

F4110
Kvantová fyzika atomárních soustav
letní semestr 2013- 2014

II.
Tepelné fluktuace: Brownův pohyb

KOTLÁŘSKÁ 26. ÚNORA 2014

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

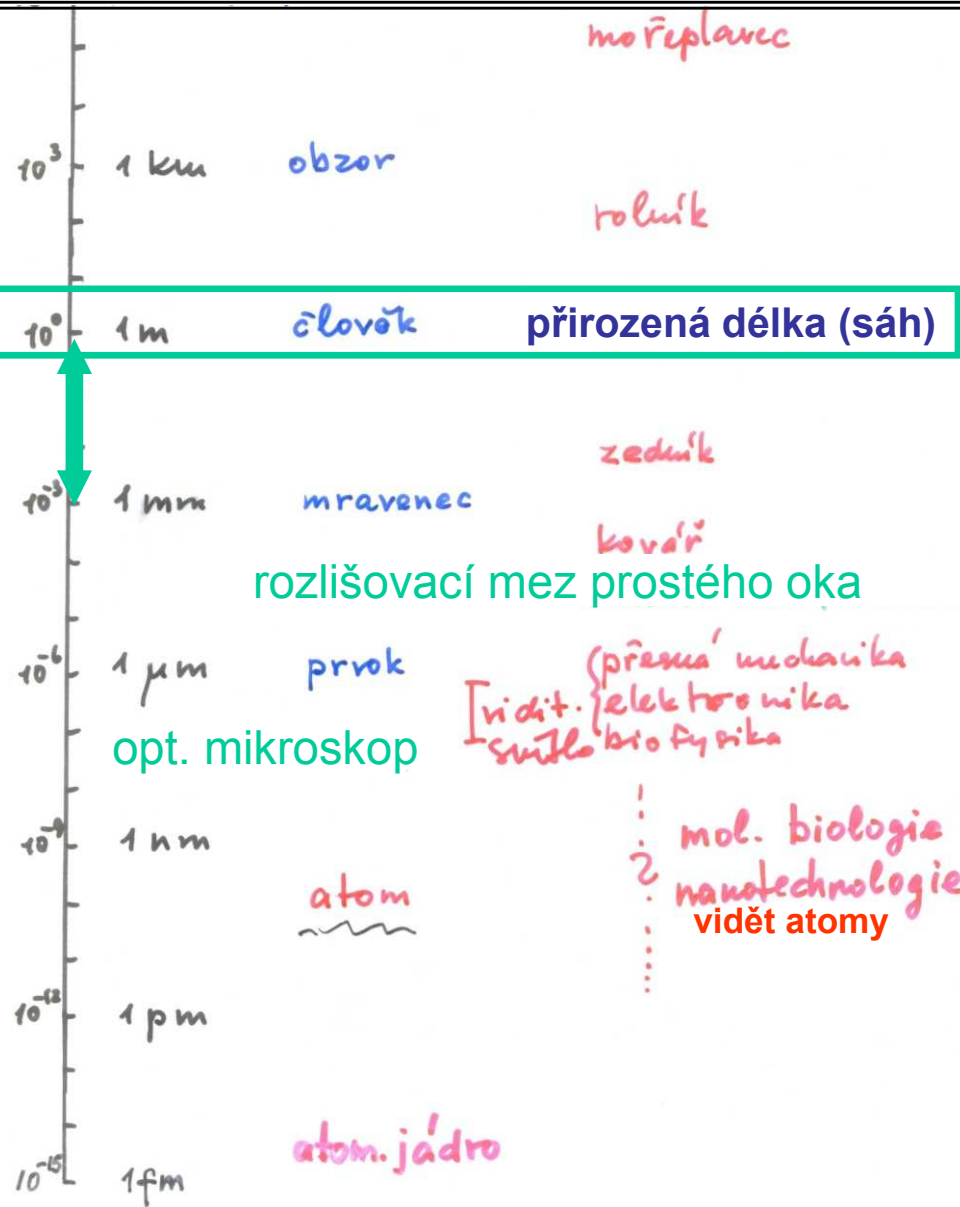
Na přelomu 19. a 20 století bylo ještě běžné
mluvit o „atomové hypotéze“

Atomy a molekuly platily za nepozorovatelné.

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

Ty vedly k Nobelovým cenám.

Minule: Logaritmická škála velikosti objektů

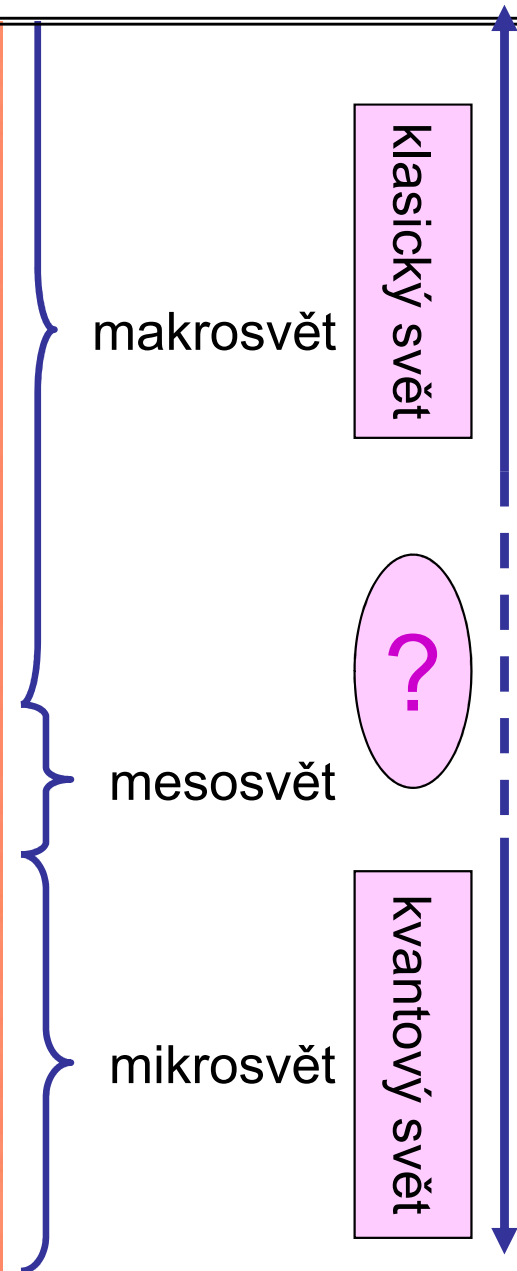
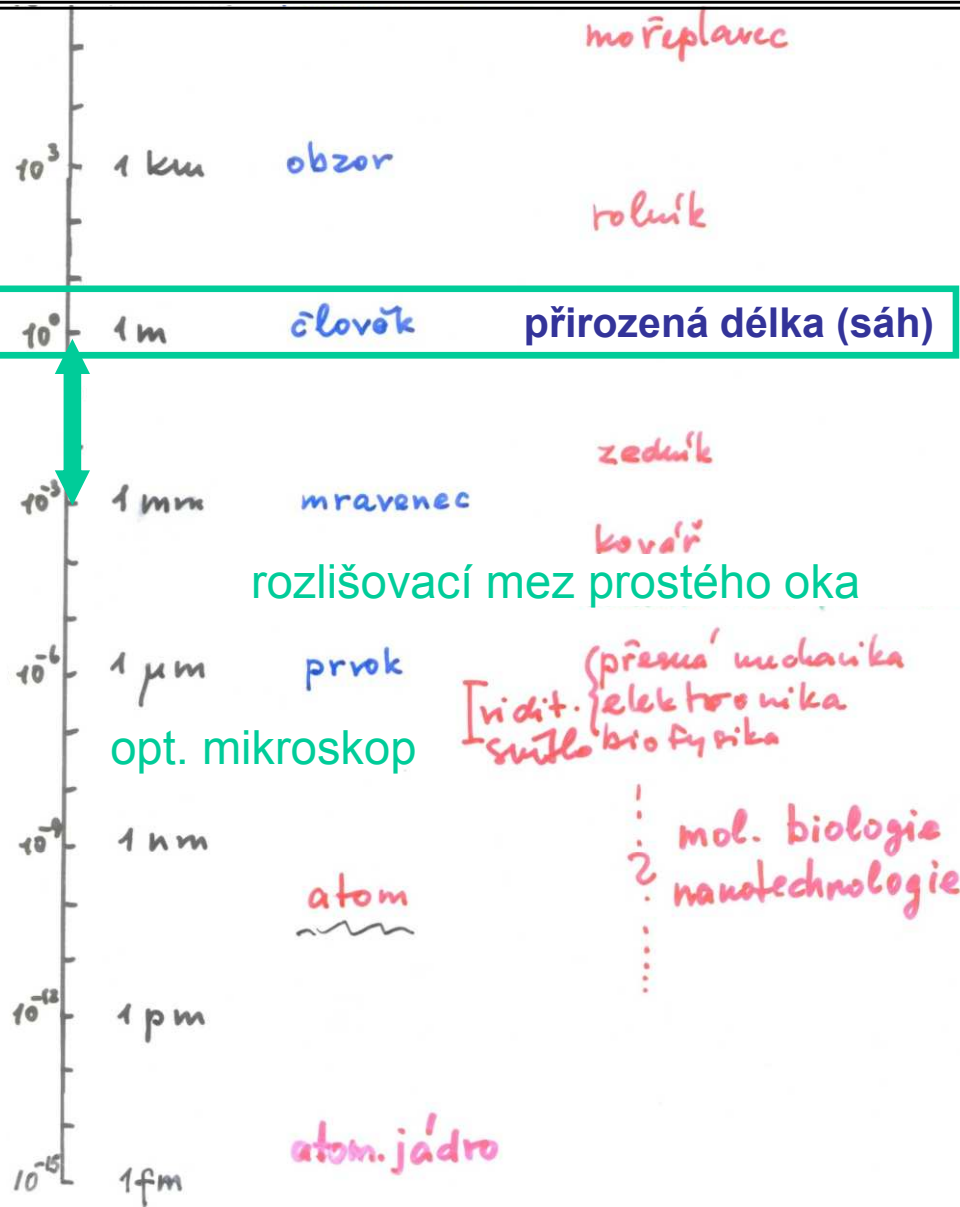


makrosvět

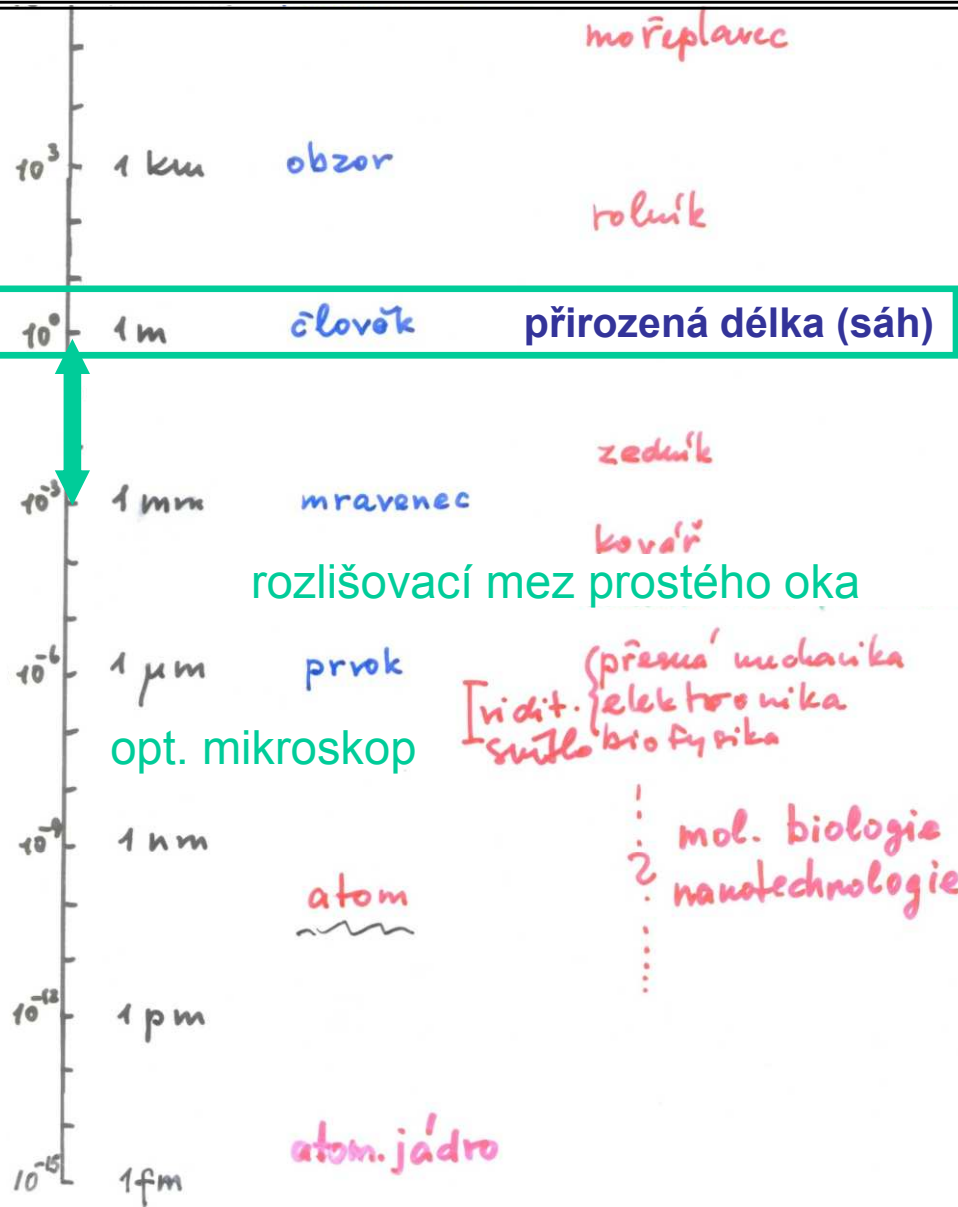
mesosvět

mikrosvět

Minule: Souběž stupnic



Souběž stupnic – přidáme



makrosvět

klasický svět

termodynamika

mesosvět

?

