

Teoretická fyzika ó ZÁklady termodynamiky a statistické fyziky

Michal Lenc ó jaro 2014

Obsah

Teoretická fyzika ó ZÁklady termodynamiky a statistické fyziky	1
1. Termodynamické zákony	4
1.1 Nultá v ta	4
1.2 První v ta.....	4
1.3 Druhá v ta	4
1.4 T etí v ta	5
2. Statistická fyzika a termodynamické veli iny.....	6
2.1 Mikrokanonické, kanonické, a velké kanonické rozd lení	6
2.2 Statistická suma.....	7
2.3 Termodynamické veli iny	9
2.4 Hellman v ó Feynman v teorém	10
2.5 Entropie	11
3. Termodynamické d je a veli iny	12
3.1 Teplota.....	12
3.2 Adiabatický d j	13
3.3 Práce a mnofství tepla.....	14
4. Vztahy mezi termodynamickými veli inami a jejich derivacemi	16
4.1 Dal-í termodynamické veli iny.....	16
4.2 Vlastnosti Jacobiho determinant	18
4.3 Vztahy mezi derivacemi termodynamických veli in	19
4.4 Maxwelllovy relace	20
4.5 Nernst v teorém	21
5. Maximální práce.....	21

5.1	Carnot v cyklus.....	21
5.2	Maximální práce t lesa ve vn j-ím prost edí.....	25
5.3	Termodynamické nerovnosti.....	27
6.	Závislost termodynamických veli in na po tu ástic.....	28
6.1	Soustava slofená ze stejných ástic	28
6.2	Rovnováha ve vn j-ím poli	30
7.	Gibbsovo rozd lení	31
7.1	Entropie	31
7.2	Souvislost klasického a kvantového popisu	32
7.3	Gibbsovo rozd lení	32
7.4	Maxwellovo rozd lení.....	34
7.5	Rozd lení pro lineární harmonický oscilátor	36
8.	Termodynamický potenciál.....	38
8.1	Gibbsovo rozd lení s prom nným po tem ástic.....	38
8.2	Neinteragující kvantový plyn	39
8.3	Klasická limita.....	40
8.4	Fermiho a Boseho plyny elementárních ástic.....	41
8.5	Poissonova adiabata, stavová rovnice	44
9.	Hustota stav	46
10.	Ideální plyn s Boltzmannovým rozd lením	49
10.1	Volná energie	49
10.2	Stavová rovnice ideálního plynu	50
10.3	Specifické teplo ideálního plynu	51
10.4	Elementární úlohy	52
11.	Neideální plyn	52
11.1	Rozklad termodynamického potenciálu	52
11.2	Van der Waalsova rovnice	54

12.	Ideální (nerelativistický) Boseho a Einstein v plyn	55
12.1	Termodynamický potenciál, hustota a vnit ní energie	55
12.2	Boseho a Einsteinova kondensace	56
12.3	Fázový p echod pára a kondensát	60
13.	Elektronový plyn	61
13.1	Úpln degenerovaný elektronový plyn	61
13.2	Stavová rovnice nerelativistického plynu	62
13.2.1	Nízká hustota, vysoká teplota.....	63
13.2.2	Vysoká hustota, nízká teplota.....	64
14.	Nerovnováfný ideální plyn	65
14.1	Základní pojmy	65
14.2	Klasický plyn.....	65
14.3	Fermiho plyn	67
14.4	Boseho plyn.....	68
15.	Kinetická teorie plyn	69
15.1	Liouvillova v ta.....	69
15.2	Boltzmannova kinetická rovnice	71
16.	P íbifné e-ení stacionární Boltzmannovy kinetické rovnice	74
16.1	Boltzmannova statistika	75
16.2	Fermiho a Diracova statistika	76
17.	Bílý trpaslík	78
17.1	Elementární odhad Chandrasekharovy meze	78

1. Termodynamické zákony¹

V termodynamice je vhodné uvažovat o soustavách izolovaných (fládná vým na s okolím), uzavřených (závrnou stnou m fle docházet k vým n tepla s okolím) a otevřených (závrnou stnou m fle docházet jak k vým n tepla, tak hmotných ástic s okolím). Termodynamické zákony se týkají soustav uzavřených, n kdy v roz-í ení i soustav otevřených.

1.1 Nultá v ta

Dv soustavy, které jsou kařlá v termodynamické rovnováze se soustavou t etí, jsou také ve vzájemné termodynamické rovnováze.

1.2 První v ta

Energie se zachovává. Mnořství energie ulořené v soustav (její vnit ní energie) se m fle zv t-ít o teplo dodané soustav nebo zmen-ít o práci, kterou soustava vykoná na okolí. Experimentáln je ov eno, fle pro libovolný uzavřený cyklus platí

$$\oint (Q - R) = 0 \quad (1.1)$$

Odsud pak plyne existence stavové funkce ó vnit ní energie

$$dU = Q - R \quad (1.2)$$

Ve statistické fyzice definujeme zobecn nou sílu sdrufenou s parametrem jako (2.37), takfle s ní spojenou práci zapí-eme jako

$$R = f_\alpha d\alpha \quad (1.3)$$

N kolik p íklad podává tento zápis

$$R = P dV - \sigma dA - \vec{E} \cdot d\vec{P} - \vec{H} \cdot d\vec{M} - \phi de - \mu dN \quad (1.4)$$

Ve vztahu (1.4) vystupují jako zobecn né síly f_α postupn P (tlak), (povrchové nap tí), \vec{E} (intenzita elektrického pole), \vec{H} (intenzita magnetického pole), ϕ (elektrostatický potenciál) a (chemický potenciál). K zobecn ným silám p íslu-í sdrufené parametry α , tj. V (objem), A (plocha povrchu), \vec{P} (polarizace), \vec{M} (magnetizace), e (elektrický náboj) a N (po et ástic soustavy).

1.3 Druhá v ta

Teplo proudí samovoln od míst s vy-í teplotou k míst m s nif-í teplotou. Tato pon kud zjednodu-ená formulace má n kolik p esn j-ích verzí:

¹ Tato a následující kapitola p edstavují stru né p edstavení základních pojm , které se v termodynamice a statistické fyzice objevují.

- (1) Není možné sestavit stroj, který by při cyklickém provozu nemohl jiný účinek než vykonávání práce na úkor odvodu tepla z rezervoáru (Kelvin).
- (2) Není možné sestavit stroj, který by při cyklickém provozu nemohl jiný účinek než převod tepla od chladnějšího k teplejšímu tělesu (Clausius).
- (3) Změna entropie soustavy a jejího okolí (nebo změna entropie izolované soustavy) je vždy nezáporná a nulové hodnoty dosahuje jen pro vratné děje.

Pro vratné děje platí

$$\oint_{\text{rev}} \frac{Q}{T} = 0 \quad , \quad (1.5)$$

odkud plyne existence diferenciálu

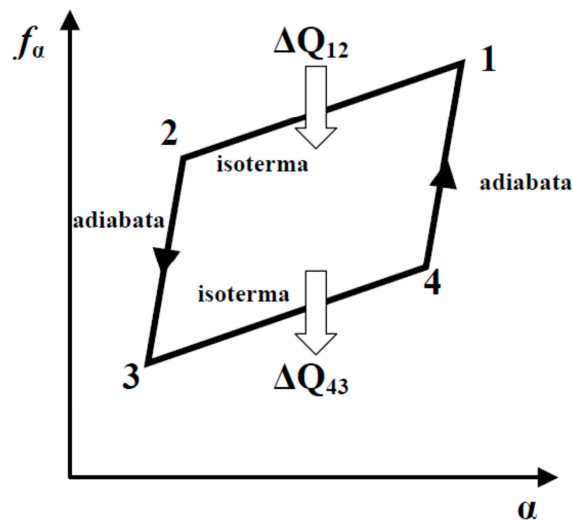
$$dS = \frac{Q}{T} \quad . \quad (1.6)$$

Pro nevratné děje je

$$\oint_{\text{irrev}} \frac{Q}{T} < \oint_{\text{rev}} dS = 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{Q}{T} < \int_1^2 dS = \Delta S \quad , \quad (1.7)$$

tedy obecně pro změnu entropie při přechodu z jednoho do druhého stavu

$$\Delta S \geq 0 \quad . \quad (1.8)$$



1.4 Tělový

Rozdíl v entropii mezi stavy spojenými vratným dějem jde k nule v limitě $T \rightarrow 0\text{K}$. Jiná formulace: Je nemožné dosáhnout absolutní nuly konečným počtem kroků vratného děje. Důsledkem tělového je, že funkce, které derivace entropie se limitně blíží k nule pro $T \rightarrow 0\text{K}$. Ve statistické fyzice je entropie definována vztahem (2.22)

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (1.9)$$

Je-li nejnižší hladina systému (energie základního stavu) E_0 , napíšeme pravděpodobnost obsazení k o tého stavu jako

$$w_k = \frac{\exp\left[-\frac{E_k - E_0}{k_B T}\right]}{\sum_n \exp\left[-\frac{E_n - E_0}{k_B T}\right]} \quad . \quad (1.10)$$

Pro $T \rightarrow 0\text{K}$ dostáváme

$$w_k(T=0\text{K}) = \begin{cases} \frac{1}{g} & E_k = E_0 \\ 0 & E_k > E_0 \end{cases} \quad , \quad (1.11)$$

kde g je degenerace základního stavu. Dosazení (1.11) do (1.9) dává

$$S(T=0\text{K}) = k_B \ln g \quad . \quad (1.12)$$

2. Statistická fyzika a termodynamické veličiny

2.1 Mikrokanonické, kanonické, a velké kanonické rozdělení

V názvu vyjmenovaná statistická rozdělení odpovídají soustav izolované, soustav vyměňující si energii s okolím a soustav, které kromě výměny energie mluví s okolím mají i částice. Nejvíce pozornosti budeme věnovat soustavám, popsaným kanonickým rozdělením. Mikrokanonické rozdělení pro izolovanou soustavu je jednoduché: pravděpodobnost nalezení stavu se zadanou energií (uvaňujeme diskrétní energetické hladiny) je

$$p(E) = \frac{1}{\Omega(E)} \quad , \quad (2.1)$$

kde $\Omega(E)$ je počet stavů s danou energií. Každý stav s energií E je stejně pravděpodobný s pravděpodobností danou (2.1), pravděpodobnost stavů s energií různou od E je nulová. Entropie soustavy je definována jako

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad . \quad (2.2)$$

Entropie dvou neinteragujících soustav je součtem jednotlivých entropií

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \Rightarrow S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad . \quad (2.3)$$

Jestliže si po spojení mohou soustavy vyměňovat energii (ale jejich spojení neznamená významné rozložení energetických hladin) a celková energie je $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$, dostáváme

$$\Omega(E_{\text{tot}}) = \sum_{\{E_i\}} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E_{\text{tot}} - E_i) = \sum_{\{E_i\}} \exp \left[\frac{S_1(E_i)}{k_B} + \frac{S_2(E_{\text{tot}} - E_i)}{k_B} \right] . \quad (2.4)$$

Pro určitou hodnotu $E_i = E_*$ má exponenciální funkce ostré maximum, hodnotu E_* získáme z

$$\left[\frac{\partial S_1(E)}{\partial E} - \frac{\partial S_2(E_{\text{tot}} - E)}{\partial E} \right]_{E=E_*} = 0 . \quad (2.5)$$

Takto dostáváme nejjednodušší formu druhé termodynamické vety (ve formě entropie neklesá)

$$S(E_{\text{tot}}) \approx S_1(E_*) + S_2(E_{\text{tot}} - E_*) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) . \quad (2.6)$$

2.2 Statistická suma

Pro soustavu s kanonickým rozdělením je nejdůležitější charakteristikou statistická suma. Nachází-li se rovnovážná soustava v jednom z N možných stavů (předpokládejme pro jednoduchost, že různé stavy mají různou energii), je pravděpodobnost nalezení soustavy ve stavu s energií E_n

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] , \quad (2.7)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a Z je statistická suma

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp \left[-\frac{E_i}{k_B T} \right] . \quad (2.8)$$

Je-li $|n\rangle$ stav soustavy popsaný hamiltoniánem \hat{H} daný rovnicí stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (2.9)$$

a \hat{A} kvantový mechanický operátor nějaké fyzikální veličiny, spočteme očekávanou hodnotu této veličiny jako

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{|n\rangle} \langle n | \hat{A} | n \rangle \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] . \quad (2.10)$$

Statistická suma se objevuje ve výrazu pro pravděpodobnost zprůvození požadavku normování. Jak ale vzniká Boltzmann v výrazu? Uvažujme o soustavě S v rovnováze s velkým tepelným rezervoárem H o dané teplotě θ (uvědomte si, že pojem teplota nemáme definován). Rovnováhou máme na mysli, že soustava a rezervoár jsou vázány slabě,

ale po velmi dlouhou dobu, všechny šrychlé procesy interakce ufl prob hly a p ípadné špomalé je-t nenastaly. Energie tepelného rezervoáru H_m jsou mnohem v t-í nefl energie soustavy E_n pro všechna m, n a vzhledem k švelikosti rezervoáru jsou energie H_m rozlofleny tím spojit . Sou et energie soustavy a energie rezervoáru nebude p esn znám (rezervoár není izolován od okolí), ale neur itost Δ bude relativn velmi malá.

Uvaflujeme dva r zné stavy soustavy, které mají stejnou energii $E_r = E_s$. Libovoln malý vliv m flé p evést soustavu ze stavu r do stavu s , ale také naopak ze stavu s do stavu r . P edpokládáme velmi dlouhou dobu interakce soustavy a rezervoáru, takže se všechny tyto p echody uskute nily. Musí potom být pravd podobnost nalezení soustavy v r zných stavech se stejnou energií stejná. Ozna me $\rho(H_n)$ hustotu po tu stav (po et stav na jednotkový interval energie) tepelného rezervoáru H v okolí energie $H_n \pm \Delta$.

A celková energie soustavy a rezervoáru je $E \pm \Delta$. Pravd podobnost $w(E_n)$, flé soustava S se nalzá ve stavu s energií E_n je úm rná po tu zp sob , jak m flé soustava tuto energií nabýt, tedy k $\rho(E - E_n) \cdot 2\Delta$, tj. po tu stav rezervoáru, které vedou k uvaflované celkové energii. Máme tak

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \frac{\rho(E - E_n)}{\rho(E - E_{n'})} = \exp[\ln \rho(E - E_n) - \ln \rho(E - E_{n'})] . \quad (2.11)$$

Protoflé $E_n \ll E$, m fléme v Taylorov rozvoji ponechat jen první dva leny

$$\ln \rho(E - E_n) = \ln \rho(E) + \beta(E)(E - E_n) , \quad \beta(E) = \frac{d}{dE} \ln \rho(E) \quad (2.12)$$

a máme

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \exp[-\beta(E_n - E_{n'})] \Rightarrow w(E_n) \propto \exp[-\beta E_n] . \quad (2.13)$$

P edpokládáme, flé $\beta(E) = \beta = \text{konst.}$ Tepelný rezervoár, který ur uje pravd podobnosti má tím spojité spektrum a fládnou charakteristickou energii ó nesmí tedy výsledky záviset na aditivní konstant

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1 + \varepsilon)}{f(\varepsilon_2 + \varepsilon)} \Rightarrow f(\varepsilon) = \exp[a\varepsilon + b] . \quad (2.14)$$

Standardní zavedení termodynamické teploty T dostáváme ze vztahu

$$\beta = \frac{1}{k_B T} . \quad (2.15)$$

Uvažujme te dvě soustavy S_A a S_B v tepelné rovnováze, s energiemi A_i a B_j . Ukážeme, že předpoklad o tom, že soustavy mají stejnou teplotu vede ke konsistentním výsledkům. Pro spojenou soustavu je pravděpodobnost stavu s energií $A_i + B_j$

$$w_{A+B}(A_i + B_j) = \frac{\exp[-\beta(A_i + B_j)]}{\sum_{m,n} \exp[-\beta(A_m + B_n)]} = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} \quad (2.16)$$

Pořídíme te pravděpodobnost toho, že soustava S_A má energii A_i a pravděpodobnost toho, že soustava S_B má energii B_j

$$w_{A+B}(A_i) = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \left\{ \sum_j \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} \right\} = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} = w_A(A_i) \quad , \quad (2.17)$$

$$w_{A+B}(B_j) = \left\{ \sum_i \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \right\} \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} = \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} = w_B(B_j) \quad .$$

Srovnání (2.17) a (2.16) dává očekávané výsledky pro pravděpodobnosti

$$w_{A+B}(A_i + B_j) = w_{A+B}(A_i) w_{A+B}(B_j) = w_A(A_i) w_B(B_j) \quad . \quad (2.18)$$

2.3 Termodynamické veličiny

Výraz pro volnou energii F dostáváme ze zápisu Gibbsova rozdělení

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{F - E_n}{k_B T}\right] \quad , \quad (2.19)$$

takže z normovací podmínky

$$\sum_n w_n = \exp\left[\frac{F}{k_B T}\right] \sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{F}{k_B T}\right] Z = 1 \quad (2.20)$$

plyne po zlogaritmování

$$F = -k_B T \ln Z \quad . \quad (2.21)$$

Entropie je definována jako

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (2.22)$$

Dosadíme-li do tohoto výrazu za w_n , dostáváme

$$S = k_B \ln Z + \frac{k_B}{Z} \sum_n \frac{E_n}{k_B T} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \quad (2.23)$$

To ale je totéž, jako záporná vzatá derivace volné energie podle teploty, takže máme

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V . \quad (2.24)$$

Vnit ní energie je

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp \left[- \frac{E_n}{k_B T} \right] . \quad (2.25)$$

S pomocí vztahu (2.21) dostáváme výraz (2.25) pro vnit ní energii jako

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V . \quad (2.26)$$

Srovnání (2.24) a (2.26) dává

$$F = U - T S . \quad (2.27)$$

Pro specifické teplo p i konstantním objemu máme

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right) \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V . \quad (2.28)$$

Výraz pro tlak je

$$P = - \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial V} . \quad (2.29)$$

Tento výraz získáme derivováním (2.21)

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T . \quad (2.30)$$

2.4 Hellman v ó Feynman v teorém

Tlak m ěme definovat pomocí kvantov ó mechanického operátoru jako

$$P = \sum_n w_n \langle n | - \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} | n \rangle . \quad (2.31)$$

Tato definice bude v souhlasu s p edchozí, pokud platí

$$\langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} | n \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial V} . \quad (2.32)$$

Dokážeme obecn jí tvrzení. Hamiltonián nech závisí na n jakém parametru . Ze Schrödingerovy rovnice máme soubor vlastních vektor a vlastních hodnot

$$\hat{H}(\alpha) | n, \alpha \rangle = E_n(\alpha) | n, \alpha \rangle . \quad (2.33)$$

Vektory jsou normované, takě

$$E_n(\alpha) = \langle n, \alpha | \hat{H}(\alpha) | n, \alpha \rangle \quad , \quad \langle n, \alpha | n, \alpha \rangle = 1 \quad . \quad (2.34)$$

Derivováním t chto vztah dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} (\langle n | \hat{H} | n \rangle) + \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle + (\langle n | \hat{H} \rangle) \frac{\partial}{\partial \alpha} (\langle n | n \rangle) = \\ & \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \alpha} (\langle n | n \rangle) = \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.35)$$

Tím jsme dokázali Hellman v ó Feynman v teorém

$$\frac{\partial E_n(\alpha)}{\partial \alpha} = \langle n, \alpha | \frac{\partial \hat{H}(\alpha)}{\partial \alpha} | n, \alpha \rangle \quad . \quad (2.36)$$

Ve statistické fyzice nám tento teorém umofl uje po ítat zobecn nou sílu sdrufenou s parametrem

$$f_\alpha = \sum_n w_n \langle n | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] \quad . \quad (2.37)$$

