - mgt)$. Fázový objem tohoto elementu je opět $dx dp$ (je vhodné nakreslit si obrázek s takovýmto útvarem, pro možnou ilustraci viz obr. 16.4), tedy stejný jako na počátku a Liouvilleova věta platí. Platnost Liouvilleovy věty můžeme ověřit také výpočtem jakobiánu transformace dané rovnicemi (16.58) a (16.59). Pro nový fázový objem totiž platí $dx' dp' = |J| dx dp$, kde jakobián je

$$(16.61) \quad J = \frac{\partial(x, p)}{\partial(x_0, p_0)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x_0} & \frac{\partial x}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial x_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{t}{m} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Protože $J = 1$, je $dx' dp' = dx dp$. Ačkoliv element fázového prostoru během času mění svůj tvar, jeho objem se zachovává.

9. Najděte fázové trajektorie a určete časovou změnu fázového objemu $dx dp$ pro jednorozměrný pohyb částice, na niž působí odporová síla úměrná rychlosti, $F = -\gamma v$.



Obrázek 16.4: Fázové trajektorie a vývoj elementu fázového objemu pro částici v homogenním tíhovém poli. Pro jednoduchost uvažujeme bezrozměrnou polohu x a hybnost p a pokládáme $m = 1$ a $g = 1$.

Řešení: Z pohybové rovnice pro hybnost

$$(16.62) \quad \dot{p} = -\frac{\gamma}{m}p$$

plyne časová závislost pro p ve tvaru

$$(16.63) \quad p = p_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}.$$

Pro časovou změnu polohy dostáváme rovnici

$$(16.64) \quad \dot{x} = \frac{p}{m} = \frac{p_0}{m} e^{-\frac{\gamma}{m}t},$$

jejíž řešení je

$$(16.65) \quad x = x_0 + \frac{p_0}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}\right).$$

Když z rovnice (16.63) vyjádříme $e^{-\frac{\gamma}{m}t} = p$ a dosadíme do (16.65), máme vztah pro trajektorii ve fázovém prostoru

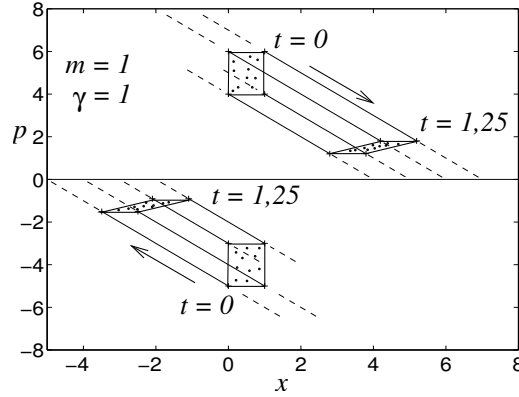
$$(16.66) \quad x = x_0 - \frac{p - p_0}{\gamma},$$

což znamená, že fázové trajektorie jsou přímky. Jakobián pro transformace (16.63) a (16.65) je

$$(16.67) \quad J = \frac{\partial(x, p)}{\partial(x_0, p_0)} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x_0} & \frac{\partial x}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial x_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{\gamma} \\ 0 & e^{-\frac{\gamma}{m}t} \end{vmatrix} = e^{-\frac{\gamma}{m}t},$$

takže fázový objem se exponenciálně zmenšuje s časem $dx'dp' = |J|dxdp = \exp(-\frac{\gamma}{m}t)dxdp$. Tento vývoj je znázorněn na obrázku 16.5.

10. Najděte fázové trajektorie a určete časovou změnu fázového objemu $dxdp$ pro lineární harmonický oscilátor a pro oscilátor v odporovém prostředí s třecí silou úměrnou rychlosti.



Obrázek 16.5: Fázové trajektorie a vývoj elementů fázového objemu pro částici ve viskózním odporovém prostředí. Pro jednoduchost opět uvažujeme bezrozměrnou polohu x a hybnost p a pokládáme $m = 1$ a $\gamma = 1$. Protože se jedná o nekonzervativní systém, neplatí tvrzení Liouvilleovy věty a objem elementu fázového prostoru se nezachovává—fázová kapalina s časem zvyšuje hustotu.

