

**F4110**  
**Kvantová fyzika atomárních soustav**  
**letní semestr 2009 - 2010**

**II.**  
**Tepelné fluktuace: Brownův pohyb**

**KOTLÁŘSKÁ 3. BŘEZNA 2010**

# Úvodem

- Dnes: Důležitá otázka bez Planckovy konstanty
- Přímé pozorování molekulárního chaosu
- Jedna třetina Einsteinova zázračného roku 1905
- Odvoláme se na kinetickou teorii ideálního plynu a zobecníme trochu
- Ne jen rovnovážné vlastnosti, ale také jejich fluktuace a stochastická dynamika

## *Makrosvět, mesosvět, mikrosvět*

Na přelomu 19. a 20 století bylo ještě běžné  
mluvit o „atomové hypotéze“

Atomy a molekuly platily za nepozorovatelné.

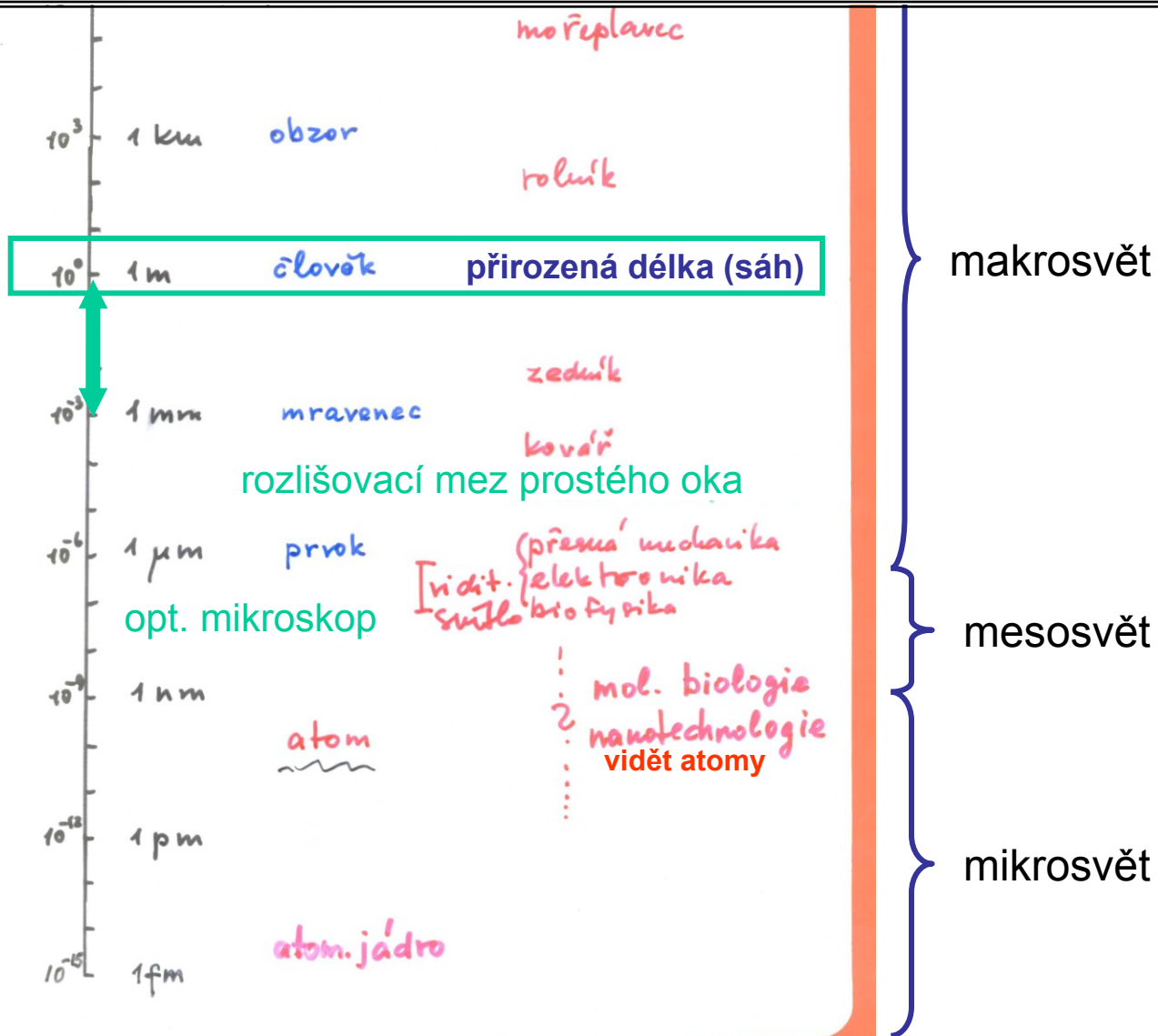
Teprve začátkem 20. století bylo toto cliché  
prolomeno několika experimenty s  
mesoskopickými objekty.

Ty vedly k Nobelovým cenám.