2.5 Entropie

Vztah pro entropii (2.24)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad (2.38)$$

platí pro soustavu v termodynamické rovnováze. Vývoj nerovnováfné soustavy se d je vřlady tak, ře entropie roste. Ozna me V_{nm} amplitudu pravd podobnosti toho, ře za jednotku asu p ejde soustava ze stavu n do stavu m . M řleme tedy psát

$$\frac{dw_m}{dt} = \sum_n |V_{nm}|^2 w_n - \sum_n |V_{mn}|^2 w_m \quad . \quad (2.39)$$

Pro pravd podobnosti p echod platí $|V_{nm}|^2 = |V_{mn}|^2$. Proto je

$$\sum_m \frac{dw_m}{dt} = 0 \quad . \quad (2.40)$$

Po ítejme te zm nu entropie

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} - k_B \sum_m \frac{dw_m}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} \quad . \quad (2.41)$$

Dosazením z (2.39) dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = k_B \sum_{m,n} |V_{nm}|^2 (w_m - w_n) \ln w_m = \frac{k_B}{2} \sum_{m,n} |V_{nm}|^2 (w_m - w_n) (\ln w_m - \ln w_n) \quad . \quad (2.42)$$

Protože logaritmus je monotónní rostoucí funkce, dostáváme známý výsledek pro časovou změnu entropie

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad . \quad (2.43)$$

Vnitřní energie U , volná energie F i entropie S soustavy složené z více nezávislých podsoustav jsou veličiny aditivní. Stačí ukázat to pro dvě podsoustavy A a B . Pro vnitřní energii plyne aditivnost z nezávislosti podsoustav

$$U^{A+B} = U^A + U^B \quad . \quad (2.44)$$

Pro volnou energii máme

$$\begin{aligned} F^{A+B} &= -k_B T \ln \sum_{i,j} \exp[-\beta(E_i^A + E_j^B)] = \\ &= -k_B T \left(\ln \sum_i \exp[-\beta E_i^A] + \ln \sum_j \exp[-\beta E_j^B] \right) = F^A + F^B \quad . \end{aligned} \quad (2.45)$$

Pro entropii pak

$$\begin{aligned} S^{A+B} &= -k_B \sum_{i,j} w_i^A w_j^B \ln(w_i^A w_j^B) = \\ &= -k_B \underbrace{\sum_j w_j^B}_{=1} \sum_i w_i^A \ln w_i^A - k_B \sum_i w_i^A \underbrace{\sum_j w_j^B}_{=1} \ln w_j^B = S^A + S^B \quad . \end{aligned} \quad (2.46)$$

3. Termodynamické dle je a veličiny

3.1 Teplota

Termodynamické veličiny jsou ty fyzikální veličiny, které charakterizují makroskopický stav soustavy. Uvažujme dvě tělesa nacházející se v tepelné rovnováze a tvořící dohromady uzavřenou soustavu. Pro danou energii $U = U_1 + U_2$ má entropie $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ maximální hodnotu. Při pevně dané hodnotě U můžeme entropii chápat jako funkci jediné proměnné U_1 , takže podmínku maxima entropie zapíšeme jako

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_U = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0 \quad .$$

Tuto úvahu můžeme samozřejmě zobecnit na libovolné množství podsoustav. Je-li tedy soustava v termodynamické rovnováze, je derivace entropie podle energie v celé soustavě konstantní. Při obrácené hodnotě této veličiny nazýváme termodynamická teplota

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} \quad . \quad (3.1)$$

Máme tedy dvě podсистavy, které jako celek tvoří uzavřenou soustavu, ale jejichž teploty T_1 a T_2 jsou rozdílné. Při ustanovování rovnováhy bude entropie celé soustavy růst, tj. bude²

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dU_1}{dt} > 0 .$$

Je-li $T_2 > T_1$, je $dU_1/dt > 0$ a $dU_2/dt < 0$: energie přechází od podsystemy s vyšší teplotou k soustavě s nižší teplotou.

3.2 Adiabatický děj

Uvažujme tepelně izolovanou soustavu ve vnějších podmínkách, které se mění velmi pomalu. Tím rozumíme, že rychlost přechodu k rovnováze podsystemy dané soustavy je mnohem větší než rychlost změny vnějších podmínek. Charakterizujme tyto podmínky nějakým parametrem $\lambda = \lambda(t)$. Pro časovou změnu entropie soustavy danou změnou parametru platí ($A = \text{konst.} > 0$)

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2 \Rightarrow \frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt} .$$

Pokud by totiž pro $S = S(d\lambda/dt)$ Taylorův rozvoj obsahoval člen nultého řádu, měla by se entropie i při konstantních hodnotách vnějšího parametru a pokud by obsahoval člen prvního řádu, mohla by entropie také klesat. Máme tedy

$$\frac{d\lambda}{dt} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{dS}{d\lambda} \rightarrow 0 , \quad (3.2)$$

takže adiabatický děj je dějem vratným.

Z definice vnitřní energie máme $U = \overline{H(p, q; \lambda)}$, kde H je Hamiltonova funkce. Platí

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} .$$

Máme pak³

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d\overline{H}}{dt} = \frac{\partial \overline{H}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} . \quad (3.3)$$

Na druhé straně můžeme psát přímo

² Při úpravě využijeme zachování celkové energie, tj. $dU/dt = 0 \Rightarrow dU_2/dt = -dU_1/dt$.

³ Velikost $d\lambda/dt$ jako zadanou funkci času můžeme vytknout z operace střední hodnoty.

$$\frac{dU}{dt} = \left. \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right|_s \frac{d\lambda}{dt} . \quad (3.4)$$

Porovnání (3.3) a (3.4) dává vztah

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda}} = \left. \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right|_s , \quad (3.5)$$

který umohl uje po ítat termodynamickým zp sobem st ední hodnoty. Toho hned vyuffijeme p i výpo tu tlaku. Parametrem λ v Hamiltonov funkci bude pr vodi \vec{r} elementu $d\vec{a}$ povrchu, ohrani ující soustavu. Síla, kterou soustava p sobí na povrch je $\vec{F} = -\partial H / \partial \vec{r}$. Po ítáme-li st ední hodnotu této síly, máme⁴

$$\overline{\vec{F}} = -\overline{\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}} = -\left. \frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \right|_s = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_s \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_s d\vec{a} .$$

Odtud pak tlak, tj. velikost síly, kterou p sobí soustava na jednotku plochy povrchu

$$P = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_s . \quad (3.6)$$

P i definici teploty (3.1) jsme nebrali v úvahu moflné zm ny vnit ní energie dané zm nou objemu soustavy, p esn j-í vyjád ení teploty tedy bude

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_v . \quad (3.7)$$

Spojením dvou vý-e uvedených vztah dostáváme jednu z nejd leffit j-ích rovnic termodynamiky soustav v tepelné rovnováze

$$dU = T dS - P dV . \quad (3.8)$$

Malou úpravou dostáváme rovnici

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{P}{T} .$$

P edstavíme si te uzav enou soustavu rozd lenou na dv podsoustavy v termodynamické rovnováze objem V_1 a V_2 . Obdobným postupem jako p i odvození (3.1) dojdeme k tomu, fle nejen teplota, ale i tlak je v celé soustav konstantní.

3.3 Práce a množství tepla

Vn j-í síly mohou konat nad soustavou práci ó nap . m nit polohu t fli-t , p emis ovat soustavu v prostoru a podobn . V termodynamice je ov-em podstatný p ípad, kdy se m ní

⁴ Ve sférických sou adnicích $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = dr \vec{e}_r \cdot d\vec{a}$.

objem soustavy. Uvážíme-li, že síla, působící na jednotkovou plochu povrchu soustavy je tlak a že součin elementu plochy a jeho posunutí je změnou objemu, dostáváme pro práci vykonanou za jednotku času nad soustavou $R^{(e)}$ při změně objemu vztah⁵

$$\frac{R^{(e)}}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad , \quad (3.9)$$

přičemž při stlačení $dV/dt < 0$ je práce vykonaná nad soustavou $R^{(e)}/dt > 0$. V obecném případě, kdy soustava není tepelně izolovaná, je přírůstek vnitřní energie dán nejen prací vykonanou nad soustavou, ale také přijatým teplem, respektive přijatým teplem změněným o hodnotu soustavou vykonané práce

$$\frac{dU}{dt} = \frac{R^{(e)}}{dt} + \frac{Q}{dt} = \frac{Q}{dt} - \frac{R}{dt} \quad . \quad (3.10)$$

Kladné je teplo, přijaté soustavou od okolí. Pokud je práce vyjádřena vztahem (3.9), můžeme psát

$$\frac{dU}{dt} = \frac{Q}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad .$$

Jestliže se soustava přechází stále v tepelné rovnováze (ne nutně s okolím), můžeme využít vztahu (3.8) a psát

$$\frac{dU}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad ,$$

pro množství přijatého tepla máme tedy

$$\frac{Q}{dt} = T \frac{dS}{dt} \quad (3.11)$$

Samotné veličiny, tj. soustavou vykonaná práce R a množství tepla Q , nejsou v obecnosti diferenciály nějakých funkcí, což vyjádříme i značením.

Množství tepla nutné pro zvýšení teploty soustavy o jednotku teploty se nazývá tepelná kapacita. Tato závisí na podmínkách, při kterých dochází k zahřívání. Obvykle se sledují dvě hodnoty, a to

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad , \quad C_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P \quad . \quad (3.12)$$

⁵ Indexem (e) značíme práci nad soustavou, platí tedy $R^{(e)} = -R$.

4. Vztahy mezi termodynamickými veličinami a jejich derivacemi

4.1 Další termodynamické veličiny

Zůstává-li p i d jeho objem konstantní, je podle první věty (zachování energie)

$$dU = Q - P dV \quad (4.1)$$

množství absorbovaného tepla rovnopřírůstku vnitřní energie $Q = dU$. Pro soustavu v rovnováze máme $Q = T dS$, takže pro vnitřní energii máme

$$dU = T dS - P dV \quad , \quad (4.2)$$

odkud plyne⁶

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \quad , \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad . \quad (4.3)$$

Jestliže probíhá děj p i konstantním tlaku, můžeme Legendreovou transformací

$$W = U + PV \quad (4.4)$$

zapsat množství přijatého tepla jako diferenciál entalpie $Q = dW$. Pro soustavu v rovnováze máme $Q = T dS$, takže pro entalpii dostáváme

$$dW = T dS + V dP \quad , \quad (4.5)$$

odkud potom

$$T = \left. \frac{\partial W}{\partial S} \right|_P \quad , \quad V = \left. \frac{\partial W}{\partial P} \right|_S \quad . \quad (4.6)$$

Pro $dV = 0$ resp. $dP = 0$ platí

$$Q \equiv C_V dT = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT \quad , \quad Q \equiv C_P dT = \left. \frac{\partial W}{\partial T} \right|_P dT \quad ,$$

odkud získáváme výraz pro tepelné kapacity

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad , \quad C_P = \left. \frac{\partial W}{\partial T} \right|_P \quad . \quad (4.7)$$

Práce vykonaná soustavou p i vratném isotermickém ději je

$$- R = dU - Q = dU - T dS = d(U - TS)$$

neboli $- R = dF$, kde

$$F = U - TS \quad (4.8)$$

⁶ Některé definované vztahy jsou odvozeny vícekrát, jak odpovídá provázanosti problematiky.

je (Helmholtzova) volná energie. Diferencováním (4.8) a dosazením za dU ze (4.2) dostaneme

$$dF = -S dT - P dV \quad , \quad (4.9)$$

odkud

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \quad , \quad P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T \quad . \quad (4.10)$$

Jestliže dosadíme do $U = F + TS$ za entropii vyjádění ze (4.10) vztahu, dostaneme

$$U = F - T \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right|_V \quad . \quad (4.11)$$

Vyjádění vnitřní energie pomocí volné energie jsme již uvedli z úvah statistické fyziky jako vztah (2.26).

Zbývá poslední termodynamický potenciál Φ funkce proměnných P a T . Tento potenciál (Gibbsova volná energie) získáme buď z volné energie F nebo z entalpie W jako

$$\Phi = F + PV = W - TS \quad . \quad (4.12)$$

Diferencováním (4.12) a dosazením za dF z (4.9) nebo za dW z (4.5) dostáváme

$$d\Phi = -S dT + V dP \quad , \quad (4.13)$$

odkud

$$S = -\left.\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right|_P \quad , \quad V = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right|_T \quad . \quad (4.14)$$

Pokud bude stav soustavy kromě objemu určen ještě dalšími parametry (pro jednoduchost zápisu uvažujme jen jeden takový parametr λ , rozšíří se výraz pro dU (4.2) na

$$dU = T dS - P dV + \Lambda d\lambda \quad , \quad (4.15)$$

kde Λ je funkcí stavu soustavy. Tuto funkci získáme podle (3.5) jako

$$\Lambda = \frac{\overline{\partial H(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} = \left.\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right|_{S, V} \quad . \quad (4.16)$$

Protože všechny termodynamické potenciály jsou tvořeny součtem vnitřní energie a dalších členů ($F = U - TS$, $W = U + PV$ a $\Phi = U - TS + PV$), liší se vyjádění pro Λ jako derivace příslušného potenciálu podle λ pouze tím, které proměnné zůstávají konstantní. Můžeme tedy psát pro malé přírůstky potenciál

$$\delta U|_{S, V} = \delta F|_{T, V} = \delta W|_{S, P} = \delta \Phi|_{T, P} \quad . \quad (4.17)$$

4.2 Vlastnosti Jacobiho determinant

Posta í nám úvahy pro funkce dvou promenných. Mějme $u = u(x, y)$, $v = v(x, y)$.

Jakobiánem (Jacobiho determinantem) se nazývá determinant

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \quad (4.18)$$

Dvě vlastnosti jsou zejména

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (4.19)$$

Derivace složených funkcí $u = u(t(x, y), s(x, y))$ a $v = v(t(x, y), s(x, y))$ můžeme v maticové formě zapsat jako

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial t} & \frac{\partial u}{\partial s} \\ \frac{\partial v}{\partial t} & \frac{\partial v}{\partial s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial t}{\partial x} & \frac{\partial t}{\partial y} \\ \frac{\partial s}{\partial x} & \frac{\partial s}{\partial y} \end{pmatrix}$$

a protože determinant součinu matic je roven součinu determinantů, dostáváme pro Jacobiány

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \quad (4.20)$$

Zvolíme-li nyní v (4.20) $u = x$ a $v = y$, máme na levé straně jedničku, takže pro determinanty na pravé straně máme

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(t, s)} = \frac{1}{\frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}}. \quad (4.21)$$

Tento vztah použijeme s výhodou, když zapíšeme (4.20) jako

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)}}{\frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}}, \quad (4.22)$$

Rovnice (4.20) a (4.22) ukazují, že formálně můžeme pracovat s Jacobiho determinanty jako se zlomky, které mají v jmenovateli a jmenovateli výrazy $\partial(a, b)$. Stejně výsledky platí pro Jacobiho determinanty libovolné konečné dimenze.

4.3 Vztahy mezi derivacemi termodynamických velí in

P i praktických aplikacích jsou nejvhodnějšími dvojicemi termodynamických proměnných T, V a T, P . Při prvním výběru je vhodné výsledky zapisovat pomocí

$$P = P(T, V) \quad , \quad C_V = C_V(T, V) \quad .$$

Při druhém výběru pak

$$V = V(T, P) \quad , \quad C_P = C_P(T, P) \quad .$$

Rovnice, která svazuje proměnné T, V, P je stavová rovnice. Dá se tedy říci, že nejznámější termodynamické veličiny lze vyjádřit pomocí stavové rovnice a příslušného specifického tepla. Dokonce i u specifického tepla stavová rovnice udává závislost na objemu (u C_V) nebo tlaku (u C_P), nikoliv však závislost na teplotě. Například

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \stackrel{s = -\frac{\partial F}{\partial T}}{=} -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \right) \stackrel{\frac{\partial F}{\partial V} = -P}{=} T \left. \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right|_V \quad .$$

Pro C_P pak analogicky

$$\left. \frac{\partial C_P}{\partial P} \right|_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} \stackrel{s = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{=} -T \frac{\partial^3 \Phi}{\partial P \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right|_T \right) \stackrel{\frac{\partial \Phi}{\partial P} = V}{=} -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_P \quad .$$

Vyjádření entropie jako záporné vzaté derivace volné energie (Helmholtzovy nebo Gibbsovy, podle toho, jde-li o dýchání isochorický nebo isobarický) umožní získat následující rovnosti

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right) \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \right) \right|_V = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad ,$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial P} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_P \right) \right|_T = - \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right|_T \right) \right|_P = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad .$$

Pro derivace vnitřní energie vyjdeme z úprav

$$dU = T dS - P dV = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P \right) dV \quad ,$$

$$dU = T dS - P dV = \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P - P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right) dT + \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T - P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \right) dP \quad ,$$

odkud

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \quad , \quad \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - P \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad . \quad (4.23)$$

Vztah mezi specifickými tepley dostaneme pomocí úprav

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T - \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P}{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T} ,$$

takže po dosazení předchozích výrazů za derivace entropie dostáváme

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right)^2}{\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T} . \quad (4.24)$$

Analogický je postup pro C_P

$$C_P = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}} = T \frac{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T - \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T} ,$$

odkud

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right)^2}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T} . \quad (4.25)$$

Protože dále ukážeme ve vztahu (5.15), že derivace tlaku podle objemu při konstantní teplotě je vždy záporná a ve vztahu (5.14), že $C_V > 0$, dostáváme dle předchozích nerovností pro specifická tepla

$$C_P > C_V > 0 . \quad (4.26)$$

4.4 Maxwellovy relace

Vztahy (4.23) jsou příkladem Maxwellových relací pro případ, kdy termodynamické veličiny závisí na proměnných V, T resp. P, T . Máme-li v obecnosti práci konanou soustavou vyjádřit jako $R = f_\alpha d\alpha$, získáme další Maxwellovy relace. Platí

$$\begin{aligned} dU &= T dS - f_\alpha d\alpha , \\ dF &= -S dT - f_\alpha d\alpha , \\ d\Phi &= -S dT + \alpha df_\alpha . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Máme postupně

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = -\frac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T}, \quad \frac{\partial f_\alpha}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \alpha} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial \alpha} = \frac{\partial f_\alpha}{\partial T},$$

$$U = F + ST \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial \alpha} = \frac{\partial F}{\partial \alpha} + \frac{\partial S}{\partial \alpha} T = -f_\alpha + \frac{\partial f_\alpha}{\partial T} T$$

a obdobn

$$\frac{\partial S}{\partial f_\alpha} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial f_\alpha \partial T}, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial f_\alpha} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial f_\alpha} = -\frac{\partial \alpha}{\partial T},$$

$$U = \Phi + ST - f_\alpha \alpha \Rightarrow$$

$$\frac{\partial U}{\partial f_\alpha} = \frac{\partial \Phi}{\partial f_\alpha} + \frac{\partial S}{\partial f_\alpha} T - \alpha - f_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial f_\alpha} = -\frac{\partial \alpha}{\partial T} T - f_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial f_\alpha}.$$

Dostáváme tak obecný tvar Maxwellových relací

$$\left. \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right|_T = T \left. \frac{\partial f_\alpha}{\partial T} \right|_\alpha - f_\alpha, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial f_\alpha} \right|_T = -T \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_{f_\alpha} - f_\alpha \left. \frac{\partial \alpha}{\partial f_\alpha} \right|_T. \quad (4.28)$$

4.5 Nernst v teorém

Nernst v teorém říká, že entropie libovolné soustavy je při teplotě absolutní nuly rovna nule. Z hlediska statistické fyziky, kdy entropie je úměrná logaritmu počtu způsobů, jakými je možno daný stav realizovat ($S = k_B \ln \Delta \Gamma$, kde $\Delta \Gamma$ je statistická váha), toto tvrzení je ekvivalentní tomu, že základní stav soustavy je nedegenerovaný. Nernst v teorém má dvě důležité následky. Předpokládejme, že blízko absolutní nuly je závislost entropie na teplotě vyjádřena jako $S = f T^n$, kde f je funkce tlaku nebo objemu a $n > 0$. Máme tak

$$C_V \rightarrow n f T^n, \quad C_P \rightarrow n f T^n, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \rightarrow -\frac{\partial f}{\partial P} T^n, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \rightarrow \frac{\partial f}{\partial V} T^n. \quad (4.29)$$