Řešení: Pohybové rovnice pro harmonický oscilátor bez tření jsou

$$(16.68) \quad \dot{x} = \frac{p}{m},$$

$$(16.69) \quad \dot{p} = -m\omega^2 x,$$

jejichž řešení při počáteční podmínce pro $t = 0$, $x = x_0$, $p = p_0$ je

$$(16.70) \quad x = x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t,$$

$$(16.71) \quad p = -x_0 m \omega \sin \omega t + p_0 \cos \omega t.$$

Tyto rovnice popisují ve fázovém prostoru elipsu; při vyloučení času je můžeme zapsat ve tvaru

$$(16.72) \quad \frac{x^2}{x_0^2 + \frac{p_0^2}{m^2 \omega^2}} + \frac{p^2}{m^2 \omega^2 x_0^2 + p_0^2} = 1.$$

Jakobián transformací (16.70) a (16.71) je

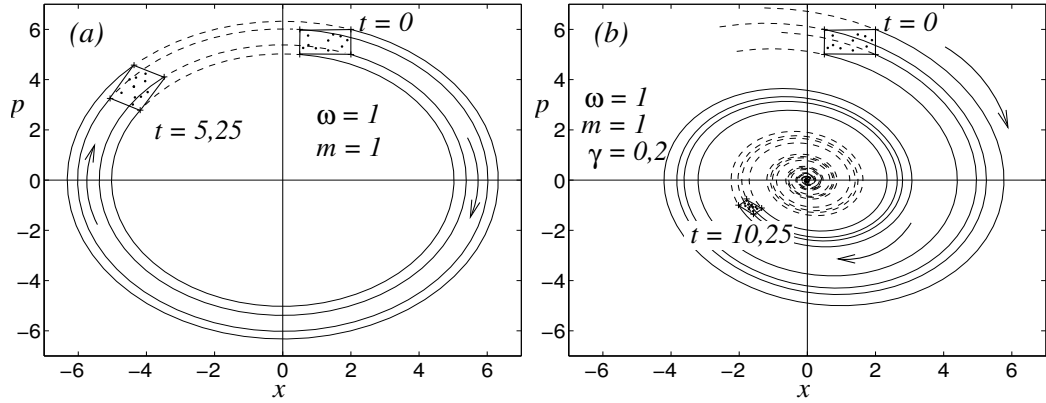
$$(16.73) \quad J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x_0} & \frac{\partial x}{\partial p_0} \\ \frac{\partial p}{\partial x_0} & \frac{\partial p}{\partial p_0} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \omega t & \frac{1}{m\omega} \sin \omega t \\ -m\omega \sin \omega t & \cos \omega t \end{vmatrix} = \cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t = 1,$$

takže fázový objem zůstává neměnný, $dx'dp' = |J|dx dp = dx dp$. Jak takový vývoj vypadá je znázorněno na obrázku 16.6a.

Pro oscilátor s odporovou silou úměrnou rychlosti $F = -\gamma v$ platí pohybové rovnice

$$(16.74) \quad \dot{x} = \frac{p}{m},$$

$$(16.75) \quad \dot{p} = -m\omega^2 x - \frac{\gamma}{m} p,$$



Obrázek 16.6: Fázové trajektorie a vývoj elementů fázového objemu pro harmonický oscilátor (a) a oscilátor s odporovou silou úměrnou rychlosti (b). Pro jednoduchost opět uvažujeme bezrozměrnou polohu x a hybnost p a pokládáme $m = 1$ a $\omega = 1$, u tlumeného oscilátoru je zvoleno $\gamma = 0,2$. V netlumeném systému se element fázového objemu zachovává, v systému s tlumením se zmenšuje.