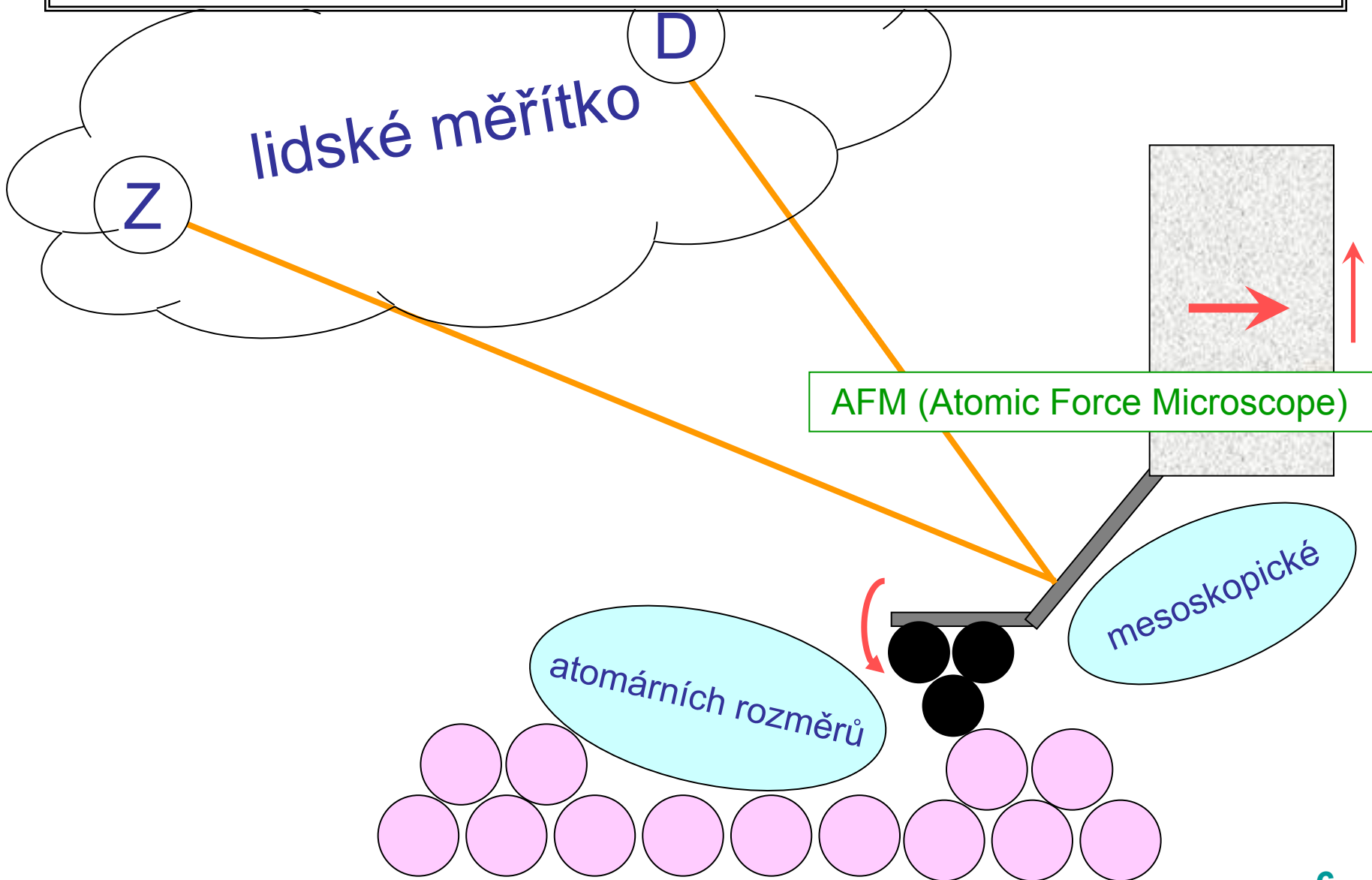
## *Mesoskopický prostředník*

odráží vlastnosti mikrosvěta  
– až do atomární úrovně

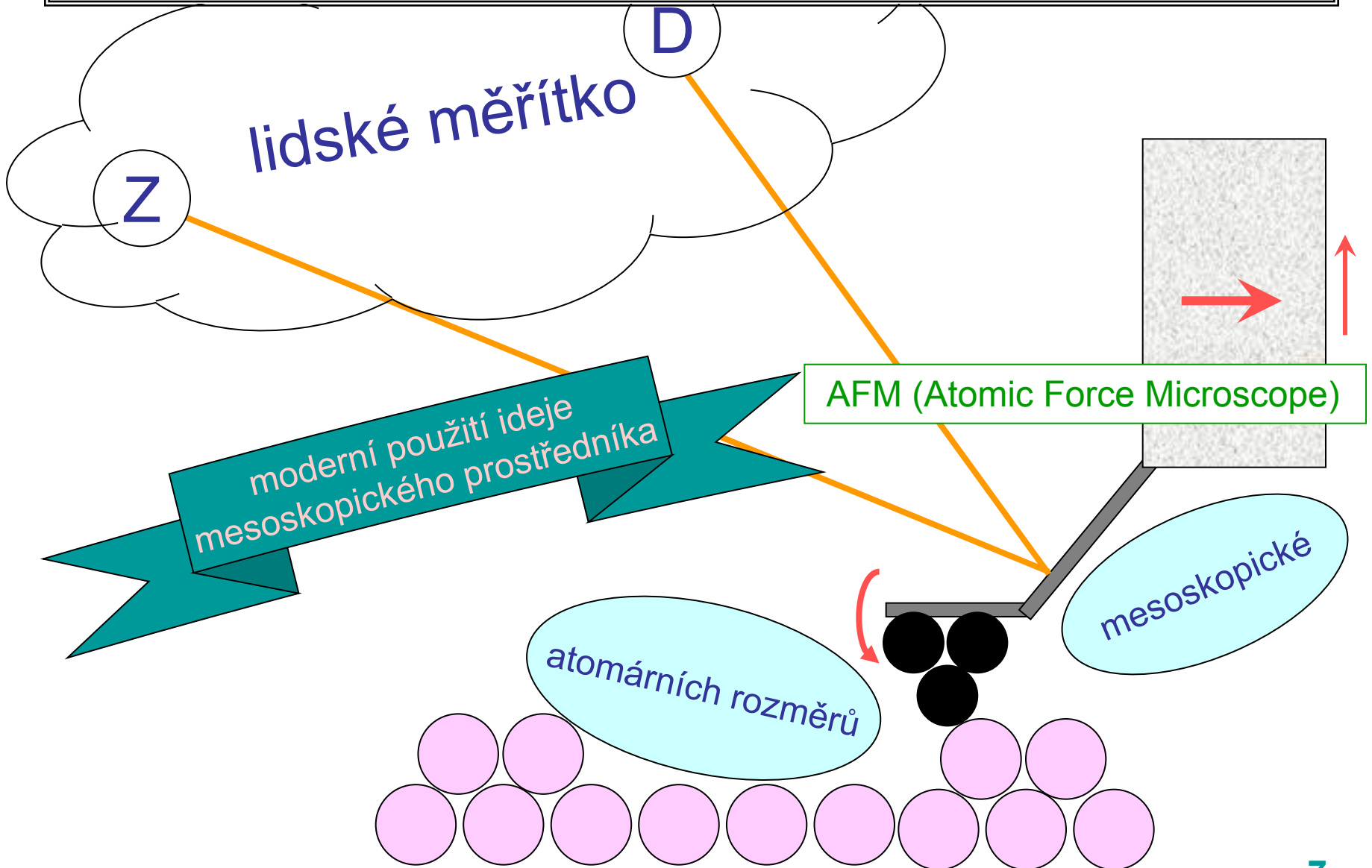
# Logaritmická škála velikosti objektů



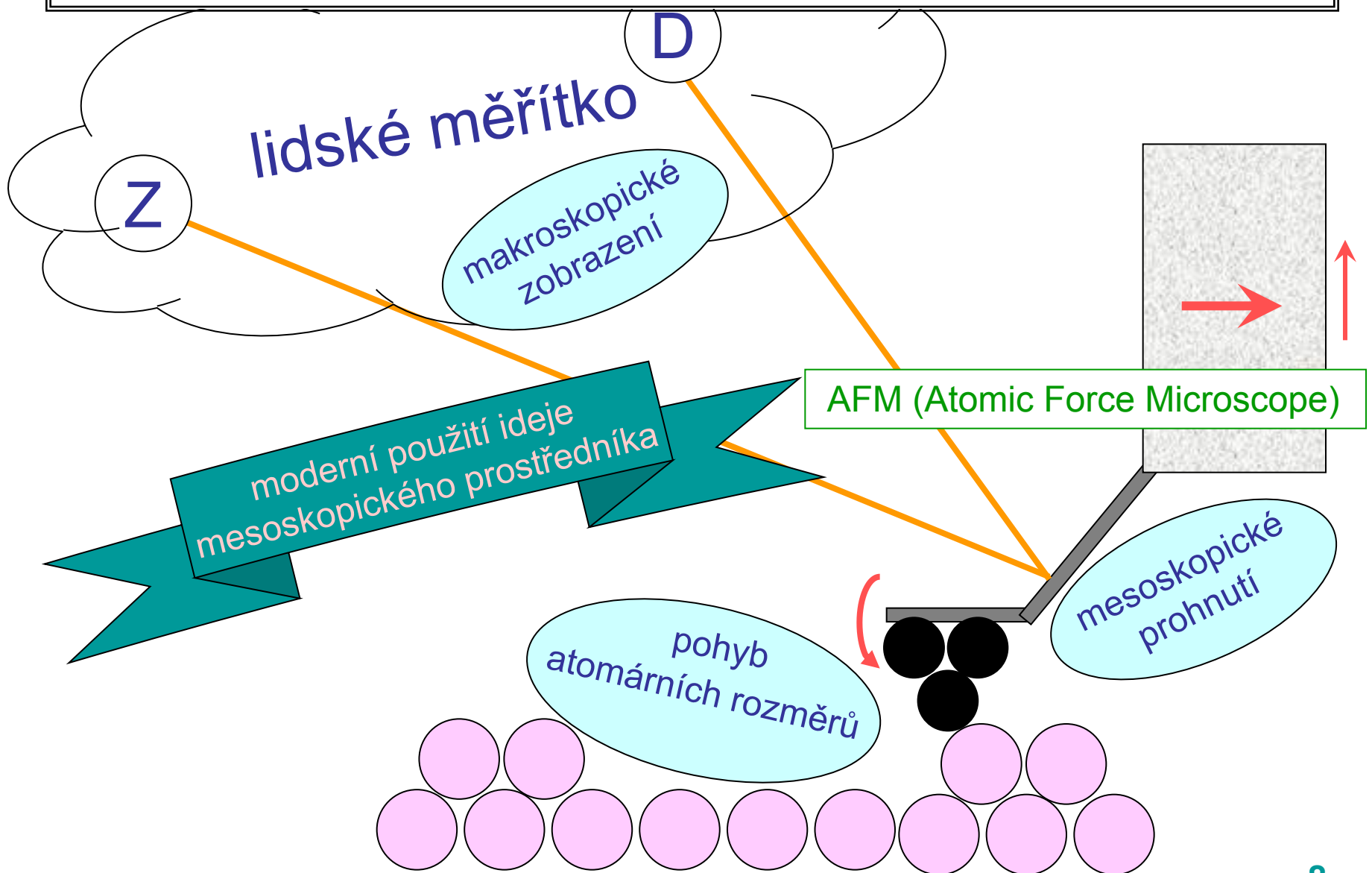
# Vidět atomy – dnešní možnosti



# Vidět atomy – dnešní možnosti

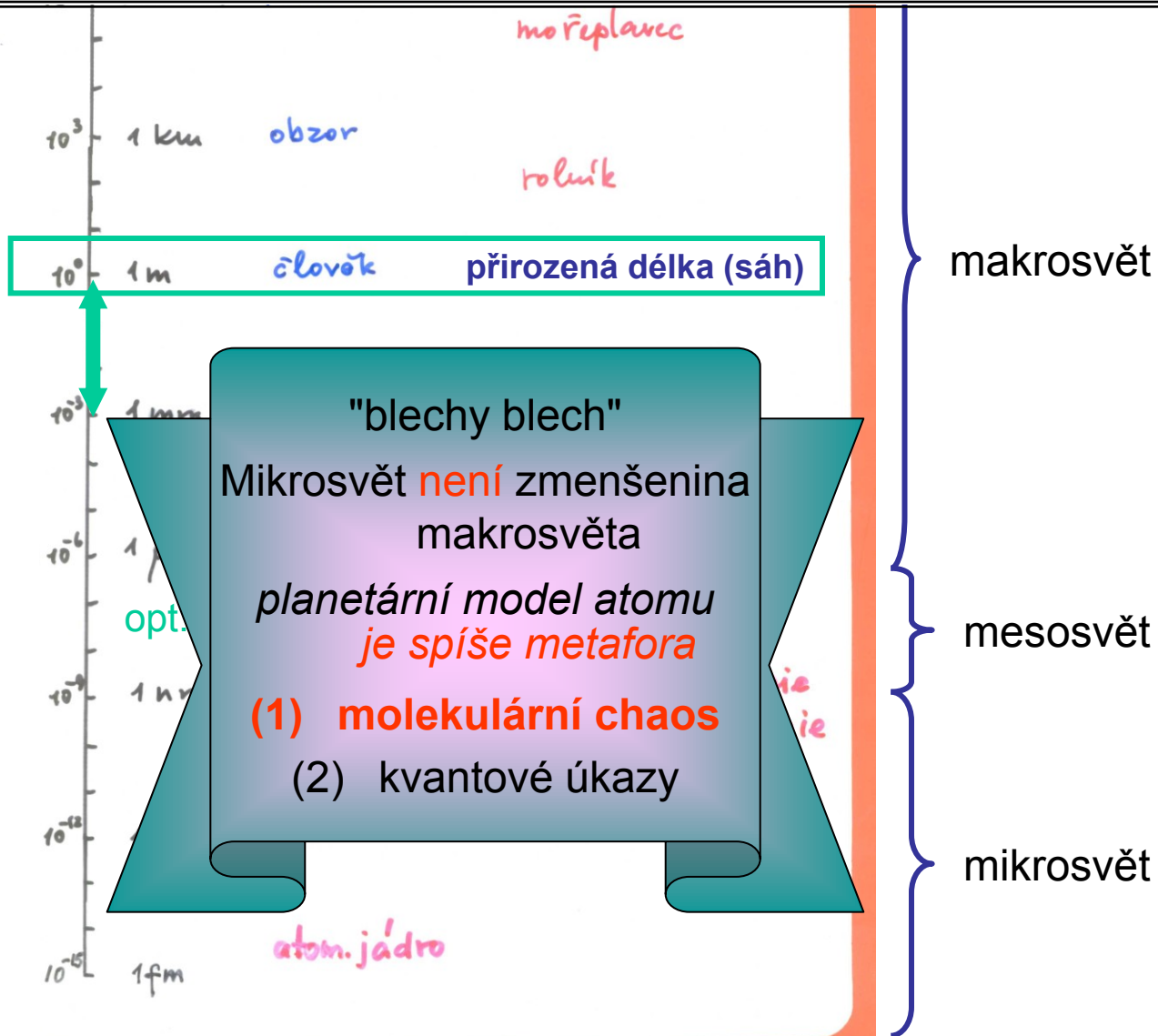


# Vidět atomy – dnešní možnosti

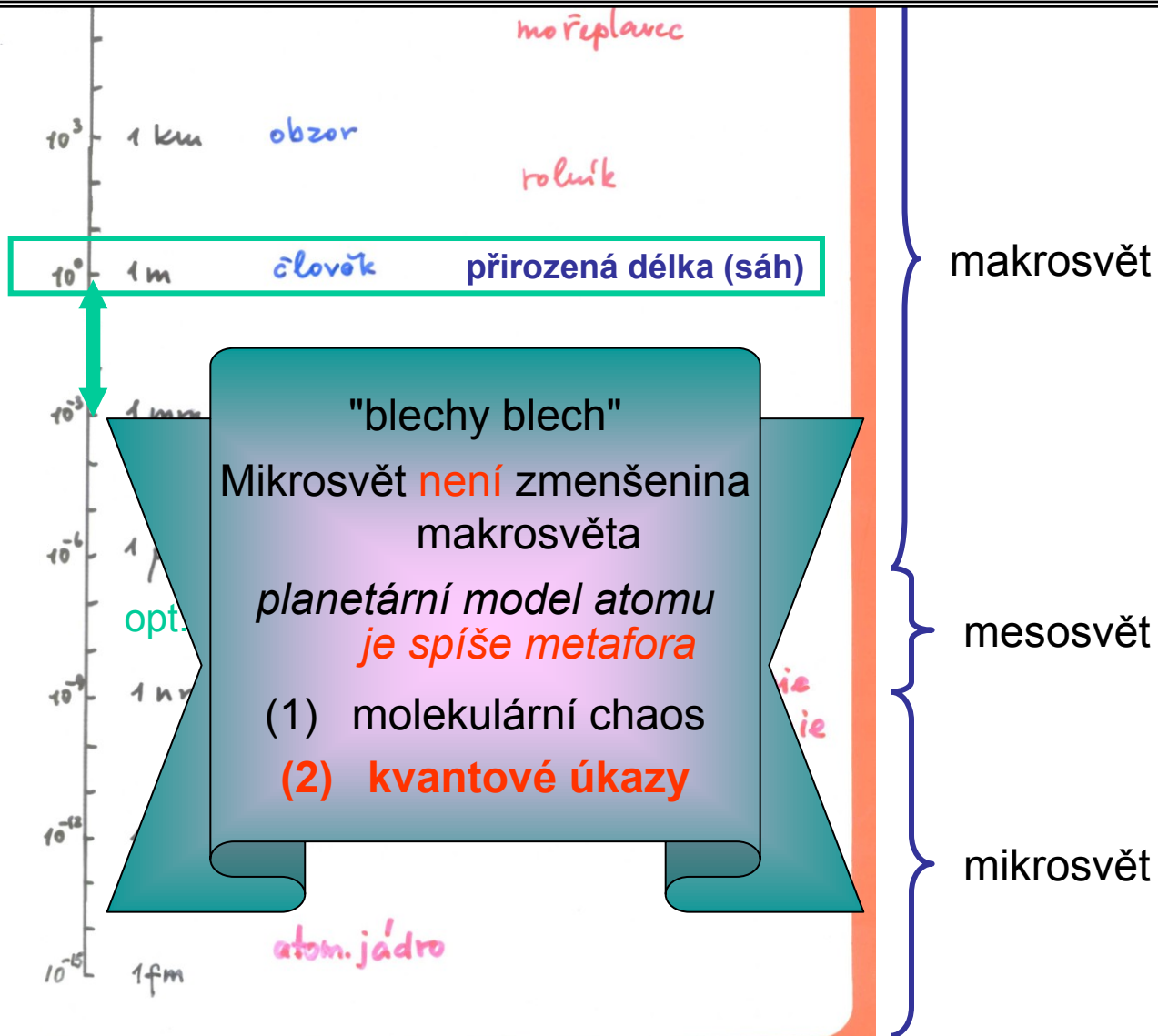




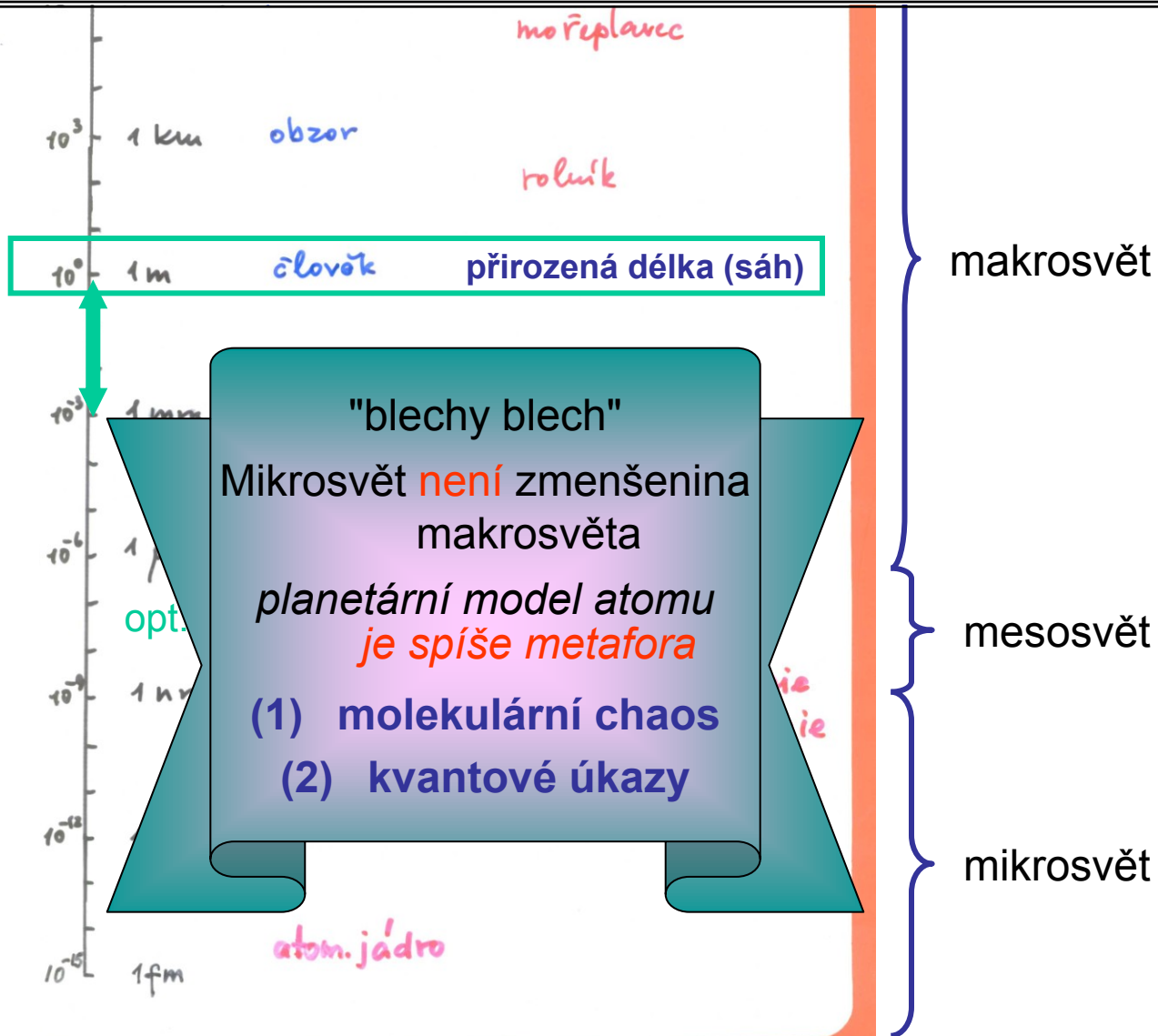
# Obraz mikrosvěta v "moderní" fyzice



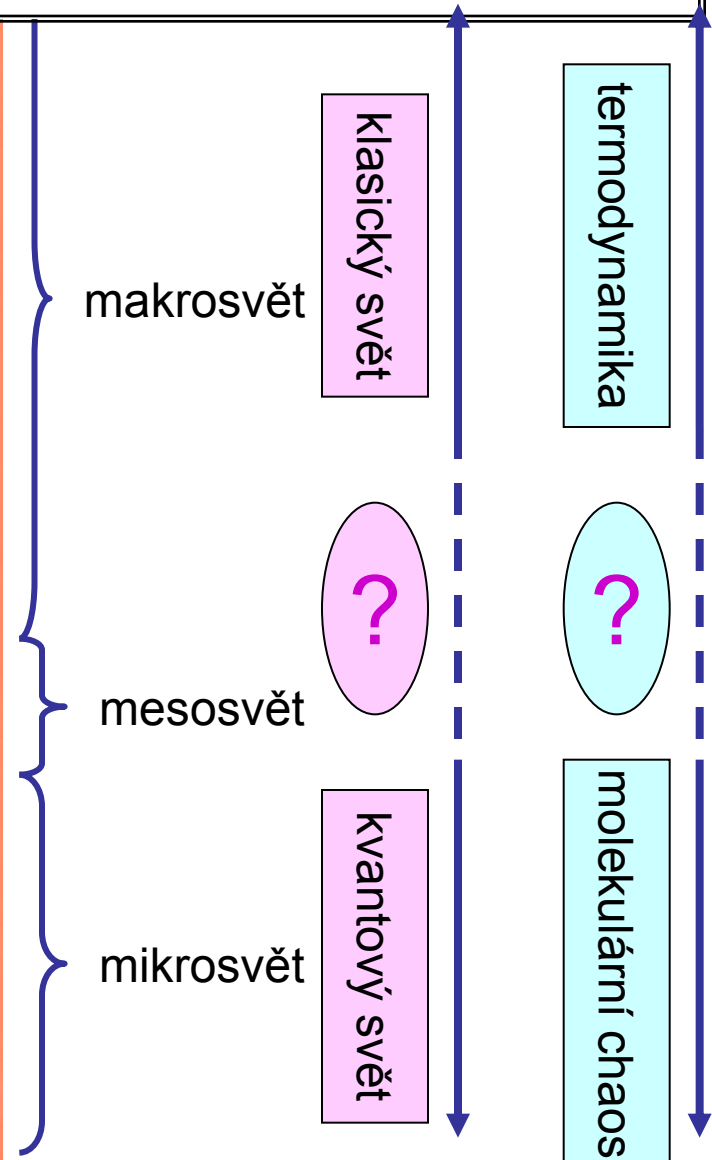
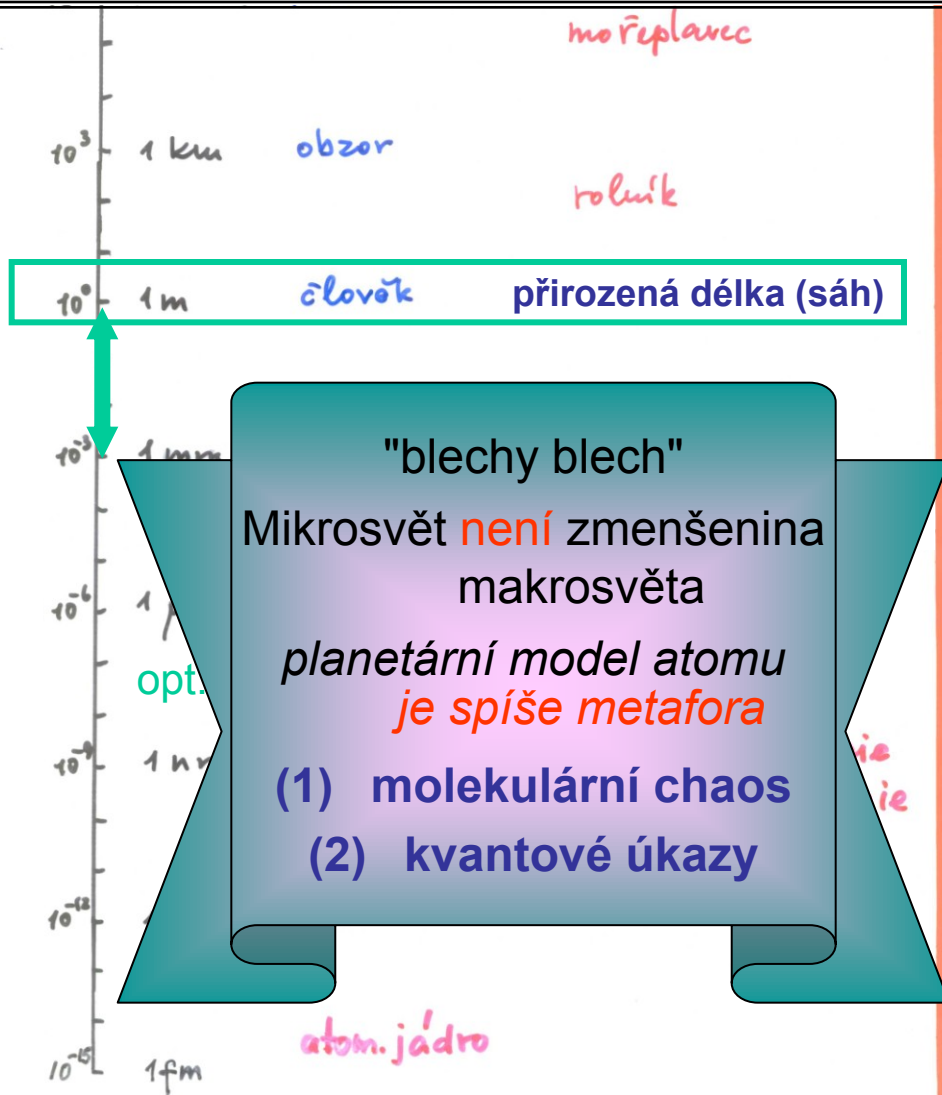
# Obraz mikrosvěta v "moderní" fyzice



# Obraz mikrosvěta v "moderní" fyzice



# Souběh stupnic



# *Mesoskopický objekt -- prostředník*

Základní myšlenka:

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

- některé vlastnosti společné s makrosvětem, být pozorován a ovlivňován
- některé vlastnosti společné s mikrosvětem, na které tím dosáhneme



# Mesoskopický objekt -- prostředník

Základní myšlenka:

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

- některé vlastnosti společné s makrosvětem, být pozorován a ovlivňován
- některé vlastnosti společné s mikrosvětem, na které tím dosáhneme



Dva výchozí případy použití

1. R. Millikan měřil elementární náboj na kapičkách oleje vzájemně působících ve vzduchu. Elektrická síla a gravitační síla na kapičku byly srovnatelné

**nako**  $mg$     **krc**

# Mesoskopický objekt -- prostředník

Základní myšlenka:

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

- některé vlastnosti společné s makrosvětem, být pozorován a ovlivňován
- některé vlastnosti společné s mikrosvětem, na které tím dosáhneme



Dva výchozí případy použití

1. R. Millikan měřil elementární náboj na kapičkách oleje vzášejících se ve vzduchu. Elektrická síla a gravitační síla na kapičku byly srovnatelné

**nako**  $mg$     **krc**

2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly **viditelné mikroskopem**, ale podléhaly vlivu **molekulárního chaosu**. Dvojí pokusy zviditelnily termický pohyb ("atomy")
  - Barometrická formule pro koloidní roztoky
  - Brownův pohyb 2D

