

Teoretická fyzika o Základy termodynamiky a statistické fyziky

Michal Lenc o podzim 2012

Obsah

Teoretická fyzika o Základy termodynamiky a statistické fyziky	1
1. Termodynamické zákony	3
1.1 Nultá v ta.....	3
1.2 První v ta.....	3
1.3 Druhá v ta	4
1.4 T etí v ta.....	5
2. Statistická fyzika a termodynamické veli iny	6
2.1 Statistická suma	6
2.2 Termodynamické veli iny	8
2.3 Hellman v o Feynman v teorém.....	9
2.4 Entropie	10
3. Termodynamické d je a veli iny	11
3.1 Teplota.....	11
3.2 Adiabatický d j.....	12
3.3 Práce a mnofství tepla.....	13
4. Vztahy mezi termodynamickými veli inami a jejich derivacemi.....	14
4.1 Dal-í termodynamické veli iny	14
4.2 Vlastnosti Jacobiho determinant	16
4.3 Vztahy mezi derivacemi termodynamických veli in.....	17
4.4 Nernst v teorém.....	19
5. Maximální práce	20
5.1 Carnot v cyklus	20
5.2 Maximální práce t lesa ve vn j-ím prost edí.....	23

5.3	Termodynamické nerovnosti	25
6.	Závislost termodynamických veličin na počtu částic.....	26
6.1	Soustava složená ze stejných částic	26
6.2	Rovnováha ve vnějším poli	27
7.	Gibbsovo rozdělení	28
7.1	Entropie	28
7.2	Souvislost klasického a kvantového popisu	30
7.3	Gibbsovo rozdělení	30
7.4	Maxwellovo rozdělení.....	32
7.5	Rozdělení pro lineární harmonický oscilátor.....	33
8.	Termodynamický potenciál	35
8.1	Gibbsovo rozdělení s proměnným počtem částic	35
8.2	Neinteragující kvantový plyn	36
8.3	Klasická limita	37
8.4	Fermiho a Boseho plyny elementárních částic	38
8.5	Poissonova adiabata, stavová rovnice	41
9.	Ideální (nerelativistický) Boseho a Einsteinův plyn	43
9.1	Termodynamický potenciál, hustota a vnitřní energie	43
9.2	Boseho a Einsteinova kondensace	45
9.3	Fázový přechod pára a kondensát	48
10.	Elektronový plyn.....	49
10.1	Úplně degenerovaný elektronový plyn	49
10.2	Stavová rovnice nerelativistického plynu.....	51
10.2.1	Nízká hustota, vysoká teplota	52
10.2.2	Vysoká hustota, nízká teplota	53
11.	Nerovnovážený ideální plyn.....	54
11.1	Základní pojmy	54

11.2	Klasický plyn	54
11.3	Fermiho plyn.....	56
11.4	Boseho plyn	57
12.	Kinetická teorie plyn	58
12.1	Liouvillova v ta	58
12.2	Boltzmannova kinetická rovnice	59

1. Termodynamické zákony¹

V termodynamice je vhodné uvažovat o soustavách izolovaných (fládná vým na s okolím), uzavřených (záv rnou st nou m fle docházet k vým n tepla s okolím) a otevřených (záv rnou st nou 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 kařdá 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

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

Odsud pak plyne existence stavové funkce ó vnit ní energie

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

Ve statistické fyzice definujeme zobecn nou sílu sdrufenou s parametrem jako (2.30), takfle s ní spojenou práci zapí-eme jako

$$R = f_{\alpha} d\alpha \quad . \quad (1.3)$$

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

N kolik p íklad podává tento zápis

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

Ve (1.4) vystupují jako zobecn né síly, kde P je tlak, σ povrchové nap tí, \vec{E} intenzita elektrického pole, \vec{H} intenzita magnetického pole, ϕ elektrostatický potenciál a μ chemický potenciál. K zobecn ým silám p íslu-í sdrufené parametry, kde V je objem, A plocha povrchu, \vec{P} polarizace, \vec{M} magnetizace, e elektrický náboj a N počet ástic soustavy.