jejichž řešení při počáteční podmínce pro $t = 0$, $x = x_0$, $p = p_0$ je

$$(16.76) \quad x = x_0 e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \left(\cos \tilde{\omega}t + \frac{\gamma}{2m\tilde{\omega}} \sin \tilde{\omega}t \right) + \frac{p_0}{m\tilde{\omega}} e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \sin \tilde{\omega}t,$$

$$(16.77) \quad p = -x_0 e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \left(m\tilde{\omega} + \frac{\gamma^2}{4m\tilde{\omega}} \right) \sin \tilde{\omega}t + p_0 e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \left(\cos \tilde{\omega}t \frac{\gamma}{2m\tilde{\omega}} - \sin \tilde{\omega}t \right),$$

kde

$$(16.78) \quad \tilde{\omega} = \sqrt{\omega^2 - \frac{\gamma^2}{4m^2}}$$

a předpokládáme podkritické tlumení, $\gamma < 2m\omega$. Z těchto rovnic již nelze vyloučit parametr t , rovnice popisují logaritmickou spirálu, která se ovíví kolem počátku a pro rostoucí t se k němu stále těsněji přimyká. Změnu objemového elementu zjistíme z jakobiánu, který je

$$(16.79) \quad J = \left| e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \begin{pmatrix} \cos \tilde{\omega}t + \frac{\gamma}{2m\tilde{\omega}} \sin \tilde{\omega}t & \frac{1}{m\tilde{\omega}} \sin \tilde{\omega}t \\ -\left(m\tilde{\omega} + \frac{\gamma^2}{4m\tilde{\omega}}\right) \sin \tilde{\omega}t & \cos \tilde{\omega}t - \frac{\gamma}{2m\tilde{\omega}} \sin \tilde{\omega}t \end{pmatrix} \right| = e^{-\frac{\gamma}{m}t}.$$

Element fázového prostoru se tedy s časem exponenciálně zmenšuje, $dx'dp' = |J|dxdp = \exp\left(-\frac{\gamma}{m}t\right) dxdp$, jak je vidět na obrázku 16.6b.

11. Uvažujme systém A^* , skládající se ze dvou spinových podsystémů A a A' , umístěných v magnetickém poli \mathbf{B} . Systém A se skládá ze tří rozlišitelných částic, každá s magnetickým momentem o velikosti μ_0 , které se mohou nacházet v jednom ze dvou kvantových stavů: $|\uparrow\rangle$ (s magnetickým momentem $+\mu_0$, v kladném směru osy z) a $|\downarrow\rangle$ (s magnetickým momentem $-\mu_0$, v záporném směru osy z). Systém A' je složen ze dvou částic s magnetickým momentem o velikosti 2μ a dvěma možnými kvantovými stavy: $|\uparrow\rangle$ (s magnetickým momentem $+2\mu_0$) a $|\downarrow\rangle$ (s magnetickým momentem $-2\mu_0$). Když byly tyto dva systémy navzájem izolované, měření ukázala, že celkový magnetický moment systému A byl $M = -3\mu_0$ a magnetický moment systému A' byl $M' = +4\mu_0$. Celková energie E^*

je pak dána vztahem $E^* = -(M + M')B$. Podsystemy se pak umístily do vzájemného tepelného kontaktu s možností výměny energie, až je dosaženo konečného rovnovážného stavu (kombinovaný systém A^* je izolován od vnějšího okolí). Za těchto podmínek:

- Sestavte tabulku se systematickým výčtem všech přípustných kvantových stavů kombinovaného systému A^* . Tabulka by měla udávat spinový stav každé individuální částice, celkový magnetický moment M podsystemu A , celkový moment M' podsystemu A' a celkový moment M^* kombinovaného systému A^* .
- Spočítejte pravděpodobnosti $P(M)$ toho, že celkový magnetický moment podsystemu A nabývá hodnot M .
- Vypočítejte střední hodnotu M celkového magnetického momentu podsystemu A .