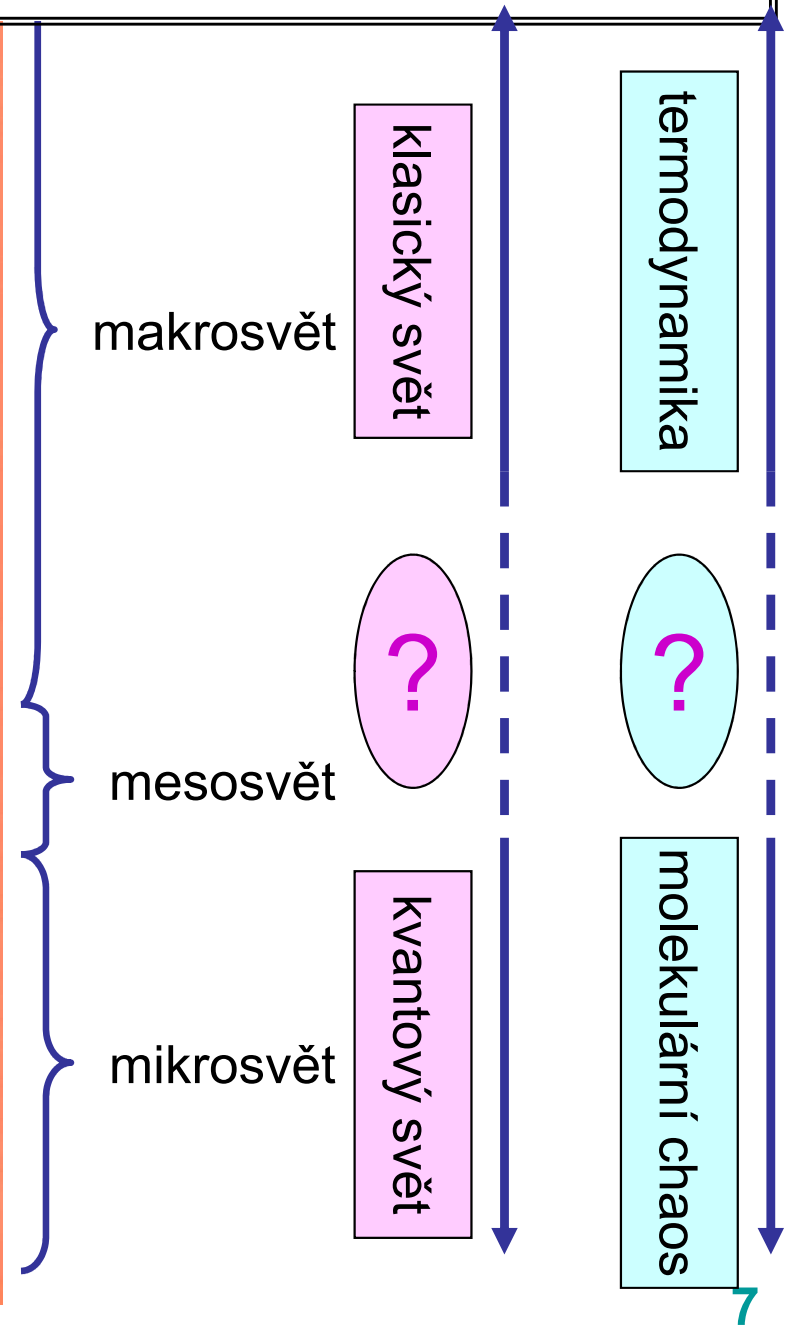
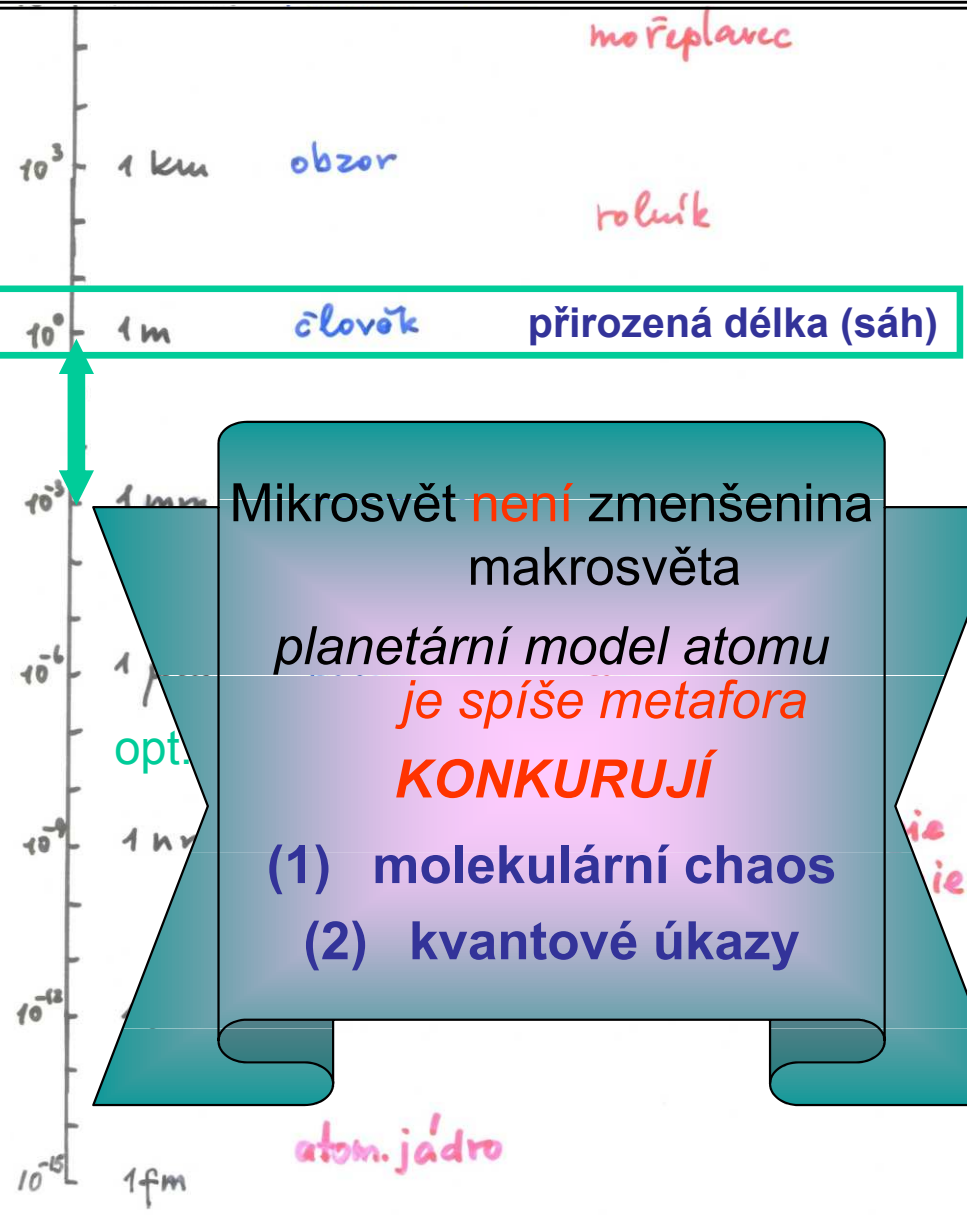
?

mikrosvět

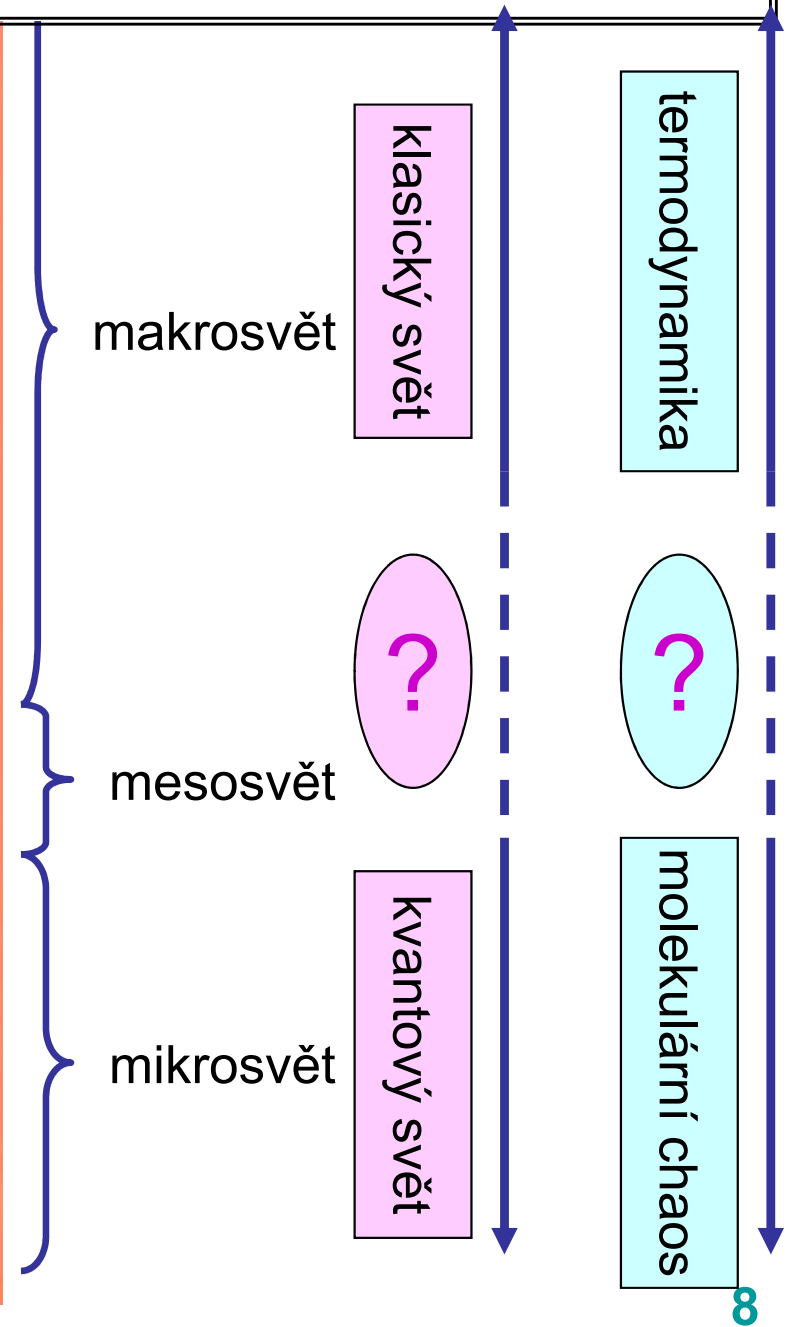
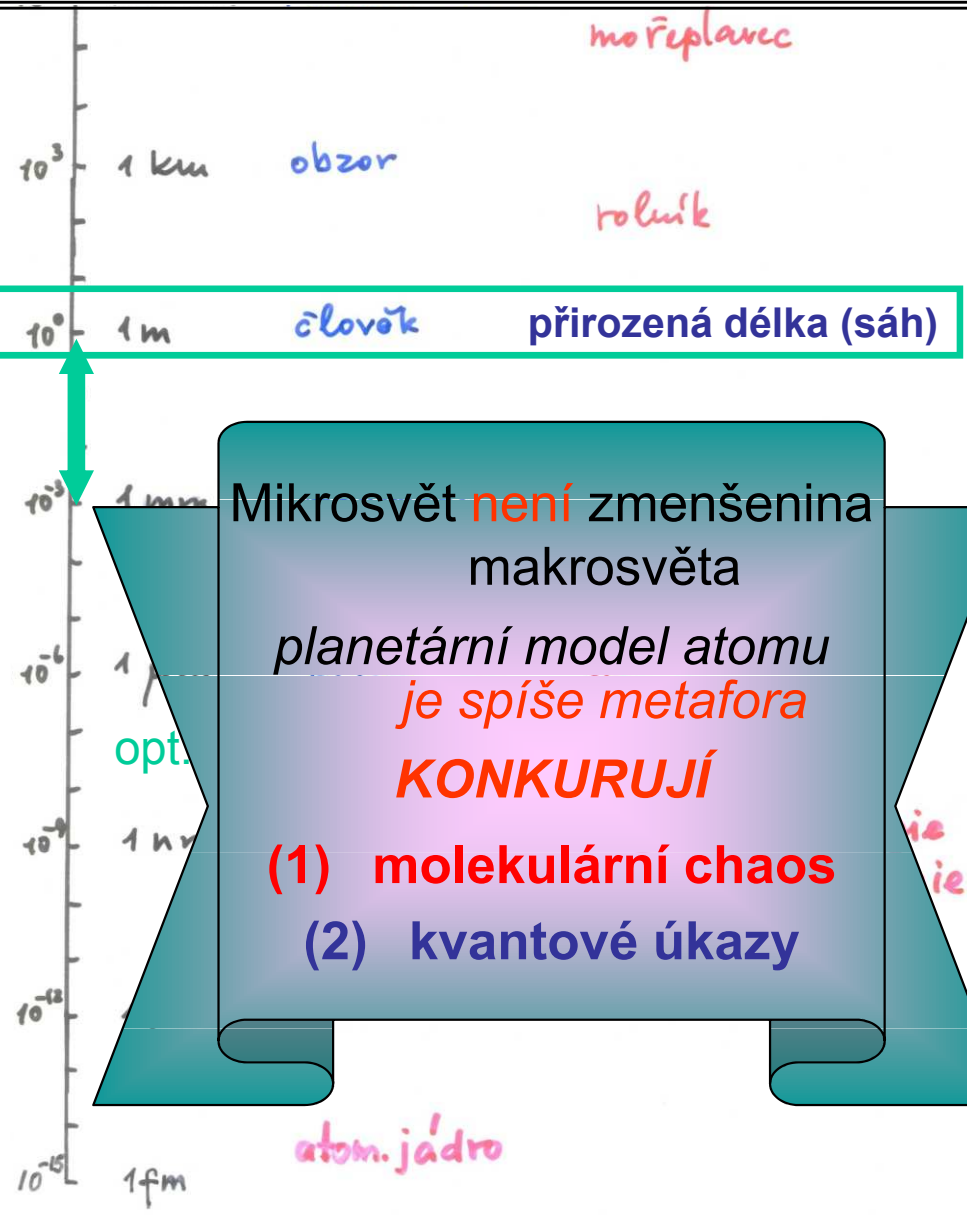
kvantový svět

molekulární chaos

Souběh stupnic - soupeření kvantové a termické náhody



Souběh stupnic - soupeření kvantové a termické náhody



Mesoskopický prostředník

odráží vlastnosti mikrosvěta
– až do atomární úrovně –
a podává a ních zprávu
k nám do makrosvěta