1.3 Druhá v ta

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

- (1) Není možné sestrojít stroj, který by p í cyklickém provozu nem l jiný ú ínek ne í vykonávání práce na úkor odvodu tepla z rezervoáru (Kelvin).
- (2) Není možné sestrojít stroj, který by p í cyklickém provozu nem l jiný ú ínek ne í p evod tepla od chladn ího k teplej ímu t lesu (Clausius).
- (3) Zm na entropie soustavy a jejího okolí (nebo zm na entropie izolované soustavy) je v ídly nezáporná a nulové hodnoty dosahuje jen pro vratné d je.

Pro vratné d je platí

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

odkud plyne existence diferenciálu

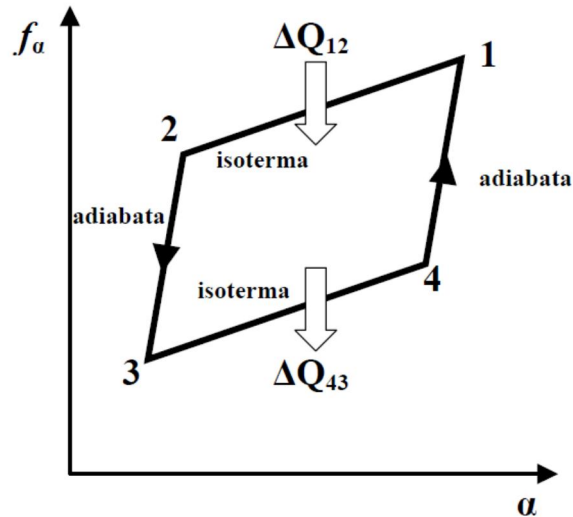
$$dS = \frac{Q}{T} \quad . \quad (1.6)$$

Pro nevratné d je je

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

tedy obecn pro zm nu entropie p í p echodu z jednoho do druhého stavu

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



1.4 T etí v ta

Rozdíl v entropii mezi stavy spojenými vratným dějem jde k nule v limit $T \rightarrow 0\text{K}$. Jiná formulace: Je nemožné dosáhnout absolutní nuly konečným počtem kroků vratného děje. Důsledkem této věty je, že funkce, které derivace entropie se limitně blíží k nule pro $T \rightarrow 0\text{K}$. Ve statistické fyzice je entropie definována vztahem (2.15)

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

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

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

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

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

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

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

2. Statistická fyzika a termodynamické veličiny

2.1 Statistická suma

Nachází-li se rovnovážná soustava v jednom z N možných stavů, je pravděpodobnost nalezení soustavy ve stavu s energií E_n

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right], \quad (2.1)$$

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

$$Z = \sum_{i=1}^N \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]. \quad (2.2)$$

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

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (2.3)$$

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{|n\rangle} \langle n | \hat{A} | n \rangle \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]. \quad (2.4)$$

Statistická suma se objevuje ve výrazu pro pravděpodobnost zprůvození požadavku normování. Jak ale vzniká Boltzmannův výraz? Uvažujme o soustavě S v rovnováze s velkým tepelným rezervoárem H o dané teplotě T (uvažovky proto, že je-t pojem teplota nemáme definován). Rovnováhou máme na mysli, že soustava a rezervoár jsou vázány slabě, ale po velmi dlouhou dobu, že všechny rychlé procesy interakce ufl proběhly a případně špomalě je-t nenastaly. Energie tepelného rezervoáru H_m jsou mnohem větší než energie soustavy E_n pro všechna m, n a vzhledem k švelikosti rezervoáru jsou energie H_m rozlofeny téměř spojitě. Součet energie soustavy a energie rezervoáru nebude přesně znám (rezervoár není izolován od okolí), ale neurčitost Δ bude relativně velmi malá.