Řešení: Protože celkový systém je izolovaný, musí být jeho celková energie konstantní a tím pádem se může nacházet pouze ve stavech s celkovým magnetickým momentem $M^* = M + M' = \mu_0$. Tabulka přípustných stavů je tedy

| Stav A | M | Stav A' | M' | M^* |
|--|-----------|------------------------------|----------|---------|
| $ \downarrow\downarrow\downarrow\rangle$ | $-3\mu_0$ | $ \uparrow\uparrow\rangle$ | $4\mu_0$ | μ_0 |
| $ \downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ | μ_0 | $ \uparrow\downarrow\rangle$ | 0 | μ_0 |
| $ \uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ | μ_0 | $ \uparrow\downarrow\rangle$ | 0 | μ_0 |
| $ \uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ | μ_0 | $ \uparrow\downarrow\rangle$ | 0 | μ_0 |
| $ \downarrow\uparrow\uparrow\rangle$ | μ_0 | $ \downarrow\uparrow\rangle$ | 0 | μ_0 |
| $ \uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ | μ_0 | $ \downarrow\uparrow\rangle$ | 0 | μ_0 |
| $ \uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ | μ_0 | $ \downarrow\uparrow\rangle$ | 0 | μ_0 |

a podsystem A tedy může nabývat dvou možných hodnot M a to $-3\mu_0$ a μ_0 . Jejich pravděpodobnosti jsou

$$P(M = -3\mu_0) = \frac{1}{7}, \quad P(M = \mu_0) = \frac{6}{7}$$

a střední hodnota magnetického momentu podsystemu A je

$$\langle M \rangle = -3\mu_0 \times P(M = -3\mu_0) + \mu_0 \times P(M = \mu_0) = \frac{-3\mu_0}{7} + \frac{6\mu_0}{7} = \frac{3\mu_0}{7}.$$

- Uvažujte libovolný systém A , což může být jak jediný atom tak i makroskopický systém. Tento systém nyní umístíme do tepelného kontaktu se systémem A' , s nímž si může volně vyměňovat energii. Systém A' se nachází ve vnějším magnetickém poli \mathbf{B} a je složen z N částic se spinem. Každá částice má magnetický moment o velikosti μ_0 a může být v jednom ze dvou kvantových stavů: $|\uparrow\rangle$ a $|\downarrow\rangle$. Počet N je mnohem větší než je počet stupňů volnosti relativně malého systému A . Když je systém A ve svém základním kvantovém stavu s energií E_0 , n momentů systému A' míří vzhůru a zbytek $n' = N - n$ směřuje dolů, přitom $n \gg 1$ a $n' \gg 1$.

- Když je systém A ve svém základním stavu, najděte celkový počet přípustných stavů kombinovaného systému $A + A'$.
- Nyní předpokládejme, že systém A je v nějakém vzbuzeném stavu $|\psi_r\rangle$ s energií $E_r > E_0$. Aby zůstala zachována celková energie kombinovaného systému $A + A'$, musí $n + \Delta n$ magnetických momentů systému A' mířit vzhůru a $n' - \Delta n$ momentů mířit dolů. Vyjádřete Δn pomocí rozdílu energií $E_r - E_0$.

- (c) Pokud je systém A ve stavu $|\psi_r\rangle$ s energií E_r , najděte celkový počet přípustných stavů pro kombinovaný systém $A + A'$.
- (d) Nechť P_0 označuje pravděpodobnost toho, že systém A je v základním stavu (s energií E_0) a P_r je pravděpodobnost stavu $|\psi_r\rangle$. Ukažte, že pokud $\Delta n \ll n, n'$, pak

$$\frac{P_r}{P_0} \approx \left(\frac{n'}{n}\right)^{\Delta n}.$$

- (e) S využitím odvozených výsledků ukažte, že pravděpodobnost nalezení systému A ve stavu $|\psi_r\rangle$ s energií E_r má tvar

$$P_r = C e^{-\beta E_r},$$

kde C je normovací konstanta. Vyjádřete β pomocí $\mu_0 B$ a poměru n/n' .