*Myšlenka byla ale Einsteinova.*

## *Koloidy a jejich kinetika*

Koloidní částice mají často správnou velikost, aby stály právě na pomezí makrosvěta a mikrosvěta



# Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1  $\mu\text{m}$

atomy, molekuly

makromolekuly

koloidní částice

makroskop. částice

roztoky

k o l o i d n í s o u s t a v y

hrubé disperse

# Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1  $\mu\text{m}$

atomy, molekuly

makromolekuly

koloidní částice

makroskop. částice

roztoky

k o l o i d n í s o u s t a v y

hrubé disperse

rozmezí jsou neurčitá

# Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1  $\mu\text{m}$

atomy, molekuly

makromolekuly

koloidní částice

makroskop. částice

roztoky

koloidní soustavy

hrubé disperse

rozmezí jsou neurčitá

## PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

		p r o s t ř e d í		
		plyn	kapalina	pevná látka
č á s t i c e	plyn		pěna vroucí voda	pěna pěnová guma
	kapalina	mlha kumulus	emulze mléko	vlhká půda
	pevná látka	aerosol dýmy, cirrus	sol/gel latex	sol rubínové sklo

# Co jsou koloidy

(dvousložkové) dispersní soustavy

částice jedné složky rozptýleny (dispergovány) v prostředí druhé složky

1 nm

velikost částic

1 μm



## PŘÍKLADY KOLOIDNÍCH SOUSTAV

**Perrinův systém**

		p r o s t ř e d í		
		plyn	kapalina	pevná látka
s t i c e	plyn		pěna vroucí voda	pěna pěnová guma
	kapalina	mlha kumulus	emulze mléko	vlhká půda
	pevná látka	aerosol dýmy, cirrus	<b>sol/gel</b> <b>latex</b>	sol rubínové sklo

# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(r, v) \propto e^{-\frac{r}{l}} e^{-\frac{K}{v}} .$$

# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(r, v) \propto e^{-\beta U(r, v)}$$

... o tom za chvíli mnohem více

# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(r, v) \propto e^{-\frac{r}{r_0} - \frac{mv^2}{2kT}}$$

barometrická formule

# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$W(r, v) \sim e^{-\frac{U(r)}{kT}}$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

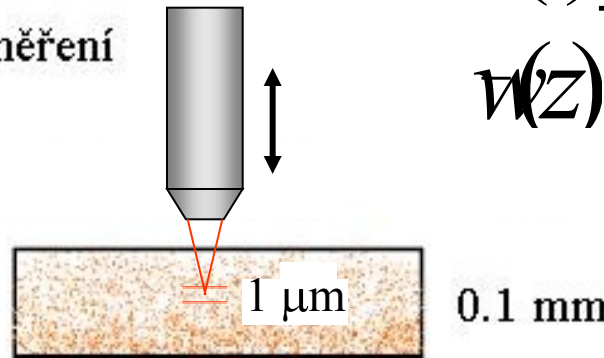
$$U(r) = -\frac{m \cdot g \cdot r}{kT}$$

$$W(z) \sim e^{-\frac{m \cdot g \cdot z}{kT}}$$

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin  
(1870-1942)



1926 Nobelova cena



# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(r, v) \sim e^{-\frac{U(r)}{kT}}$$

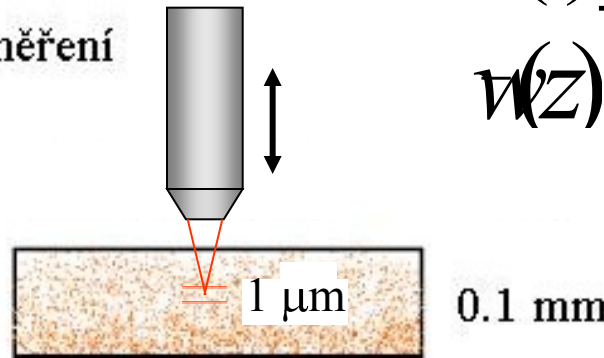
Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

$$U(r) = -\frac{m g r}{\rho} \quad w(z) \sim e^{-\frac{m g z}{kT}}$$

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin  
(1870-1942)



1926 Nobelova cena

neznámá!!!

# Barometrická formule

Einsteinova a Perrinova klíčová myšlenka: částice koloidu jsou dost malé na to, aby v tepelné rovnováze s matečnou kapalinou tvořily „plyn“ (... malá koncentrace) a řídily se Boltzmannovým rozdělením pro plyny ve vnějším poli

$$w(r, v) \sim e^{-\frac{U(r)}{kT}}$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

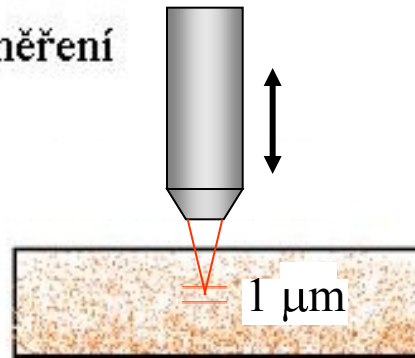
$$U(r) = -\frac{m g r}{kT}$$

$$w(z) \sim e^{-\frac{m g z}{kT}}$$

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin  
(1870-1942)



1926 Nobelova cena

0.1 mm



$$N_A = 7.05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

... další měření  $\pm 1 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

neznámá!!!

lak

# Barometrická formule – jiné použití

$$w(r) = \int_{r_0}^r \frac{v}{r^2} dr = \frac{v}{r} - \frac{v}{r_0}$$

Barometrická formule

$$w(z) = \int_{z_0}^z \frac{v}{r^2} dr = \frac{v}{r} - \frac{v}{r_0}$$

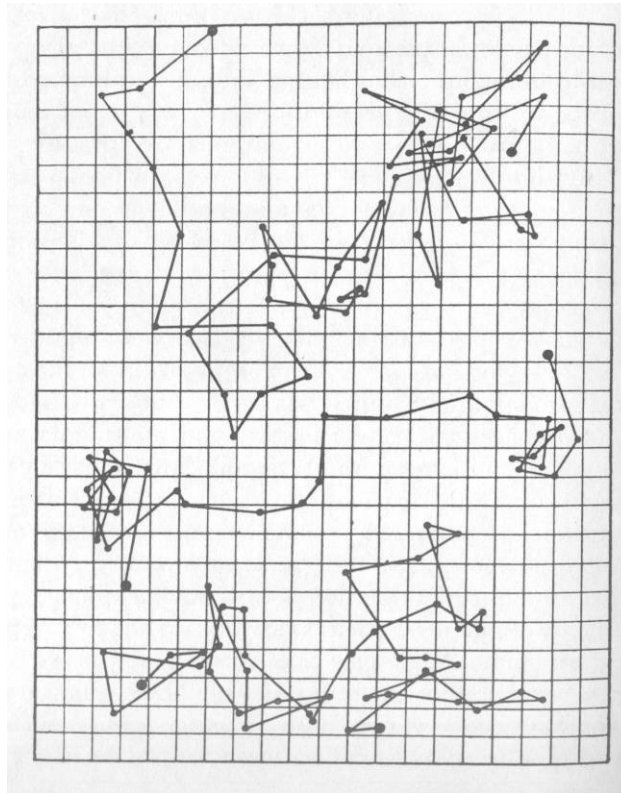
1. Únik vodíku ze Zemské atmosféry
2. Řídká atmosféra Martova
3. Sedimentace těžkých komponent (zlata, platiny, ...) v roztavených slitinách
4. Hmotnost koloidních částic velká, proto rozdělení nerovnoměrné již na 0,1 mm výšky

## *Brownův pohyb*

Jev, který byl pokládán spíše za kuriositu,  
ale který byl nakonec jedním z pilířů  
"nové" fyziky před 100 lety

# *Brownův pohyb*

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

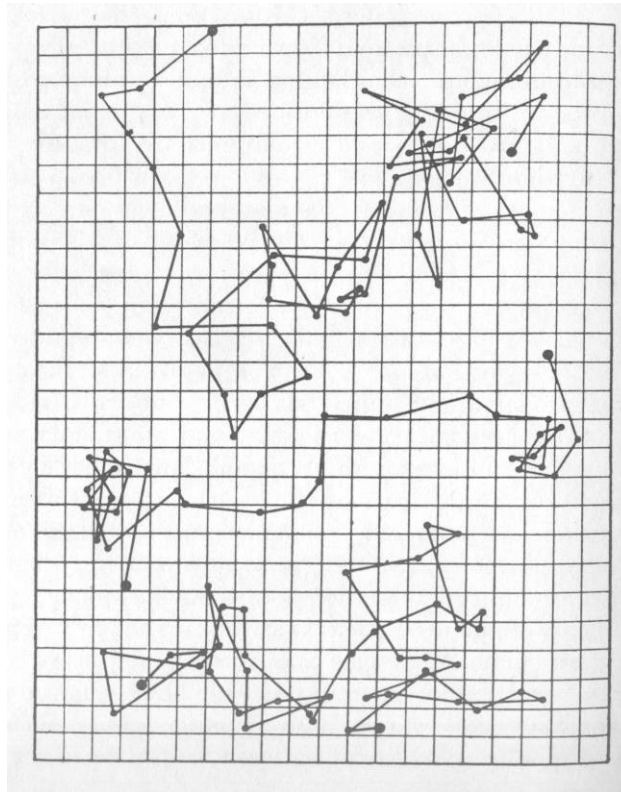


Polohy částic  
zaznamenány vždy po  
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítko  
pro oko

# Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina



Polohy částic  
zaznamenány vždy po  
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítko  
pro oko

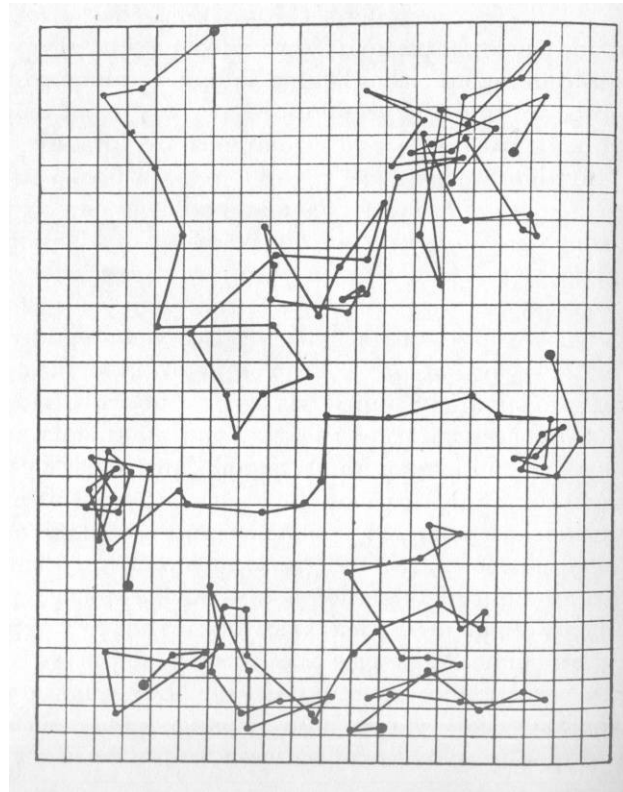
Skutečné trajektorie mají  
"fraktální" podobu a  
nejsou diferencovatelné.  
Proto předmětem  
zkoumání není *rychlost*,  
ale *poloha* Brownovy  
částice

# Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

## KVIZ

V čem je  
zásadní  
rozdíl mezi  
barometricko  
u formulí  
a  
Brownovým  
pohybem  
???



Polohy částic  
zaznamenány vždy po  
30 sec.