Uvažujme dva různé stavy soustavy, které mají stejnou energii $E_r = E_s$. Libovolně malý vliv může převést soustavu ze stavu r do stavu s , ale také naopak ze stavu s do stavu r . Předpokládáme velmi dlouhou dobu interakce soustavy a rezervoáru, takže se všechny tyto přechody uskutečnily. Musí potom být pravděpodobnost nalezení soustavy v různých stavech

se stejnou energií stejná. Označme $\rho(H_n)$ 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 $w(E_n)$, že soustava S se nalézá ve stavu s energií E_n je úm rná po tu zp sob , jak m že soustava tuto energií nabýt, tedy k $\rho(E - E_n) \cdot 2\Delta$, tj. po tu stav rezervoáru, které vedou k uvařované celkové energii. Máme tak

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \frac{\rho(E - E_n)}{\rho(E - E_{n'})} = \exp[\ln \rho(E - E_n) - \ln \rho(E - E_{n'})] . \quad (2.5)$$

Protože $E_n \ll T$, m žeme v Taylorov rozvoji ponechat jen první dva leny

$$\ln \rho(E - E_n) = \ln \rho(E) + \beta(E)(E - E_n) \quad , \quad \beta(E) = \frac{d}{dE} \ln \rho(E) \quad (2.6)$$

a máme

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \exp[-\beta(E_n - E_{n'})] \Rightarrow w(E_n) \propto \exp[-\beta E_n] . \quad (2.7)$$

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

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1 + \varepsilon)}{f(\varepsilon_2 + \varepsilon)} \Rightarrow f(\varepsilon) = \exp[a\varepsilon + b] . \quad (2.8)$$

Standardní zavedení termodynamické teploty T dostáváme ze vztahu

$$\beta = \frac{1}{k_B T} . \quad (2.9)$$

Uvařujeme te dv soustavy S_A a S_B v tepelné rovnováze, s energiemi A_i a B_j . Ukážeeme, že soustavy mají stejnou teplotu. Za tohoto p edpokladu je pro spojenou soustavu pravd podobnost stavu s energií $A_i + B_j$

$$w_{A+B}(A_i + B_j) = \frac{\exp[-\beta(A_i + B_j)]}{\sum_{m,n} \exp[-\beta(A_m + B_n)]} = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} . \quad (2.10)$$

Po ítejme te pravd podobnost toho, že soustava S_A má energii A_i a pravd podobnost toho, že soustava S_B má energii B_j

$$w_{A+B}(A_i) = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \left\{ \sum_j \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} \right\} = w_A(A_i) \quad , \quad (2.11)$$

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

Získáváme tak konsistentní výsledky.

2.2 Termodynamické veličiny

Výraz pro volnou energii F dostáváme ze zápisu Gibbsova rozdělení

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{F - E_n}{k_B T}\right] \quad , \quad (2.12)$$

takže z normovací podmínky

$$\sum_n w_n = \exp\left[\frac{F}{k_B T}\right] \sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{F}{k_B T}\right] Z = 1 \quad (2.13)$$

plyne po zlogaritmování

$$F = -k_B T \ln Z \quad . \quad (2.14)$$

Entropie je definována jako

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (2.15)$$

Dosadíme-li do tohoto výrazu za w_n , dostáváme

$$S = k_B \ln Z + \frac{k_B}{Z} \sum_n \frac{E_n}{k_B T} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \quad (2.16)$$

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

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad . \quad (2.17)$$

Vnitřní energie je

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \quad (2.18)$$

S pomocí vztahu (2.14) dostáváme výraz (2.18) pro vnitřní energii jako

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \left(\frac{F}{T} \right) \right|_V \quad . \quad (2.19)$$

Srovnání (2.17) a (2.19) dává

$$F = U - TS \quad . \quad (2.20)$$

Pro specifické teplo p i konstantním objemu máme

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right) \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V \quad . \quad (2.21)$$

Výraz pro tlak je

$$P = - \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial V} \quad . \quad (2.22)$$

Tento výraz získáme derivováním (2.14)

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad . \quad (2.23)$$

2.3 Hellman v ó Feynman v teorém

Tlak m ťeme definovat pomocí kvantov ó mechanického operátoru jako

$$P = \sum_n w_n \langle n | - \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} | n \rangle \quad . \quad (2.24)$$