Podle (4.24) nebo (4.25) se rozdíl specifických tepel blíží k nule rychleji než samotná tepla, tj. máme $C_P - C_V \sim T^{2n+1}$. Známe-li závislost specifického tepla na teplotě v celém rozsahu, můžeme spočítat závislost entropie na teplotě při zadaném tlaku jako

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT. \quad (4.30)$$

5. Maximální práce

5.1 Carnot v cyklus

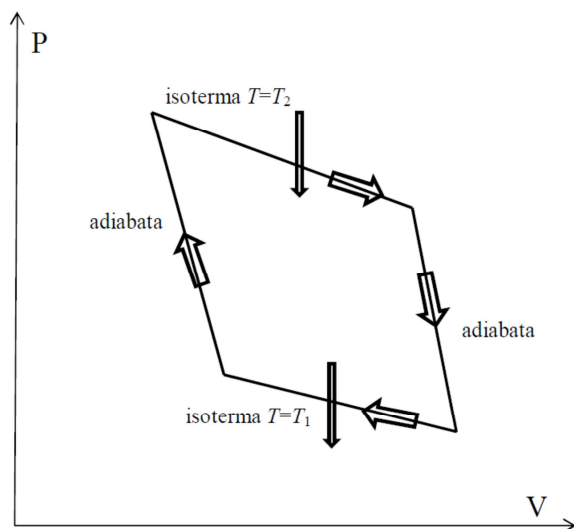
Uvažujme tepelně izolovanou soustavu, sestávající z n kolika podsoustav, které nejsou vzájemně v tepelné rovnováze. Během přechodu k rovnovážnému stavu může soustava konat

práci (na nějakém vnějším objektu). Pechod k rovnováze se může uskutečnat různými způsoby, a proto také konečné rovnovážné stavy soustavy mohou být různé, tj. celková energie a entropie nabydou různých hodnot. V důsledku toho se bude podle způsobu pechodu k rovnováze lišit i práce vykonaná soustavou. Budeme hledat takový pechod, kdy vykonaná práce je maximální. Přitom budeme uvažovat jen takovou práci, kterou působí pechod od nerovnovážného k rovnovážnému stavu. Práci totiž může konat i soustava nacházející se v rovnovážném stavu. Tuto skutečnost vyjádříme pořádkem rovnosti podle ního a konečného objemu soustavy. Označíme energii podle ního (nerovnovážného) stavu U_0 a energii rovnovážných stavů $U(S)$. Především uvažujeme tepelně izolovanou soustavu, je pro práci vykonanou soustavou (podle dohody o zápisu první věty $\Delta U = \Delta Q - \Delta R$)

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = U(S) - U_0 \\ \Delta Q = 0 \\ \Delta R > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\partial \Delta R}{\partial S} = - \left. \frac{\partial U(S)}{\partial S} \right|_V = - \frac{1}{T} \quad (5.1)$$

Derivace podle entropie konečného stavu je záporně vzatá teplota konečného stavu. Vykonaná práce se vzrůstající entropií klesá, maximální hodnoty tedy dosáhne, bude-li entropie konstantní, tj. pokud se pechod bude uskutečnat vratnými ději.

Spotřebu maximální práce, která může být vykonána při výměně malého množství energie mezi dvěma podsoustavami o různých teplotách $T_2 > T_1$. Především je třeba si uvědomit, že přenos energie nemůže být uskutečnen jednoduše tím, že přivedeme obě podsoustavy do kontaktu, v takovém případě by se při nevratném ději pouze zvýšila entropie celé soustavy o $\delta U(1/T_1 - 1/T_2)$, kde δU je přenesené množství energie. Musíme proto do soustavy zavést ještě jednu pomocnou, či pracovní, podsoustavu, která realizuje vratný uzavřený cyklus. Pracovní podsoustava při teplotě T_2 je přivedena do kontaktu s podsoustavou se stejnou teplotou a isothermicky od ní získá nějakou energii, potom je pracovní podsoustava adiabaticky ochlazená na teplotu T_1 , kdy je spojena s podsoustavou o této teplotě a isothermicky jí předá nějakou energii, načež se pracovní podsoustava při adiabatickém ohřevu na teplotu T_2 vrací do původního stavu. Při expanzích, spojených s těmito procesy, vykonává pracovní podsoustava práci nad vnějším objektem. Popsaný jev se nazývá Carnotův cyklus. Při výpočtu nás pracovní podsoustava nezajímá, neboť se vrací do



po áte ního stavu. Teplej-í t leso ztrácí energii $\delta U_2 = T_2 \delta S_2$ ($\delta U_2 < 0$), chladn j-í podsoustava p itom získává energii $\delta U_1 = T_1 \delta S_1$ ($\delta U_1 > 0$). Maximální hodnota vykonané práce je rovna energii ztracené teplej-í podsoustavou snížené o energii získanou chladn j-í soustavou

$$\delta R_{\max} = -\delta U_2 - \delta U_1 = -T_2 \delta S_2 - T_1 \delta S_1 \quad .$$

Protože se jedná o vratný děj, zachovává se celková entropie, takže $\delta S_1 + \delta S_2 = 0$. Po dosazení do předchozího vztahu máme $\delta R_{\max} = -(T_2 - T_1) \delta S_2$ nebo po dosazení za δS_2

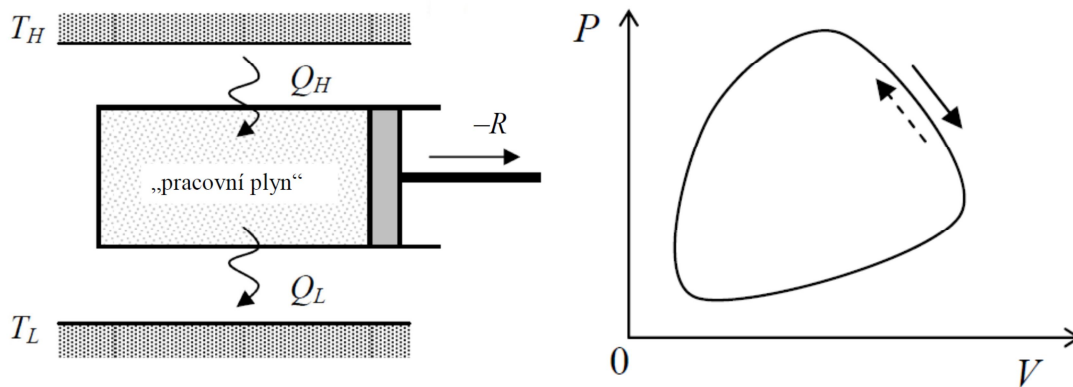
$$\delta R_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\delta U_2| \quad . \quad (5.2)$$

Podíl vykonané práce a dodané energie nazýváme účinností η a z (5.2) plyne pro maximální účinnost

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad . \quad (5.3)$$

Obecně si lze představit tepelný cyklus podle obrázku, kde H bude značit tepelný rezervoár s vyšší teplotou, L rezervoár s nižší teplotou. Práce konaná soustavou (špracovním plynem) nad vnějším tělesem je R . Po proběhnutí vratného cyklu se soustava vrací do původního stavu, tj. vnitřní energie se po cyklu nezmění. Máme tak z první věty

$$Q_H - Q_L = R \quad . \quad (5.4)$$



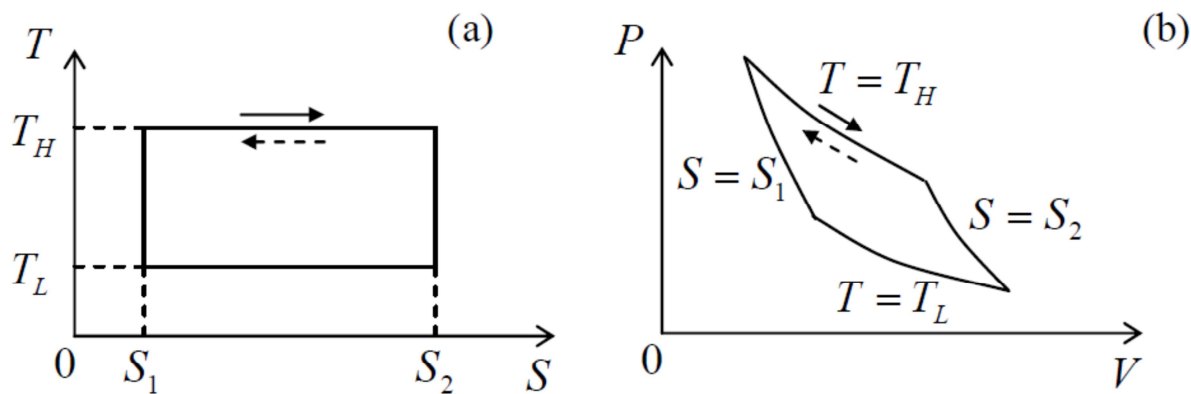
Práce vykonaná soustavou během cyklu je

$$R = \oint P dV \quad , \quad (5.5)$$

pro danou orientaci kivky fázového diagramu na obrázku volíme tak, že $R > 0$ pro topný a $R < 0$ pro chladicí cyklus, tedy po směru hodinových ručiček v prvním a proti směru hodinových ručiček v druhém případě. ⁷ Někdy může být snadnější spočítat přímo tepelné toky

$$Q_H = \oint T dS_H \quad , \quad Q_L = \oint T dS_L \quad , \quad (5.6)$$

kde dS_H a dS_L jsou elementy toku entropie z nebo do odpovídajícího tepelného reservoáru.



Jak jsme již zmínili, Carnotův cyklus představují dvě isotermy a dvě adiabaty. Obrázek (a) v proměnných (S, T) a obrázek (b) v proměnných (V, P) zobrazují tentýž Carnotův cyklus. V technických aplikacích je pracovní diagram tepelného stroje sice komplikovaný, ale vždy je

⁷ Gaussova veta v rovině je $\iint_S [f_x(x, y) + g_y(x, y)] dx dy = \oint_{\partial S} [f(x, y) dy - g(x, y) dx]$, pro kterou

orientace kivky je proti směru hodinových ručiček. V našem případě $f = 0, g = y$ a $x = V, y = P$.

mohlé jej aproximovat rozdělením do řady elementárních cyklů s částmi adiabatickými, isothermickými, isochorickými nebo isobarickými.

5.2 Maximální práce tělesa ve vnějším prostředí

Uvažujme soustavu (těleso) uzavřenou v rozsáhlém vnějším prostředí, jehož teplota T_0 a tlak P_0 se liší od teploty T a tlaku P tělesa. Těleso může vykonávat práci nad nějakým objektem, který je tepelně izolován jak od studovaného tělesa, tak od vnějšího prostředí. Všechny tři podsystemy (těleso, objekt, vnější prostředí) tvoří dohromady uzavřenou soustavu. Vnější prostředí má tak velký objem a energii, že změna těchto veličin způsobená změnou tělesa nevede k pozorovatelným změnám tlaku a teploty prostředí, takže je můžeme považovat za konstantní.

Pokud by vnější prostředí neexistovalo, byla by práce konaná tělesem nad objektem jednoznačně dána změnou energie tělesa mezi počátečním a koncovým stavem. Existence prostředí činí výsledek nejednoznačným a vzniká opět otázka o maximální hodnotě práce, kterou může těleso vykonat při dané změně stavu. Pokud při přechodu z jednoho stavu do druhého koná těleso práci nad vnějším objektem, potom při opačném přechodu musí konat práci vnější objekt nad tělesem. Najdeme-li tedy při přechodu mezi dvěma stavy tělesa maximální hodnotu práce R_{\max} , je to zároveň hodnota minimální práce $R_{\min}^{(e)}$, kterou při opačném přechodu vykoná vnější objekt nad tělesem.

V případě přechodu si těleso může vyměňovat teplo i práci s vnějším prostředím. Při změně stavu se tedy celková změna energie tělesa skládá ze tří částí: z práce konané nad tělesem vnějším objektem $R^{(e)}$, z práce konané prostředím a tepla získaného z prostředí. Jak již jsme uvedli, velké rozměry prostředí umožňují považovat jeho tlak a teplotu za konstantní, je tedy práce konaná vnějším prostředím nad tělesem rovna $P_0 \Delta V_0$ a předané množství tepla $-T_0 \Delta S_0$. Indexy nula patří veličinám charakterizujícím vnější prostředí. Máme tedy

$$\Delta U = R^{(e)} + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \quad .$$

(Na levé straně je změna vnitřní energie tělesa, ale na pravé straně jsou práce a teplo vnějších zdrojů, proto opačná znaménka oproti konvenci první vety). Ze zachování celkového objemu a zákona rostoucí entropie máme

$$\Delta V + \Delta V_0 = 0 \quad , \quad \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad .$$

Dosazením dostáváme nerovnost

$$R^{(e)} \geq \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \quad . \quad (5.7)$$

Rovnost je dosažena při vratném ději, když docházíme k závěru, že práce je realizována s minimální vynaloženou prací (a opačně práce s maximální vykonanou prací), je-li děj vratný. Máme

$$R_{min}^{(e)} = \Delta(U - T_0 S + P_0 V) \quad (5.8)$$

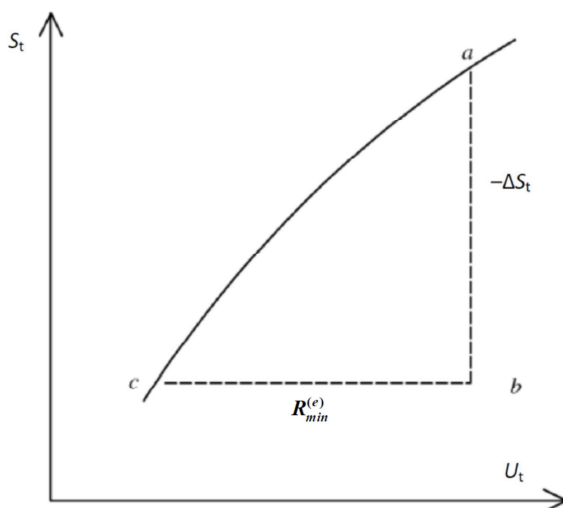
Víme si, jak při definovaných vnějších podmínkách můžeme minimální práci zapsat pomocí změny určitého termodynamického potenciálu:

$$\begin{aligned} T = T_0, \quad \Delta V = 0 &\Rightarrow R_{min}^{(e)} = \Delta(U - T S) = \Delta F, \\ P = P_0, \quad \Delta S = 0 &\Rightarrow R_{min}^{(e)} = \Delta(U + P V) = \Delta W, \\ T = T_0, \quad P = P_0 &\Rightarrow R_{min}^{(e)} = \Delta(U - T S + P V) = \Delta\Phi. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Minimální práci lze také interpretovat následujícím způsobem. Označme S_t celkovou entropii soustavy tělesa plus prostředí a U_t celkovou energii. Pokud jsou těleso a prostředí v rovnováze, platí

$$S_t = S_t(U_t).$$

Nejsou-li v rovnováze, je celková entropie soustavy (při dané hodnotě celkové energie) menší o $-\Delta S_t$ (přirozeně $\Delta S_t < 0$). Na obrázku tomu odpovídá úsečka ab . Horizontální úsečka



cb odpovídá změně energie při vratném ději, když přechod od stavu tělesa v rovnováze s prostředím do stavu, odpovídajícího bodu b . Ukázali jsme, že při vratném ději je práce potřebná k tomuto přechodu minimální. Pokud bychom uvažovali jen o malých odchylkách od rovnováhy, můžeme podle obrázku psát

$$-\Delta S_t = \frac{dS_t(U_t)}{dU_t} R_{min}^{(e)}$$

a protože $dS_i/dU_i = 1/T_0$, máme nakonec

$$\Delta S_i = -\frac{R_{\min}^{(e)}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V) \quad . \quad (5.10)$$

5.3 Termodynamické nerovnosti

Podle (5.8) má v rovnováze soustavy s okolím minimum veličina $U - T_0 S + P_0 V$, kde T_0, P_0 jsou teplota a tlak okolí, U, S, V vnitřní energie, entropie a objem soustavy. Při malé odchylce od rovnovážného stavu bude tedy

$$\delta U - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0 \quad . \quad (5.11)$$

Taylorův rozvoj pro δU dává

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] =$$

$$T \delta S - P \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right] \quad .$$

Protože po itáme rozvoj v okolí rovnováhy, je v hořejším vztahu $T = T_0$ a $P = P_0$ a po dosazení do (5.11) se lineární členy zruší (jak ostatně pro funkci v okolí minima musí být). Zbývá tedy

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0 \quad . \quad (5.12)$$

Podle Jacobiho vzorce⁸ je výraz kladný pro všechny hodnoty $\delta S, \delta V$, když platí

⁸ Mějme kvadratickou formu $f = \sum_{i,k=1}^n a_{ik} x_i x_k$ se symetrickými koeficienty $a_{ik} = a_{ki}$. Vytvořme lineární

výrazy $A_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k, i=1, \dots, n$ a determinanty $\Delta_k = \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k-1} & a_{1k} \\ a_{21} & \cdots & a_{2k-1} & a_{2k} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ a_{k1} & \cdots & a_{kk-1} & a_{kk} \end{vmatrix}, k=2, \dots, n$ a

doplňme $\Delta_0 = 1, \Delta_1 = a_{11}$. Potom pomocí proměnných $X_1 = A_1,$

$$X_k = \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k-1} & A_1 \\ a_{21} & \cdots & a_{2k-1} & A_2 \\ \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ a_{k1} & \cdots & a_{kk-1} & A_k \end{vmatrix}, k=2, \dots, n$$

zapíšeme kvadratickou formu jako $f = \sum_{k=1}^n \frac{X_k^2}{\Delta_k \Delta_{k-1}}$.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad . \quad (5.13)$$

První nerovnost dává

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \Big|_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad ,$$

takže

$$C_V > 0 \quad . \quad (5.14)$$

Druhou nerovnost zapíšeme pomocí jakobiánu

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V , \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S \right)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = - \frac{\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)}} = - \frac{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V} = - \frac{T}{C_V} \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T > 0 \quad ,$$

odkud

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T < 0 \quad . \quad (5.15)$$

6. Závislost termodynamických velí in na po tu ástic

6.1 Soustava složená ze stejných ástic

Mnohé termodynamické velí iny mají aditivní vlastnost ó tj. p i zm n množství látky (a tedy po tu ástic N) se ve stejném pom ru zm ní daná velí ina. Jinak e eno, aditivní termodynamická velí ina musí být vzhledem k aditivním prom nným homogenní funkcí prvního ádu. Vyjád íme-li aditivní velí inu ó vnit ní energii U jako funkci dal-ích aditivních velí in entropie a objemu, musí mít toto vyjád ení tvar $U/N = f(S/N, V/N)$ a podobn v jiných p ípadech. Souhrnem vypadá zápis námi zatím zavedených potenciál takto

$$\begin{aligned} U &= N f_U \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) \quad , \quad F = N f_F \left(\frac{V}{N}, T \right) \quad , \\ W &= N f_W \left(\frac{S}{N}, P \right) \quad , \quad \Phi = N f_\Phi (P, T) \quad . \end{aligned} \quad (6.1)$$

Po et ástic m fíeme chápat jako dal-í parametr, který charakterizuje stav soustavy, tak je to uvedeno ve (4.15) pro vnit ní energii. P idružený parametr k po tu ástic nazveme chemický potenciál ó z významu je to p írstek vnit ní energie, který p i zachování konstantní hodnoty entropie a objemu p ínese p ídání jedné ástice do soustavy. Máme tedy pro vnit ní energii