Řešení: Počet přípustných stavů je roven počtu kombinací n z N , tedy způsobů, jakými lze vybrat n momentů mířících vzhůru z celkového počtu N magnetických momentů. Ten je roven $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!n'!}$. Pokud Δn momentů změní svou orientaci tak, že přejde do energeticky nižšího stavu, poklesne energie systému A' o $2\Delta n\mu_0 B$. Tento pokles energie systému A' kompenzuje nárůst energie systému A o $E_r - E_0$, takže

$$(16.80) \quad \Delta n = \frac{E_r - E_0}{2\mu_0 B}.$$

Když je nyní systém A ve stavu $|\psi_r\rangle$, bude celkový počet přípustných stavů kombinovaného systému roven počtu kombinací s $n + \Delta n$ magnetickými momenty systému A' mířícími vzhůru, tedy $\binom{N}{n+\Delta n} = \frac{N!}{(n+\Delta n)!(n'-\Delta n)!}$. Podíl pravděpodobností nalezení systému A ve stavu s energií E_r ku stavu s energií E_0 je pak roven podílu počtů příznivých kombinací, tedy

$$(16.81) \quad \frac{P_r}{P_0} = \frac{\binom{N}{n+\Delta n}}{\binom{N}{n}} = \frac{n!n'!}{(n+\Delta n)!(n'-\Delta n)!}.$$

V tomto podílu využijeme toho, že $\Delta n \ll n$ a tedy můžeme přibližně nahradit $(n+1) \approx n$, $(n+2) \approx n, \dots (n+\Delta n) \approx n$, takže

$$(16.82) \quad \frac{n!}{(n+\Delta n)!} = \frac{1}{(n+1)(n+2)\dots(n+\Delta n)} \approx \frac{1}{n \times n \times \dots \times n} = \frac{1}{n^{\Delta n}}$$

a podobně

$$(16.83) \quad \frac{n'!}{(n'-\Delta n)!} \approx n'^{\Delta n},$$

takže

$$(16.84) \quad \frac{P_r}{P_0} \approx \left(\frac{n'}{n}\right)^{\Delta n}.$$

Když podíl n'/n vyjádříme jako $\exp[\ln(n'/n)]$ a využijeme vztahu (16.80), máme

$$(16.85) \quad \frac{P_r}{P_0} \approx \exp\left(\frac{E_r - E_0}{2\mu_0 B} \ln \frac{n'}{n}\right),$$

což odpovídá úměrnosti

$$(16.86) \quad P_r \propto e^{-\beta E_r},$$

kde

$$(16.87) \quad \beta = \frac{1}{2\mu_0 B} \ln \frac{n}{n'},$$

což je hledaný vztah. Všimněme si, že pokud by převažoval počet částic s vyšší energií, $n' > n$, odpovídalo by to záporné hodnotě β a tedy záporné teplotě.

13. Jaké je rozdělení hustoty pravděpodobnosti polohy a hybnosti harmonického oscilátoru při teplotě T ? Při odvození využijeme součtového vztahu pro Hermiteovy polynomy

$$(16.88) \quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} H_k(x) H_k(y) = (1 - 4t^2)^{-1/2} e^{\frac{4txy - 4t^2(x^2 + y^2)}{1 - 4t^2}}.$$

Řešení: Protože vlastní funkce hamiltoniánu

$$(16.89) \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2$$

jsou

$$(16.90) \quad \psi_n(x) = C_n H_n \left(\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right) e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}},$$

kde

$$(16.91) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

a

$$(16.92) \quad C_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sigma \sqrt{2\pi}}},$$

je hustota pravděpodobnosti polohy částice v n -tém stavu

$$(16.93) \quad \rho_n(x) = C_n^2 H_n^2 \left(\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right) e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