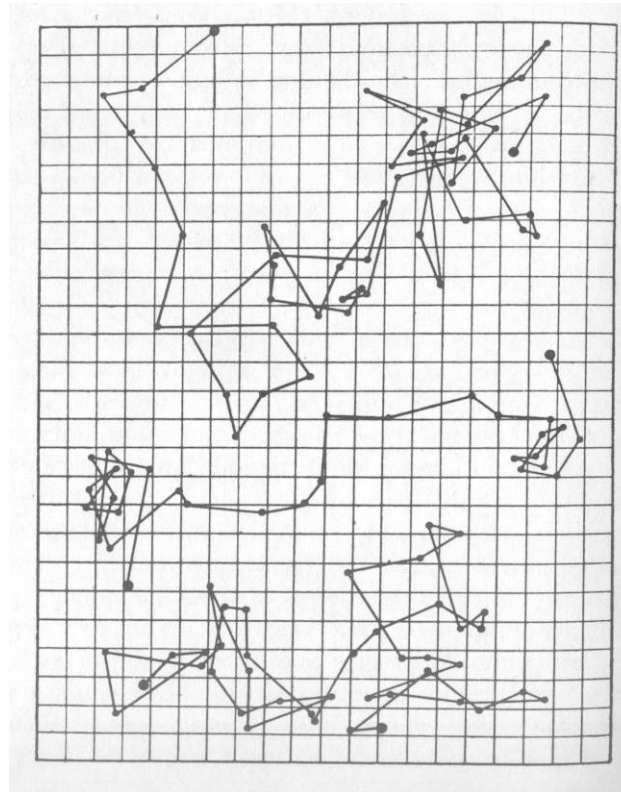
Spojnice jsou jen vodítko  
pro oko

# *Brownův pohyb*

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

barometrická  
formule  
se týká  
středních hodnot

Brownův pohyb  
fluktuací,  
tedy odchylek  
od středních  
hodnot



Polohy částic  
zaznamenány vždy po  
30 sec.

Spojnice jsou jen vodítko  
pro oko



## *Robert Brown (1773 – 1858)*



Významný britský botanik – probádal floru Austrálie 1805  
Pozoroval jev později nazvaný Brownův molekulární pohyb 1827  
Zavedl pojem buněčného jádra 1831

## *Robert Brown (1773 – 1858)*



Významný britský botanik – probádal floru Austrálie 1805  
Pozoroval jev později nazvaný Brownův molekulární pohyb 1827  
Zavedl pojem buněčného jádra 1831

### Oblíbené bludy

Brown byl objevitel (Jan Ingenhousz 1765)

Brown pozoroval pohyby pylových zrn (pohybovaly se částice uvnitř vakuol)

Brown svým mikroskopem nemohl nic vidět (pokusy byly opakovány)

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE  
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL  
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURE

CURIOSORUM CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL  
← INSTITUTES OF FRANCE → AND OF THE NETHERLANDS,

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE  
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

<http://www.fzu.cz/departments/theory/seminars/presentations/sem-present-051220.pdf>

CURIOSORUM ↑ CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL  
← INSTITUTES OF FRANCE ↔ AND OF THE NETHERLANDS,  
OF THE HOLLANDIAN ACADEMY OF SCIENCES AT

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

*Made in the Months of June, July, and August, 1827,*

ON THE PARTICLES CONTAINED **IN** THE  
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL  
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURE  
CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL

← INSTITUTE OF FRANCE → AND OF THE NETHERLANDS,  
OF THE IMPERIAL ACADEMY OF SCIENCES AT

A  
BRIEF ACCOUNT  
OF  
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

Made in the Months of June, July, and August, 1827,

ON THE PARTICLES CONTAINED **IN** THE  
POLLEN OF PLANTS;

$\frac{1}{4000}$ th to about  $\frac{1}{5000}$ th of an inch in  
ure between cylindrical and oblong,

AND

This plant was *Clarckia pulchella*,

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE  
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

the various animal and vegetable tissues,  
whether living or dead,

Molecules were found in abundance.

the dust or soot deposited on all  
bodies in such quantity, especially  
in London, is entirely  
composed of these molecules.

Rocks of all ages, including those in which organic  
remains have never been found, yielded the molecules in  
abundance.

fragment of the Sphinx

travertine, stalactites, lava, obsidian,  
pumice, volcanic ashes, and meteorites from various locali-  
ties.<sup>1</sup> Of metals I may mention manganese, nickel, plum-  
bago, bismuth, antimony, and arsenic.

# *Brownův pohyb*

Od roku 1827 do začátku 20. století

Brownův pohyb

mnohokrát pozorovaná a popisovaná kuriosita

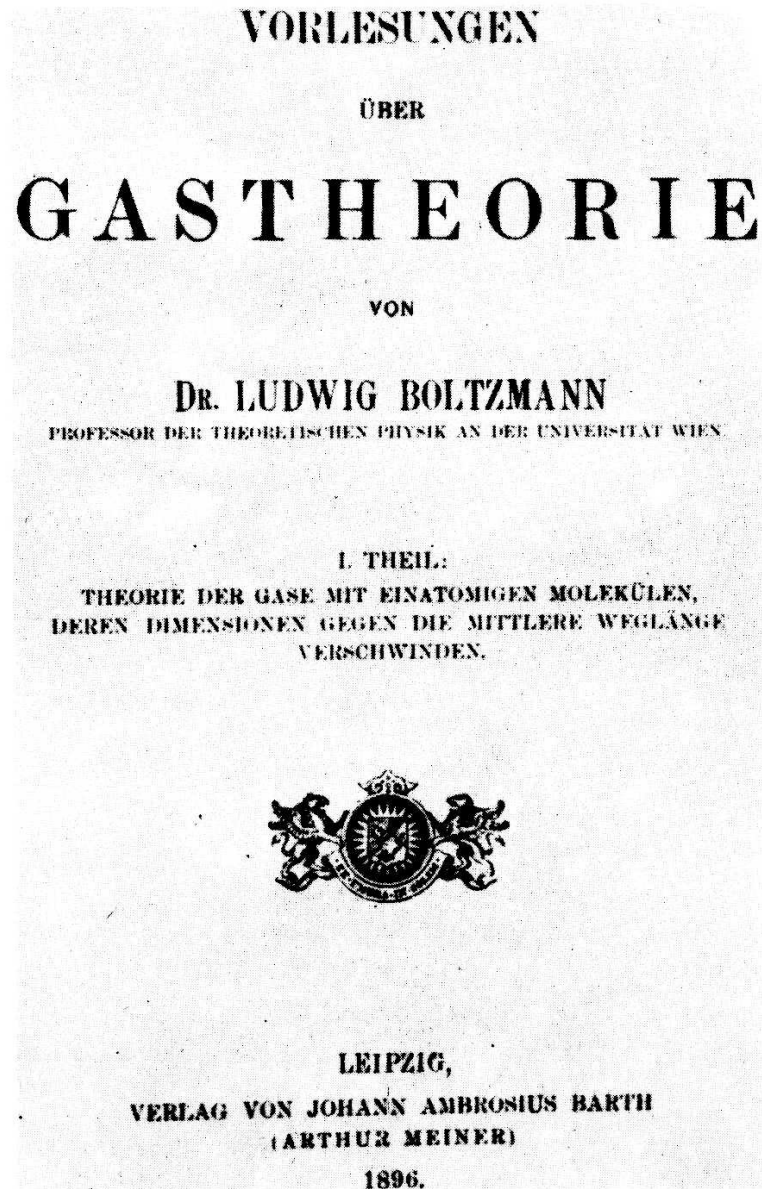
**bez vysvětlení.**

## *Od Boltzmannova k Einsteinovi*

Kinetická teorie se postupně rodila od poloviny XIX. století a byla dovršena prací L. Boltzmannova. Nikoho však nenapadlo aplikovat ji na popis Brownova pohybu. Až A. Einsteina



1896



VORLESUNGEN

1896

NAVÁZAL NA CLAUSIUS, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota  $\sim$  kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Mach, Ostwald

# od Boltzmannova k Einsteinovi

## VORLESUNGEN

### NAVÁZAL NA CLAUSIUS, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota  $\sim$  kinet. energie molekul

### NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

### PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Mach, Ostwald

# 1896

neuvážil roli  
Brownova pohybu

VORLESUNGEN

1896

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota  $\sim$  kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

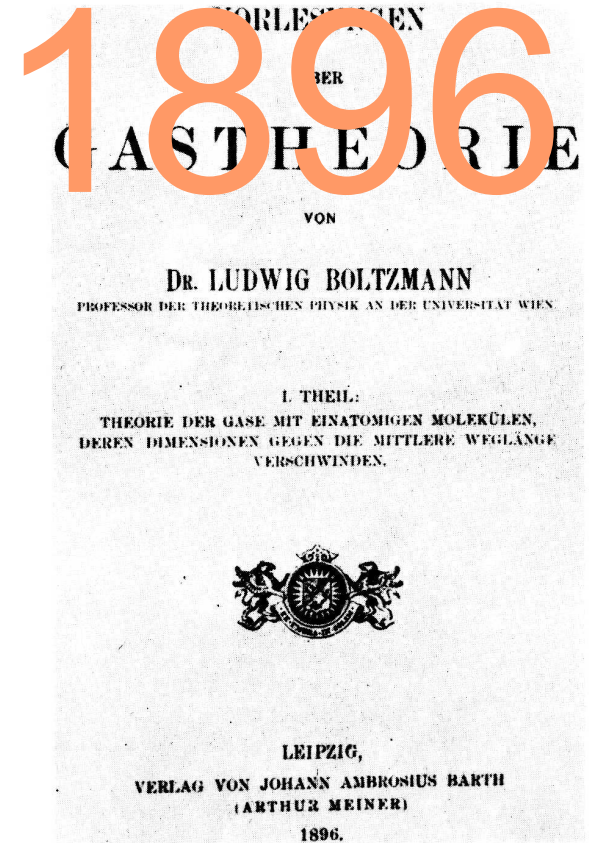
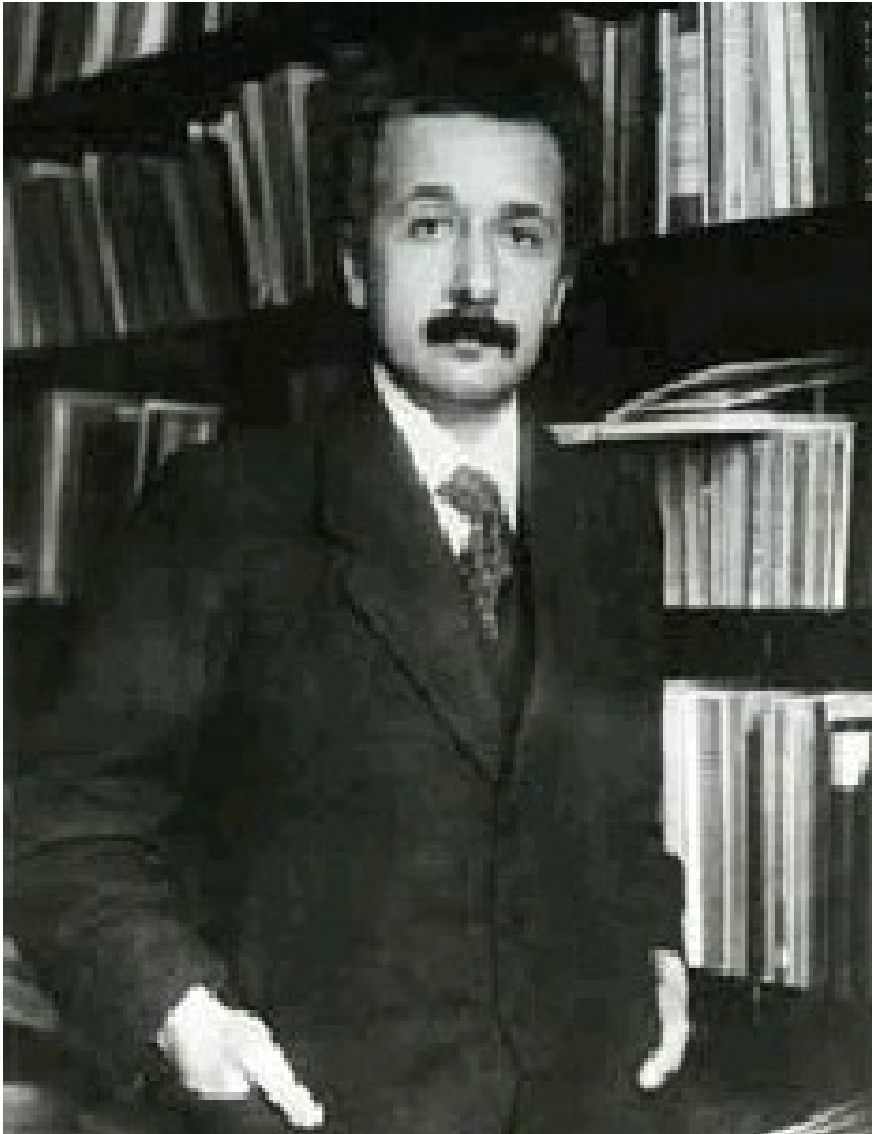
Mach, Ostwald

neuvážil roli  
Brownova pohybu

Boltzmann měl správnou intuici o molekulárním chaosu, ale ve své době byl ojedinělý se svým názorem

... kapituloval jen chvíli před vítězstvím svých idejí

# *od Boltzmannova k Einsteinovi*



Ann. Phys.