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad , \quad (6.2)$$

pro volnou energii

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad , \quad (6.3)$$

pro entalpii

$$dW = T dS + V dP + \mu dN \quad (6.4)$$

a pro Gibbsovu volnou energii

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN \quad . \quad (6.5)$$

Ze vztah (6.2) a (6.5) plynou pro chemický potenciál výrazy

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial W}{\partial N} \right|_{S,P} = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right|_{P,T} \quad . \quad (6.6)$$

Porovnání (6.1) a (6.6) ukazuje, že můžeme psát

$$\Phi = \mu(P, T) N \quad . \quad (6.7)$$

Takto vyjádřen je chemický potenciál roven Gibbsově volné energii vztažené na jednu částici soustavy. Vztaženo na jednu molekulu ($s = S/N$ je specifická entropie a $v = V/N$ je specifický objem) máme

$$d\mu = -s dT + v dP \quad . \quad (6.8)$$

Vezmeme tedy diferenciál volné energie pro látku, obsaženou v nějakém konstantním objemu V , tedy $dF = -S dT + \mu dN$. Provedeme transformaci od proměnných T, N k proměnným T, μ a dostaneme

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu \quad .$$

Máme ale $\mu N = \Phi$ a také $F - \Phi = -PV$. Označíme tento výraz jako termodynamický potenciál

$$\Omega = -PV \quad , \quad (6.9)$$

pak můžeme psát

$$d\Omega = -S dT - N d\mu \quad . \quad (6.10)$$

Z rovnice (6.10) a bezprostředně z definice (6.9) plyne

$$N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = V \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad , \quad S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{\mu,V} = V \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{\mu,V} \quad . \quad (6.11)$$

Uvažujeme-li tedy i o otevřených soustavách (je možná výměna částic s okolím), zobecníme podmínky rovnosti malých přírůstků (4.17) na

$$\delta U|_{S,V,N} = \delta F|_{T,V,N} = \delta W|_{S,P,N} = \delta \Phi|_{T,P,N} = \delta \Omega|_{T,V,\mu} \quad . \quad (6.12)$$

6.2 Rovnováha ve vnějším poli

Ve (3.1) jsme odvodili, že dvě sousední podsoustavy soustavy v rovnováze (a tím i všechny podsoustavy) mají stejnou teplotu. Podobně jsme odvodili i rovnost tlaků. Nyní dokážeme i rovnost chemických potenciálů. Vezmeme ze soustavy dva sousedící pevně dané objemy a popládujeme maximální hodnotu jejich entropie $S = S_1 + S_2$ při neměnném stavu okolí. Jednou z podmínek je, aby $\partial S / \partial N_1 = 0$ při pevném celkovém počtu částic $N = N_1 + N_2$. Máme tak

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Zapíšeme

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T, V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Odvodili jsme tedy $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$ a protože již víme, že v rovnovážném stavu musí být $T_1 = T_2$, dostáváme podmínku rovnosti chemických potenciálů. Celkem tedy při rovnováze musí být v soustavě

$$T = \text{konst.}, \quad P = \text{konst.}, \quad \mu = \text{konst.} \quad (6.13)$$

V gravitačním poli je potenciální energie molekuly funkcí pouze souřadnic jejího těžiště $\phi = \phi(x, y, z)$. K dosavadní energii se jen připočte tato potenciální energie. Chemický potenciál je Gibbsova volná energie jedné molekuly, změní se proto z hodnoty bez gravitačního pole $\mu_0(P, T)$ na

$$\mu = \mu_0(P, T) + \phi(x, y, z) = \text{konst.} \quad (6.14)$$

Diferencování rovnice (6.14) s potenciální energií homogenního gravitačního pole $\phi = mgz$ dává

$$v dP = -mgz.$$

Předpokládáme-li, že změny tlaku jsou malé, můžeme specifický objem i hustotu $\rho = m/v$ považovat za konstantu. Integrace rovnice pak dává standardní výraz pro hydrostatický tlak v nestlačitelné kapalině

$$P = \text{konst.} - \rho g z.$$

7. Gibbsovo rozd lení

7.1 Entropie

Rozd lme soustavu na podsoustavy a uvaflujme jednu z nich. Pravd podobnost výskytu energie E_n ozna me $w_n = w(E_n)$. P edpokládáme-li kvasikontinuální spektrum, m fleme uvaflvat spojitou prom nnou energie E a tedy hustotu pravd podobnosti jejího výskytu $w(E)$. Ozna me dále $\Gamma(E)$ po et kvantových stav s energií men-í neff E . Potom po et stav s energií v intervalu $(E, E + dE)$ je

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE \quad . \quad (7.1)$$

Pravd podobnost nalezení podsoustavy s energií v intervalu $(E, E + dE)$ pak je

$$W(E)dE = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E)dE \quad . \quad (7.2)$$

Normovací podmínka je

$$\int W(E)dE = 1 \quad . \quad (7.3)$$

Funkce $W(E)$ je jen na velmi malém intervalu v okolí $E = \bar{E}$ významn odli-ná od nuly, m fleme proto zavést energiovou -í ku ΔE rozd lení vztahem

$$W(\bar{E})\Delta E = 1 \quad . \quad (7.4)$$

S uváflním (7.2) pak

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1 \quad , \quad (7.5)$$

kde $\Delta\Gamma$ je statistická váha makroskopického stavu námi uvaflované podsoustavy

$$\Delta\Gamma = \left. \frac{d\Gamma(E)}{dE} \right|_{E=\bar{E}} \Delta E \quad . \quad (7.6)$$

Entropie je definována jako logaritmus statistické váhy (tj. po tu mikrostav v makrostavu zadaném hodnotami \bar{E} a ΔE) násobený Boltzmannovou konstantou

$$S = k_B \ln\Delta\Gamma \quad . \quad (7.7)$$

Podle (7.5) m fleme psát

$$S = -k_B \ln w(\bar{E}) \quad . \quad (7.8)$$

Vrátíme se te k diskrétnímu zna ení. Máme

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n \quad (7.9)$$

Prove me st edování

$$\sum_n w_n \ln w_n = \sum_n w(E_n) \ln w(E_n) = \alpha \underbrace{\sum_n w(E_n)}_{=1} + \beta \underbrace{\sum_n w(E_n) E_n}_{=\bar{E}} = \alpha + \beta \bar{E} = \ln w(\bar{E}) . \quad (7.10)$$

Dosazením ze (7.10) do (7.8) dostáváme definici entropie vztahem (1.15)

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n . \quad (7.11)$$

7.2 Souvislost klasického a kvantového popisu

P i klasickém popisu máme místo vztahu (7.5), který definuje statistickou váhu makrostavu, výraz

$$\rho(\bar{E}) \Delta p \Delta q = 1 , \quad (7.12)$$

který pro rozdělovací funkci $\rho(E)$ definuje objem fázového prostoru $\Delta p \Delta q$ zaplněný makrostavem. Pro jednorozměrný případ částice v potenciálové jámě zjistíme počet mikrostavů z Bohrových podmínek kvantování

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p_x dx = n + \gamma , \quad (7.13)$$

n je celé číslo a γ zlomek v intervalu $[0, 1/2]$. Integrál je plocha uzavřená klasickou trajektorií ve fázovém prostoru a n je počet kvantových stavů s energiemi, nepřevyšujícími energii dané fázové trajektorie, tedy hledaný počet mikrostavů. Plochu zapíšeme jako $\Delta p_x \Delta x$, pro soustavu, která má s stupňůvlnosti a kdy značíme objem fázového prostoru jako $\Delta p \Delta q$ dostáváme statistickou váhu makrostavu a entropii

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} , \quad S = k_B \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} . \quad (7.14)$$

7.3 Gibbsovo rozdělení

Uvažujme o soustavě S s energií E v rovnováze s reservoárem S' s energií E' jako jednomu celku se zadanou energií $E^{(0)}$. Potom pro něj platí mikrokanonické rozdělení

$$dw = \text{konst} \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' . \quad (7.15)$$

Zajímá nás pravděpodobnost toho, že celek se nachází v takovém stavu, že soustava S je v určitém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_n , ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta \Gamma'$, která odpovídá neurčitosti energie $\Delta E'$. Bude tak

$$d\Gamma = \delta(E - E_n) dE \quad , \quad d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE' = \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E')\right] dE' \quad . \quad (7.16)$$

Dostáváme

$$w_n = \text{konst} \iint \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E')\right] \delta(E - E_n) \delta(E + E' - E^{(0)}) dE dE' =$$

$$\text{konst.} \left(\frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E')\right] \right) \Big|_{E'=E^{(0)}-E_n} \quad . \quad (7.17)$$

Vzhledem k velkému nepoměru energií $E^{(0)}$ a E_n můžeme v Taylorově rozvoji entropie ponechat jen nejníže řádky

$$S'(E^{(0)} - E_n) \approx S'(E^{(0)}) - \left. \frac{dS'(E')}{dE'} \right|_{E'=E^{(0)}} E_n \quad . \quad (7.18)$$

Protože

$$\left. \frac{dS'(E')}{dE'} \right|_{E'=E^{(0)}} = \frac{1}{T} \quad , \quad (7.19)$$

dostáváme pro pravděpodobnost w_n

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad , \quad Z = \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad , \quad (7.20)$$

kde konstanta je určena z podmínky, aby součet pravděpodobností byl roven jedné. Tento výsledek poprvé odvodil J.W.Gibbs (1901). Rozdělení (7.20) se nazývá Gibbsovo nebo také kanonické.

V kvantové teorii jsou pravděpodobnosti w_n vlastními hodnotami příslušnými vlastním vektorům $|n\rangle$ statistického operátoru \hat{w} (často ji nazývají matice hustoty)

$$\hat{w} = \sum_n |n\rangle w_n \langle n| \quad . \quad (7.21)$$

Střední hodnotu operátoru \hat{F} považujeme jako

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr}\{\hat{F} \hat{w}\} = \sum_n w_n \langle n | \hat{F} | n \rangle \quad . \quad (7.22)$$

V klasické statistice s rozdělovací funkcí

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right], \quad (7.23)$$

$$Z = \int' \exp\left[-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma, \quad d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}$$

je střední hodnota fyzikální veličiny F dána vztahem

$$\langle F \rangle = \int' \rho(p, q) F(p, q) d\Gamma. \quad (7.24)$$

Čárka u značky statistického integrálu vyznačuje, že musíme integrovat jen po té oblasti fázového prostoru, která popisuje fyzikálně odlišné stavy. V případě statistické sumy tento problém nemohl nastat, seřadilo se právě jen přes různé stavy. Při výpočtu statistického integrálu je možné rozšířit oblast integrace na celý fázový prostor zavedením nějakého opravného faktoru. Například pro soustavu tvořenou N stejnými atomy bychom měli integrovat přes celý fázový prostor, podlíme-li integrál po všech možných permutacích, tj.

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (7.25)$$

7.4 Maxwellovo rozdělení

Pokud je možné pro klasickou soustavu vzájemně neinteragujících částic zapsat energii jako součet kinetické energie, která je funkcí pouze hybností a potenciální energie, která je funkcí pouze souřadnic

$$E(\vec{p}, \vec{q}) = T(\vec{p}) + U(\vec{q}), \quad (7.26)$$

můžeme nezávisle sledovat rozdělení v obou veličinách

$$dw_{\vec{p}} = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{T(\vec{p})}{k_B T}\right] d^3 \vec{p}, \quad Z = \int \exp\left[-\frac{T(\vec{p})}{k_B T}\right] d^3 \vec{p} \quad (7.27)$$

a

$$dw_{\vec{q}} = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{U(\vec{q})}{k_B T}\right] d^3 \vec{q}, \quad Z = \int \exp\left[-\frac{U(\vec{q})}{k_B T}\right] d^3 \vec{q}. \quad (7.28)$$

Maxwellovo rozdělení popisuje rozdělení rychlostí v nerelativistickém případě, kdy je možné kinetickou energii zapsat jako

$$T(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2} m v^2. \quad (7.29)$$

Při výpočtu normovací konstanty docházíme k integrálům (předpokládáme $\alpha > 0$)

$$I_n = \int_0^\infty x^n \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \quad (7.30)$$

Pro rozdělení kartézských složek rychlostí dostáváme tak

$$dw_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z, \quad (7.31)$$

pro rozdělení velikosti rychlostí

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] v^2 dv. \quad (7.32)$$

Z výše uvedených vztahů dostáváme známé výsledky pro střední hodnoty kvadrátů složek rychlosti a kinetické energie

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{k_B T}{m}, \quad \overline{mv^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.33)$$

a pro velikost rychlosti

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (7.34)$$

Ze vztahu (7.32) dostaneme snadno vztah pro počet částic se vzájemnou rychlostí v intervalu $(v, v+dv)$ tak, když nahradíme hmotnost částice m redukovanou hmotností $m/2$ (částice jsou stejné) a vynásobíme výraz numerickou hustotou N/V

$$dN_v = \frac{\pi N}{2V} \left(\frac{m}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{4k_B T} \right] v^2 dv. \quad (7.35)$$

Počet srážek za jednotku času jedné částice s ostatními pak získáme vynásobením (7.35) objemem σv ($\sigma = \sigma(v)$ je úinný průřez srážky dvou částic) a integrací přes všechny relativní rychlosti

$$f = \frac{\pi N}{2V} \left(\frac{m}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma(v) \exp \left[-\frac{mv^2}{4k_B T} \right] v^3 dv. \quad (7.36)$$

Pokud uvažujeme částici jako tuhou kouli o poloměru r , je úinný průřez srážky dvou částic $\sigma = \pi(2r)^2$ a

$$f = 16\pi r^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \frac{N}{V} = \sqrt{2} 4\pi r^2 \overline{v} \frac{N}{V}. \quad (7.37)$$

7.5 Rozdělení pro lineární harmonický oscilátor⁹

Energie lineárního harmonického oscilátoru je

$$E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} . \quad (7.38)$$

V klasickém případě dostaneme tedy pro hustotu Maxwellova rozdělení

$$dw_p = \rho(p)dp \quad , \quad \rho(p) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \exp\left[-\frac{p^2}{2m k_B T}\right] \quad (7.39)$$

a pro souadnicí obdobný tvar

$$dw_q = \rho(q)dq \quad , \quad \rho(q) = \omega \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T}\right] . \quad (7.40)$$

V kvantovém případě musíme počítat se statistickým operátorem

$$\hat{\rho} = \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right) \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \langle n| \quad (7.41)$$

v souadnicové nebo impulsové reprezentaci. Spolu s nimi v souadnicové reprezentaci dw_q , dostaneme vzhledem k symetrii hamiltoniánu rozdělení dw_p záměnou $q \rightarrow p/(m\omega)$. Máme tedy

$$\begin{aligned} \rho(q) = \langle q | \hat{\rho} | q \rangle &= \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right) \sum_{n=0}^{\infty} \langle q | n \rangle \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \langle n | q \rangle = \\ &= \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] h_n(q) h_n^*(q) . \end{aligned} \quad (7.42)$$

Vlnové funkce harmonického oscilátoru jsou reálné, v (7.42) můžeme sumu psát jako

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] h_n^2(q) . \quad (7.43)$$

Pro výpočet (7.43) existují různé metody, zde využijeme vyjádření operátoru souadnice a hybnosti pomocí kreačního a anihilačního operátoru. V souadnicové reprezentaci máme

$$\begin{aligned} q h_n(q) &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \left\{ n^{1/2} h_{n-1}(q) + (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) \right\} , \\ \frac{dh_n(q)}{dq} &= \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} \left\{ n^{1/2} h_{n-1}(q) - (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) \right\} . \end{aligned} \quad (7.44)$$

Nyní spočteme výraz

⁹ Detaily odvození je možné vynechat.

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \frac{df}{dq} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] n^{1/2} h_{n-1}(q)h_n(q) - \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q)h_n(q) \quad (7.45)$$

Zám na s ítačího indexu v prvním lenu $n \rightarrow n+1$ vede k

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \frac{df}{dq} = \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] - 1 \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q)h_n(q) \quad (7.46)$$

Obdobn spo teme

$$\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} qf = \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] + 1 \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q)h_n(q) \quad (7.47)$$

Porovnání stejných sum v (7.46) a (7.47) dává rovnici

$$\frac{df}{dq} + \frac{2m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) qf = 0 \quad (7.48)$$

e-ním rovnice (7.48) je

$$f = \text{konst} \cdot \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) q^2\right] \quad (7.49)$$

Konstantu volíme tak, aby výsledné rozd lení bylo normováno na jedni ku. Dostáváme tak

$$dw_q = \left\{ \frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) q^2\right] dq \quad (7.50)$$

Pro rozd lení hybností máme pak

$$dw_p = \left\{ \frac{1}{\pi m \hbar \omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{m \hbar \omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) p^2\right] dp \quad (7.51)$$

V limitním p ípad nízkých frekvencí a vysokých teplot

$$\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad (7.52)$$

dostáváme klasický výraz (7.40)

$$dw_q = \omega \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T}\right] dq \quad (7.53)$$

V opa ném p ípad vysokých frekvencí a nízkých teplot

$$\hbar\omega \gg k_B T \Rightarrow \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \rightarrow 1 \quad (7.54)$$

dostáváme rozložení, dané kvadrátem vlnové funkce kvantové mechanického základního stavu

$$dw_q = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}q^2\right] dq = h_0^2(q) dq \quad . \quad (7.55)$$

8. Termodynamický potenciál

8.1 Gibbsovo rozdělení s proměnným počtem částic

Uvažujme o soustavě S s energií E a N částicemi v rovnováze s reservoárem S' s energií E' a počtem částic N' jako jedním celkem se zadanou energií $E^{(0)}$ a počtem částic $N^{(0)}$. Potom pro n platí mikrokannické rozdělení

$$dw = \text{konst} \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' \quad . \quad (8.1)$$

Zajímá nás pravděpodobnost toho, že celek se nachází v takovém stavu, že soustava S je v určitém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_{nN} , ale reservoár je v makrostavu se statistickou vahou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neurčitosti energie $\Delta E'$. Bude tak

$$\begin{aligned} d\Gamma &= \delta(E - E_{nN}) dE \quad , \\ d\Gamma' &= \frac{d\Gamma'(E', N^{(0)} - N)}{dE'} dE' = \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E', N^{(0)} - N)\right] dE' \quad . \end{aligned} \quad (8.2)$$

Dostáváme (neurčitost energie $\Delta E'$ teď zahrneme do konstanty)

$$\begin{aligned} w_{nN} &= \text{konst} \iint \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E', N^{(0)} - N)\right] \delta(E - E_{nN}) \delta(E + E' - E^{(0)}) dE dE' = \\ &= \text{konst.} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\right] \quad . \end{aligned} \quad (8.3)$$

Vzhledem k velkému nepoměru energií $E^{(0)}$ a E_{nN} a počtu částic $N^{(0)}$ a N můžeme v Taylorově rozvoji entropie ponechat jen nejnižší členy

$$\begin{aligned} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) &\simeq \\ S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{\partial S'(E', N')}{\partial E'} \Big|_{\substack{E'=E^{(0)} \\ N'=N^{(0)}}} E_{nN} - \frac{\partial S'(E', N')}{\partial N'} \Big|_{\substack{E'=E^{(0)} \\ N'=N^{(0)}}} N \quad . \end{aligned} \quad (8.4)$$

Protože

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P dV}{T} - \frac{\mu dN}{T} , \quad (8.5)$$

dostáváme pro pravd podobnost w_{nN}

$$w_{nN} = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_B T}\right] , \quad (8.6)$$

kde jsme zavedli termodynamický potenciál tak, aby součet pravd podobností byl roven jedné

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = 1 \Rightarrow \Omega = -k_B T \ln \sum_N \left(\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \sum_n \exp\left[-\frac{E_{nN}}{k_B T}\right] \right) . \quad (8.7)$$

8.2 Neinteragující kvantový plyn

Termodynamický potenciál je

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_r \exp\left[-\frac{E_r - \mu N_r}{k_B T}\right] . \quad (8.8)$$

Pro neinteragující plyn můžeme seřadit jednotlivé částicové hodnoty, tedy

$$E_r = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots , \quad N_r = n_1 + n_2 + \dots \quad (8.9)$$

Stav je určen souborem

$$\{n_1, n_2, \dots\} . \quad (8.10)$$

Je tak

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \exp\left[-\frac{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots - \mu(n_1 + n_2 + \dots)}{k_B T}\right] . \quad (8.11)$$

Pro bosony

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_1(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right] \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right] \dots = \\ &= \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right]} \cdot \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right]} \dots \end{aligned} \quad (8.12)$$

a pro fermiony

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] &= \sum_{n_1=0}^1 \exp\left[-\frac{n_1(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right] \sum_{n_2=0}^1 \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right] \dots = \\ &= \left(1 + \exp\left[-\frac{(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right]\right) \left(1 + \exp\left[-\frac{(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right]\right) \dots \end{aligned} \quad (8.13)$$

Pro chemický potenciál boson je vždy $\mu < 0$, musí totiž konvergovat i u energie s nejnižší energií $\varepsilon_1 = 0$. Chemický potenciál fermion může mít obě znaménka, chemický potenciál klasických částic s Boltzmannovou statistikou má vždy (velkou) zápornou hodnotu.