Při teplotě T se n -tý stav realizuje s pravděpodobností

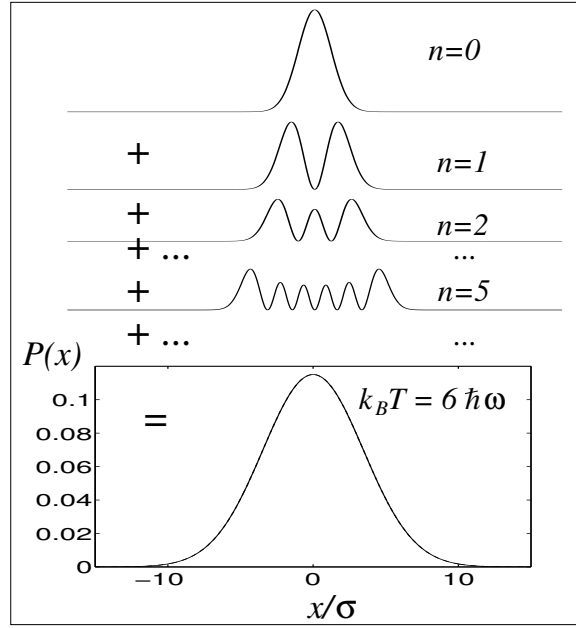
$$(16.94) \quad P_n = \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) e^{-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

a hustota pravděpodobnosti polohy je tedy

$$(16.95) \quad P(x) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \rho_n(x)$$

$$(16.96) \quad = \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}} C_n^2 H_n^2 \left(\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right) e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$$

$$(16.97) \quad = \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{2} \right)^n H_n^2 \left(\frac{x}{\sqrt{2}\sigma} \right).$$



Obrázek 16.7: Sečtením rozdělení polohy harmonického oscilátoru v kvantových stavech n s vahami odpovídajícími termálními pravděpodobnostem dostáváme gaussovské rozdělení polohy s pološířkou danou vztahem (16.100).

S využitím součtového vztahu (16.88) tento výraz přechází do tvaru

$$(16.98) \quad P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sqrt{1 - e^{-\frac{2\hbar\omega}{k_B T}}}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \exp\left[-\frac{2x^2}{2\sigma^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} + 1\right)}\right]$$

$$(16.99) \quad = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi \cotgh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2 \cotgh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}}.$$

Průběh hustoty pravděpodobnosti je tedy gaussovský (viz obr. 16.7) s pološířkou

$$(16.100) \quad \tilde{\sigma}(T) = \sigma \sqrt{\cotgh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}.$$

Tvar této funkce je na obr. 16.8. S využitím limitních vztahů pro hyperbolický cotangens $\cotgh x \rightarrow 1$ pro $x \rightarrow \infty$ a $\cotgh x \rightarrow 1/x$ pro $x \rightarrow 0$ dostáváme pro nízké teploty

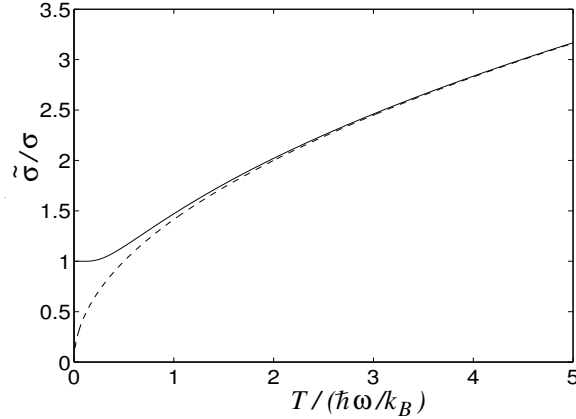
$$(16.101) \quad \tilde{\sigma}(T) \rightarrow \sigma \quad \text{pro } k_B T \ll \hbar\omega$$

a pro vysoké teploty

$$(16.102) \quad \tilde{\sigma}(T) \rightarrow \sigma \sqrt{\frac{2k_B T}{\hbar\omega}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m\omega^2}} \quad \text{pro } k_B T \gg \hbar\omega.$$

Poslední výraz odpovídá našemu očekávání, protože z něho plyne pro střední hodnotu potenciální energie

$$(16.103) \quad \bar{U} = \frac{1}{2} m\omega^2 \tilde{\sigma}^2(T) = \frac{1}{2} k_B T,$$



Obrázek 16.8: Závislost pološířky $\tilde{\sigma}$ rozdělení polohy harmonického oscilátoru na teplotě T ; $\tilde{\sigma}$ je tu udáno v jednotkách pološířky vakuového stavu $\sigma = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$. Čárkovaná čára odpovídá klasickému vztahu (16.102).

tedy klasická hodnota pro potenciální energii harmonického oscilátoru.