## *Einsteinova práce o Brownově pohybu*

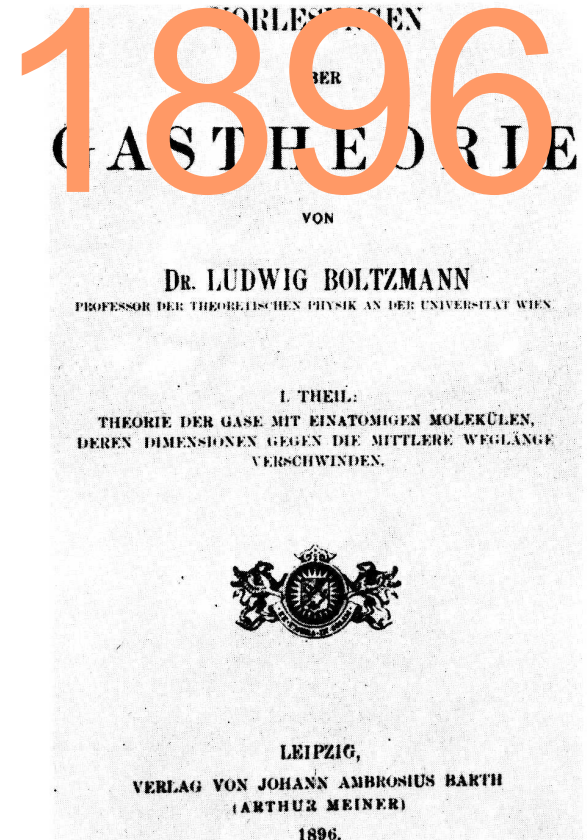
Nyní společně prostudujeme podrobnosti  
Einsteinovy úvahy  
o podstatě Brownova pohybu

# od Boltzmann a k Einsteinovi

## 5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.



Ann. Phys.

# Úvod Einsteinova článku

5. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;  
von A. Einstein.

# 1905

1 In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownischen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

2 Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erweise sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

## ZKRÁCENÝ PŘEKLAD

Podle molekulárně kinetické teorie částice mikroskopem viditelné a suspendované v kapalině mohou vykonávat v důsledku termických pohybů molekul pohyby snadno prokazatelné pod mikroskopem

Tyto pohyby by mohly být totožné s tzv. „Brownovým molekulárním pohybem“, ale pro definitivní úsdek má autor nedostatečné údaje.

Kdyby se tyto pohyby a jejich očekávané zákonitosti skutečně daly pozorovat, pak termodynamika není přesně platná již v mikroskopické oblasti a přesné určení skutečné velikosti atomů je možné.

Opačný výsledek by byl závažným argumentem proti kinetickému pojetí tepla.

Ann. Phys.




# *K obsahu Einsteinovy práce*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický** "

## Výsledky


1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice* 
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

# *K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice* 
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

**... Z termodynamického hlediska není důvod, aby koloidní částice působily koloidním tlakem. ....**


Vom Standpunkte der molekularkinetischen Wärmetheorie aus kommt man aber zu einer anderen Auffassung. Nach dieser Theorie unterscheidet sich eingelöstes Molekül von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß

# *K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice* 
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

**... Z termodynamického hlediska není důvod, aby koloidní částice působily koloidním tlakem. ....**

Z hlediska molekulárně kinetické teorie tepla docházíme však k jinému pojetí. Podle této teorie se odlišuje rozpuštěná molekula od suspendovaného tělíška *právě jen* velikostí, a nevidím, proč by určitému počtu suspendovaných tělíšek neměl odpovídat týž osmotický tlak, jako stejnému počtu rozpuštěných molekul. ...

SEINE OSMOTISCHE DRUCK ENTSPRECHEN SOLLTE, WIE DER HÄMMEREN  
Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß

# *K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

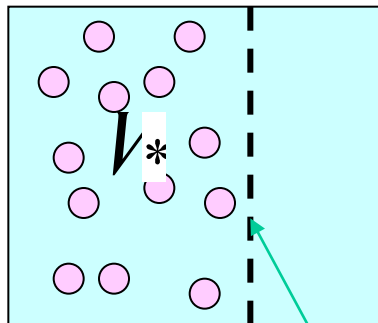
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...  
osmotický tlak

množství  
látky v  
molech



polopropustná membrána

# *K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

## Výsledky

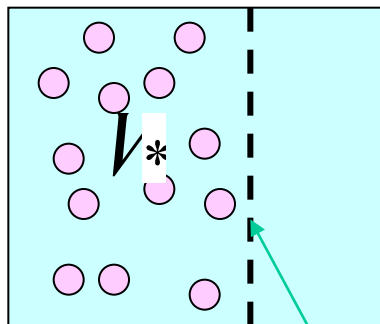
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...  
osmotický tlak

množství  
látky v  
molech



stavová rovnice koloidní složky

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \cdot \nu$$

počet částic

hustota částic

Avogadrova  
konstanta

polopropustná membrána

# *K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

## Výsledky

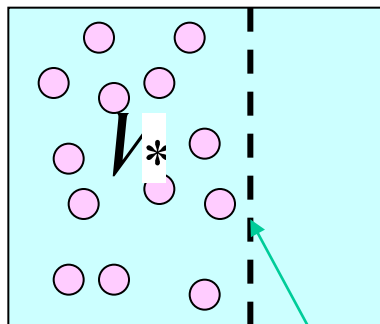
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

stavová rovnice rozpuštěné složky

$$p V^* = R T z$$

parciální ...  
osmotický tlak

množství  
látky v  
molech



stavová rovnice koloidní složky

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{R T}{N_A} \cdot \nu$$

počet částic

hustota částic

Avogadrova  
konstanta

typicky: buněčné membrány

# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

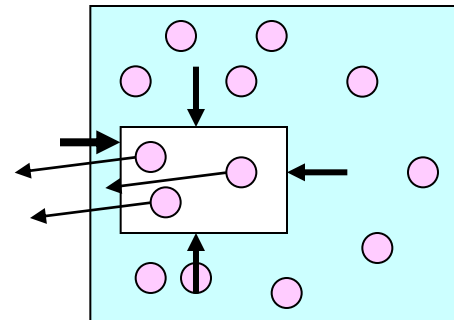
## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

**Odvození probíhá ve třech krocích, které postupně propojí makroskopické vztahy s účinkem molekulárního chaosu**

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

síla na koloid. tělísko  $\rightarrow K v - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$



# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

*mesoskopická část*

Stokesova formule

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Fickův zákon





# K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

V:

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$\eta$

*mesoskopická část*

Stokesova formule

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu

stavová rovnice koloidu

$$-Kv + \frac{RT}{N_A} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

$$p = \frac{RTN}{N_A \cdot V}$$

# K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

1. rovnováha objemových a povrchových sil na elem. objem *makroskopická část*

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$\eta$

*mesoskopická část*

Stokesova formule

$$\frac{v K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0.$$

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením molekulárního chaosu

stavová rovnice koloidu

$$-Kv + \frac{RT}{N_A} \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

$$p = \frac{RTN}{N_A \cdot V}$$

**VÝSLEDEK**

difusní konstanta

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

$k_B$

$$L = \frac{RT}{6 \pi \eta}$$

dynamická viskozita

# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}$$

$$L = \frac{RT}{6\pi\eta}$$

difusní konstanta

$k_B$

dynamická viskozita

Tři interpretace:

**Most** mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( **flukтуаčně – disipační teorém** )

**Most** mezi makro a mikrosvětém **prostřednictvím Avogadrovy konstanty**

**Most** mezi třením a stochastickými silami ... později

# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

difusní konstanta

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P} \cdot$$

$L$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( fluktuačně – disipační teorém )

Most mezi makro a mikrosvětém *prostřednictvím Avogadrovy konstanty*

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy*
4. Navržen nový způsob stanovení

$$\left. \begin{aligned} J_{\text{DIF}} &= - D \frac{dn}{dx} \\ J_{\text{DRIFT}} &= n v \end{aligned} \right\}$$

á hustota  
stic

o praktika

difusní konstanta

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P} \cdot$$

$$L \cdot$$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( fluktuačně – disipační teorém )

Most mezi makro a mikrosvětém prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

# *K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah*

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "polofenomenologický "

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro difusní konstantu ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

difusní konstanta  
MĚŘENA

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P} \cdot L$$

$$L = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P} \cdot D$$

plynová konst. -- ZNÁMA

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

**Most** mezi rovnovážnými fluktuacemi a odezvou na vnější sílu ( *flukтуаčně – disipační teorém* )

Most mezi makro a mikrosvětém prostřednictvím Avogadrovy konstanty

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

# K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

Postup A.E. je "**polofenomenologický**"

## Výsledky

1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro *koloidní osmotický tlak* (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro evoluci Brownovy částice
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

Odplování Brownovy částice od výchozí polohy

interpretováno jako **difuse**

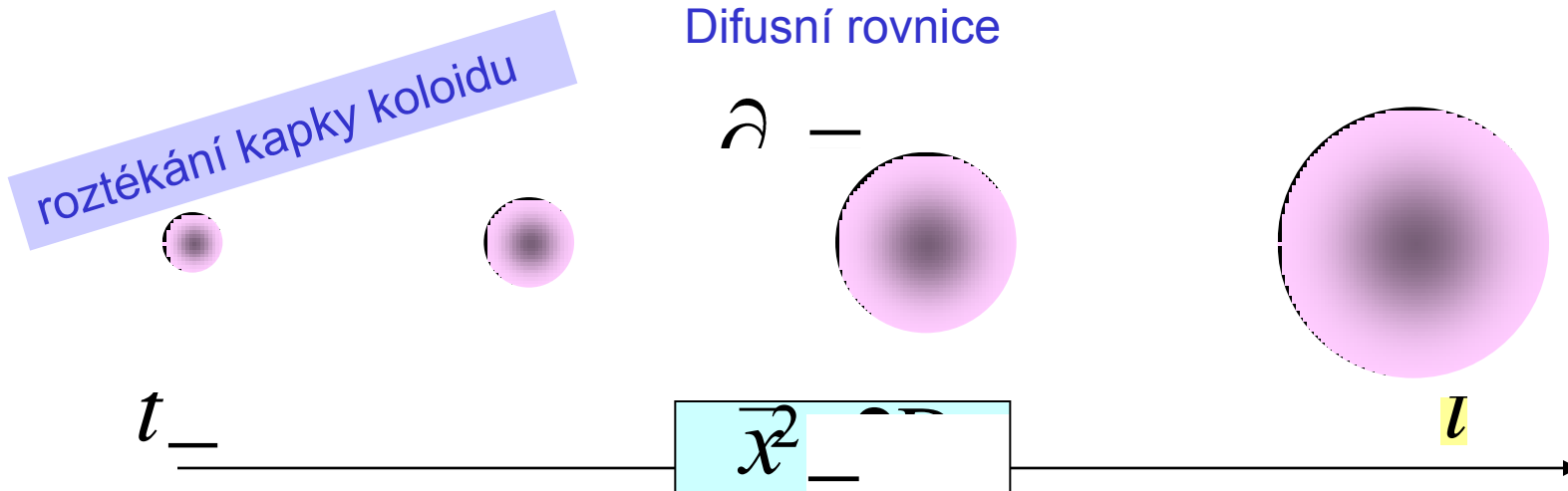
**Difusní rovnice** ... parciální diferenciální rovnice pro vývoj koncentrace částic

$$\frac{\partial}{\partial t} -$$

Z ní lze odvodit (škálovací úvahou, bez explicitního řešení) formuli

$$\overline{x^2} -$$

# *K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice*



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

interpretováno jako **difuse**

Difuse se chápe jako postupné vyměňování poloh solutu a solventu díky náhodným termálním pohybům