Tato definice bude v souhlasu s p edchozí, pokud platí

$$\langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} | n \rangle = \frac{\partial E_n}{\partial V} \quad . \quad (2.25)$$

Dokáťeme obecn j-í tvrzení. Hamiltonián nech závisí na n jakém parametru . Ze Schrödingerovy rovnice máme soubor vlastních vektor a vlastních hodnot

$$\hat{H}(\alpha) |n, \alpha\rangle = E_n(\alpha) |n, \alpha\rangle \quad . \quad (2.26)$$

Vektory jsou normované, takťe

$$E_n(\alpha) = \langle n, \alpha | \hat{H}(\alpha) | n, \alpha \rangle \quad , \quad \langle n, \alpha | n, \alpha \rangle = 1 \quad . \quad (2.27)$$

Derivováním t chto vztah dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} (\langle n | \hat{H} | n \rangle) + \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle + (\langle n | \hat{H} \rangle) \frac{\partial}{\partial \alpha} (| n \rangle) = \\ &\langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \alpha} (\langle n | n \rangle) = \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.28)$$

Tím jsme dokázali Hellman v ó Feynman v teorém

$$\frac{\partial E_n(\alpha)}{\partial \alpha} = \langle n, \alpha | \frac{\partial \hat{H}(\alpha)}{\partial \alpha} | n, \alpha \rangle \quad . \quad (2.29)$$

Ve statistické fyzice nám tento teorém umohl uje po ítat zobecn nou sílu sdruffenou s parametrem

$$f_\alpha = \sum_n w_n \langle n | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | n \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] . \quad (2.30)$$

2.4 Entropie

Vztah pro entropii (2.17)

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad (2.31)$$

platí pro soustavu v termodynamické rovnováze. Vývoj nerovnováfné soustavy se d je vřdy 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 řeme tedy psát

$$\frac{dw_m}{dt} = \sum_n |V_{nm}|^2 w_n - \sum_n |V_{mn}|^2 w_m . \quad (2.32)$$

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

$$\sum_m \frac{dw_m}{dt} = 0 . \quad (2.33)$$

Po ítejme te zm nu entropie

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} - k_B \sum_m \frac{dw_m}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} . \quad (2.34)$$

Dosazením z (2.32) dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = k_B \sum_{m,n} |V_{nm}|^2 (w_m - w_n) \ln w_m = \frac{k_B}{2} \sum_{m,n} |V_{nm}|^2 (w_m - w_n) (\ln w_m - \ln w_n) . \quad (2.35)$$

Protoře logaritmus je monotónn rostoucí funkce, dostáváme známý výsledek pro asovou zm nu entropie

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 . \quad (2.36)$$

Vnit ní energie U , volná energie F i entropie S soustavy slořené z více nezávislých podsoustav jsou veli iny aditivní. Sta í ukázat to pro dv podsoustavy A a B . Pro vnit ní energii plyne aditivnost z nezávislosti podsoustav

$$U^{A+B} = U^A + U^B . \quad (2.37)$$

Pro volnou energii máme

$$\begin{aligned}
F^{A+B} &= -k_B T \ln \sum_{i,j} \exp[-\beta(E_i^A + E_j^B)] = \\
&= -k_B T \left(\ln \sum_i \exp[-\beta E_i^A] + \ln \sum_j \exp[-\beta E_j^B] \right) = F^A + F^B .
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Pro entropii pak

$$\begin{aligned}
S^{A+B} &= -k_B \sum_{i,j} w_i^A w_j^B \ln(w_i^A w_j^B) = \\
&= -k_B \sum_j w_j^B \sum_i w_i^A \ln w_i^A - k_B \sum_i w_i^A \sum_j w_j^B \ln w_j^B = S^A + S^B .
\end{aligned} \tag{2.39}$$

3. Termodynamické d je a veli iny

3.1 Teplota

Termodynamické veli iny jsou ty fyzikální veli iny, 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 entropii zapíšeme jako

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

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 evrácenou hodnotu této veli iny nazýváme termodynamická teplota

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} . \tag{3.1}$$

Máme tedy dvě podsoustavy, 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 podsoustavy s vyšší teplotou k soustavě s nižší teplotou.