Podobným způsobem najdeme i rozdělení hybnosti. Vlnové funkce v hybnostní reprezentaci mají tvar

$$(16.104) \quad \tilde{\psi}_n(p) = \tilde{C}_n H_n \left(\frac{\sqrt{2}\sigma p}{\hbar} \right) e^{-\frac{\sigma^2 p^2}{\hbar^2}},$$

kde

$$(16.105) \quad \tilde{C}_n = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{2^n n! \hbar \sqrt{2\pi}}}.$$

Sečtením hustot pravděpodobnosti přes všechny vlastní stavy hamiltoniánu podobně jako v předchozím případě dostaneme pro termální stav

$$(16.106) \quad P(p) = \frac{2\sigma}{\hbar \sqrt{2\pi \cotgh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}} e^{-\frac{2\sigma^2 p^2}{\hbar^2 \cotgh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}}.$$

Opět se tedy jedná o gaussovské rozdělení, tentokrát s pološířkou

$$(16.107) \quad \Delta p = \frac{\hbar}{2\sigma} \sqrt{\cotgh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}$$

$$(16.108) \quad = \sqrt{\left(\frac{m\hbar\omega}{2} \right) \cotgh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}.$$

Pro nízké teploty, $k_B T \ll \hbar\omega$ dostáváme $\Delta p \approx \sqrt{\hbar m \omega / 2}$, tedy pološířku vakuového stavu, kdežto pro vysoké teploty máme

$$(16.109) \quad \Delta p \approx \sqrt{m k_B T}.$$

U posledního vztahu je důležité, že nezávisí na frekvenci harmonického oscilátoru. Je to také výsledek, který očekáváme: střední hodnota kinetické energie je $\frac{1}{2m} \Delta p^2 \approx \frac{1}{2} k_B T$, což je výsledek klasické fyziky.

14. Umístíme-li částici se spinem $1/2$ do magnetického pole \mathbf{B} , rozštěpí se její energetická hladina na dvě: $-\mu B$ a $+\mu B$, kde μ je velikost magnetického momentu částice. Předpokládejme systém tvořený N takovýmito rozlišitelnými částicemi v poli \mathbf{B} při teplotě T . Určete pro takový systém

- Statistickou sumu,
- střední energii,
- celkový magnetický moment,
- tepelnou kapacitu,
- entropii.

U jednotlivých veličin načrtněte jejich závislost na $\beta (= 1/k_B T)$ a na teplotě T .

Řešení:

$$(16.110) \quad Z = [2 \cosh(\beta\mu B)]^N,$$

$$(16.111) \quad \bar{E} = -N\mu B \operatorname{tgh}(\beta\mu B),$$

$$(16.112) \quad M = N\mu \operatorname{tgh}(\beta\mu B),$$

$$(16.113) \quad C_V = Nk_B \frac{(\beta\mu B)^2}{\cosh^2 \beta\mu B},$$

$$(16.114) \quad S = Nk_B [\ln(2 \cosh(\beta\mu B)) - \beta\mu B \operatorname{tgh}(\beta\mu B)].$$

15. Uvažujme kvantový lineární harmonický oscilátor s frekvencí ω , který je v tepelném kontaktu s tepelným rezervoárem o teplotě T . Určete pro tento systém

- Statistickou sumu,
- střední hodnotu energie,
- tepelnou kapacitu,
- entropii.

U jednotlivých veličin načrtněte jejich závislost na β a na teplotě T . Pro tepelnou kapacitu najděte asymptotický průběh pro vysoké a velmi nízké teploty, tedy $T \gg \hbar\omega/k_B$ a $T \ll \hbar\omega/k_B$.