Logaritmujeme (8.12) a (8.13) a dostaneme pro termodynamický potenciál bosonového a fermionového plynu

$$\frac{\Omega_b}{k_B T} = \sum_{a=1}^{\infty} \ln \left(1 - \exp \left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] \right), \quad \frac{\Omega_f}{k_B T} = - \sum_{a=1}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] \right), \quad (8.14)$$

kde se sítá p es jedno ásticové energiové hladiny. Ze vztahu

$$N = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = V \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (8.15)$$

dostáváme

$$N_b = \sum_a \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] - 1}, \quad N_f = \sum_a \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] + 1}. \quad (8.16)$$

8.3 Klasická limita

Při přechodu ke klasické limitě předpokládáme, že

$$\exp \left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] \ll 1. \quad (8.17)$$

Potom mizí rozdíl mezi Fermiho a Diracovým a Boseho a Einsteinovým rozdělením. Můžeme psát

$$\Omega \approx -k_B T \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \sum_a \exp \left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right], \quad N \approx \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \sum_a \exp \left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right]. \quad (8.18)$$

Je tedy

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N} \sum_a \exp \left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right] \right), \quad \Omega = -k_B T N. \quad (8.19)$$

Volná energie je

$$F = \Omega + \mu N = -k_B T N \ln \left(\frac{e}{N} \sum_a \exp \left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right] \right). \quad (8.20)$$

S aproximací

$$\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (8.21)$$

m fme výraz pro volnou energii (8.20) zapsat jako

$$F = -k_B T \ln \frac{\left(\sum_a \exp \left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right] \right)^N}{N!} . \quad (8.22)$$

To je práv výraz, který vznikl p iblifným odstran ním násobného zapo tení stav , li-ících se pouze permutací ástic.

8.4 Fermiho a Boseho plyny elementárních ástic

Jsou-li energiové hladiny blízko sebe, m fme od sumace p ejít k integraci

$$\sum_a f(\varepsilon_a) \frac{(a+1) - a}{\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a} (\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a) = \sum_a f(\varepsilon_a) \rho(\varepsilon_a) \Delta \varepsilon_a \rightarrow \int f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon . \quad (8.23)$$

K dal-ím výpo t m pot ebujeme znát hustotu stav $\rho(\varepsilon)$. Vlnová funkce volné ástice uzav ené v krychli o hran L (tj. má nulovou hodnotu na st nách) je

$$\begin{aligned} \psi &\sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) , \\ k_x &= \frac{n_x \pi}{L} , \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L} , \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L} , \end{aligned} \quad (8.24)$$

p itom uvaflujeme jen p írozená ísla $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$ (nesmíme po ítat fází se li-ící stavy vícekrát). Pro velmi velké L m fme op t p ejít ke spojitým prom nným, po et stav v elementu $d^3 \vec{k}$ je

$$\rho(\vec{k}) d^3 \vec{k} = \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 d^3 \vec{k} . \quad (8.25)$$

S ozna ením $L^3 = V$ pro objem p ejdeme kone n k vyjád ení pot ebné hustoty stav v závislosti na energii

$$\frac{V}{\pi^3} \int d^3 \vec{k} = \frac{V}{\pi^3} \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \int dk k^2 = \int dE \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} . \quad (8.26)$$

Pro vyjád ení hustoty stav ($g = 2s + 1$ je spinová degenerace)

$$\rho(E) = \frac{gV}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} , \quad (8.27)$$

pot ebujeme tedy dispersní relaci $k = k(E)$. Pamatujme na to, fle ná- výpo et budeme provád t pro t írozmný prostor. Postup p í jiných dimensích je ov-em stejný.

Můžeme tedy napsat integrál pro termodynamický potenciál (horní znaménko pro bosony, dolní pro fermiony)

$$\frac{\Omega}{k_B T} = \pm \int dE \rho(E) \ln \left(1 \mp \exp \left[\frac{E - \mu}{k_B T} \right] \right) . \quad (8.28)$$

Pro výpočet jako první krok provedeme integraci per partes, takže

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T} \int dE \left(\int_{E_0}^E \rho(\varepsilon) d\varepsilon \right) \frac{1}{\exp \left[\frac{E - \mu}{k_B T} \right] \mp 1} . \quad (8.29)$$

Nerelativistický vztah mezi energií a vlnovým vektorem

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} , \quad k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2E} \right)^{1/2} \quad (8.30)$$

dává hustotu stav

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} (2m^3 E)^{1/2} , \quad \int_0^E \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} (2m^3 E^3)^{1/2} . \quad (8.31)$$

Relativistický vztah pak

$$E = (m^2 c^4 + \hbar^2 k^2 c^2)^{1/2} , \quad k = \frac{(E^2 - m^2 c^4)^{1/2}}{\hbar c} , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar c} \frac{E}{(E^2 - m^2 c^4)^{1/2}} \quad (8.32)$$

dává hustotu stav

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{E (E^2 - m^2 c^4)^{1/2}}{c^3} , \quad \int_{mc^2}^E \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(E^2 - m^2 c^4)^{3/2}}{c^3} . \quad (8.33)$$

Nakonec je tu extrémně relativistický vztah

$$E = \hbar k c , \quad k = \frac{E}{\hbar c} , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar c} \quad (8.34)$$

vede k hustotě stav

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{E^2}{c^3} , \quad \int_0^E \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{E^3}{c^3} . \quad (8.35)$$

Pro nerelativistický případ máme

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\exp \left[x - \frac{\mu}{k_B T} \right] \mp 1} \quad (8.36)$$

a pro extrémně relativistický případ

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{4\pi g V (k_B T)^3}{(2\pi\hbar)^3 3c^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp\left[x - \frac{\mu}{k_B T}\right] \mp 1} . \quad (8.37)$$

Definujeme funkce

$$B_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} - 1} , \quad F_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1} . \quad (8.38)$$

S jejich pomocí můžeme napsat pro bosony a fermiony v nerelativistickém případě

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_b}{k_B T} &= -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{5/2}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) , \\ \frac{\Omega_f}{k_B T} &= -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{5/2}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (8.39)$$

a v extrémně relativistickém případě

$$\frac{\Omega_b}{k_B T} = -\frac{8\pi g V (k_B T)^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3} B_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) , \quad \frac{\Omega_f}{k_B T} = -\frac{8\pi g V (k_B T)^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3} F_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) . \quad (8.40)$$

Pro rozdělení podle energií máme pro bosony a fermiony

$$dN_E = \frac{\rho(E)dE}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \mp 1} , \quad (8.41)$$

takže pro nerelativistický a extrémně relativistický případ

$$dN_E = \frac{4\pi g V (2m^3 E)^{1/2} dE}{(2\pi\hbar)^3 \exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \pm 1} , \quad dN_E = \frac{4\pi g V 1}{(2\pi\hbar)^3 c^3} \frac{E^2 dE}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \pm 1} . \quad (8.42)$$

Celkový počet částic v plynu dostaneme integrací (8.42). Pro nerelativistický případ máme

$$\begin{aligned} N_b &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{3/2}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) , \\ N_f &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{3/2}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (8.43)$$

a pro extrémně relativistický případ

$$N_b = \frac{8\pi g V (k_B T)^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3} B_3\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) , \quad N_f = \frac{8\pi g V (k_B T)^3}{(2\pi\hbar)^3 c^3} F_3\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) . \quad (8.44)$$

Vnit ní energii po ítáme jako

$$U = \int_0^{\infty} E dN_E \quad . \quad (8.45)$$

Pro bosony a fermiony v nerelativistickém p ípad dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{U_b}{k_B T} &= \frac{3}{2} \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \\ \frac{U_f}{k_B T} &= \frac{3}{2} \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (8.46)$$

a v extrémn relativistickém p ípad

$$\frac{U_b}{k_B T} = \frac{24\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} B_4 \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \quad \frac{U_f}{k_B T} = \frac{24\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} F_4 \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) . \quad (8.47)$$

Porovnáním vztah pro termodynamický potenciál a vnit ní energii vidíme, fle jak pro bosony, tak pro fermiony platí v nerelativistickém p ípad

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (8.48)$$

a v relativistickém p ípad

$$pV = \frac{1}{3}U \quad . \quad (8.49)$$

8.5 Poissonova adiabata, stavová rovnice

Pro klasický ideální plyn s konstantním specifickým teplem lze odvodit tzv. Poissonovu adiabatu. Ukážeme, jak pro nerelativistický kvantový plyn odvodíme stejné vztahy bez p edpokladu konstantního specifického tepla, pouze z vlastností termodynamického potenciálu. Ten je možno zapsat jako

$$\frac{\Omega}{V} = -P = T^{5/2} f_{\Omega} \left(\frac{\mu}{T} \right) . \quad (8.50)$$

Je tedy Ω/V homogenní funkcí teploty a chemického potenciálu ádu $5/2$. Obdobn o entropii vztafené na jednotkový objem S/V a o hustot ástic N/V platí, fle jsou to homogenní funkce teploty a chemického potenciálu ádu $3/2$, nebo

$$\begin{aligned} \frac{S}{V} &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{\mu, V} = -\frac{5}{2} T^{3/2} f_{\Omega} \left(\frac{\mu}{T} \right) + T^{3/2} \frac{\mu}{T} f'_{\Omega} \left(\frac{\mu}{T} \right) = T^{3/2} f_S \left(\frac{\mu}{T} \right) , \\ \frac{N}{V} &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -T^{3/2} f'_{\Omega} \left(\frac{\mu}{T} \right) = T^{3/2} f_N \left(\frac{\mu}{T} \right) . \end{aligned} \quad (8.51)$$

Podíl S/N je homogenní funkce teploty a chemického potenciálu řádu 0

$$\frac{S}{N} = f_{S/N} \left(\frac{\mu}{T} \right) , \quad (8.52)$$

takže p i adiabatickém procesu ($S = \text{konst}$, $N = \text{konst}$) musí být i podíl μ/T (a tedy i každá jeho funkce) konstantní. Takže ze (8.51) a (8.50) plyne pro adiabatický děj

$$VT^{3/2} = \text{konst} \quad , \quad PV^{5/3} = \text{konst} \quad . \quad (8.53)$$

Rovnice (8.39) po dosazení $\Omega = -PV$

$$P_b = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \quad (8.54)$$

$$P_f = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} F_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)$$

a rovnice (8.43)

$$N_b = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \quad (8.55)$$

$$N_f = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)$$

dávají stavové rovnice bosonového a fermionového plynu v parametrickém tvaru (parametrem je chemický potenciál μ). Za předpokladu $\exp[\mu/(k_B T)] \ll 1$ můžeme tyto funkce $B_n(y)$ a $F_n(y)$ analyticky aproximovat. Pro bosony dostáváme v prvním řádu

$$\frac{P_b}{k_B T} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \right) , \quad (8.56)$$

$$\frac{N_b}{V} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \exp \left[\frac{\mu}{k_B T} \right] \right) ,$$

kde jsme označili de Broglieho vlnovou délku tepelného pohybu

$$\lambda_{dB} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \right)^{1/2} . \quad (8.57)$$

Pro fermiony máme podobn

$$\frac{P_f}{k_B T} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right), \quad (8.58)$$

$$\frac{N_f}{V} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right).$$

Vylouíme-li ze (8.56) resp. (8.58) parametr, tj. chemický potenciál, dostáváme stavové rovnice. Pro bosony

$$P_b V = N_b k_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N_b \lambda_{dB}^3}{g V}\right) \quad (8.59)$$

a pro fermiony

$$P_f V = N_f k_B T \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N_f \lambda_{dB}^3}{g V}\right). \quad (8.60)$$

Kvantová oprava vede k tomu, že tlak u fermionů je o něco vyšší, u bosonů o něco nižší než u klasického ideálního plynu.

9. Hustota stavů¹⁰

V uzavřené dutině (včetně stěn) existuje nekonečně mnoho módů kmitů elektromagnetického vlnění, charakterizovaných frekvencí a polarizací. Každý mód se vakuově chová jako nezávislý kvantový lineární harmonický oscilátor. Einstein předjímal závěry kvantové mechaniky, když i každé hmotné částici přiřadil de Broglieho vlnu.

Elektromagnetické vlnění nebo de Broglieho vlny jsou uzavřeny v kvádru o hranách délky (ve třech rozměrech) L_1, L_2, L_3 (objem $V = L_1 L_2 L_3$). Obecný vlnový vektor můžeme zapsat jako

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \sum_i \cos\alpha_i \vec{e}_i, \quad (9.1)$$

kde $\cos\alpha_i$ jsou směrové kosiny vektoru \vec{k} , $\sum_i \cos^2\alpha_i = 1$. Pokud předpokládáme periodické okrajové podmínky, musí být délky hran L_i celočíselnými násobky příslušné vlnové délky do příslušného směru \vec{e}_i

$$L_i = n_i \lambda_i = n_i \frac{\lambda}{\cos\alpha_i}, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad (9.2)$$

¹⁰ Tuto kapitolu je možno vynechat. Potřebujeme jen obecný výsledek pro hustotu stavů (9.10).

nebo zapsáno pomocí složek vlnového vektoru

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \alpha_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} = 2\pi \frac{n_i}{L_i} . \quad (9.3)$$

(Pokud bychom uvažovali podmínky takové, že vlna musí mít uzly na stěnách, platilo by místo (9.3) $k_i = \pi n_i / L_i$, $n_i \in \mathbb{N}$. Při integraci přes úhlové proměnné bychom ale museli integrovat jen $1/2^d$ část prostorového úhlu (a ve třech rozměrech tedy jeden oktant. Výsledek by byl pochopitelně stejný.) Zopakujme ještě jednou tuto úvahu. Při periodických okrajových podmínkách máme

$$\psi(x) = A \exp[i k x] , \quad \psi(0) = \psi(L) \Rightarrow k = n \frac{2\pi}{L} , \quad (9.4)$$

přičemž n jsou jak kladná, tak záporná celá čísla, protože $A \exp[i k x]$ a $A \exp[-i k x]$ odpovídají dvěma různým stavům. Při řešení v nekonečně vysoké potenciálové krabici máme

$$\psi(x) = A \sin(k x) + B \cos(k x) , \quad \psi(0) = \psi(L) = 0 \Rightarrow B = 0 , \quad k = n \frac{\pi}{L} , \quad (9.5)$$

přičemž n jsou kladná celá čísla, protože $A \sin(k x)$ a $A \sin(-k x)$ odpovídají stejnému stavu.

Hrana kvádrů odpovídajícího na jeden stav v prostoru vlnových vektorů je tedy

$$\Delta k_i = 2\pi \frac{n_i + 1}{L_i} - 2\pi \frac{n_i}{L_i} = \frac{2\pi}{L_i} \quad (9.6)$$

a objem kvádrů v d -rozměrech je (pro určitou hodnotu vlnového vektoru můžeme mít g nezávislých stavů, u elektromagnetického záření nebo elektronů $g=2$ (dvě polarizační stavy) nebo dva spinové stavy)

$$\Delta^d \vec{k} \Big|_{\text{na jeden stav}} = \frac{(2\pi)^d}{g V} . \quad (9.7)$$

Počet stavů v elementu $d^d \vec{k}$ dostaneme pak podělením tohoto elementu výrazem (9.7), tj.

$$dn = \frac{g V}{(2\pi)^d} d^d \vec{k} . \quad (9.8)$$

Přejdeme k hypersférickým souřadnicím, kdy

$$d^d \vec{k} = k^{d-1} dk d^{d-1} \Omega_{\vec{k}} . \quad (9.9)$$

Budeme dále předpokládat izotropní závislost energie na hybnosti (vlnovém vektoru), tj.

$E(\vec{k}) = E(k)$. Potom můžeme (9.8) integrovat přes úhlové proměnné a dostaneme výraz pro

hustotu stavů v závislosti na energii

$$dn = \rho_d(E) dE \quad , \quad \rho_d(E) = g \frac{V}{(2\pi)^d} S_{d-1} \frac{[k(E)]^{d-1}}{\left| \frac{dE}{dk}(E) \right|} . \quad (9.10)$$

V tomto vztahu je S_{d-1} povrch $d-1$ rozměrné koule jednotkového poloměru (odvození na konci kapitoly)

$$S_{d-1} = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} . \quad (9.11)$$

Pro případ záření černého tělesa se výsledek výrazně zjednoduší. Především $S_2 = 4\pi$ a $g = 2$. Dále $E = \hbar\omega = \hbar ck$, takže

$$dn = \frac{V}{\pi^2} \frac{E^2}{(\hbar c)^3} dE . \quad (9.12)$$

V zápisu pomocí frekvence nebo vlnové délky pak máme

$$dn = 8\pi V \frac{v^2}{c^3} dv \quad , \quad dn = 8\pi V \frac{d\lambda}{\lambda^4} . \quad (9.13)$$

Pro neinteragující volné nerelativistické částice hmotnosti m v nekonečně vysoké potenciálové jámě je závislost hustoty stavů na energii pro různé dimenze velmi zajímavá. Platí $E = p^2/(2m) = \hbar^2 k^2/(2m)$. Označíme pro $d=1$ délku úsečky L , velikost plochy pro $d=2$ A a pro $d=3$ objem V . Jednoduchým výpočtem dostáváme

$$\begin{aligned} d & \rho_d(E) \\ 1 & \frac{(2mL)^{1/2}}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}} \\ 2 & \frac{2\pi mA}{(2\pi\hbar)^2} . \\ 3 & \frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E} \end{aligned} \quad (9.14)$$

Objem d ó rozměrné koule poloměru r bude $V_d = C_d r^d$, kde C_d je konstanta úměrnosti. Kouli si můžeme představit složenou z elementárních slupek $dV_d = S_d dr$, kde S_d je plocha slupky. Spojením obou vztahů dostáváme

$$S_d = \frac{dV_d}{dr} = d C_d r^{d-1} . \quad (9.15)$$

Spočteme integrál z funkce $\exp(-r^2)$ přes celý prostor nejprve v kartézských a potom sférických souřadnicích, tedy

$$\int \exp(-r^2) dV_d = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x_1^2 \dots - x_d^2) dx_1 \dots dx_d = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx \right]^d = \pi^{d/2} \quad (9.16)$$

a

$$\begin{aligned} \int \exp(-r^2) dV_d &= \int_0^{\infty} \exp(-r^2) S_d dr = \\ d C_d \int_0^{\infty} \exp(-r^2) r^{d-1} dr &= \frac{d C_d}{2} \int_0^{\infty} \exp(-t) t^{d/2-1} dt = \frac{1}{2} d C_d \Gamma\left(\frac{d}{2}\right) . \end{aligned} \quad (9.17)$$