Mesoskopický objekt -- prostředník

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

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

MY **makrosvět**

prostředník **mikrosvět** OBJEKT

Mesoskopický objekt -- prostředník

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

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

MY makrosvět

prostředník mikrosvět OBJEKT

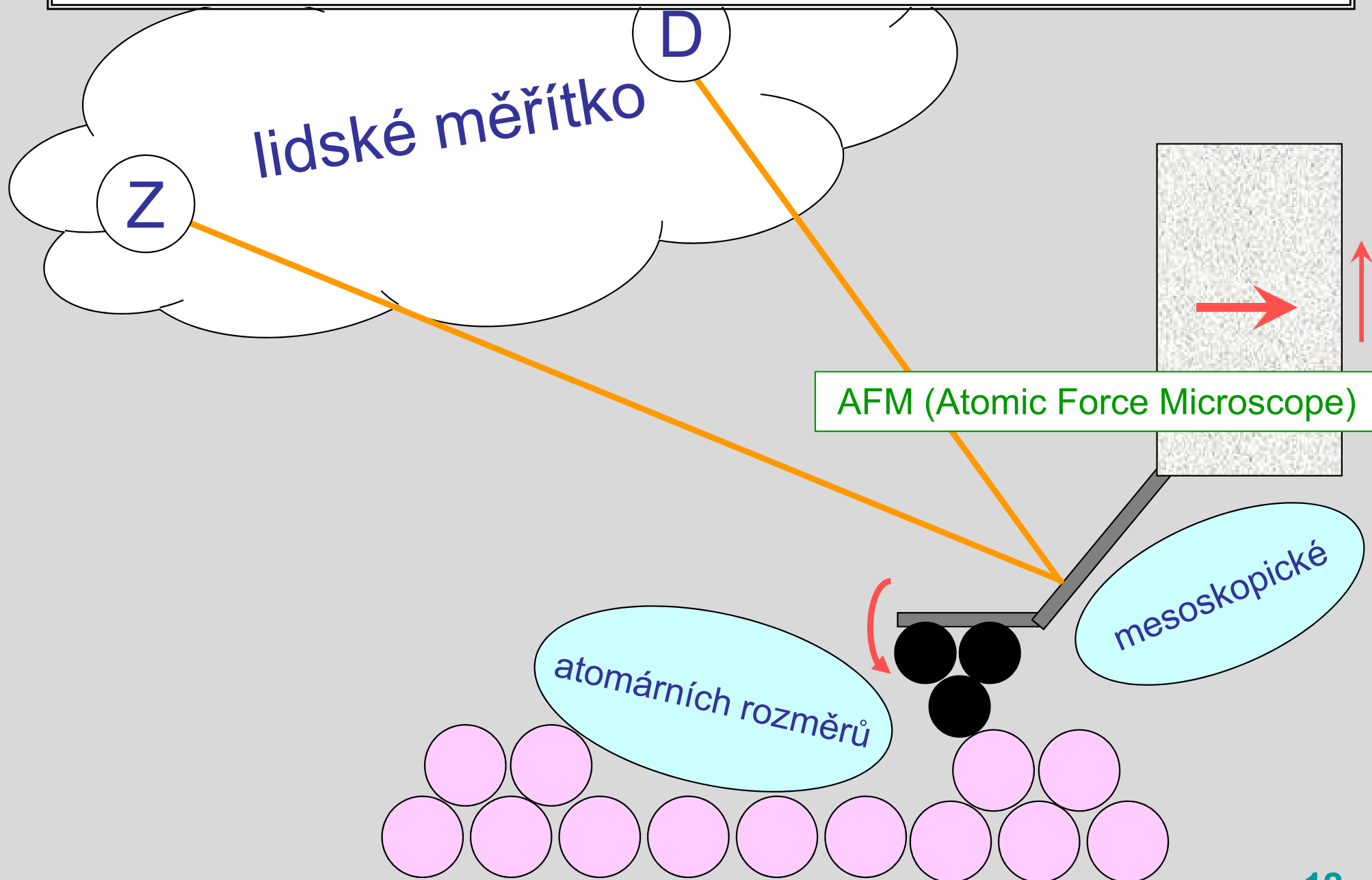
Dva výchozí případy použití – začátek 20. století

1. R. Millikan měřil elementární náboj na kapičkách oleje vzášejících se ve vzduchu. Elektrická síla a gravitační síla na kapičku byly srovnatelné
2. J. Perrin měřil Avogadrovu konstantu: pozoroval **koloidní suspense**. Koloidní částice byly **viditelné mikroskopem**, ale podléhaly vlivu **molekulárního chaosu**.

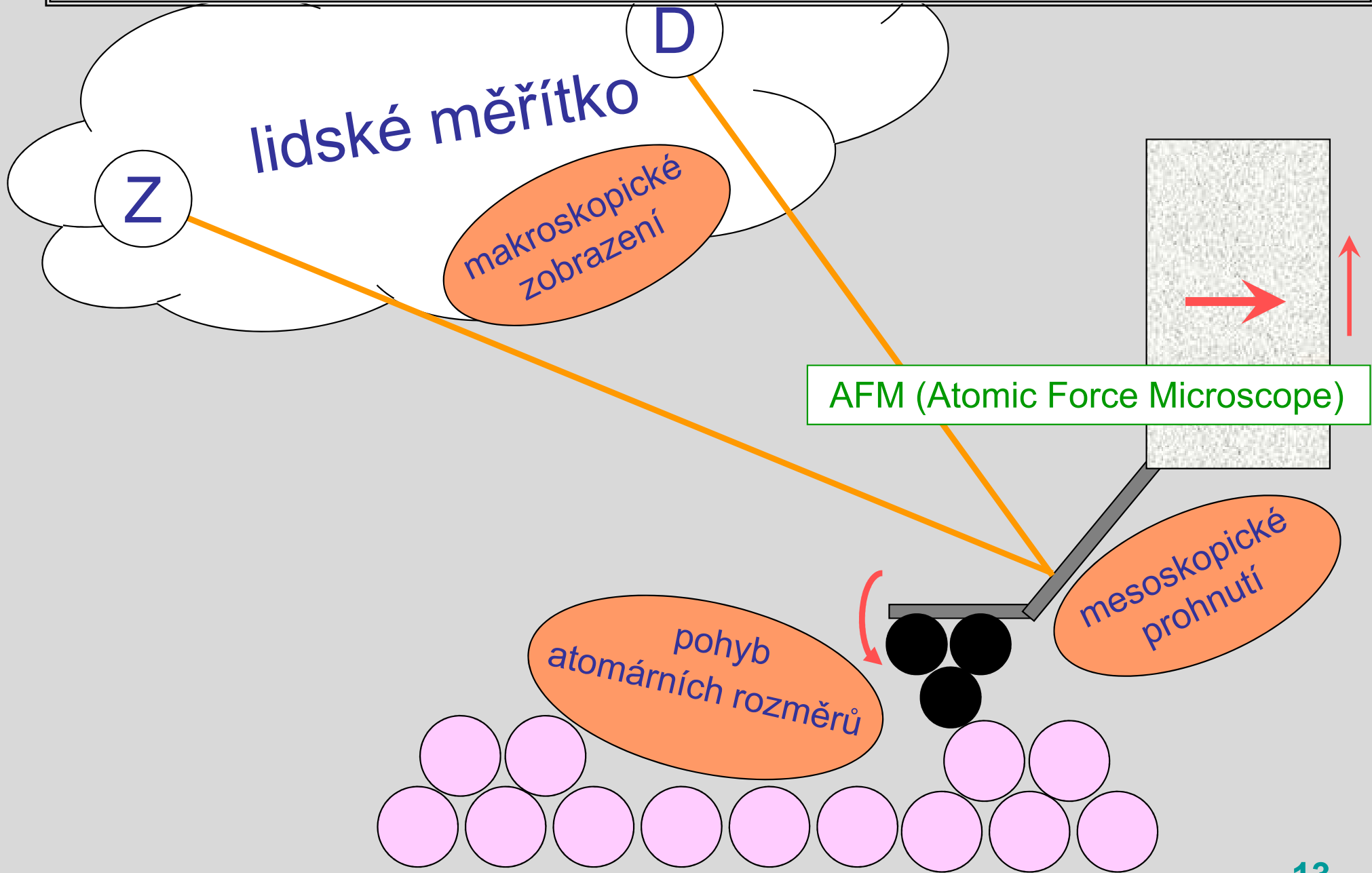
Typická ukázka ze současné laboratorní techniky -- známe

3. Pozorování povrchů pomocí AFM (atomic force microscopy)

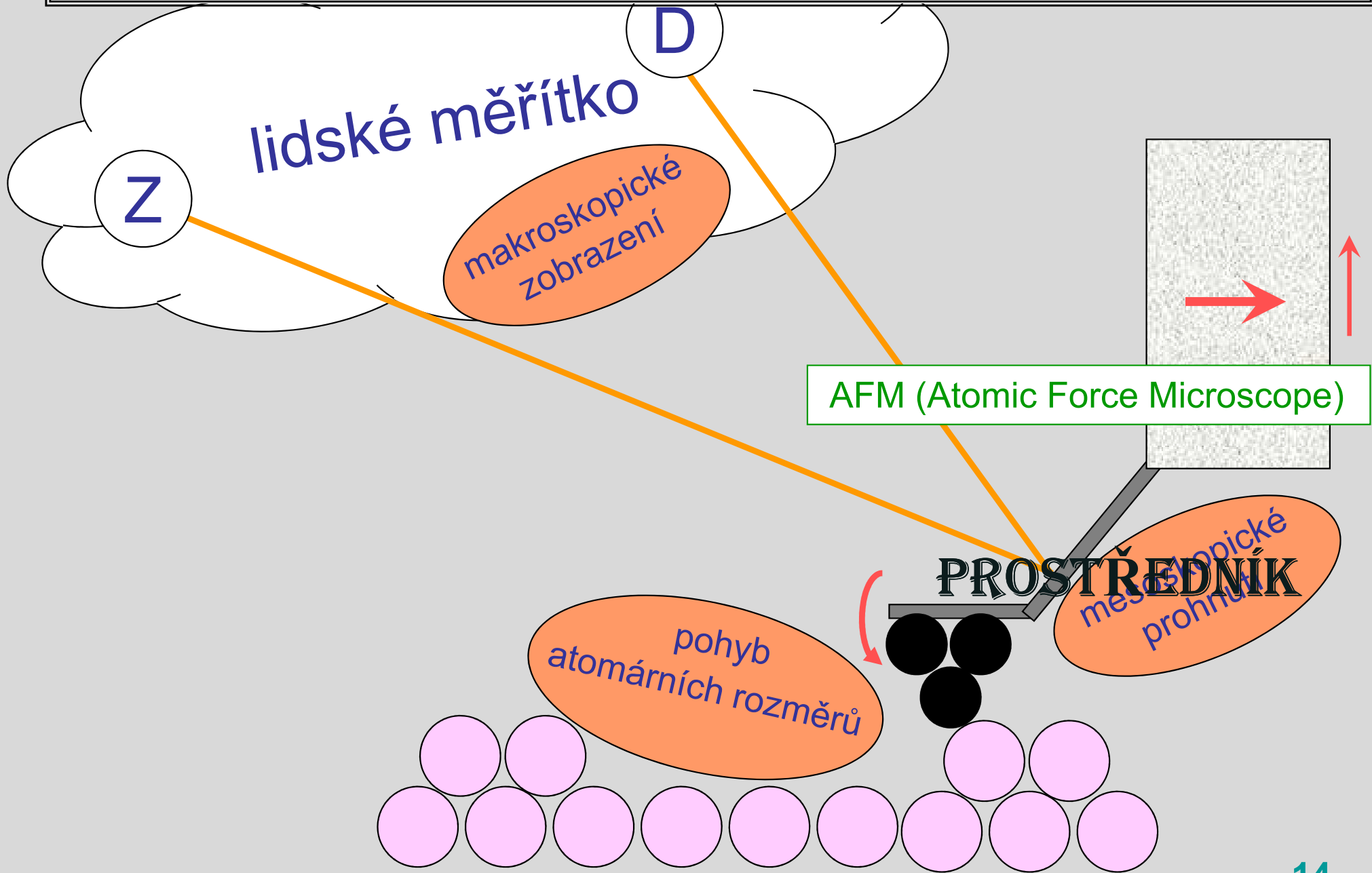
Minule: Vidět atomy – dnešní možnosti



moderní použití ideje mesoskopického prostředníka



moderní použití ideje mesoskopického prostředníka



Mesoskopický objekt -- prostředník

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

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

MY makrosvět

prostředník mikrosvět OBJEKT

Dva výchozí případy použití

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

$$\text{makro } mg \approx eE \text{ mikro}$$

z Millikanovy
nobelovské přednášky

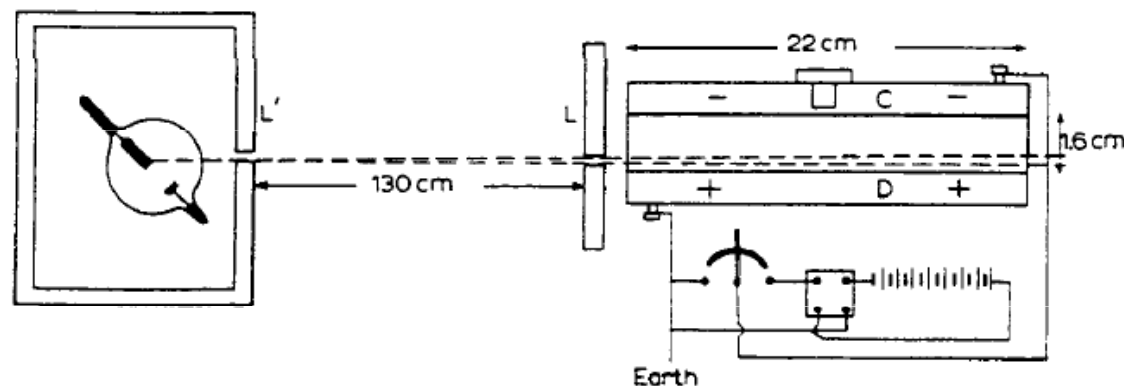


Fig. 1.