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

3.2 Adiabatický děj

Uvažujme tepelně izolovanou soustavu ve vnějších podmínkách, které se mění velmi pomalu. Tím rozumíme, že rychlost přechodu k rovnováze podsoustav 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, změnila 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

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

Porovnání (3.3) a (3.4) dává vztah

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

který umožňuje spojit termodynamickým způsobem střední hodnoty. Toho hned využijeme při výpočtu tlaku. Parametrem λ v Hamiltonovské funkci bude prvok \vec{r} elementu $d\vec{\alpha}$

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

povrchu, ohraniující soustavu. Síla, kterou soustava působí na povrch je $\vec{F} = -\partial H / \partial \vec{r}$.
Po integraci této síly, máme⁴

$$\vec{F} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \Big|_S = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S d\vec{a} .$$

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

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S . \quad (3.6)$$

Při definici teploty (3.1) jsme nebrali v úvahu možnou změnu vnitřní energie dané změnou objemu soustavy, přesněji vyjádření teploty tedy bude

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V . \quad (3.7)$$

Spojením dvou výše uvedených vztahů dostáváme jednu z nejdůležitějších rovnic termodynamiky soustav v tepelné rovnováze

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

Malou úpravou dostáváme rovnici

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

Představíme si tedy uzavřenou soustavu rozdělenou na dvě podsystemy v termodynamické rovnováze objem V_1 a V_2 . Obdobným postupem jako při odvození (3.1) dojdeme k tomu, že nejen teplota, ale i tlak je v celé soustavě konstantní.

3.3 Práce a množství tepla

Vnitřní síly mohou konat nad soustavou práci tím, že mění její polohu, deformují ji, přemisťují soustavu v prostoru a podobně. V termodynamice je ovšem podstatný případ, kdy se mění objem soustavy. Uvažujeme-li, že síla, která působí 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 při změně objemu vztah

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

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

pro itom pro i stla ení $dV/dt < 0$ je práce vykonaná nad soustavou $R/dt > 0$. V obecném případě, kdy soustava není tepelně izolovaná, je přírůstek vnitřní energie dán nejen prací vykonanou nad soustavou, ale také přijatým teplem

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

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

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

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

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

pro množství přijatého tepla máme tedy

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

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

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

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

4. Vztahy mezi termodynamickými veličinami a jejich derivacemi

4.1 Další termodynamické veličiny

Zůstává-li při změně objemu konstantní, je podle první věty (zachování energie)

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

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

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

odkud plyne⁵

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

Jestliže probíhá děj při 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

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

odkud potom

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

Pro $dV = 0$ resp. $dP = 0$ platí

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

odkud získáváme výraz pro tepelné kapacity

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

Práce vykonaná soustavou při vratném isothermickém ději je

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

neboli $- R = dF$, kde

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

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

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

odkud

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

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

⁵ N které dleřité vztahy jsou odvozeny vícekrát, jak odpovídá provázanosti problematiky.

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

Vyjádění vnitřní energie pomocí volné energie jsme již uvedli z úvah statistické fyziky jako vztah (2.19).

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

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

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

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

odkud

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

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

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

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

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

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

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

4.2 Vlastnosti Jacobiho determinant

Postavíme si nyní úvahy pro funkce dvou proměnných. 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

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

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 jakobiány

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

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 veličin

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

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

Při druhém výběru pak

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

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

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

Pro C_P pak analogicky

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

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

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

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

Pro derivace vnitřní energie vyjdeme z úprav

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

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

odkud

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

Vztah mezi specifickými tepley dostaneme pomocí úprav

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

takže po dosazení předchozích výrazů za derivace entropie dostáváme

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right)^2}{\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T} . \quad (4.23)$$

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

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \right)^2}{\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T} . \quad (4.24)$$