Porovnáním (9.16) a (9.17) dostáváme s využitím vztahu $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ výraz pro konstantu C_d

$$C_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} \quad (9.18)$$

a tedy vyjádření objemu a povrchu d -rozměrné koule

$$V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} r^d , \quad S_d = d \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} r^{d-1} . \quad (9.19)$$

Výraz pro konstantu C_d můžeme upravit na

$$C_d = \begin{cases} 2^{d+1} \pi^{(d-1)/2} \frac{\left(\frac{d+1}{2}\right)!}{(d+1)!} & d \text{ liché} \\ \frac{\pi^{d/2}}{\left(\frac{d}{2}\right)!} & d \text{ sudé} \end{cases} . \quad (9.20)$$

10. Ideální plyn s Boltzmannovým rozdělením

10.1 Volná energie

Obecné vyjádření volné energie je

$$F = -k_B T \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) . \quad (10.1)$$

Napíšeme energii E_n jako součet energií jednotlivých částic (atom, molekul) ε_k . Stav soustavy je pak určen N hodnotami energie částic. Součet pro různé stavy nahradíme součinem součtu pro jednotlivé částice plynu

$$\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \rightarrow \left(\sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)\right)^N. \quad (10.2)$$

Tak ale započítáváme jako různé stavy, kde rozdělení energie mezi jednotlivé částice má stejnou celkovou energii. Pro velký počet částic tento nedostatek napravíme podlením výrazu počtem částic, tj. $N!$. Není to přesné, protože pro stavy kde některé částice mají stejnou energii je počet ekvivalentních částic menší, pro velká N však tuto nepřesnost můžeme zanedbat. Máme tak

$$F = -k_B T \left[N \ln \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) - \ln N! \right]. \quad (10.3)$$

Pomocí Stirlingovy formule $\ln N! \approx N \ln N - N$ napíšeme konečný výraz pro volnou energii jako

$$F = -k_B T N \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) \right]. \quad (10.4)$$

10.2 Stavová rovnice ideálního plynu

Energie jednotlivé molekuly plynu bude složena z kinetické energie translačního pohybu a energiových hladin vnitřního stavu (vibrace, rotace)

$$\varepsilon_k(\vec{p}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \lambda_k \quad (10.5)$$

V sumě (10.4) přejdeme pro stupňovitost translačního pohybu od sumace k integraci

$$\sum_k (\dots) \rightarrow \int (\dots) \frac{d^3 \vec{p} d^3 \vec{r}}{(2\pi\hbar)^2}, \quad (10.6)$$

takže po jednoduché integraci máme

$$F = -k_B T N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k \exp\left(-\frac{\lambda_k}{k_B T}\right) \right]. \quad (10.7)$$

Se zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \quad (10.8)$$

Zapíšeme (10.7) jako

$$F = -k_B T N \ln \left[\frac{eV}{N \lambda_T^3} \sum_k \exp \left(-\frac{\lambda_k}{k_B T} \right) \right] . \quad (10.9)$$

Pro další úvahy je podstatné, že můžeme vlnovou energii zapsat jako součet dvou členů, z nichž druhý je N -násobkem funkce jediné proměnné teploty

$$F = -k_B T N \ln \frac{eV}{N} + N k_B f(T) \quad , \quad f(T) = -T \ln \left[\frac{1}{\lambda_T^3} \sum_k \exp \left(-\frac{\lambda_k}{k_B T} \right) \right] . \quad (10.10)$$

Dostáváme tak snadné odvození stavové rovnice ideálního plynu o tlak je dán vztahem

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{N k_B T}{V} \quad , \quad (10.11)$$

odkud plyne známý tvar rovnice

$$PV = N k_B T . \quad (10.12)$$

Máme-li velikost soustavy po tem molů (m je hmotnost jedné molekuly, M_{mol} molární hmotnost, M hmotnost soustavy)

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{N m}{N_A m} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \quad , \quad (10.13)$$

má stavová rovnice ideálního plynu tvar

$$PV = n R T \quad , \quad (10.14)$$

kde $R = k_B T \doteq 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ je universální plynová konstanta.

10.3 Specifické teplo ideálního plynu

Entropii spočteme jako

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = N k_B \ln \frac{eV}{N} - N k_B f'(T) . \quad (10.15)$$

Vnitřní energie je pak

$$U = F + T S = N k_B [f(T) - T f'(T)] \quad , \quad (10.16)$$

odkud plyne, že vnitřní energie je (pro zadaném počtu částic) pouze funkcí teploty. Totéž platí i pro entalpii

$$W = U + PV = N k_B [f(T) - T f'(T) + T] . \quad (10.17)$$

Gibbsova volná energie je

$$\Phi = N k_B T \ln P + N k_B g(T) \quad , \quad g(T) = f(T) - T \ln(k_B T) . \quad (10.18)$$

Odsud pak máme pro entropii

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_P = -N k_B \ln P - N k_B g'(T) . \quad (10.19)$$

Pro specifická tepla tak máme

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = N c_V , \quad c_V = -T f''(T) , \quad C_P = \left. \frac{\partial W}{\partial T} \right|_P = N c_P , \quad (10.20)$$

$$c_P = c_V + k_B .$$

10.4 Elementární úlohy

Práce vykonaná soustavou p i isotermickém d ji: vyjdeme ze vztahu

$$dF = - \underbrace{S}_{=0} dT - P dV = -N k_B T \frac{dV}{V} .$$

Integrací pak dostaneme

$$\int_{(i)}^{(f)} R = N k_B T \int_{V(i)}^{V(f)} \frac{dV}{V} = N k_B T \ln \frac{V(f)}{V(i)} = N k_B T \ln \frac{P(i)}{P(f)} .$$

Zm na entropie p i spojení dvou stejných množství plynu, p vodn se stejnou teplotou, ale r zným tlakem: vyjdeme z výrazu pro entropii (10.19). P ed spojením

$$S_{(i)} = -N k_B \ln(P_1 P_2) - 2N k_B g'(T) .$$

Po spojení máme ze stavové rovnice pro tlak

$$P(V_1 + V_2) = 2N k_B T \Rightarrow \frac{1}{P} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \right) ,$$

takže entropie bude

$$S_{(f)} = 2N k_B \ln \frac{P_1 + P_2}{2 P_1 P_2} - 2N k_B g'(T) .$$

Entropie tedy vzroste o

$$\Delta S = S_{(f)} - S_{(i)} = N k_B \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4 P_1 P_2} \geq 0 .$$

11. Neideální plyn

11.1 Rozklad termodynamického potenciálu

Budeme pro jednoduchost uvažovat jednoatomový plyn. Vztah (8.7) p epí-eme pro spojité spektrum na

$$\Omega = - \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) \int \exp\left[-\frac{E_N(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma_N . \quad (11.1)$$

Energie jsou postupn

$$E_1 = \frac{p^2}{2m} \quad , \quad E_2 = \sum_{a=1}^2 \frac{p_a^2}{2m} + U_{12} \quad , \quad E_3 = \sum_{a=1}^3 \frac{p_a^2}{2m} + U_{123} \quad , \quad \dots \quad (11.2)$$

Obecn nebude U_{123} sou tem $U_{12} + U_{13} + U_{23}$, my v-ak stejn budeme po ítat nanejvý- s p ísp vkem E_2 . P edpokládáme, že $U_{12} = U_{12}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$, $U_{123} = U_{123}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|, |\vec{r}_3 - \vec{r}_1|, |\vec{r}_3 - \vec{r}_2|)$, což umofní sníít po et integrál p es konfigurací prostor o jeden, který dává prost jen objem soustavy. Zavedeme parametr (má rozm r p evráceného objemu)

$$\xi = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d^3\vec{p} = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad . \quad (11.3)$$

Termodynamický potenciál (11.1) tak m ěme zapsat jako

$$-\Omega = PV = k_B T \ln \left[1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int \exp\left(-\frac{U_{12}}{k_B T}\right) dV_2 + \dots \right] \quad . \quad (11.4)$$

Taylor v rozvoj tohoto výrazu dává

$$P = k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n \quad , \quad (11.5)$$

kde

$$J_1 = 1 \quad , \quad J_2 = \int \left[\exp\left(-\frac{U_{12}}{k_B T}\right) - 1 \right] dV_2 \quad , \quad (11.6)$$

$$J_3 = \int \left[\exp\left(-\frac{U_{123}}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U_{12}}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U_{13}}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U_{23}}{k_B T}\right) + 2 \right] dV_2 dV_3 \quad , \quad \dots$$

Integrandy v J_n jsou významn r zné od nuly jen tehdy, když se k sob dostate né p íblíí n atom . Z obecného vztahu

$$N = -\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right|_{T,V} = V \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (11.7)$$

a vztahu získaného derivováním (11.3)

$$\left. \frac{\partial \xi}{\partial \mu} \right|_{T,V} = \frac{\xi}{k_B T} \quad (11.8)$$

dostáváme

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n \quad . \quad (11.9)$$

Vztahy (11.5) a (11.9) určí v parametrickém tvaru (parametr ξ) stavovou rovnici neideálního plynu. V nejnižším приближении máme

$$P = k_B T \xi \quad , \quad N = V \xi \quad \Rightarrow \quad P = \frac{N k_B T}{V} = P_{id} \quad . \quad (11.10)$$

11.2 Van der Waalova rovnice

Vezmeme-li ve výrazech (11.5) a (11.9) první dva členy, máme

$$P = k_B T \xi \left(1 + \frac{J_2}{2} \xi \right) \quad , \quad N = V \xi (1 + J_2 \xi) \quad . \quad (11.11)$$

Vyloučením parametru dostáváme stavovou rovnici

$$PV = N k_B T \left[1 - \frac{J_2}{2} \frac{N}{V} \left(2 \frac{PV}{N k_B T} - 1 \right)^2 \right] \quad . \quad (11.12)$$

V opravném členu můžeme položit $PV = N k_B T$, takže máme

$$P \doteq \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right] \quad , \quad B(T) = -\frac{1}{2} J_2 \quad . \quad (11.13)$$

Při výpočtu J_2 budeme předpokládat vzájemné centrální působení, velké ($U_{12}/k_B T \gg 1$) při vzdálenosti $2r_0$ atomů, potom naopak zanedbatelné ($|U_{12}|/k_B T \ll 1$). Máme tak (při dosazení $dV \rightarrow 4\pi r^2 dr$)

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} \left[\underbrace{1 - \exp\left(-\frac{U_{12}}{k_B T}\right)}_{\rightarrow 0} \right] r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} \left[\underbrace{1 - \exp\left(-\frac{U_{12}}{k_B T}\right)}_{\exp(-x) \doteq 1-x} \right] r^2 dr \doteq \\ 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr - \frac{2\pi}{k_B T} \int_{2r_0}^{\infty} |U_{12}(r)| r^2 dr \equiv b - \frac{a}{k_B T} \quad . \quad (11.14)$$

Dosazením (11.14) do (11.13) dostáváme

$$P + a \frac{N^2}{V^2} = \frac{N k_B T}{V} \left(1 + b \frac{N}{V} \right) \doteq \frac{N k_B T}{(V - bN)} \quad (11.15)$$

a po triviální úpravě van der Waalovu rovnici

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = N k_B T \quad . \quad (11.16)$$

12. Ideální (nerelativistický) Boseho ó Einstein v plyn

12.1 Termodynamický potenciál, hustota a vnit ní energie

Odvodili jsme následující vztahy pro termodynamický potenciál, numerickou hustotu a vnit ní energii plynu

$$\begin{aligned}\frac{\Omega}{k_B T} &= -\frac{gV}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ \rho &= \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ U &= \frac{3}{2} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right).\end{aligned}\tag{12.1}$$

Pro $x < 0$ m fme funkci $B_n(x)$ napsat jako adu

$$B_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp[kx]}{k^n}.\tag{12.2}$$

Chemický potenciál m fme v principu získat z výrazu

$$B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{g} \lambda_T^3 \rho.\tag{12.3}$$

Energie na jednu ástici je

$$u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \frac{B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}.\tag{12.4}$$

Je-li výraz na pravé stran rovnice (12.3) mnohem menší nejl jedna, je možné vzít pouze první len ady (12.2), takže

$$B_n\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \approx \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\tag{12.5}$$

a tedy

$$\frac{\mu}{k_B T} \approx \ln\left(\frac{\lambda_T^3 \rho}{g}\right).\tag{12.6}$$

Energie na jednu ástici má pak klasickou hodnotu

$$u \approx \frac{3}{2} k_B T.\tag{12.7}$$

Vezm me za p íklad ideální klasický plyn za standardních podmínek ó pro ur itost N_2 . Do vztahu (12.6) dosadíme

$$g = 1 \quad , \quad \rho^{2/3} = \left(\frac{N_A}{V_m} \right)^{2/3} = \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right)^{2/3} = 8,97 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \quad , \quad (12.8)$$

$$k_B T \doteq (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(273,16 \text{ K}) = 3,77 \cdot 10^{-21} \text{ J} \quad , \quad m = 4,68 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

a $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ a dostáváme tak

$$\lambda_T = 19,81 \text{ pm} \quad , \quad \frac{\mu}{k_B T} = -15,38 \quad \Rightarrow \quad \mu = -0,36 \text{ eV} \quad . \quad (12.9)$$

Opakovaně extrém vidíme při parametrech pokusu s parami sodíku, kdy bylo

$$g = 1 \quad , \quad \rho = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \quad , \quad T = 10^{-7} \text{ K} \quad , \quad m = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad . \quad (12.10)$$

V tomto případě je $\lambda_T = 1,14 \text{ m}$ a pravá strana rovnice (12.3) je pak přibližně 3,77, zatímco levá strana může dosáhnout maximální hodnoty pro chemický potenciál rovný nule, tedy

$$B_{\frac{3}{2}}(0) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots \doteq 2,612375349 \quad . \quad (12.11)$$

Kde vznikla při odvozování výraz chybí? Zjevně existuje kritická hodnota teploty, kdy při dané hustotě počet částic chemický potenciál dosáhne své maximální, tj. nulové hodnoty. Tuto kritickou teplotu získáme pro danou hustotu částic dosazením $\mu = 0$ do rovnice (12.3)

$$T_c = \frac{2\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{gV} \right)^{2/3} \doteq 3,3125 \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{gV} \right)^{2/3} \quad (12.12)$$

neboli

$$N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{gV}{\lambda_T^3} \quad . \quad (12.13)$$

Naopak při dané teplotě existuje kritická hustota

$$\rho_c = \frac{g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_T^3} \quad . \quad (12.14)$$

12.2 Boseho a Einsteinova kondensace

Pro teploty nižší než kritická, tj. pro $T < T_c$ nemůže být při nulovém chemickém potenciálu v intervalu energií $0 < \varepsilon < \infty$ všech N částic soustavy, ale jen

$$N(\varepsilon > 0) = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} N \quad . \quad (12.15)$$

Zbývající částice musí být nahromaděny a kondensovány na hladině $\varepsilon = 0$

$$N(\varepsilon=0) = N - N(\varepsilon>0) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] . \quad (12.16)$$

Chyba byla ve vztahu (8.23)

$$\sum_a f(\varepsilon_a) \frac{(a+1) - a}{\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a} (\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a) = \sum_a f(\varepsilon_a) \rho(\varepsilon_a) \Delta \varepsilon_a \rightarrow \int f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon , \quad (12.17)$$

kde jsme předpokládali, že pro velmi husté spektrum energií je možno přejít od součtu k integraci. To implicitně předpokládá, že se vzrůstající počet energetických hladin úměrně tomu klesá jejich obsazení. V případě Boseho a Einsteinovy kondensace se to však netýká základního stavu (jehož energetickou hladinu jsme zvolili jako nulovou). Vraťme se tedy k diskrétnímu zápisu vztahu (8.16)

$$N = \sum_{a=1}^{\infty} n_a , \quad n_a = \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T} \right] - 1} . \quad (12.18)$$

Tady vyjmeme ze součtu základní stav s $\varepsilon_1=0$, takže

$$N = N(\varepsilon=0) + N(\varepsilon>0) , \quad \frac{1}{\exp \left[\frac{-\mu}{k_B T} \right] - 1} \rightarrow N(\varepsilon=0) , \quad (12.19)$$

$$N(\varepsilon>0) = \sum_{a=2}^{\infty} n_a \rightarrow N(\varepsilon>0) = \frac{gV}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) .$$

Zapišme tedy pohromadě vztahy pro teploty $T < T_c$ a $T > T_c$. Výraz pro tlak (tedy stavová rovnice) vychází ze vztahu $\Omega = -PV$, výraz pro entropii a specifické teplo ze vztah

$$S = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right|_{\mu, V} , \quad C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N, V} \quad (12.20)$$

a výraz pro volnou energii z $F = U - TS = \Omega + \mu N$. Bereme v úvahu, že

$$(12.21) \quad \frac{dB_{n+1}(x)}{dx} = B_n(x)$$

a

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)} \frac{\partial(T, \mu)}{\partial(T, N)} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\mu} - \frac{\left(\left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{\mu} \right)^2}{\left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_T} . \quad (12.22)$$

Máme pak pro potenciály výrazy

$$\begin{array}{l}
 \mu \\
 \Omega \\
 U \\
 S \\
 F
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 T \geq T_c \\
 N = g \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \\
 -g \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \\
 \frac{3}{2} g k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \\
 \frac{5}{2} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) - g \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{\mu}{T} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \\
 -g \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) + g \mu \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 T < T_c \\
 \mu = 0 \\
 -g \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \\
 \frac{3}{2} g k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \\
 \frac{5}{2} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \\
 -g \frac{k_B T V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right)
 \end{array}
 . \quad (12.23)$$

a pro specifické teplo

$$C_V = \begin{cases} \frac{15}{4} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) - \frac{9}{4} g k_B N \frac{B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)}{B_{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)} & T \geq T_c \\ \frac{15}{4} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) & T < T_c \end{cases} \quad (12.24)$$

V-echny potenciály, jakof i specifické teplo jsou spojité p i $T = T_c$. Výrazy pro $T < T_c$ snadno p epí-eme pomocí vztahu (12.13) na tvar explicitn z výraz ující charakter teplotní závislosti. Pro $T \geq T_c$ se spokojíme s aproximací pro $|\mu| \rightarrow 0$, aproximaci pro velké hodnoty $|\mu|$ jsme jifli vid li ve vztazích (12.5) a (12.6). Porovnáním vztah (12.3) a (12.13) máme

$$B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} . \quad (12.25)$$

S ozna ením $x = |\mu| / (k_B T)$ získáme chemický potenciál výpo tem limity $x \rightarrow 0$ výrazu

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{B_{\frac{3}{2}}(-x) - \zeta \left(\frac{3}{2} \right)}{x^{1/2}} = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\Gamma \left(\frac{3}{2} \right) x^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{e^{t+x} - 1} - \frac{1}{e^t - 1} \right] dt \right\} = \quad (12.26)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{2x}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{e^{x(t+1)} - 1} - \frac{1}{e^{xt} - 1} \right] dt \right\} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{t+1} - \frac{1}{t} \right] dt = -2\pi^{1/2} .$$

Dosaením (12.26) do (12.25) pak

$$\frac{\mu}{k_B T} = -\frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^2}{4\pi} \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2. \quad (12.27)$$

Pepíeme te tabulku (12.23) na

$$\begin{aligned} \Omega &= N k_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left\{ -\alpha + \beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2 \right\}, \\ U &= N k_B T \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left\{ \frac{3}{2}\alpha - \frac{3}{2}\beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2 \right\}, \\ S &= N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left\{ \frac{5}{2}\alpha - \frac{3}{2}\beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2 \right\}, \\ F &= -\alpha N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \quad \alpha = \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}, \quad \beta = \frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^2}{4\pi}, \end{aligned} \quad (12.28)$$

kde $\Theta(T - T_c)$ je Heavisideova funkce

$$\Theta(T - T_c) = \begin{cases} 1 & T > T_c \\ \frac{1}{2} & T = T_c \\ 0 & T < T_c \end{cases}. \quad (12.29)$$

Konstanty α a β jsou pibližně rovny jedné polovině ($\alpha \approx 0,514$, $\beta \approx 0,543$). Specifické teplo poítáme opět jako

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N, T_c} \quad (12.30)$$

a dostáváme

$$C_V = N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left\{ \frac{15}{4}\alpha - \frac{9}{4}\beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right] \right\}. \quad (12.31)$$

Pro teplotní závislost specifického tepla dostáváme pak

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} = \frac{N k_B}{T} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left\{ \frac{45}{8}\alpha - \frac{27}{8}\beta \Theta(T - T_c) \left[1 + \left(\frac{T_c}{T}\right)^3\right] \right\}. \quad (12.32)$$

Tato veličina ufl má nespojitost v $T = T_c$

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} (T \rightarrow T_c + 0) - \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} (T \rightarrow T_c - 0) \doteq -3,67 \frac{N k_B}{T_c} . \quad (12.33)$$

12.3 Fázový přechod pára o kondensát

Začneme se vztahem pro chemický potenciál vyjádřený jako funkce teploty a tlaku

$$d\mu = -s dT + v dP \quad , \quad s = \frac{S}{N} \quad , \quad v = \frac{V}{N} \quad , \quad (12.34)$$

odkud pro specifickou entropii a specifický objem plyne

$$s = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P \quad , \quad v = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T . \quad (12.35)$$

Při rovnováze dvou fází musí se rovnat jejich chemické potenciály, tedy

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) . \quad (12.36)$$

Tato rovnice určuje tlak jako funkci teploty, takže při derivaci (12.36) podle teploty máme

$$\frac{d\mu_1(T, P)}{dT} = \frac{d\mu_2(T, P)}{dT} \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right|_T \frac{dP}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right|_T \frac{dP}{dT} . \quad (12.37)$$

S využitím (12.34) pak dostáváme Clapeyronovu o Clausiovu rovnici

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad , \quad q = T(s_2 - s_1) . \quad (12.38)$$

V rovnici (12.38) q je latentní teplo přechodu z fáze 1 do fáze 2. I za obvyklých podmínek bývá specifický objem páry podstatně větší než kapaliny, v našem případě je rozdíl extrémní.