Mesoskopický objekt -- prostředník

prostředník -- mesoskopický objekt může zároveň vykazovat

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

MY makrosvět

prostředník mikrosvět OBJEKT

Dva výchozí případy použití

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

makro $mg \square eE$ mikro

z Millikanovy
nobelovské přednášky

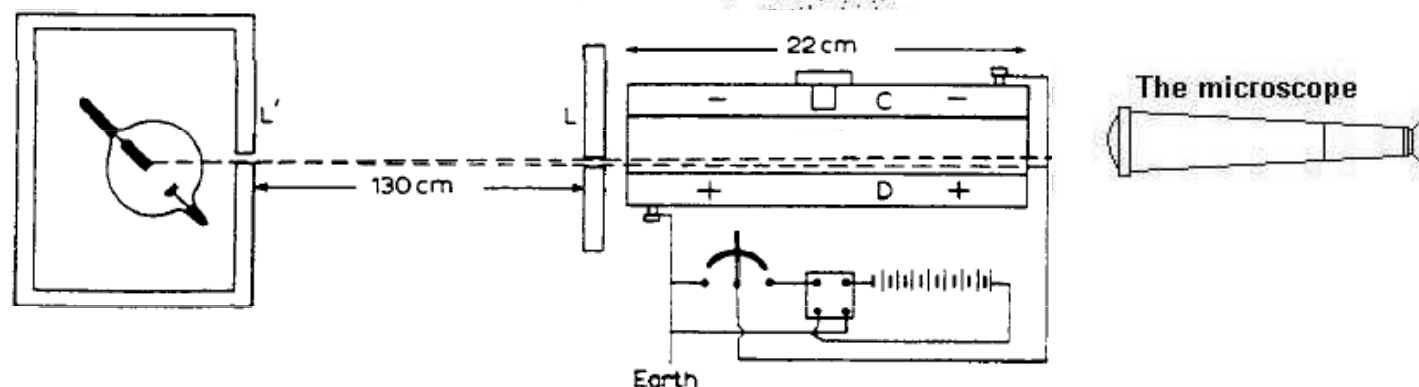
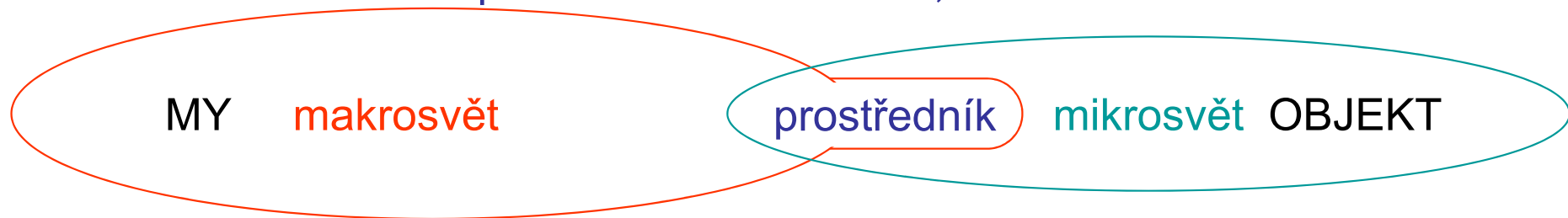


Fig. 1.

Mesoskopický objekt -- prostředník

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

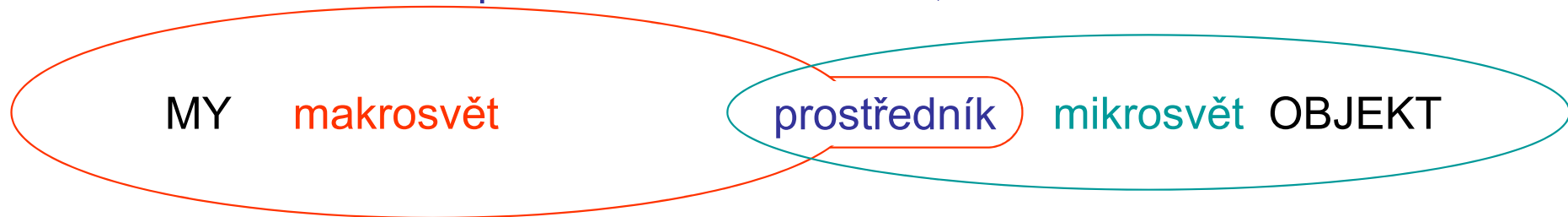
$$\text{makro } mg \square eE \text{ mikro}$$

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

Mesoskopický objekt -- prostředník

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

$$\text{makro } mg \square eE \text{ mikro}$$

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

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 μm

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 μm

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



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

**Vítězství atomové teorie
1905 – 1913**

Barometrická formule

... Koloidní částice v Perrinových pokusech podléhaly barometrické formuli.
To dokazovalo atomovou hypotézu a zároveň udávalo velikost atomů

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). Pak pro ně platí

Boltzmannovo rozdělení pro plyny ve vnějším poli

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r})\right)/k_B T}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

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). Pak pro ně platí

Boltzmannovo rozdělení pro plyny ve vnějším poli

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r})\right)/k_B T}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

... 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). Pak pro ně platí

Boltzmannovo rozdělení pro plyny ve vnějším poli

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r})\right)/k_B T}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \quad \text{barometrická formule}$$

Barometrická formule

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \quad \text{barometrická formule}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

$$U(\mathbf{r}) = mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell \quad \dots \text{vztlak}$$

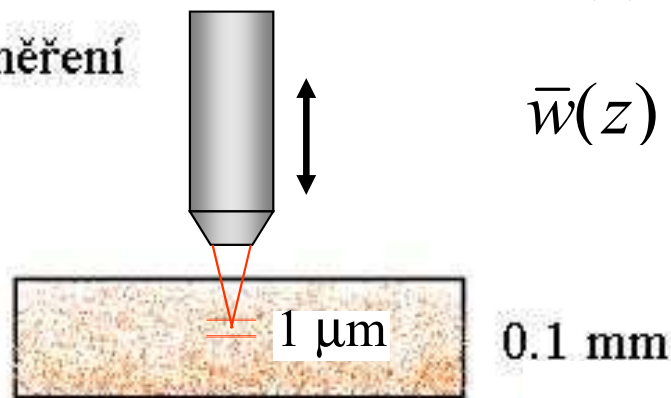
$$\bar{w}(z) \propto e^{-\left(mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell\right) / k_B T}$$

pro Perrina neznámá!!!

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



1913 *Les Atomes*
1926 Nobelova cena

Barometrická formule

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \quad \text{barometrická formule}$$

$$R = k_B \cdot N_A$$

Pro koloidní částice (gumiguty) v kapalině a poli tíže

$$U(\mathbf{r}) = mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell \quad \dots \text{vztlak}$$

$$\bar{w}(z) \propto e^{-\left(mgz(\rho_K - \rho_\ell) / \rho_\ell\right) / k_B T}$$

pro Perrina neznámá!!!

0.1 mm



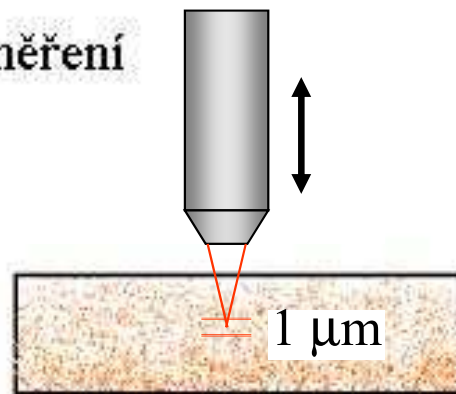
$$N_A = 7.05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

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

1908 Perrin - měření



Jean Baptiste Perrin
(1870-1942)



1913 *Les Atomes*
1926 Nobelova cena

Vložka I.: Gumiguta

Ztuhlá pryskyřice rostliny *garcinia cambogia gummi-gutta*



445. *Garcinie barvišká* (*Garcinia Hanburyi*); *A* větevka s květy, *B* větevka s plody; *F* řez květem prašниковým, *B* řez středem květu pestíkového.



Plody jsou používány v léčitelství a jako přísada do kořených směsí typu curry

Vložka II.: Barometrická formule – jiné použití

$$\bar{w}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \propto e^{-U(\mathbf{r})/k_B T} \text{ barometrická formule}$$

$$\bar{w}(z) \propto e^{-mgz/k_B T}$$

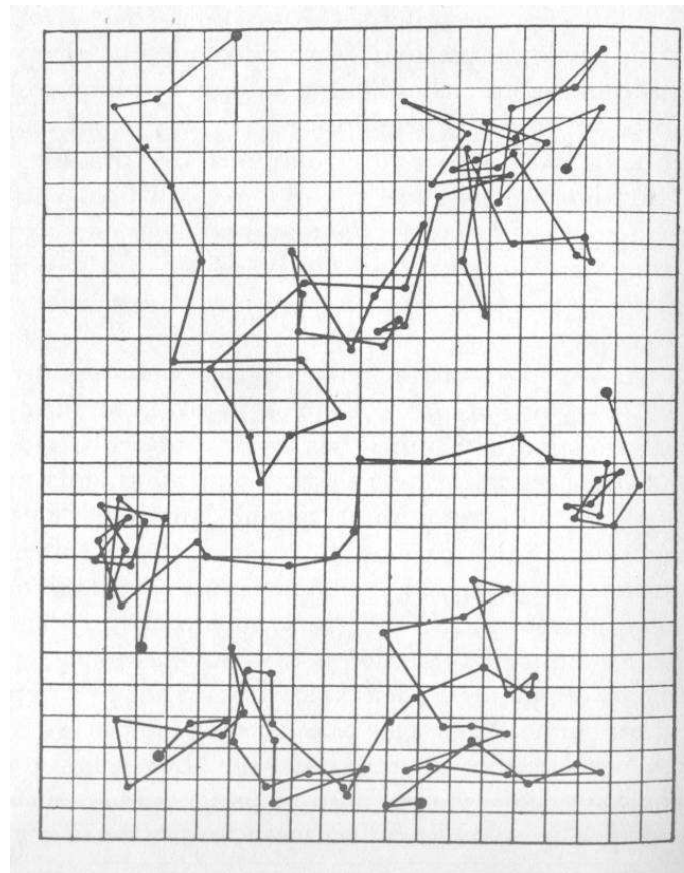
1. Únik vodíku ze Zemské atmosféry
2. Řídká atmosféra Martova
3. Sedimentace těžkých komponent (zlata, platiny, ...) v roztavených slitinách
4. Hmotnost koloidních částic velká, proto rozdělení nerovnoměrné již na 0,1 mm výšky

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

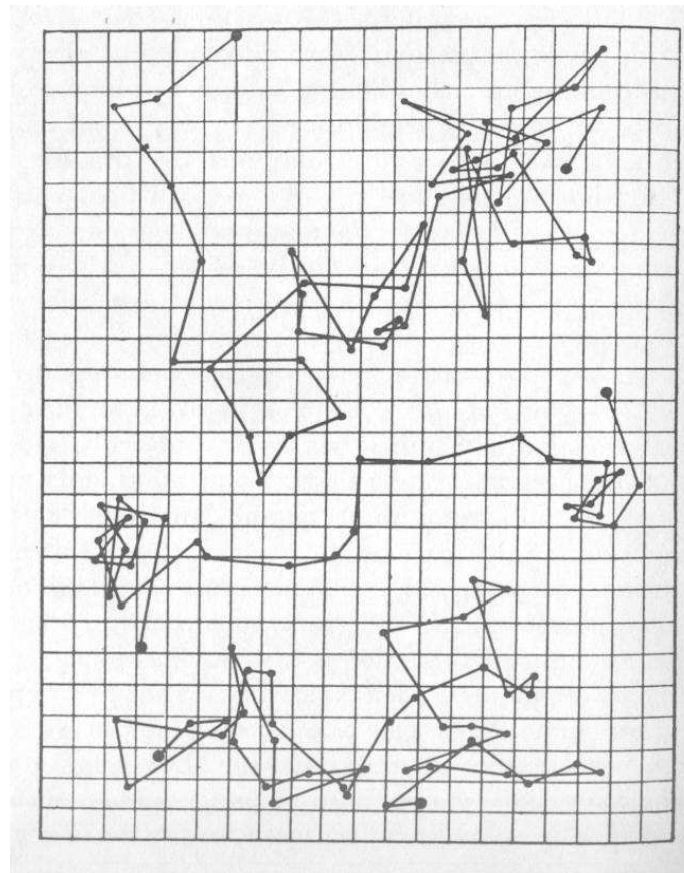


Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

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 vodičko
pro oko

Skutečné trajektorie mají
"fraktální" podobu a
nejsou diferencovatelné.