My se tomu budeme věnovat pomocí Langevinovy rovnice

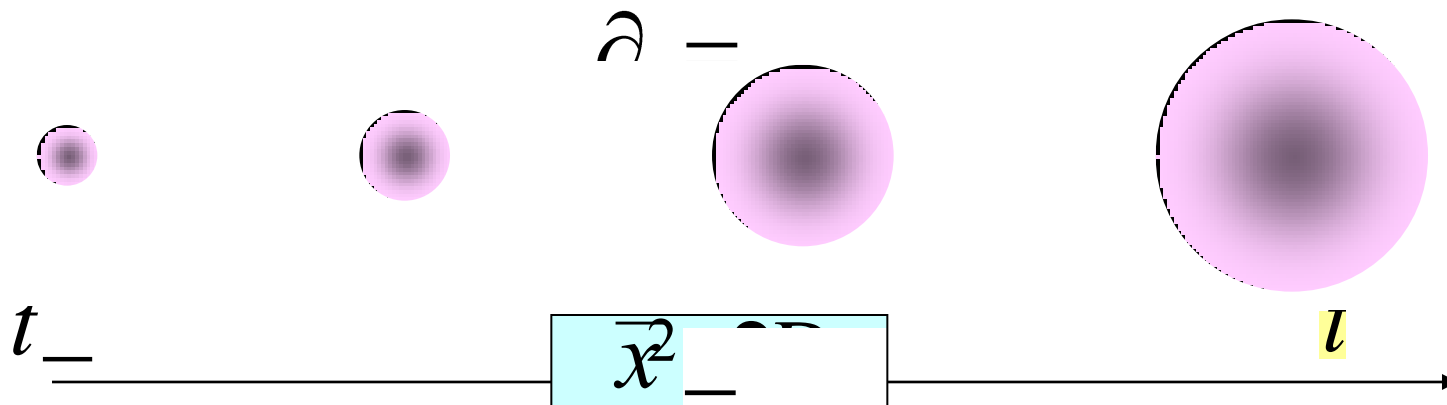
Vztah v rámečku odpovídá rozměrové úvaze

$$D = \frac{[x]^2}{[t]} = \frac{[L]^2}{[T]} = \frac{[L]^2}{[M][L]^3} = \frac{[M]^{-1}[L]^5}{[T]}$$



# K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

Difusní rovnice



Odplování Brownovy částice od výchozí polohy

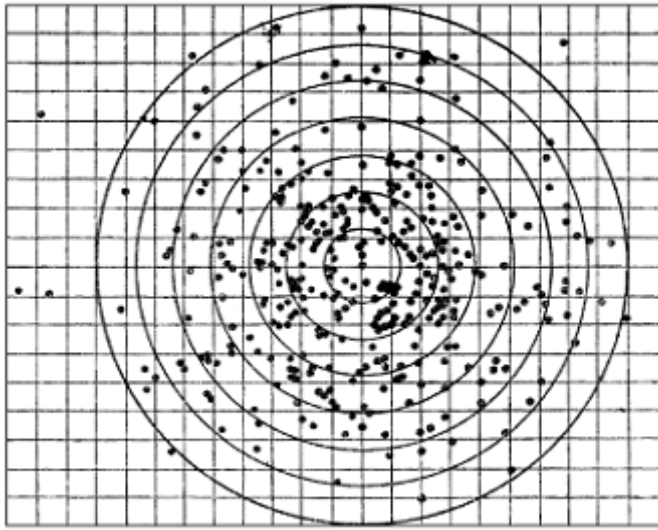
interpretováno jako difuze

Perrin se spolupracovníky provedl opětovaná měření a z nich vypočetl difusní konstantu. Pomocí Einsteinovy formule určil

$$N_A = \frac{M_x}{M} \cdot \frac{l}{\Delta x^2} \cdot \frac{1}{k_B T}$$

$M_x = 0,45$      $M = 7,15$      $7,7$   
 $M_{\text{CODATA}} = 115(10)$

# Perrinovy pokusy



mnoho trajektorií přesunutých do téhož počátku

$$\overline{x^2} = \dots$$



individuální trajektorie tří koloidních částic

## Dvě metody výpočtu střední hodnoty

střední vlastnosti mnoha částic v plynu

*stavová rovnice, barometrická formule*

středování pomocí distribuční funkce

$$\langle A \rangle = \int \dots d(r,p)$$

opakované pokusy s jediným objektem

*Brownovy částice*

ensemblové středování

$$\langle X \rangle = \sum_i \dots$$

## *Obecnější pohled na termické fluktuace*

Termické fluktuace jsou universální.  
Má proto smysl podívat se na ně z obecného hlediska.

Obecný nástroj při této práci je ekvipartiční zákon.

Pak (příště) se zaměříme na Kapplerův pokus.  
Ten začal éru studia vlivu termických fluktuací na  
přesnost mechanismů a měřicích přístrojů.

# *Systematický popis termických fluktuací*

(klasické) termické fluktuace

# *Systematický popis termických fluktuací*

(klasické) termické fluktuace || kvantové fluktuace

# *Systematický popis termických fluktuací*

(klasické) termické fluktuace

||

kvantové fluktuace

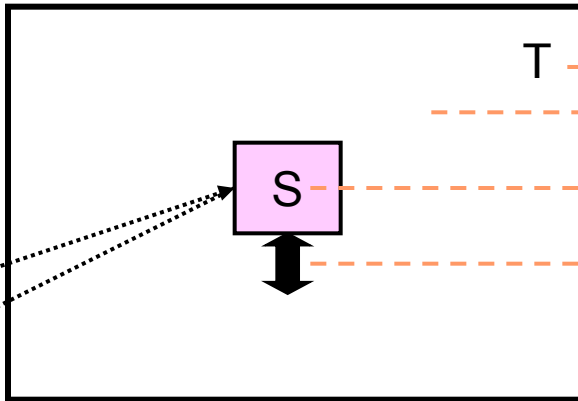
současnost: zároveň

šum  
noise

# Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

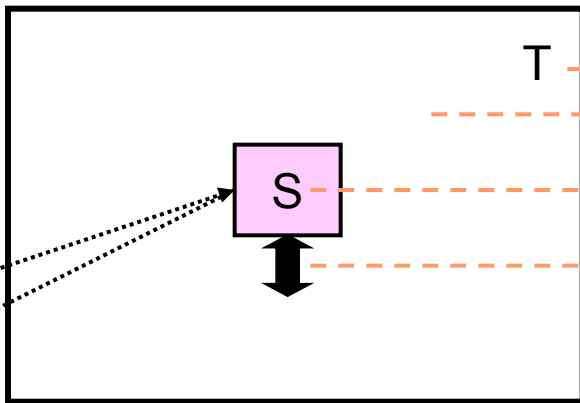
- T — termostat makroskopický "nekonečný" . . .  
mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti
- S — systém mesoskopický
- interakce T -- S

$$H_{TOT} = \dots + \dots + \dots$$

# Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

termostat makroskopický "nekonečný" ...  
mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti

systém mesoskopický

interakce T -- S

$$H_{TOT} = H_T + H_S + H_{int}$$

$$H_T = \sum_{\alpha} H_{\alpha} \quad U_T$$

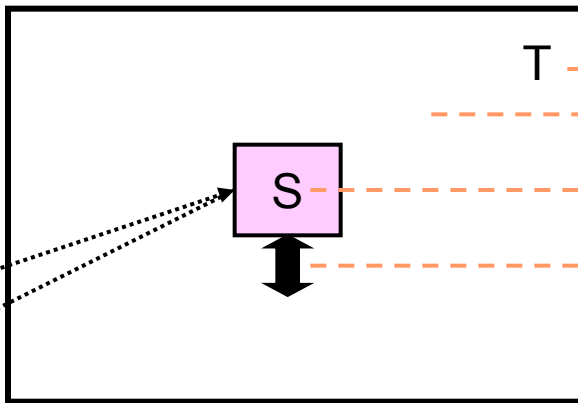
$$H_S = H_{int} + H_{int}^{\alpha} \quad U_S$$



# Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

$$H_{TOT} = \dots + \dots + \dots$$

termostat makroskopický "nekonečný" . . .  
mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti

systém mesoskopický

interakce T -- S

$$\begin{aligned}
 H_T &= \sum_i \dots \\
 H_S &= \sum_i \dots \quad \times \\
 U_{ST} &= \dots
 \end{aligned}$$

"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

# Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA

měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

$$H_{TOT} =$$

"silné slabé"  $\leftrightarrow$  molekulární chaos

$$\begin{aligned} H_T &= \sum_i \epsilon_i \\ H_S &= \mathcal{H} \\ U_S &= \end{aligned}$$

*(Note: The diagram shows a red 'X' over the  $\mathcal{H}$  term and a blue circle around the  $U_S$  term.)*

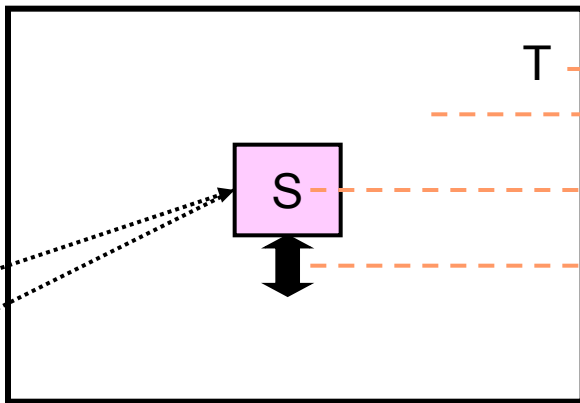
"volnosti"

- Interakce jsou natolik slabé, že zanedbáme jejich příspěvek k celkové energii
- Jejich účinek nahradíme hypotézou termické rovnováhy pro termostat

# Systematický popis termických fluktuací

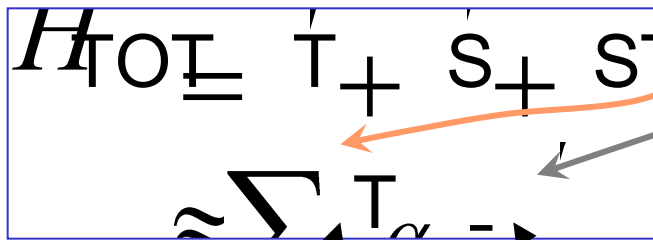
(klasické) termické fluktuace

## MAKROSKOPICKÁ APARATURA



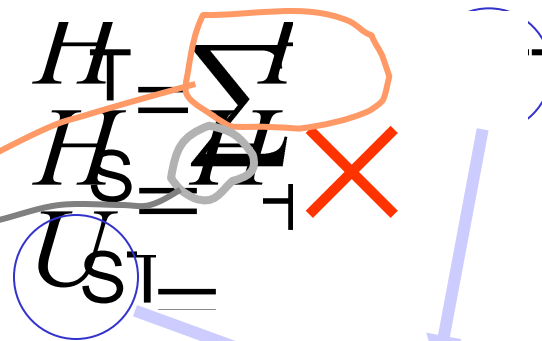
měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