Při teplotě $T < T_c$ je počet částic v plynné fázi dán vztahem (12.15), tj. $N_2 = N(T/T_c)^{3/2}$. Ze vztahu (12.28) je vidět, že pouze částice v plynné fázi mají nenulové specifické hodnoty

$$v_2 = \frac{V}{N_2} = \frac{V}{N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} = \frac{1}{\rho_c} \quad , \quad s_2 = \frac{S}{N_2} = \frac{S}{N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} = \frac{5}{2} \alpha k_B \quad , \quad (12.39)$$

pravá strana rovnice (12.38) je pak $(5/2) \alpha k_B \rho_c$. Opět podle (12.28) (připome me $P = -\Omega/V$) máme

$$P = \alpha k_B T \rho_c = \alpha k_B T \frac{g \zeta \left(\frac{3}{2} \right)}{\lambda_{dB}^3} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{5}{2} \alpha k_B \rho_c \quad , \quad (12.40)$$

což je levá strana (12.38). Je tedy Clapeyronova o Clausiova rovnice opravdu splněna.

13. Elektronový plyn

13.1 Úplně degenerovaný elektronový plyn

Spin elektronu je $s=1/2$ a pokud neuvažujeme rozdílné orientace spinu, klademe $g=2s+1=2$. Nejprve si vyzkoušíme vlastnosti úplně degenerovaného (nerelativistického) elektronového plynu. Rozumíme tím stav s nejnižší možnou energií, tedy stav, kdy jsou postupně od nejnižší zaplněné energetické hladiny dvojicemi elektrony opačně orientovanými spiny afdobýrány všechny částice. Počet kvantových stavů elektronů, které se pohybují v objemu V , v intervalu velikosti hybností $(p, p+dp)$ je

$$n(p)dp = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3} . \quad (13.1)$$

Zaplněny jsou všechny hladiny afdobýrány po hodnotu p_F , danou vztahem

$$N = \int_0^{p_F} n(p)dp = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} , \quad (13.2)$$

odkud máme pro Fermiho hybnost p_F a Fermiho energii ε_F

$$p_F = \frac{2\pi}{\lambda_F} = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar , \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} . \quad (13.3)$$

Fermiho energie hraje v tomto případě roli chemického potenciálu. Vezmeme-li Fermiho Diracovo rozdělení v limitě $T \rightarrow 0 K$ s chemickým potenciálem $\mu > 0$, dostáváme

$$\lim_{T \rightarrow 0 K} \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu = \Theta(\mu - \varepsilon) \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} , \quad (13.4)$$

tedy právě uvažované plné obsazení hladin do hodnoty μ . Je proto při nulové teplotě

$$\mu(T)\Big|_{T=0 K} = \varepsilon_F . \quad (13.5)$$

Celkovou energii soustavy získáme jako

$$U = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} n(p)dp = \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2 \hbar^3} \quad (13.6)$$

a po dosazení z (13.3)

$$U = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10 m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (13.7)$$

Stavovou rovnicí dostaneme z obecného vztahu

$$PV = \frac{2}{3} U \Rightarrow P = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5 m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F \quad (13.8)$$

	Atomová koncentrace $n_a [10^{28} \text{ m}^{-3}]$	Valence z	Elektronová hustota $N/V = z \cdot n_a$ $[10^{28} \text{ m}^{-3}]$	Fermiho energie $\varepsilon_F [\text{eV}]$
Cu	8,45	1	8,45	7,00
Ag	5,85	1	5,85	5,48
Be	12,1	2	24,2	14,14
Al	6,02	3	18,06	11,63

13.2 Stavová rovnice nerelativistického plynu

Obdobně jako u bosonů popíšeme základní vztahy zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{k_B T} &= -\frac{gV}{\lambda_T^3} F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ \rho &= \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ U &= \frac{3}{2} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (13.9)$$

Chemický potenciál je dán implicitně druhou rovnicí z (13.9) a stavová rovnice pak dosazením tohoto potenciálu do první z rovnic. Vzájemné chování funkcí

$$F_{\frac{3}{2}}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{t^{1/2} dt}{e^{t-x} + 1}, \quad F_{\frac{5}{2}}(x) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{t^{3/2} dt}{e^{t-x} + 1} \quad (13.10)$$

Ze vztahu (8.9) máme pro libovolné vyjádření pro velké záporné hodnoty argumentu

$$F_n(x) \doteq \exp[x] - \frac{1}{2^n} \exp[2x] \quad (13.11)$$

Pro $x=0$ máme

$$F_n(0) = \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}}\right) \zeta(n) \quad . \quad (13.12)$$

Rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{e^x + 1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-x} (-1)^k e^{-kx} = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{n-1} (-1)^{k-1} e^{-kx} = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^n} \int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-x} = (1 - 2^{1-n}) \zeta(n) \Gamma(n) \quad , \end{aligned}$$

když jsme p i po ítání vyuffili úpravy

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^n} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)^n} - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)^n} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} - 2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)^n} = (1 - 2^{1-n}) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} \quad .$$

Nejpravn jí je nalezení p iblifního vyjád ení pro velké kladné hodnoty x . Nejprve provedeme substituci $t \rightarrow t + x$ a pak integraci per partes

$$F_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_{-x}^{\infty} \frac{(t+x)^{n-1}}{e^t + 1} dt = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_{-x}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} (t+x)^n dt \quad . \quad (13.13)$$

První sou initel v integrandu je sudá funkce, která má maximum v $t=0$ a pro velké hodnoty $|t|$ exponenciáln klesá. M fme tedy jednak roz-í it integra ní obor na interval $(-\infty, \infty)$ s chybou $O(e^{-x})$ a také v druhém sou initeli vzít jen první leny se sudou mocninou prom nné Taylorova rozvoje kolem $t=0$

$$F_n(x) \doteq \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt + \frac{1}{2} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 e^t}{(e^t + 1)^2} dt \quad , \quad (13.14)$$

tedy

$$F_n(x) = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{\pi^2}{6} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} \quad . \quad (13.15)$$

13.2.1 Nízka hustota, vysoká teplota

V tomto p ípad pouffijeme rozvoje (13.11). Pro chemický potenciál dostáváme výraz

$$\mu = k_B T \left\{ \ln \frac{N \lambda_T^3}{gV} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \lambda_T^3}{gV} \right\} \quad (13.16)$$

a pro energii

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \lambda_T^3}{gV} \right\} . \quad (13.17)$$

Stavovou rovnici dostaneme z obecného vztahu $PV = 2U/3$, tedy

$$PV = N k_B T \left\{ 1 + B(T) \frac{N}{V} \right\} , \quad B(T) = \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} g} , \quad (13.18)$$

$B(T)$ je druhý viriálový koeficient, v našem případě daný nikoliv opravou na vzájemnou interakci částic, ale opravou na kvantové jevy.

13.2.2 Vysoká hustota, nízká teplota

Použijeme rozvoj (13.15), tedy

$$F_{\frac{3}{2}}(x) = \frac{4x^{3/2}}{3\pi^{1/2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8x^2} \right) , \quad F_{\frac{5}{2}}(x) = \frac{8x^{5/2}}{15\pi^{1/2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8x^2} \right) . \quad (13.19)$$

Chemický potenciál určíme tedy ze vztahu

$$N = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \frac{gV}{\lambda_T^3} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\} . \quad (13.20)$$

Použijeme vztah (13.20) pomocí Fermiho energie a Fermiho teploty $\varepsilon_F = k_B T_F$ na (pamatujme na $g=2$)

$$\varepsilon_F = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]^{2/3} \Rightarrow \mu \doteq k_B T_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] . \quad (13.21)$$

Pro energii pak máme

$$U = \frac{3}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] . \quad (13.22)$$

Stejnou opravu máme i ve stavové rovnici

$$PV = \frac{2}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] . \quad (13.23)$$

Z obecného vztahu

$$S = \frac{1}{T} [U - \Omega - \mu N] = \frac{1}{T} \left[\frac{5}{3} U - \mu N \right] \quad (13.24)$$

dostaneme dosazením z (13.21) a (13.22) pro entropii

$$S = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} . \quad (13.25)$$

Je tedy splněna teplotní podmínka termodynamiky entropie jde k nule pro teplotu jdoucí k absolutní nule.

Výsledky získané v prvním odstavci pro $T=0\text{K}$ budou tedy s dobrým přiblížením platit i při konečných teplotách, podmínkou pro platnost aproximace je

$$T \ll T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (13.26)$$

nebo také

$$\lambda_T \gg \lambda_F = 2 \left(\frac{\pi V}{3 N} \right)^{1/3} . \quad (13.27)$$

Pozoruhodnou vlastností degenerovaného elektronového plynu je, že se vzrůstající hustotou se více blíží ideálnímu plynu.

14. Nerovnováhný ideální plyn

14.1 Základní pojmy

Každý makroskopický stav ideálního plynu budeme charakterizovat následujícím způsobem. Rozdělíme všechny možné kvantové stavy do tří blízkých stavů každá třída obsahuje především stavy s velmi blízkou energií. Třídami označujeme pomocí indexu $j=1,2,\dots$. Počet stavů v každé třídě označíme jako G_j , počet částic v této třídě jako N_j . Stav soustavy je tedy plně charakterizován souborem čísel $\{N_j\}$. Předpokládáme přirozeně, že G_j , ale také N_j jsou velká čísla.

Entropie soustavy je úměrná statistické váze daného makrostavu a tedy počet způsobů, kterými lze tento stav realizovat. Jednotlivé třídy považujeme za nezávislé podsoustavy, máme tedy pro statistickou váhu celé soustavy

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j . \quad (14.1)$$

14.2 Klasický plyn

Základním předpokladem pro klasickou soustavu je, že obsazení kvantových hladin je velmi řídké, tj. $\bar{n}_j = N_j/G_j \ll 1$ (přitom ale počet N_j je dostatečně velký). Můžeme tak předpokládat, že se částice umísťují na hladiny nezávisle jedna na druhé (malá pravděpodobnost, že se špotkají na určité hladině). Potom jde o pravděpodobnost obsazení každou z N_j částic jednoho z G_j stavů variací s opakováním a ale podlenou permutací N_j částic (částice jsou stejné)

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} . \quad (14.2)$$

Pro entropii tak máme

$$S = k_B \ln\Delta\Gamma = k_B \sum_j \ln\Delta\Gamma_j = k_B \sum_j (N_j \ln G_j - \ln(N_j!)) . \quad (14.3)$$

Po aproximaci

$$\ln(N!) \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (14.4)$$

dostáváme pro entropii výraz

$$S = k_B \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} . \quad (14.5)$$

Vztah (14.5) p epi-eme pomocí obsazovacích ísel na

$$S = k_B \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} . \quad (14.6)$$

Ve stavu statistické rovnováhy nabývá entropie maximální hodnoty. Zapí-eme-li dopl ující podmínky

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N \quad , \quad \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = U \quad , \quad (14.7)$$

hledáme extrém metodou Lagrangeových multiplikátor (ozna íme je prozatím jako α a β)

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_k} (S + \alpha N + \beta U) = 0 . \quad (14.8)$$

Derivování dává

$$G_k (-k_B \ln \bar{n}_k + \alpha + \beta \varepsilon_k) = 0 \quad , \quad (14.9)$$

odkud pro obsazovací ísla

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{1}{k_B} (\alpha + \beta \varepsilon_k) \right] . \quad (14.10)$$

Konstanty ur íme z termodynamického vztahu, kdy p i konstantním objemu je

$$dU = T dS + \mu dN \quad , \quad (14.11)$$

takže

$$\alpha = \frac{\mu}{T} \quad , \quad \beta = -\frac{1}{T} \quad (14.12)$$

a dostáváme skute n Gibbsovo rozd lení

$$\bar{n}_k = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right] . \quad (14.13)$$

Poznámka: P i kvasiklasické situaci je

$$G_j = \frac{\Delta p_{(j)} \Delta q_{(j)}}{(2\pi\hbar)^s} = \Delta\tau_{(j)} , \quad N_j = n(p_{(j)}, q_{(j)}) \Delta\tau_{(j)} , \quad (14.14)$$

kde s je počet stupňů volnosti. Přejdeme pak od sumace k integraci a pro entropii dostáváme vztah

$$S = k_B \int n \ln \frac{e}{n} d\tau . \quad (14.15)$$

14.3 Fermiho plyn

V každém kvantovém stavu může být jen jedna částice, ale celkově je mnoho N_j stále velmi velké číslo, stejného řádu jako G_j . Vzhledem k vlastnostem fermionů je statistická váha pro tyto kombinace bez opakování, takže máme

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{(G_j - N_j)! N_j!} . \quad (14.16)$$

Entropie je (včetně faktoriálů aproximujeme vztahem (14.4))

$$S = k_B \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j)\} \quad (14.17)$$

nebo popsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S = -k_B \sum_j G_j \{ \bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln (1 - \bar{n}_j) \} . \quad (14.18)$$

Přidáním doplňujících podmínek (14.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Fermiho a Diracovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right] + 1} \quad (14.19)$$

neboli po dosazení ze (14.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] + 1} . \quad (14.20)$$

V jaké limit přejdeme od statistické váhy (14.16) ke klasické, dané vztahem (14.2)? Potřebné úpravy jsou

$$\ln[(G_j - N_j)!] \approx (G_j - N_j) \ln \frac{G_j - N_j}{e} =$$

$$G_j \ln \frac{G_j}{e} - N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) \approx \ln[G_j! G_j^{-N_j}] \quad , \quad (14.21)$$

kde zanedbáváme zbytek

$$N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) \approx \frac{N_j^2}{2G_j} \quad . \quad (14.22)$$

14.4 Boseho plyn

Na rozdíl od fermionů může být každý kvantový stav obsazen libovolným počtem bosonů. Statistická váha je daná počtem kombinací s opakováním. Standardní představa o výpočtu uvažuje rozmístění N_j kuliček do G_j přihrádek. Jde tedy o počet možných uspořádání souboru $G_j - 1 + N_j$ hranic mezi přihrádkami a kuličkami, což je $(G_j - 1 + N_j)!$. Pak je třeba nezapočítat identická uspořádání (hranice jsou stejné, kuličky jsou stejné). Statistická váha je tedy

$$\Delta \Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)! N_j!} \quad . \quad (14.23)$$

Při výpočtu entropie kromě přibližného vyjádření logaritmu faktoriálu velkých čísel podle (14.4) zanedbáme také jedničku oproti G_j a dostáváme

$$S = k_B \sum_j \left\{ (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j \right\} \quad (14.24)$$

nebo popsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S = k_B \sum_j G_j \left\{ (1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right\} \quad . \quad (14.25)$$

Přidáním doplňujících podmínek (14.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Bose-Einsteinovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{1 - \exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]} \quad (14.26)$$

neboli po dosazení ze (14.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad . \quad (14.27)$$

Pro pochod od statistické váhy (14.23) ke klasické hodnot (14.2) upravujeme

$$\begin{aligned} \ln[(G_j + N_j - 1)!] &\approx (G_j - 1 + N_j) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = (G_j - 1) \ln \frac{G_j - 1}{e} + \\ &N_j \ln(G_j - 1) - N_j + (G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1} \right) \approx \ln[G_j! G_j^{N_j}] \quad , \end{aligned} \quad (14.28)$$

kde zanedbáváme (je vhodné zaznamenávat každý krok aproximací, i když vypadá zcela triviálně)

$$(G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1} \right) - N_j \approx -\frac{N_j^2}{2G_j} \quad . \quad (14.29)$$

U bosonů mohou nastávat situace, kdy počet částic je mnohem větší než počet hladin $\bar{n}_k \gg 1$, tedy situace odpovídá ke klasické statistice. V takovém případě upravujeme

$$\begin{aligned} \ln[(G_j + N_j - 1)!] &\approx (G_j - 1 + N_j) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = N_j \ln \frac{N_j}{e} + \\ &(G_j - 1) \ln N_j - (G_j - 1) + (G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{G_j - 1}{N_j} \right) \approx \ln[N_j! N_j^{G_j - 1}] \end{aligned} \quad (14.30)$$

a statistická váha je pak

$$\Delta \Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!} \quad . \quad (14.31)$$

Entropie takového stavu je (opět zanedbáváme jedničku oproti G_j)

$$S = k_B \sum_j G_j \ln \frac{e N_j}{G_j} \quad . \quad (14.32)$$

15. Kinetická teorie plynů

15.1 Liouvillova věta

Máme soustavu obyčejných diferenciálních rovnic

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(\{x\}) \quad , \quad i=1, 2, \dots, n \quad , \quad (15.1)$$

kteřá má pro celou časovou osu řešení. Označme g^t grupovou transformaci

$$g^t(x_i) = x_i + f_i(\{x\})t + O(t^2) \quad , \quad t \rightarrow 0 \quad . \quad (15.2)$$

Ozna me $D(0)$ oblast v n ó rozm rném prostoru $\{x\}$ a $V(0)$ její objem a dále $V(t)$ objem oblasti $D(t)$, kde $D(t)=g^t D(0)$. Platí v ta (p es opakující indexy se ítáme): Je-li $\partial f_i/\partial x_i=0$, potom g^t zachovává objem

$$\frac{\partial f_i(\{x\})}{\partial x_i}=0 \Rightarrow g^t V(0) \equiv V(t) = V(0) . \quad (15.3)$$

Pro d kaz jsou pot eba dv lemmata. Lemma 1: Platí

$$\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=0} = \int_{D(0)} \frac{\partial f_i}{\partial x_i} d^n x , \quad d^n x = dx_1 \dots dx_n . \quad (15.4)$$

Obecn je (transformace prom nných s Jacobiho determinatem)

$$V(t) = \int_{D(t)} d^n x(t) = \int_{D(0)} \det \left(\frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j} \right) d^n x , \quad \frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial f_i}{\partial x_j} t + O(t^2) . \quad (15.5)$$

Lemma 2: Pro libovolnou matici \check{A} platí

$$\det | \check{E} + \check{A}t | = 1 + \text{Tr} \check{A}t + O(t^2) . \quad (15.6)$$