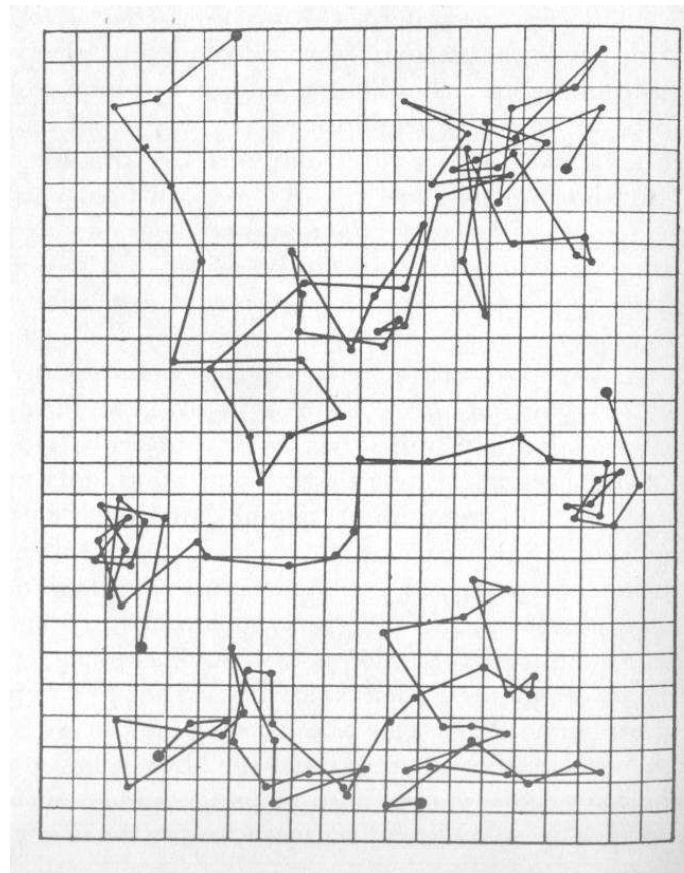
Proto předmětem
zkoumání není *rychlost*,
ale *poloha* Brownovy
částice

Brownův pohyb

Známé obrázky pocházejí také až od Perrina

KVIZ

V čem je
zásadní rozdíl
mezi
barometrickou
formulí
a
Brownovým
pohybem
???



Polohy částic
zaznamenány vždy po
30 sec.

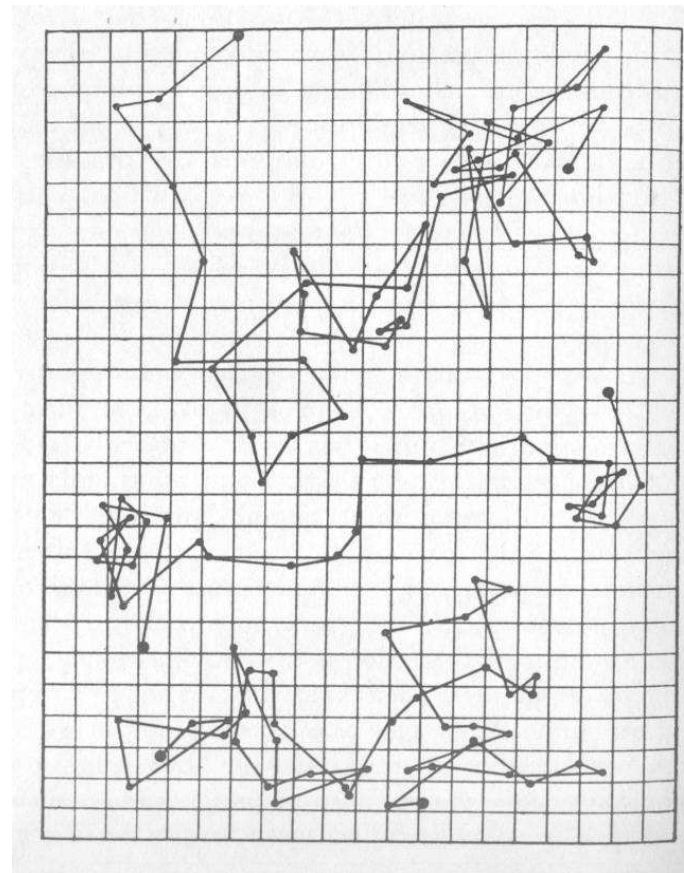
Spojnice jsou jen vodítko
pro oko

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 (Gray S 1696 Phil. Trans. 19 280
Jan Ingenhousz 1765
Adolphe Brongniart 1827)

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

← INSTITUTE 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
← INSTITUTE 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.,

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,

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
size 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.¹ 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.

Velmi blízko byl Léon Gouy 1888

- Brownův pohyb má příčiny ryze vnitřní
- Nikdy neustává

Kinetická teorie ale vedla na scestí důrazem na rychlosti. Einstein neznal a rovnou se zabýval polohou (trajektorií)

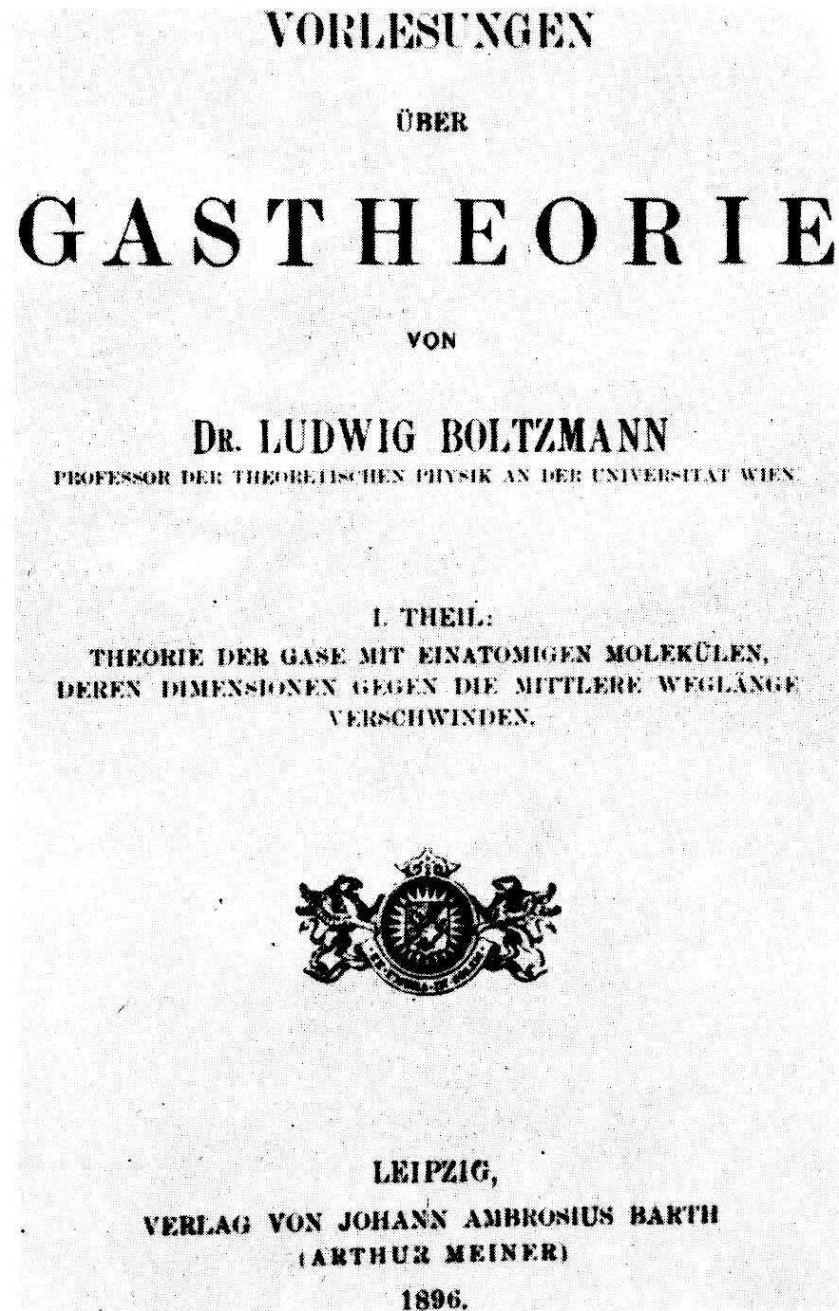
Od Boltzmannova k Einsteinovi

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

od Boltzmann a k Einsteinovi

1896



od Boltzmannova k Einsteinovi

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUSIUS, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Poincaré, Mach, Ostwald

1896

od Boltzmannova k Einsteinovi

1896

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUSIA, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Poincaré, Mach, Ostwald

neuvážil roli
Brownova pohybu

1896.

od Boltzmannova k Einsteinovi

VORLESUNGEN

NAVÁZAL NA CLAUSIUS, MAXWELLA

- molekulární chaos i v ideálním plynu
- teplota ~ kinet. energie molekul

NOVÉ OBJEVY

- entropie a pravděpodobnost
- nevratnost ... růst entropie

PROBLÉMY

- Umkehrwand

Loschmidt

- Wiederkehrwand

Zermelo, Poincaré

- Atomy nebyly pozorovatelné

Poincaré, Mach, Ostwald

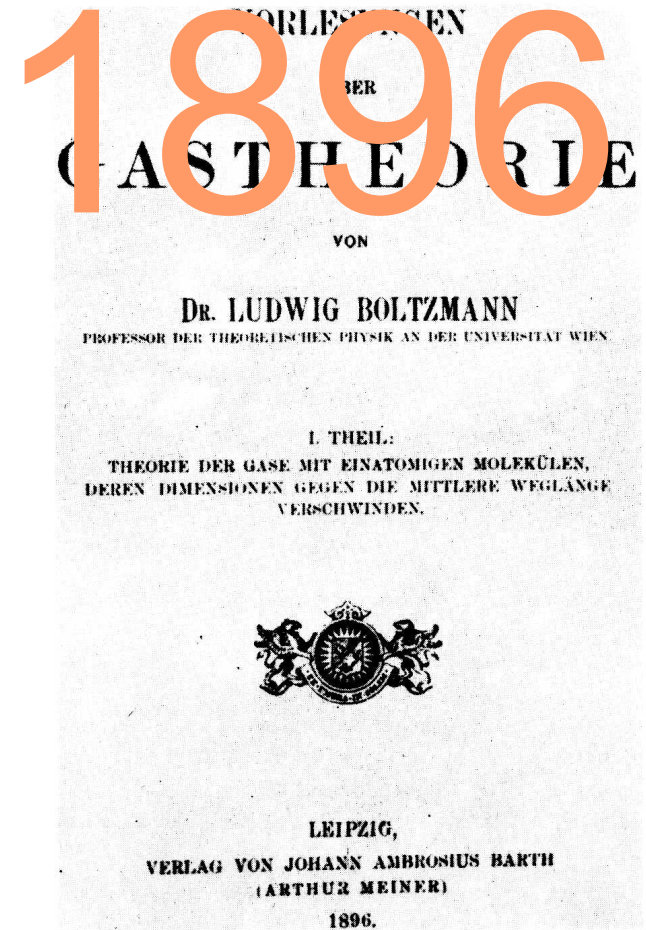
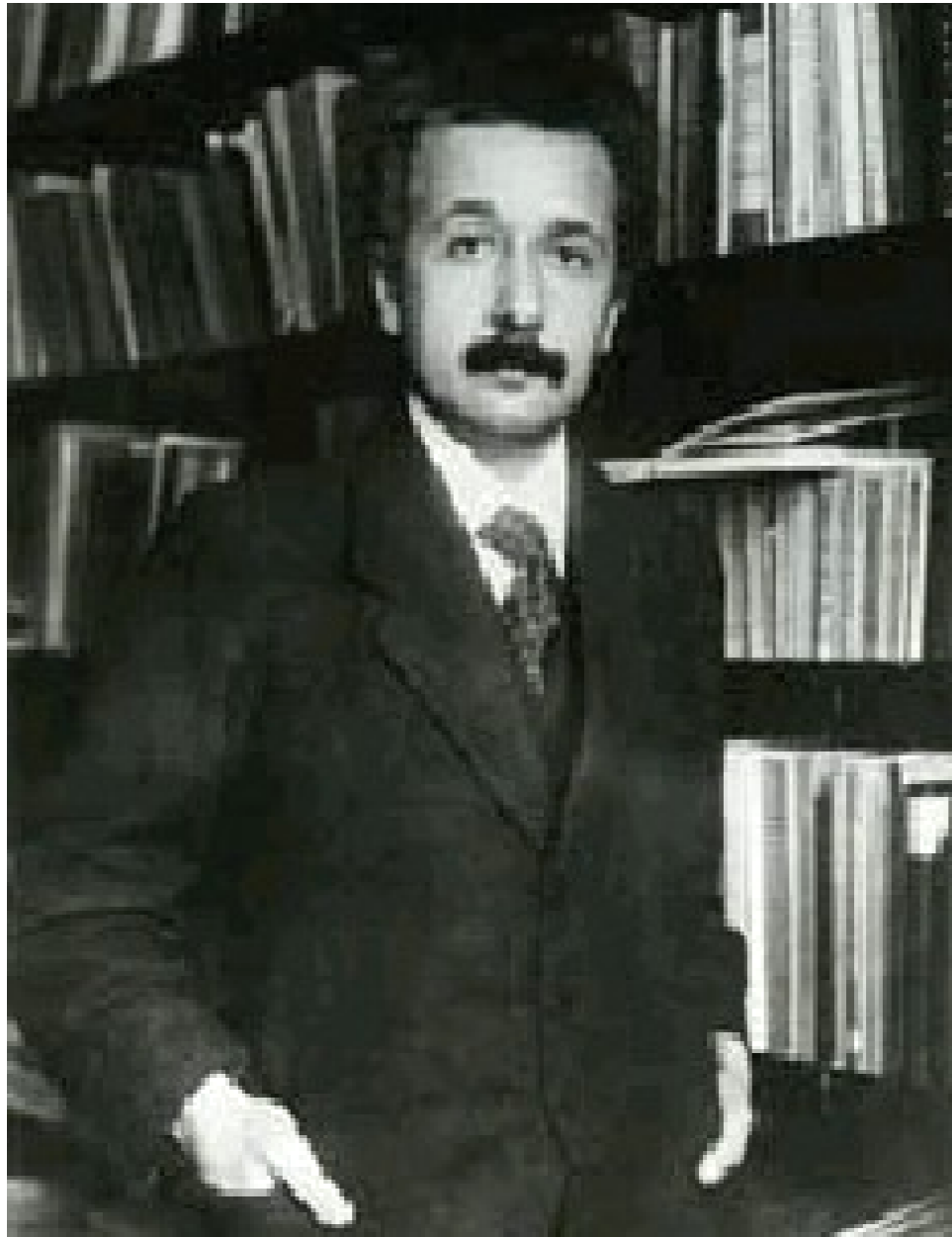
1896