Řešení: Pro $E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$:

$$(16.115) \quad Z = \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1},$$

$$(16.116) \quad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cotgh} \frac{\beta\hbar\omega}{2},$$

$$(16.117) \quad C_V = k_B \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2 \sinh^{-2} \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$

$$(16.118) \quad S = k \ln \left(2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - k_B \frac{\beta\hbar\omega}{2} \operatorname{cotgh} \frac{\beta\hbar\omega}{2},$$

pro $E_n = n\hbar\omega$:

$$(16.119) \quad Z = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1},$$

$$(16.120) \quad \bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

16. Vypočtete střední hodnotu energie a tepelnou kapacitu klasického lineárního harmonického oscilátoru (uvažujme tedy spojité energetické spektrum).

Řešení:

$$(16.121) \quad \bar{E} = k_B T$$

$$(16.122) \quad C_V = k_B.$$

17. Najděte střední energii částice o hmotnosti m v třírozměrné nekonečně hluboké potenciálové jámě o hraně délky L . Soustava je v tepelném kontaktu s rezervoárem teplotě T . Protože by bylo velice obtížné řešit tuto úlohu obecně, uvažujte pouze extrémní případ—vysokou teplotu, kdy se energetické spektrum jeví jako spojité. Co zde znamená pojem „vysoká“ teplota?

Řešení:

$$(16.123) \quad \bar{E} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$(16.124) \quad C_V = \frac{3}{2}k_B,$$

$$(16.125) \quad T \gg \frac{\hbar^2\pi^2}{2k_B m L^2}.$$

18. Najděte střední hodnotu energie a volné energie pro kvantový rotátor s volnou osou rotace a s momentem setrvačnosti I . Uvažujte situaci za vysokých teplot. Výslednou energii srovnajte s hodnotou podle klasické mechaniky. Pozn.: energie rotujícího tělíska s momentem hybnosti o velikosti L je $E = L^2/(2I)$, moment hybnosti je kvantován podle vztahu $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ a příslušný stupeň degenerace (počet možných průmětů momentu hybnosti do osy z) je $g_l = 2l + 1$. V klasické mechanice je rotační energie dána vztahem

$$(16.126) \quad E = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

Řešení:

$$(16.127) \quad Z = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

$$(16.128) \quad \bar{E} = k_B T$$

$$(16.129) \quad F = -k_B T \ln \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}.$$

Literatura

- [1] Feynman, R. P., Leighton, R.B., Sands, M.: Feynmanovy přednášky z fyziky. Fragment, Havl. Brod 2002.
- [2] Greiner, W., Neise, L., Stöcker, H.: Thermodynamics and Statistical Mechanics. Springer, 1995.
- [3] Čulík F., Noga M.: Úvod do štatistickej fyziky a termodynamiky. Alfa, Bratislava 1982.
- [4] Kvasnica J.: Termodynamika. SNTL, Praha 1965.
- [5] Kvasnica J.: Statistická fyzika. Academia, Praha 1983 a 1998.
- [6] Kubo R.: Thermodynamics. North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1968.
- [7] Kubo R.: Statistical Mechanics. North-Holland Pub. Co., Amsterdam 1965.
- [8] Gardiner, C.W.: Handbook of Stochastic Methods. Springer, Berlin 1997.
- [9] Reif F.: Statistical Physics - Berkley Physics Course (ruský překlad - Nauka Moskva 1972).
- [10] Reichl L. E.: A modern course in statistical physics. University of Texas Press, Austin 1980.
- [11] Janku V.: Základy statistické fyziky. UP, Olomouc 1983.
- [12] Klvaňa F., Lacina A., Novotný J.: Sbíрка příkladu ze statistické fyziky. UJEP, Brno 1975.
- [13] Lacina A.: Základy termodynamiky a statistické fyziky. SPN, Praha 1990.
- [14] Toda M., Kubo R., Saito N.: Statistical Physics I (Equilibrium Statistical Mechanics). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-NewYork 1992.
- [15] Glazer M., Wark J., Statistical Mechanics, A Survival Guide. Oxford University Press 2001.
- [16] I. I. Novikov *The efficiency of atomic power stations*. Nucl. Energy II 7, 125-128 (1958); přel. z At. Energ. 3, 409 (1957).
- [17] F. L. Curzon, B. Ahlborn *Efficiency of a Carnot Engine at Maximum Power Output*. Amer. J. Phys. **43**, 22-24 (1975).