D kaz je snadno vid t ó pouze v sou inu prvk na diagonále jsou leny nultého a prvního ádu v t , jak je vid t na p íkladu

$$\left| \begin{array}{cc} 1+a_{11}t & a_{12}t \\ a_{21}t & 1+a_{22}t \end{array} \right| = 1 + (a_{11}+a_{22})t + (a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21})t^2 . \quad (15.7)$$

Máme tak

$$\det \left(\frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j} \right) = 1 + \text{Tr} \frac{\partial f_i}{\partial x_j} t + O(t^2) = 1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_i} t + O(t^2) . \quad (15.8)$$

Dosazením do (15.5)

$$V(t) = \int_{D(0)} \left[1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_i} t + O(t^2) \right] d^n x \quad (15.9)$$

a derivováním a polofením $t=0$ dostáváme (15.4). Protože se $t=t_0$ p i po ítání ni ím neli-í od $t=0$, m fleme psát také

$$\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = \int_{D(t_0)} \frac{\partial f_i}{\partial x_i} d^n x . \quad (15.10)$$

Tím je d kaz dokon en, nebo

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \frac{dV(t)}{dt} = 0 \quad . \quad (15.11)$$

Speciálně pro soustavu Hamiltonových rovnic

$$\frac{dq^\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \quad , \quad \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \quad (15.12)$$

je

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \right) = 0 \quad . \quad (15.13)$$

15.2 Boltzmannova kinetická rovnice

Máme n -dimenzní fázový prostor $\{\vec{q}, \vec{p}\}$. Rozdlovací funkci $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ zavádíme jako

$$dN|_t = f(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{(d^3\vec{q} d^3\vec{p})|_t}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \quad (15.14)$$

kde $dN|_t$ je počet částic v elementu fázového prostoru $(d^3\vec{q} d^3\vec{p})|_t / (2\pi\hbar)^3$ vase t . Podle Liouvillově vty

$$(d^3\vec{q} d^3\vec{p})|_t = (d^3\vec{q} d^3\vec{p})|_{t_0} \quad . \quad (15.15)$$

Také počet částic se nemění

$$dN|_t = dN|_{t_0} \quad , \quad (15.16)$$

takže pro rozdlovací funkci musí být

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) = f(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0) \quad . \quad (15.17)$$

Derivováním (15.17) podle času dostáváme

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \quad . \quad (15.18)$$

Z Hamiltonových rovnic

$$\underbrace{\frac{d\vec{q}}{dt}}_{=\vec{v}} = \vec{\nabla}_p H \quad , \quad \underbrace{\frac{d\vec{p}}{dt}}_{=-\vec{F}} = -\vec{\nabla}_q H \quad (15.19)$$

dosadíme do (15.18) a dostáváme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla}_q H \vec{\nabla}_p f - \vec{\nabla}_p H \vec{\nabla}_q f \equiv \{H, f\} \quad . \quad (15.20)$$

V rovnovážném stavu jsou Poissonovy závorky H s f rovny nule

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \{H, f\} = 0 \Rightarrow f = f(H) . \quad (15.21)$$

Rozdlovací funkce je v rovnovážném stavu pouze funkcí konstanty pohybu ó energie $H = \varepsilon$.

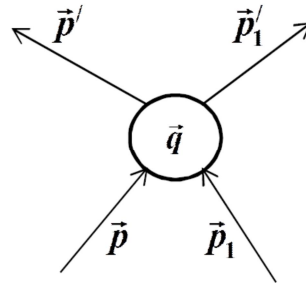
Zapoteení sráfek mezi ásticemi vede k tomu, fle po et ástic v elementu fázového prostoru jedné ástice ufl nemusí být konstantní. Je potom

$$\frac{df}{dt} = C(f) \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = C(f) . \quad (15.22)$$

Pedpokládáme, fle p i sráfce se zachovávají jak hybnosti, tak energie ástic

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}' + \vec{p}'_1 , \quad \varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1 \quad (15.23)$$

a interakce se odehraje v jediném bod konfigura ního prostoru \vec{q} . Abychom nemuseli psát



argumenty funkcí, budeme pro stručnost zápisu zkracovat

$$\begin{aligned} f(\vec{q}, \vec{p}, t) &= f , & f(\vec{q}, \vec{p}_1, t) &= f_1 , \\ f(\vec{q}, \vec{p}', t) &= f' , & f(\vec{q}, \vec{p}'_1, t) &= f'_1 . \end{aligned} \quad (15.24)$$

Po et sráfek s p echodem $\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1$ za jednotku času v elementu objemu $dV = d^3 \vec{q}$ je dán vztahem¹¹

$$\frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi\hbar)^6} w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) f f_1 d^3 \vec{p} d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 , \quad (15.25)$$

kde vztah mezi pravd podobností p echodu a diferenciálním ú inným pr ezem sráfky je

¹¹ Zápis s dV jako elementem objemu konfigura ního prostoru by byl obecn j-í ó pro dvouatomovou molekulu jde o p t nezávislých sou adnic (ti sou adnice t flit a dva úhly definující sm r osy molekuly). Pak také místo výrazu $d^3 \vec{p}$ by vystupoval element $d\Gamma$, obsahující ti sloflky hybnosti a dv nezávislé sloflky momentu hybnosti, p irozen by se také faktor $2\pi\hbar$ vyskytoval ne ve t etí, ale v páté mocnin .

$$\frac{w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) d\vec{p}' d\vec{p}'_1}{|\vec{v} - \vec{v}_1|} = d\sigma(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) . \quad (15.26)$$

Ve zkráceném zápisu budeme psát

$$w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) = w , \quad w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}'_1) = w' . \quad (15.27)$$

Bude nás tedy zajímat zm na v obsazení elementu fázového prostoru za jednotku asu p i pevn dané hodnot \vec{p} , tedy

$$C(f) \frac{d^3 \vec{q} d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} . \quad (15.28)$$

Úbytek je dán jako

$$\frac{d^3 \vec{q} d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int w f f_1 d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 , \quad (15.29)$$

p ír stek jako

$$\frac{d^3 \vec{q} d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int w' f' f'_1 d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 , \quad (15.30)$$

takfle celková zm na je

$$\frac{d^3 \vec{q} d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int (w' f' f'_1 - w f f_1) d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 . \quad (15.31)$$

Porovnáním (15.31) a (15.28) dostáváme

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int (w' f' f'_1 - w f f_1) d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 . \quad (15.32)$$

Dá se v obecnosti ukázat, fle platí

$$\int w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 \quad (15.33)$$

A protofle f ani f_1 nezávisí na Γ' ani Γ'_1 , m fleme vztahu (15.33) vyuffít k úprav (15.32) na

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int w' (f' f'_1 - f f_1) d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 . \quad (15.34)$$

Funkce w resp. diferenciální ú inný pr ez $d\sigma$ obsahují jako sou initele také Diracovu delta funkci, vyjad ující zákony zachování. Pro p ípad jednoatomového plynu symetrie platí

$$w' = w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}'_1) = w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) = w , \quad (15.35)$$

takfle m fleme v (15.34) psát w místo w' . Podle (15.26) máme pak

$$w d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}_1 = |\vec{v} - \vec{v}_1| d\sigma \quad (15.36)$$

a pro srážkový len kone n

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| (f' f_1' - f f_1) d\sigma d^3 \vec{p}_1 \quad (15.37)$$

P itom ufl p edpokládáme, fle za \vec{p}' a \vec{p}_1' jsme dosadili ze zákon zachování, takže se integruje jen p es hybnosti \vec{p}_1 a úhel rozptylu, nebo diferenciální ú inný pr ez je vyjád en jako $d\sigma = g(\mathcal{G}, \varphi) d\Omega$.

Hrubý odhad srážkového integrálu pro kinetické jevy v plynech je možno u init pomocí pojmu st ední volné dráhy l ó st ední vzdálenosti, kterou urazí molekula mezi dv ma po sob jdoucími srážkami. Tuto vzdálenost m fleme vyjád it pomocí ú inného pr ez σ a hustoty po tu ástic N z výrazu

$$\sigma l \sim \frac{1}{N} \quad (15.38)$$

Je-li lineární rozm r molekul d a st ední vzdálenost mezi molekulami \bar{r} , máme

$$\sigma \sim d^2, \quad N \sim \frac{1}{\bar{r}^3} \Rightarrow l \sim \bar{r} \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^2 = d \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^3 \quad (15.39)$$

Zavedení st ední doby mezi srážkami

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}} \quad (15.40)$$

pak vede k hledanému odhadu Boltzmannova srážkového lenu

$$C(f) = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (15.41)$$

kde f_0 je rovnovážná rozd lovací funkce.

16. P iblefné e-ení stacionární Boltzmannovy kinetické rovnice

Zapi-me Boltzmannovu kinetickou rovnici v aproximaci rozd lovací funkce blízké rovnovážnému rozd lení

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (16.1)$$

odtud pak máme pro stacionární p ípad

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} \right) \quad (16.2)$$

Budou-li jak síla $\vec{F}=(e\mathcal{E},0,0)$, tak gradient teploty $\vec{\nabla}T=(\partial T/\partial x,0,0)$ dostatek malé, máme na pravé straně položit $f \approx f_0$, takže máme s označením $\vec{v}=(u, v_y, v_z)$

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} \cdot u + \frac{e}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u} \cdot \mathcal{E} \right) . \quad (16.3)$$

V tomto vztahu

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{d\mu}{dT} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx} , \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{du} = mu \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} , \quad (16.4)$$

podpokládáme-li nerelativistický plyn, kde $\varepsilon = mv^2/2, v^2 = u^2 + v_y^2 + v_z^2$. Pro rovnovážnou funkci f_0 je jak pro Boltzmannovu, tak pro Fermiho a Diracovu statistiku

$$f_0 = f_0 \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) , \quad (16.5)$$

takže máme psát

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -T \left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{dT}{dx} , \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = mu \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} . \quad (16.6)$$

Dosažením do (16.3) dostáváme

$$f = f_0 - \tau u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left\{ e\mathcal{E} - T \left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{dT}{dx} \right\} . \quad (16.7)$$

16.1 Boltzmannova statistika

Pro Boltzmannovu statistiku dokážeme z obecného tvaru rozdělovací funkce ($g=2$ je spinová degenerace)

$$f_0 = g \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right] , \quad n = \int f_0 d^3\vec{v} \quad (16.8)$$

vyjádřit explicitně chemický potenciál

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{n}{g} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] , \quad (16.9)$$

takže f_0 nabývá standardní formu Maxwellova rozdělení

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] . \quad (16.10)$$

Je tedy

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0}{k_B T} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{3 k_B}{2 T} \quad , \quad (16.11)$$

takže dostáváme

$$f = f_0 + \frac{\tau}{k_B T} \left\{ e \mathcal{E} - \left[\frac{\varepsilon}{T} - \frac{3}{2} k_B \right] \frac{dT}{dx} \right\} u f_0 \quad . \quad (16.12)$$

16.2 Fermiho ó Diracova statistika

Normování rozdělovací funkce Fermiho ó Diracova rozdělení

$$f_0 = g \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} \quad (16.13)$$

dává rovnici, která implicitně určuje chemický potenciál

$$\int f_0 d^3\vec{v} = g \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \int \frac{d^3\vec{v}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} = n \quad . \quad (16.14)$$

Po integraci podle úhlových proměnných máme

$$\frac{g}{2^{1/2} \pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} = n \quad . \quad (16.15)$$

Fermiho energii dostaneme ze vztahu

$$\frac{g}{2^{1/2} \pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = n \quad , \quad (16.16)$$

tedy

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} n \right)^{2/3} \quad . \quad (16.17)$$

Označíme $\alpha = \mu/(k_B T)$ a zavedeme novou proměnnou $x = \varepsilon/(k_B T)$, takže předchozí vztah získá tvar

$$\frac{g}{2^{1/2} \pi^2} \left(\frac{m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{\exp[x - \alpha] + 1} = n \quad . \quad (16.18)$$

Pro velké hodnoty parametru (například pro $\mu \approx \varepsilon_F \sim 5\text{eV}$ a $T \sim 300\text{K}$ je $\alpha \sim 200$) ukážeme aproximační metodu výpočtu obecnějšího integrálu

$$I = \int_0^\infty \frac{y(x) dx}{\exp[x - \alpha] + 1} = \int_{-\alpha}^\infty \frac{y(x + \alpha) dx}{\exp[x] + 1} \quad (16.19)$$

pro velké hodnoty α a funkce $y(x)$ takové, že integrál existuje. Provádíme nejprve následující úpravy

$$I = \int_0^{\alpha} \frac{y(\alpha-x)dx}{\exp[-x]+1} + \int_0^{\infty} \frac{y(x+\alpha)dx}{\exp[x]+1} ,$$

$$I = \int_0^{\alpha} y(x)dx - \int_0^{\alpha} \frac{y(\alpha-x)dx}{\exp[x]+1} + \int_0^{\infty} \frac{y(x+\alpha)dx}{\exp[x]+1}$$

a konečně

$$I = \int_0^{\alpha} y(x)dx + \int_0^{\infty} \frac{y(\alpha+x)-y(\alpha-x)}{\exp[x]+1} dx + \int_{\alpha}^{\infty} \frac{y(\alpha-x)dx}{\exp[x]+1} . \quad (16.20)$$

Těto integrály lze zanedbat, nebo je exponenciálně ($\exp[-\alpha]$) malé. V jmenovateli integrandu druhého integrálu ponecháme v Taylorově rozvoji jen nejnižší (liché) mocniny x a v čitateli budeme počítat jen první a integrál je pak

$$\int_0^{\infty} \frac{y(\alpha+x)-y(\alpha-x)}{\exp[x]+1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n-1} \pi^{2n} B_n}{n \cdot (2n-1)!} y^{(2n-1)}(\alpha) \quad (16.21)$$

a tedy

$$I \approx \int_0^{\alpha} y(x)dx + \frac{\pi^2}{6} y'(\alpha) . \quad (16.22)$$

Integrál ve (16.18) aproximuje výrazem

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{\exp[x-\alpha]+1} \approx \frac{2}{3} \alpha^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\alpha^{1/2}} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) . \quad (16.23)$$

Pokud bychom se spokojili ve (16.22) jen s prvním členem, odpovídalo by to příliš hrubé aproximaci, pomocí Diracovy delta funkce můžeme poté snadno dva členy v derivaci rozdílů funkce zapsat jako

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{\exp[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)]+1} \right) \approx -\delta(\varepsilon-\mu) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta''(\varepsilon-\mu) . \quad (16.24)$$

S pomocí výrazu pro Fermiho energii (16.17) můžeme pro chemický potenciál napsat po dosazení (16.23) do (16.18) příbližný vztah

$$\mu \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F} . \quad (16.25)$$

17. Bílý trpaslík

17.1 Elementární odhad Chandrasekharovy meze

Jiří v roce 1932 provedl Landau (On the theory of stars, Phys. Zs. Sowjet. 1 (1932), 285) následující úvahu: máme N fermionů (pro složení hvězdy z ^{12}C a ^{16}O je to N nukleonů a $N/2$ elektronů) ve hvězdné poloměru R , takže číselná hustota elektronů je $n \sim N/R^3$. Objem odpovídající na jeden elektron je podle Pauliho principu $(\Delta\ell)^3 \sim 1/n$. Podle Heisenbergova principu nejmenší možná velikost hybnosti $p \sim \hbar/\Delta\ell \sim \hbar n^{1/3}$. Energie relativistického elektronu je tedy (energií nukleonů zanedbáváme vzhledem k jejich velké hmotnosti)

$$E_F \sim \hbar n^{1/3} c \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R} , \quad (17.1)$$

podpokládáme přitom

$$E_F > mc^2 . \quad (17.2)$$

Gravitační energie na jeden nukleon (o toady naopak zanedbáváme přispěvek elektronů) je

$$E_G \sim -G \frac{N u^2}{R} , \quad (17.3)$$

kde u je atomová jednotka hmotnosti. Celková energie je

$$E = E_F + E_G \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R} - G \frac{N u^2}{R} . \quad (17.4)$$

Pro malý počet částic je celková energie kladná, zvětšování R snižuje energii, ať je porušena podmínka (17.2) a přecházíme do nerelativistické oblasti

$$E_F \sim \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{2mR^2} . \quad (17.5)$$

Potom může být celková energie záporná a se zvětšujícím se R jde k nule. Existuje tedy rovnovážný stav s minimem celkové energie. Naopak pro velký počet částic je celková energie (17.4) záporná a se zvětšujícím se R stále klesá (rovnovážný stav neexistuje). Mezní hodnota počtu částic, kdy ještě může existovat rovnovážný stav je tedy určena z (17.4) pro $E=0$. Máme tedy

$$N_{\max} \sim \left(\frac{\hbar c}{G u^2} \right)^{3/2} \Rightarrow M_{\max} = N_{\max} u \sim \left(\frac{\hbar c}{G} \right)^{3/2} \frac{1}{u^2} . \quad (17.6)$$

Po dosazení hodnot základních konstant a hmotnosti Slunce ($\hbar=1,05 \cdot 10^{-34}$ Js, $c=3,00 \cdot 10^8$ ms⁻¹, $G=6,67 \cdot 10^{-11}$ J m kg⁻², $u=1,66 \cdot 10^{-27}$ kg a $M_{\odot}=1,99 \cdot 10^{30}$ kg) dostáváme pro maximální hmotnost

$$M_{\max} \sim 3,72 \cdot 10^{30} \text{ kg} \approx 1,87 M_{\odot} , \quad (17.7)$$

tedy hodnotu jen poněkud větší, než je v současnosti přijatá hodnota Chandrasekharovy meze.

Dosazením N_{\max} do (17.1) získáme z nerovnosti (17.2) výraz pro maximální možný poloměr

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar}{m c} \left(\frac{\hbar c}{G u^2} \right)^{1/2} , \quad (17.8)$$

což po dosazení ($m=9,11 \cdot 10^{-31}$ kg) dává

$$R_{\max} \sim 5,03 \cdot 10^6 \text{ m} . \quad (17.9)$$

Výsledek se dá elementárně popsat tak, že u bílých trpaslíků je třeba hmotnost Slunce stlačit nejméně do objemu Země.

Pro zjednodušení popisu je velmi důležitě, že elektronový plyn v hvězdě považovat za úplně degenerovaný, tedy plyn za nulové teploty. Je to pro ekvipové, uvažujeme-li teplotu vnitřní části bílého trpaslíka, která je řádově 10^7 K. Fermiho energie extrémně relativistického plynu je

$$\varepsilon_F = (3 \pi^2 n)^{1/3} \hbar c . \quad (17.10)$$

Podobně jako v předchozí kapitole můžeme chemický potenciál aproximovat výrazem

$$\mu \doteq \varepsilon_F - 2 \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} . \quad (17.11)$$

Jako příklad vezměme parametry hvězdy Sirius B (Barston et al.: HST Spectroscopy of the Balmer lines in Sirius B, MNRAS 362 (2005), 1134) s hmotností $M=1,02 M_{\odot}$, poloměrem $R=0,0081 R_{\odot}$. S hodnotou $R_{\odot}=6,96 \cdot 10^8$ m dostáváme pro numerickou hustotu elektronů

$$n = \frac{1}{2} \frac{M}{u} \frac{1}{(4/3) \pi R^3} \doteq 8,15 \cdot 10^{38} \text{ m}^{-3} \quad (17.12)$$

a pro Fermiho energii

$$\varepsilon_F \doteq 9,10 \cdot 10^{-13} \text{ J} \sim 5,7 \text{ MeV} . \quad (17.13)$$

Hodnota tepelné energie odpovídající $T \sim 10^7$ K je ale

$$k_B T \sim 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ J} \sim 0,9 \text{ keV} \quad , \quad (17.14)$$

je tak rozmazání skokové funkce rozdílů podle energie kolem chemického potenciálu (ten je při daných podmínkách pouze o 0,3 eV menší než Fermiho energie) zanedbatelné.