neuvážil roli
Brownova pohybu

Boltzmann měl správnou intuici o molekulárním chaosu, ale ve své době se cítil ojedinělý se svým názorem
... kapituloval jen chvíli před vítězstvím svých idejí (+ 1906)

1896.

od Boltzmannova k Einsteinovi



1908

Einsteinova práce o Brownově pohybu

Nyní společně prostudujeme Einsteinovy úvahy
o podstatě Brownova pohybu

$\frac{1}{3}$ zázračného roku 1905

Úvod Einsteinova článku

*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 schwerwichtiges Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

1905

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.

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. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwichtiges Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

O molekulárně kinetickou teorii tepla vyžadovaném pohybu částic suspendovaných v klidné kapalině

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 úsudek 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.

K obsahu Einsteinovy práce: 4 části

! Souběžně velmi podobná práce Mariana Smoluchowskiho

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

Výsledky obsaženy ve 4 odstavcích


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 tíž osmotický tlak, jako stejnému počtu rozpuštěných molekul. ...

~~selbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der namischen~~
Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

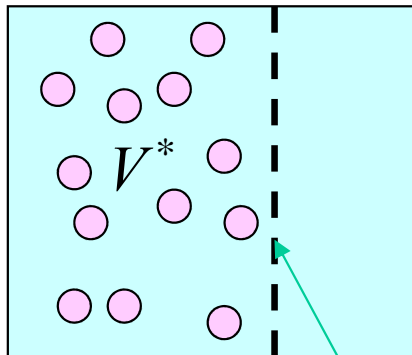
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika

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

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

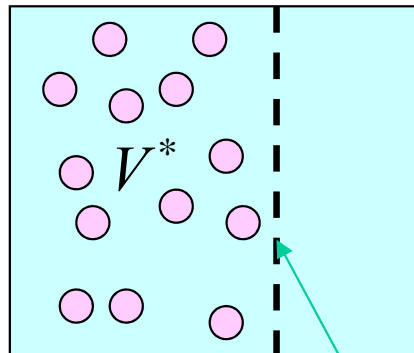


stavová rovnice rozpuštěné složky

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

parciální ...
osmotický tlak

množství
látky v
molech



polopropustná membrána

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

K obsahu Einsteinovy práce: koloidní osmotický tlak

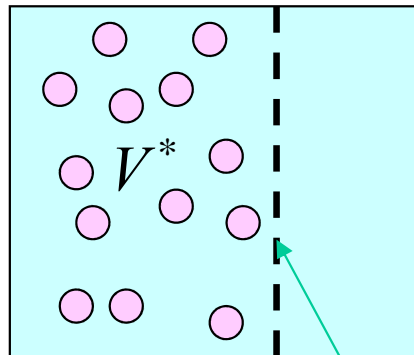
1. Odvozen molekulárně-kinetický vzorec pro koloidní osmotický tlak (... "nezajímavé")
2. Formule pro *difusní konstantu* ... Einsteinův vztah
3. Formule pro *evoluci Brownovy částice*
4. Navržen nový způsob stanovení *Avogadrovy konstanty* ... dnes úloha do praktika

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

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

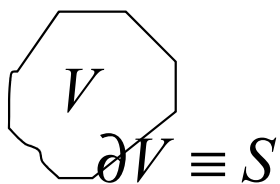
$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

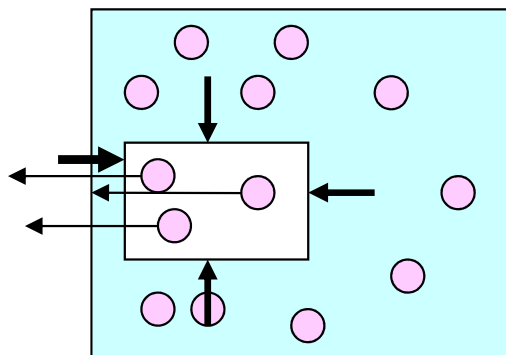
$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$



$$\int_V dV \mathbf{f} = - \int_{\partial V} dS p \vec{\mathbf{I}} \quad \dots \text{tensor napětí v koloidním plynu}$$

$$\mathbf{f} = -\text{grad } p \quad \text{Einstein uvažuje 1D úlohu ve směru } x$$

$$\mathbf{f} \square \frac{1}{V} \int_V dV \mathbf{f} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}_i \in V} \mathbf{K}_i = \frac{1}{V} \int_V dV \mathbf{K} \sum_{\mathbf{r}_i \in V} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \square \mathbf{K}v$$



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

síla na koloid. tělísko

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní *mesoskopická část*

Stokesova formule $\frac{\nu K}{6\pi kP} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$ Fickův zákon

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní mesoskopická část

Stokesova formule

$$\frac{vK}{6\pi kP} - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0. \quad \text{Fickův zákon}$$

ηr

(dynamická) viskozita

proudové hustoty částic

$$J_{\text{DRIFT}} = B \cdot K \cdot v \quad J_{\text{DIFF}} = -D \frac{d}{dx} v$$

$$J_{\text{DRIFT}} + J_{\text{DIFF}} = 0$$

Ad Stokesova formule

$$[\eta] = \text{Pa}\cdot\text{s} = \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2} = \text{m}^{-1}\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$F_x = \eta S_{xy} \frac{\partial v}{\partial z} \quad \text{Newtonovská vazká kapalina}$$

$$K = \text{const.} \times \eta^\alpha v^\beta r^\gamma \quad M^1 K^1 S^{-2} \square M^{-\alpha} K^\alpha S^{-\alpha} M^\beta S^{-\beta} M^\gamma$$

$$K = \text{const.} \times \eta v r \quad \text{Až na prefaktor } 6\pi \text{ odvozeno rozměrovou analysou}$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$$\eta r$$

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

mikroskopická část

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

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením **molekulárního chaosu**

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

mikroskopická část

stavová rovnice koloidu

$$p = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{N}{V} \Bigg\} \nu$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní

ηr

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**

mikroskopická část

ODBOČKA:

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

Diferenciální rovnice pro rovnovážné rozdělení –

Řešení je barometrická formule. Přímá inspirace Perrinova?

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením **molekulárního chaosu**

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

mikroskopická část

stavová rovnice koloidu

$$p = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{N}{V} \} \nu$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. **rovnováha toků** Poiseuillův vs. difusní

Stokesova formule

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

Fickův zákon

3. uzavřeno započtením **molekulárního chaosu**

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

mikroskopická část

stavová rovnice koloidu

$$p = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{N}{V} \} v$$

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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*

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

2. rovnováha toků Poiseuillův vs. difusní

$$\eta r$$

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

mikroskopická část

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

VÝSLEDEK

difusní konstanta

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

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

k_B

dynamická viskozita

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

k_B

dynamická viskozita

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětém prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

plynová konst. -- ZNÁMA

$$D = \frac{R}{N_A} T \cdot B$$

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětlem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

plynová konst. -- ZNÁMA

$$D = \frac{R}{N_A} T \cdot B$$

pohyblivost -- ZNÁMA

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětlem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most

Bezprostřední epochální význam – atomová hypotéza se stala atomovou teorií

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

$$D = k_B T \cdot B$$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětlem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

$$\left. \begin{aligned} J_{\text{DIFF}} &= -D \frac{d}{dx} \nu \\ J_{\text{DRIFT}} &= B \cdot K \cdot \nu \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{proudová hustota} \\ \text{částic} \end{array}$$

difusní konstanta

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

$$D = k_B T \cdot B$$

pohyblivost

Tři interpretace:

Most mezi makro a mikrosvětlem prostřednictvím Avogadrovy konstanty

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

Most

Dlouhodobý základní význam jako výchozí vztah pro fluktuačně – disipační strukturu korelačních funkcí v transportní teorii

K obsahu Einsteinovy práce: Einsteinův vztah

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

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

$$D = k_B T \cdot B$$

pohyblivost

Tři interpretace:

M
M
fluktuace – disipací teorem)

Mikroskopické prameny nevratnosti

Most mezi třením a stochastickými silami ... později

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuze**

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuse**

Obrátíme: Difuse jako postupné vyměňování poloh solutu a solventu
díky náhodným termálním pohybům

My se tomu budeme věnovat pomocí Langevinovy rovnice
(příští přednáška)

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuse**

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

$$\partial_t v = D \Delta v$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuze**

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

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

Jednořádkové odvození

$$\mathbf{J}_{\text{DIFF}} = -D \text{grad } \nu = -D \nabla \nu \quad \text{Fickův zákon} \quad \partial_t \nu = -\text{div } \mathbf{J}_{\text{DIFF}} \quad \text{Rovnice kontinuity}$$

$$\Rightarrow \partial_t \nu = -\text{div } \mathbf{J}_{\text{DIFF}} = D \text{div grad } \nu = D \nabla \cdot \nabla \nu = D \Delta \nu$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuse**

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

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

Jednořádkové odvození

$$\mathbf{J}_{\text{DIFF}} = -D \text{grad } \nu = -D \nabla \nu \quad \text{Fickův zákon} \quad \partial_t \nu = -\text{div } \mathbf{J}_{\text{DIFF}} \quad \text{Rovnice kontinuity}$$

$$\Rightarrow \left| \partial_t \nu = -\text{div } \mathbf{J}_{\text{DIFF}} = D \text{div grad } \nu = D \nabla \cdot \nabla \nu = \underline{D \Delta \nu} \right|$$

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuse**

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

$$\partial_t v = D \Delta v$$

Z ní lze odvodit (bez explicitního řešení) formuli

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

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

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 *Avogadrový konstanty* ... dnes úloha do praktika



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy
makroskopicky interpretováno jako **difuze**

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

Vztah v rámečku odpovídá rozměrové úvaze

$$[D] = [j_{\text{DIFF}}] : \left[\frac{d\nu}{dx} \right] = (L^{-3} \times L/T) : (L^{-3} / L) = L^2 T^{-1}$$

roztékání Brownovy částice: odvození z difusní rovnice

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

Určíme několik nejnižších momentů jako funkci času pomocí Difusní rovnice
Provedu 1D, ve vyšších dimensích obdobné.

$$\partial_t \nu = D \partial_{xx} \nu \quad I_n(t) = \int dx x^n \nu(x, t) \quad \overline{x^n(t)} = I_n(t) / I_0(t)$$

$$\partial_t I_n = D \int dx x^n \partial_{xx} \nu$$

$$\partial_t I_0 = D [\partial_x \nu]_{-\infty}^{+\infty} = 0 \quad I_0(t) = N = \text{const.}$$

$$\partial_t I_1 = D [x \partial_x \nu]_{-\infty}^{+\infty} - D \int dx \partial_x \nu = D [x \partial_x \nu]_{-\infty}^{+\infty} - D [\nu]_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

$$\partial_t I_2 = D [x^2 \partial_x \nu]_{-\infty}^{+\infty} - D \int dx 2x \partial_x \nu = D [x^2 \partial_x \nu - 2x \nu]_{-\infty}^{+\infty} + 2D \int dx \nu = 2DI_0$$

$$\overline{x(t)} = I_1(t) / I_0(t) = I_1(0) / N = \text{const} \quad \text{těžiště stojí}$$

$$\overline{x^2(t)} = I_2(t) / I_0(t) = (I_2(0) + 2Dt \cdot N) / N = \overline{x^2(0)} + 2Dt$$

Roztékání z bodu $\overline{x^2(t)} = 2Dt$ Einsteinův vztah

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

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

$t = 0$



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuze**

K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

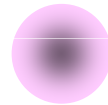
roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