- termostat makroskopický "nekonečný" ...  
mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti
- systém mesoskopický
- interakce T -- S



mikroskopické  
stupně volnosti

globální

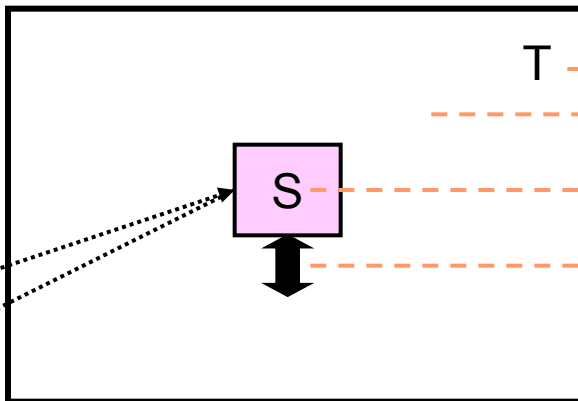


"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

# Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



měřicí  
blok  
není  
součástí  
systému

- termostat makroskopický "nekonečný" . . .  
mnoho nezávislých vnitřních stupňů volnosti
- systém mesoskopický
- interakce T -- S

$$H \approx \sum_{\alpha} T_{\alpha} S_{\alpha}$$

mikroskopické      globální  
stupně volnosti

*molekulární chaos*

# Tři příklady mesoskopických systémů

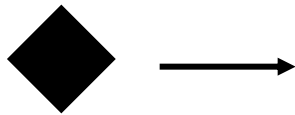
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

*mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*

1) Brownova částice

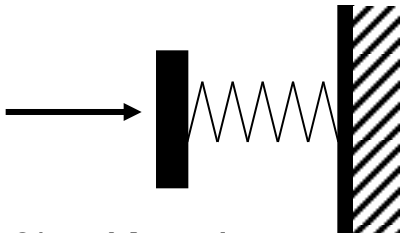
*volný translační (+ volný rotační) pohyb*



$$H = \frac{p^2}{2m}$$

2) pérové váhy

*mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

*těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



$$H = \frac{I\dot{\varphi}^2}{2} + U(\varphi)$$

# Tři příklady mesoskopických systémů

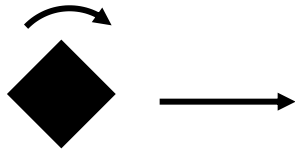
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

*mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*

1) Brownova částice

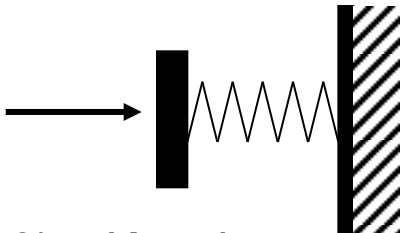
*volný translační (+ volný rotační) pohyb*



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{L^2}{2I}$$

2) pérové váhy

*mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

*těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



$$H = \frac{I\dot{\varphi}^2}{2} + \frac{1}{2}mgl(1 - \cos\varphi)$$

# Tři příklady mesoskopických systémů

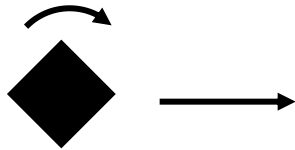
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

*mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV*

1) Brownova částice

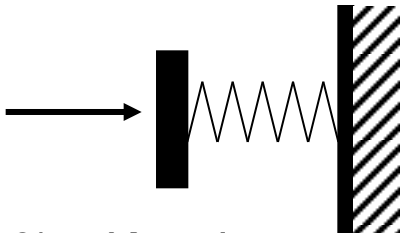
*volný translační (+ volný rotační) pohyb*



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{L^2}{2I}$$

2) pérové váhy

*mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou*



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

3) Kapplerovo zrcátko

*těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou*



$$H = \frac{I\dot{\varphi}^2}{2} + \frac{1}{2}mgl(1 - \cos\varphi)$$

Hamiltoniány kvadratické  
v globálních kanonických proměnných

# Termostat z ideálního plynu

$$H_T = H_T - U_T$$

obecný tvar hamiltoniánu

$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \underbrace{V_C + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}}$$

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat  
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll l$$



# Termostat z ideálního plynu

$$H_T = H_T - U_T$$

obecný tvar hamiltoniánu

$$= \frac{p_\alpha^2}{2m} + \underbrace{V_{C_\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha'} U_{\alpha\alpha'}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}}$$

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat  
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll l \ll \tau$$

DOBA

chaotisace  
(srážková d.)

termalisace  
(relaxační d.)

charakt.doba  
systému

# Termostat z ideálního plynu

$$H_T = H_T - U_T$$

obecný tvar hamiltoniánu

$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \underbrace{V_C - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}}$$

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat  
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll l \ll \tau$$

DOBA

chaotisace  
(srážková d.)

termalisace  
(relaxační d.)

charakt.doba  
systému

⇒ ideální plyn

⇒ termostat

# Termostat z ideálního plynu

$$H_T = H_T - U_T$$

obecný tvar hamiltoniánu

$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \underbrace{V_C - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}}$$

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll l$$

DOBA

chaotisace  
(srážková d.)

termalisace  
(relaxační d.)

charakt.doba  
systému

⇒ ideální plyn

⇒ termostat

TERMOSTAT:

definuje a fixuje teplotu

je robustní, nedá se vychýlit

je rychlý při návratu do rovnováhy

S termostatem pracujeme tak, jakoby po dobu zkoumaného procesu setrval v rovnováze

# Termostat v rovnováze

## Chování termostatu v rovnováze ...

- **distribuční funkce** pro každý nezávislý stupeň volnosti zvlášť

$$f_{\alpha}(p, q) \propto \exp(-\beta H_{\alpha}(p, q)), \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

*hustota pravděpodobnosti*

tedy  $f_{\alpha}(p, q) d\Omega_{\alpha}$  má význam pravděpodobnosti.

- Speciální případ ... **barometrická formule**

zobecňující Boltzmannovo rozdělení

$$f_{\alpha}(p, q) \propto \exp(-\beta \epsilon_{\alpha})$$

Potenciál stěn → chaotisace tzv. biliárovým efektem → vypuštění.

- **Stejné částice** typu Q (se stejným hamiltoniánem) mají **společnou distribuční funkci**

$$f_Q(p, q) \propto \exp(-\beta H_Q(p, q))$$

$\iint_{p, q} \dots$  počet "částic"

# System v rovnováze s termostatem

Naše malé systémy si můžeme myslet jako "větší, ale jinak zapadající do Boltzmannovy k

ekulu, trochu sice kinetické teorie

Předpokládáme totiž  $H_{\text{TO}} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \dots}_{\text{"N + 1" molekul}} + \text{X}$

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

# System v rovnováze s termostatem

Naše malé systémy si můžeme myslet jako "větší, ale jinak zapadající do Boltzmannovy k

ekulu, trochu sice kinetické teorie

Předpokládáme totiž  $H_{\text{TO}} = \underbrace{\dots}_{\text{"N + 1" molekul}} + \text{X}$

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

## Dvě cesty

- Prostřednictvím skrytých chaotisačnických interakcí se termický chaos přenesse z **T** i na dynamický systém **S**.

Počítáme střední hodnoty proměnných systému s rozdělovací funkcí

$$J_S(p, q) \dots$$

Tímto vnucením rovnováhy jsme rovnocenně dosáhli nevratnosti.

- Začneme dynamické výpočty pro systém **S** pod dynamickým vlivem **T**. To je možné např. za použití **Langevinovy rovnice** ( ... Příště)

# Ekvipartiční teorém

- Ekvipartiční teorém obecně platný za dvou předpokladů:
  1. Systém je **klasický** ( **fatálně důležité ... viz Planckova funkce** )
  2. Uvažovaný stupeň volnosti ( $p$  nebo  $q$ ) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky  $\frac{1}{2}Ax^2$
- Ekvipartiční teorém

$$\langle \frac{1}{2}Ax^2 \rangle = \int \dots =$$

# Ekvipartiční teorém

- Ekvipartiční teorém obecně platný za dvou předpokladů:
  1. Systém je **klasický** ( **fatálně důležité ... viz Planckova funkce** )
  2. Uvažovaný stupeň volnosti ( $p$  nebo  $q$ ) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky  $\frac{1}{2}Ax^2$
- **Ekvipartiční teorém**

$$\langle \frac{1}{2}Ax^2 \rangle = \int \dots = \dots$$

- Nezáleží na: ⌘ kinetické energii, ⌘ rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu)



# Ekvipartiční teorém

- Ekvipartiční teorém obecně platný za dvou předpokladů:
  1. Systém je **klasický** ( **fatálně důležité ... viz Planckova funkce** )
  2. Uvažovaný stupeň volnosti ( $p$  nebo  $q$ ) ... v celkovém hamiltoniánu **aditivní kvadratická funkce**, typicky  $\frac{1}{2}A\dot{x}^2$
- **Ekvipartiční teorém**

$$\langle \frac{1}{2}A\dot{x}^2 \rangle = \int \dots = \dots$$

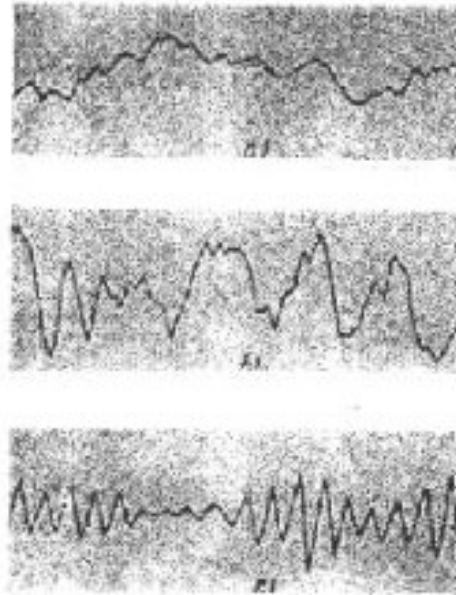
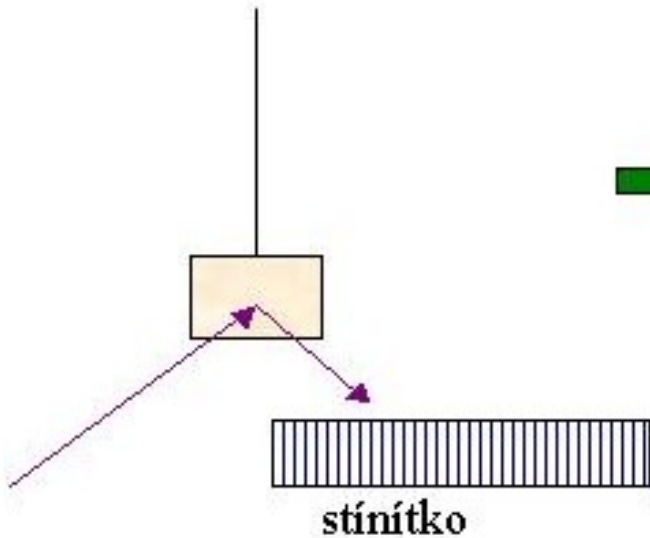
- Nezáleží na:  $\propto$  kinetické energii,  $\propto$  rozdílném dynamickém chování pro různé podmínky (tlak vzduchu)
- Podobně pro kinetickou energii

$$\langle p^2/2m \rangle \equiv \dots = \dots$$

nezávisle na hmotnosti částice. Střední kvadratické rychlosti se ovšem liší!!

# Kapplerův experiment

1931 Kappler




atmosférický tlak

tlak klesá

pot. energie  $V = \frac{1}{2} A \varphi^2$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} A \langle \varphi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad R = k_B N_A$$

  $N_A = 6.057 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

první přesné  
stanovení  $N_A$

Příště dynamický popis Kapplerova zrcátka  
pomocí Langevinovy rovnice

... stochastická diferenciální rovnice

*The end*