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

$$t = t_1$$



Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuze**

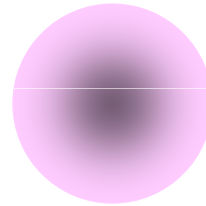
K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

$$t = t_2$$



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

Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuze**

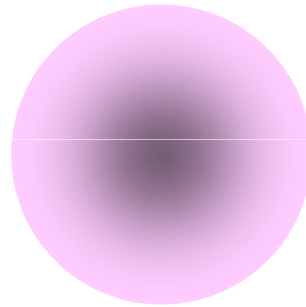
K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

$$t = t_3$$



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

Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuze**

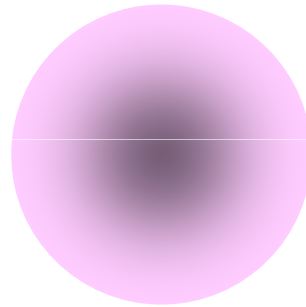
K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

$$t = t_3$$



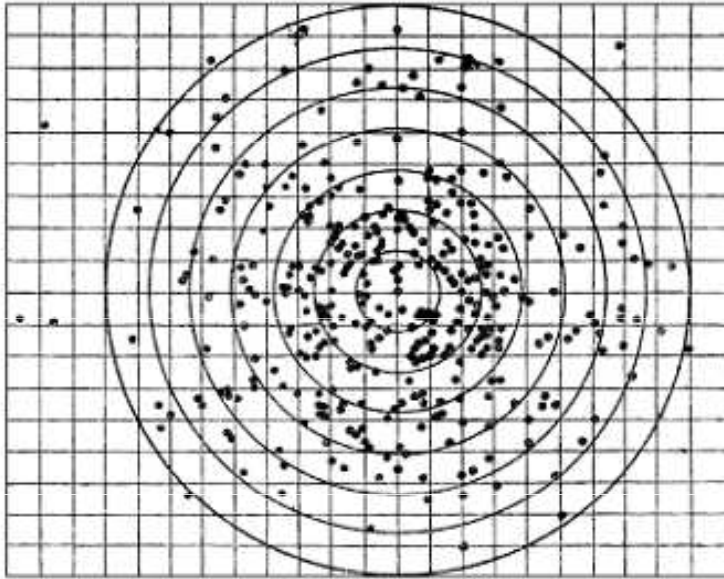
$$\overline{x^2} = 2Dt$$

Odplouvání Brownovy částice od výchozí polohy

makroskopicky interpretováno jako **difuze**

Perrin se spolupracovníky provedl opěťovaná měření a z nich vypočetl difusní konstantu D .

Perrinovy pokusy



mnoho trajektorií přesunutých
do téhož počátku

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



individuální trajektorie
tří koloidních částic

Dvě metody výpočtu střední hodnoty

střední vlastnosti mnoha částic v plynu

stavová rovnice, barometrická formule

středování pomocí distribuční funkce

$$\langle A \rangle = \sum_{\alpha} a(r_{\alpha}, p_{\alpha}) \rightarrow \int dr dp f(r, p) a(r, p)$$

opakované pokusy s jediným objektem

Brownovy částice

ensemblové středování

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_n X_n$$

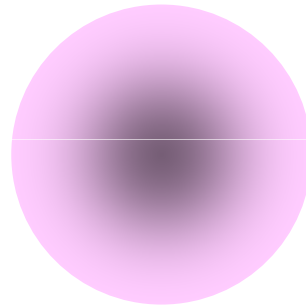
K obsahu Einsteinovy práce: evoluce Brownovy částice

roztékání kapky koloidu

Difusní rovnice

$$\partial_t \nu = D \Delta \nu$$

$$t = t_3$$



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

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

$$N_A = \mathcal{M} \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\mathcal{M} = 7,3 \quad 6,8 \quad 6,45 \quad 7,15 \quad 7,7$$

$$\mathcal{M}_{\text{CODATA}} = 6,0221415(10)$$

Potřebné pojmy a vztahy z kinetické teorie

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

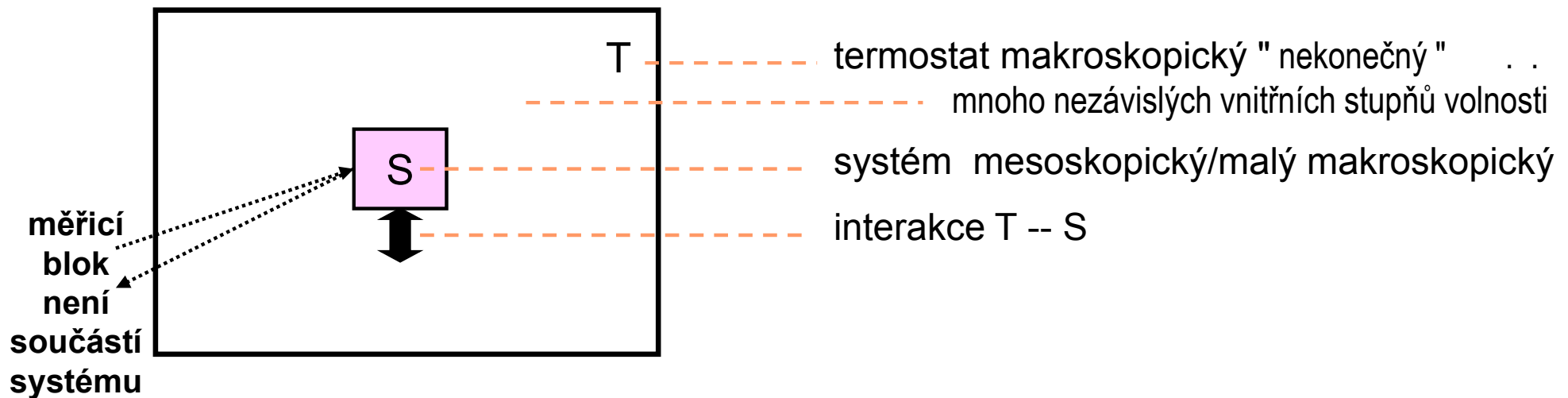
v nanofysice: obojí zároveň

šum
noise

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA

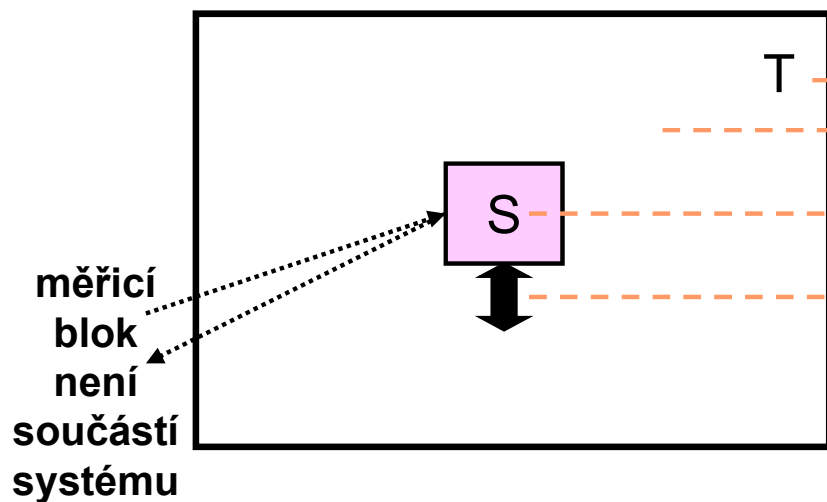


$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

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

S — systém mesoskopický

— interakce S -- T

$$H_{\text{T}} = \sum H_{\text{T}\alpha} + U_{\text{TT}}$$

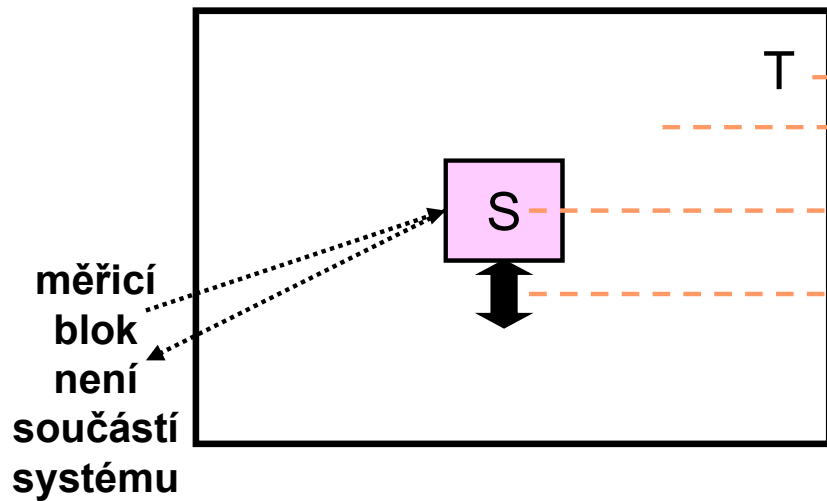
$$H_{\text{S}} = H + H_{\text{vnitř}}$$

$$U_{\text{ST}} = ?$$

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



měřicí
blok
není
součástí
systému

$$H_{\text{TOT}} = H_{\text{T}} + H_{\text{S}} + U_{\text{ST}}$$

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

systém mesoskopický

interakce S -- T

$$H_{\text{T}} = \sum H_{\text{T}\alpha} + U_{\text{TT}}$$

$$H_{\text{S}} = H + \cancel{H_{\text{vnitř}}}$$

$$U_{\text{ST}} = ?$$

"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA

měřicí
blok
není
součástí
systému

$$H_{\text{TOT}} =$$

"silné slabé" ↔ *molekulární chaos*

$$H_{\text{T}} = \sum H_{\text{T}\alpha} + U_{\text{TT}}$$

$$H_{\text{S}} = H + \cancel{H_{\text{vnitř}}}$$

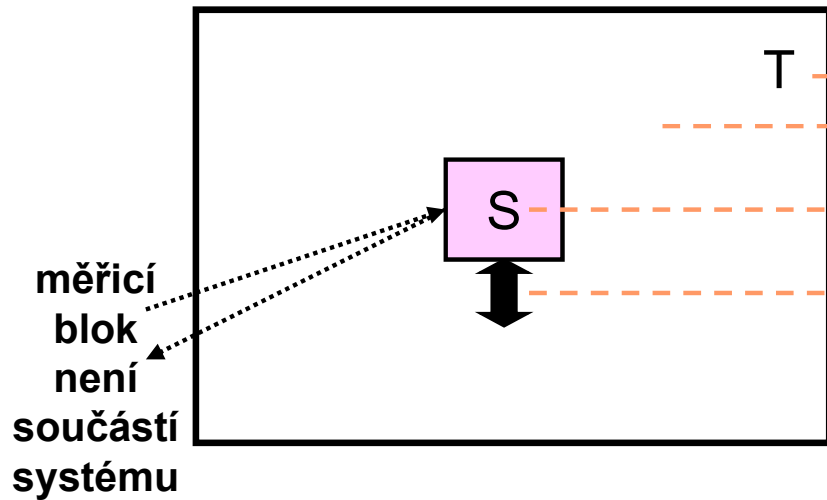
$$U_{\text{ST}} = ?$$

- 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



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

system mesoskopický

interakce S -- T

$$H_{TOT} = H_T + H_S + U_{ST}$$

$$\approx \sum H_{T\alpha} + H$$

mikroskopické
stupně volnosti globální

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT}$$

$$H_S = H + \cancel{H_{\text{vnitř}}}$$

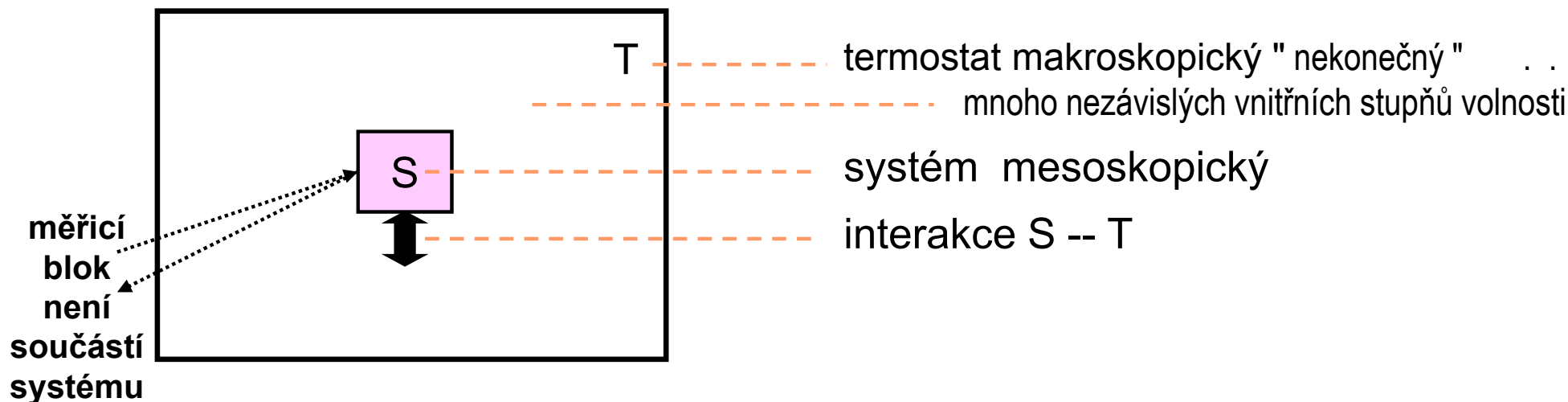
$$U_{ST} = ?$$

"silné slabé" ↔ **molekulární chaos**

Systematický popis termických fluktuací

(klasické) termické fluktuace

MAKROSKOPICKÁ APARATURA



$$H_{TOT} = H_T + H_S + U_{ST}$$

$$\approx \sum H_{T\alpha} + H$$

mikroskopické globální
stupně volnosti

molekulární chaos

Termostat tvořený ideálním plynem

Příklad, pro který umíme udat detailní popis
elementárními prostředky

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT}$$

obecný tvar hamiltoniánu

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

pro (téměř) ideální plyn

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

DOBA

chaotisace
(srážková d.)

termalisace
(relaxační d.)

charakt.doba
systému

⇒ ideální plyn

⇒ termostat

Termostat z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$
$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_s$$

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 z ideálního plynu

$$H_T = \sum H_{T\alpha} + U_{TT} \quad \text{obecný tvar hamiltoniánu}$$

$$= \sum \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \underbrace{\sum V_{C\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta}}_{\text{srážky vedou k chaotisaci}} \quad \text{pro (téměř) ideální plyn}$$

srážky vedou k chaotisaci

podmínky pro dobrý termostat
z ideálního plynu

$$\frac{a}{\bar{v}} \ll \frac{\ell}{\bar{v}} \ll \tau_S$$

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

Tím vnesena nevratnost

Termostat z ideálního plynu v rovnováze

Chování termostatu v rovnováze ...

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

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_\alpha(p, q)), \quad \beta = 1/k_B T \quad \text{hustota pravděpodobnosti}$$

tedy $f_\alpha(p, q) d\Omega_p d\Omega_q$ má význam pravděpodobnosti.

$$\iint d p d q f_\alpha(p, q) = 1$$

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

zobecňující Boltzmannovo rozdělení

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot \frac{p_\alpha^2}{2m}) \cdot \exp(-\beta \cdot V_\alpha(q))$$

Potenciál stěn \rightarrow chaotisace tzv. biliárovým efektem \rightarrow vypuštění.

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

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

$$\iint d p d q f_Q(p, q) = N_Q \quad \dots \text{počet "částic"}$$

Termostat z ideálního plynu v rovnováze

Chování termostatu v rovnováze ...

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

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_\alpha(p, q)), \quad \beta = 1/k_B T \quad \text{hustota pravděpodobnosti}$$

tedy $f_\alpha(p, q) d\Omega_p d\Omega_q$ má význam pravděpodobnosti.

$$\iint d p d q f_\alpha(p, q) = 1$$

$$f \propto e^{-\beta E}$$

BOLTZMANNŮV FAKTOR

- Speciální případ ... **barometrická formule**
zobecňující Boltzmannovo rozdělení

$$f_\alpha(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot \frac{p_\alpha^2}{2m}) \cdot \exp(-\beta \cdot V_\alpha(q))$$

Potenciál stěn → chaotisace tzv. biliárovým efektem → vypuštění.

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

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

$$\iint d p d q f_Q(p, q) = N_Q \quad \dots \text{počet "částic"}$$

System v rovnováze s termostatem

Malý systém v rovnováze s termostatem od něj
přebírá stav dynamické tepelné rovnováhy

Tři příklady mesoskopických systémů

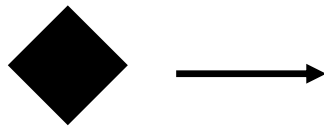
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

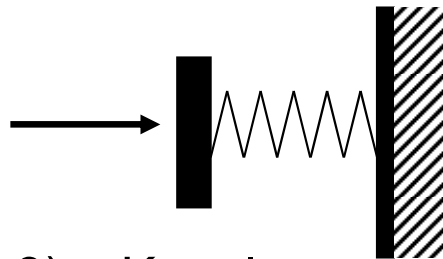
volný translační (+ volný rotační) pohyb



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

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



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

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



$$H = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2} A \varphi^2$$

Tři příklady mesoskopických systémů

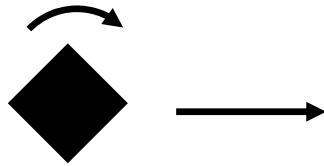
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

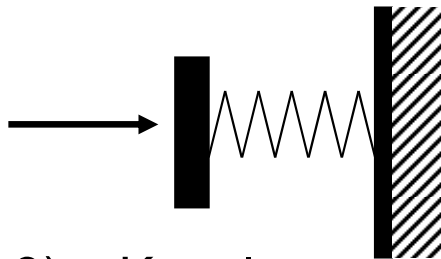
volný translační (+ volný rotační) pohyb



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



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

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



$$H = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2} A\varphi^2$$

Tři příklady mesoskopických systémů

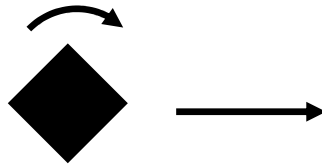
globální stupně volnosti

- translační
- rotační

mohou být exaktně odděleny od vnitřních SV

1) Brownova částice

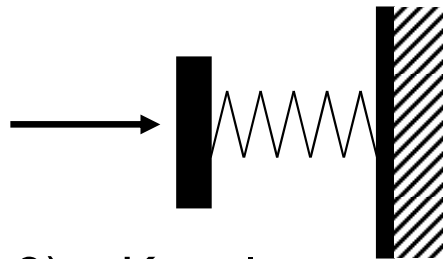
volný translační (+ volný rotační) pohyb



$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \text{rotace}$$

2) pérové váhy

mezipřípad: translační pohyb s vratnou silou



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

3) Kapplerovo zrcátko

těžiště pevné, rotace okolo osy s vratnou silou



$$H = \frac{L^2}{2I} + \frac{1}{2} A\varphi^2$$

Hamiltoniány kvadratické
v globálních kanonických proměnných

System v rovnováze s termostatem

Naše malé systémy si můžeme myslet jako "N + 1" molekulu, trochu sice větší, ale jinak zapadající do Boltzmannovy konstrukce kinetické teorie

Předpokládáme totiž $H_{\text{TOT}} = \underbrace{\sum H_{T\alpha} + H}_{\text{"N + 1" molekul}} + U_{\text{ST}}$

Škrtnutý člen vyvolá nevratnou dynamiku.

System v rovnováze s termostatem

Naše malé systémy si můžeme myslet jako "N + 1" molekulu, trochu sice větší, ale jinak zapadající do Boltzmannovy konstrukce kinetické teorie

Předpokládáme totiž $H_{\text{TOT}} = \underbrace{\sum H_{T\alpha} + H}_{\text{"N + 1" molekul}} + U_{ST}$

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

$$f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))$$

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

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)} = \frac{1}{2} k_B T$$

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

$$H_S(p, q) = H'_S(p, q') + \frac{1}{2} Ax^2$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dq dp \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)}{\int dq dp \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)} \quad f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx dq dp \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}{\int dx dq dp \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))} \quad \text{Fubiniho věta}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \int dq dp \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \int dq dp \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}$$

Ekvipartiční teorém -- výpočet bez počítání

$$H_S(p, q) = H'_S(p, q') + \frac{1}{2} Ax^2$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dq dp \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)}{\int dq dp \cdot f_S(p, q_1, \dots, x, \dots, q_S)} \quad \boxed{f_S(p, q) \propto \exp(-\beta \cdot H_S(p, q))}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx d'q dp \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))}{\int dx d'q dp \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) \exp(-\beta \cdot H'_S(p, q'))} \quad \text{Fubiniho věta}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}$$

$$J(\beta) \equiv \int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2) = \beta^{-\frac{1}{2}} J(1)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} J(\beta)}{J(\beta)} = \frac{\frac{1}{2} \beta^{-\frac{3}{2}}}{\beta^{-\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2} k_B T$$

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**

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)} = \frac{1}{2} k_B T$$

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**

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)} = \frac{1}{2} k_B T$$

- 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 $\frac{1}{2} Ax^2$
- **Ekvipartiční teorém**

$$\left\langle \frac{1}{2} Ax^2 \right\rangle = \frac{\int dx \cdot \frac{1}{2} Ax^2 \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)}{\int dx \cdot \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2} Ax^2)} = \frac{1}{2} k_B T$$

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

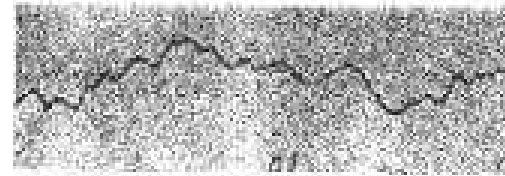
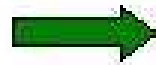
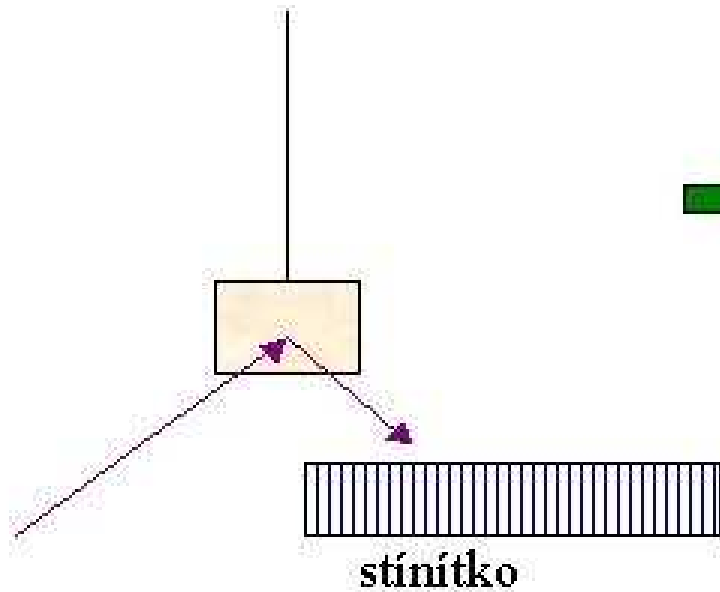
$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \equiv \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

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

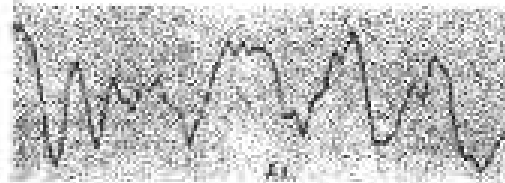
Přesné stanovení Avogadrovy konstanty

Kapplerův experiment

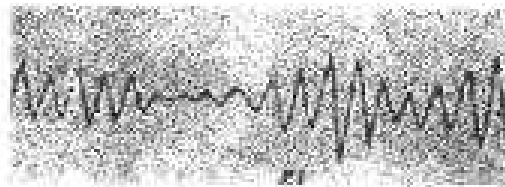
1931 Kappler



atmosférický tlak



tlak klesá



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

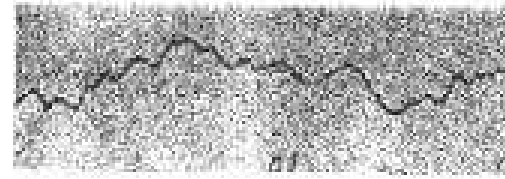
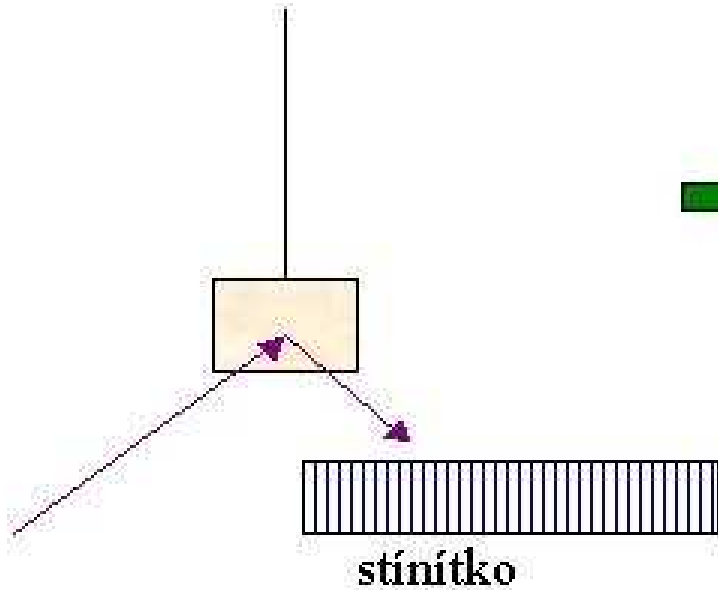
$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} A \langle \phi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad R = k_B N_A$$

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

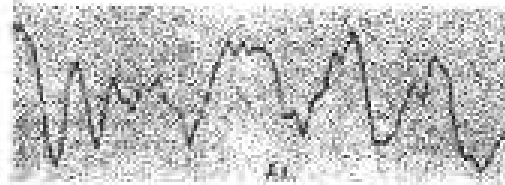
první přesné
stanovení N_A

Kapplerův experiment: termický šum a citlivost přístrojů

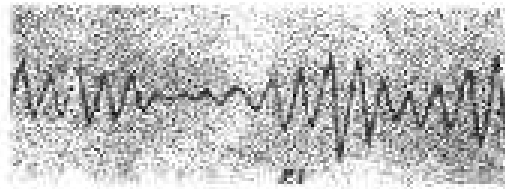
1931 Kappler



atmosférický tlak



tlak klesá



měření torsní síly $\varphi_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} / A$

pozorujeme $\varphi = \varphi_{\text{ext}} + \varphi_{\text{sum}}$

$$\langle (\varphi - \varphi_{\text{ext}})^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T / A \quad \text{mez citlivosti}$$

Příště dynamický popis Kapplerova zrcátka
pomocí Langevinovy rovnice

... stochastická diferenciální rovnice

The end