Protože dále ukážeme ve vztahu (5.14), že derivace tlaku podle objemu p i konstantní teploty je vždy záporná a ve vztahu (5.13), že $C_v > 0$, dostáváme dle levé nerovnosti pro specifická tepla

$$C_p > C_v > 0 . \quad (4.25)$$

4.4 Nernst v teorém

Nernst v teorém říká, že entropie libovolné soustavy je p i teploty 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 dle levé nerovnosti následky. Předpokládejme, že blízko absolutní nuly je závislost entropie na teplotou vyjádřena jako $S = f T^n$, kde f je funkce tlaku nebo objemu a $n > 0$. Máme tak

$$C_v \rightarrow n f T^n , \quad C_p \rightarrow n f T^n , \quad \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \rightarrow - \frac{\partial f}{\partial P} T^n , \quad \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \rightarrow \frac{\partial f}{\partial V} T^n . \quad (4.26)$$

Podle (4.23) nebo (4.24) 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 teplotou v celém rozsahu, můžeme spočítat závislost entropie na teplotou p i zadaném tlaku jako

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT . \quad (4.27)$$

5. Maximální práce

5.1 Carnot v cyklus

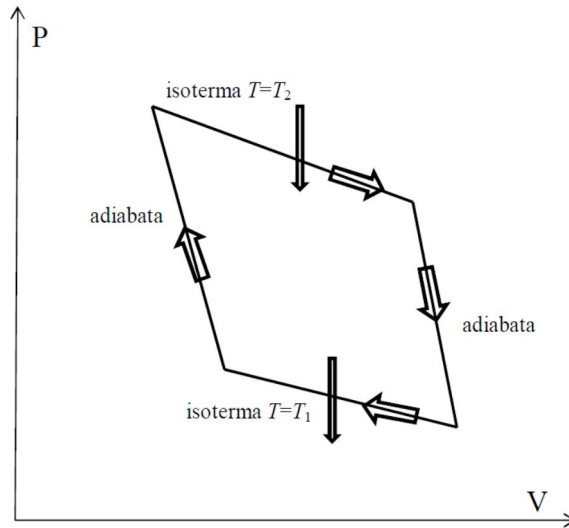
Uvažujme tepelně izolovanou soustavu, sestávající z n kolika podsoustav, které nejsou vzájemně v tepelné rovnováze. Během přechodu k rovnovážnému stavu může soustava konat práci (na nějakém vnějším objektu). Přechod k rovnováze se může uskutečnat různými způsoby, a proto také konečné rovnovážné stavy soustavy mohou být různé, tj. celková energie a entropie nabydou různých hodnot. V důsledku toho se bude podle způsobu přechodu k rovnováze lišit i práce vykonaná soustavou. Budeme hledat takový přechod, kdy vykonaná práce je maximální. Přitom budeme uvažovat jen takovou práci, kterou přechodem od nerovnovážného k rovnovážnému stavu. Práci totiž může konat i soustava nacházející se v rovnovážném stavu. Tuto skutečnost vyjádříme požadavkem rovnosti poáte ního a konečného objemu soustavy. Označíme energii poáte ního (nerovnovážného) stavu U_0 a energii rovnovážných stavů $U(S)$. Pokud uvažujeme tepelně izolovanou soustavu, je pro práci vykonanou soustavou (podle dohody o zápisu první vety $\Delta U = \Delta Q + \Delta R$, koná-li soustava práci, je tato záporná)

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

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 přechod bude uskutečnat vratnými ději.

Spolu s maximální prací, 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 uskutečněn 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 a 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 podstava práci nad vnějšími objekty. Popsaný jev se nazývá Carnotův cyklus. Při výpočtu nás pracovní podstava nezajímá, neboť se vrací do



po určitém stavu. Teplejší těleso ztrácí energii $-\delta U_2 = -T_2 \delta S_2$ ($\delta U_2 > 0$), chladnější podstava pak získává energii $\delta U_1 = T_1 \delta S_1$ ($\delta U_1 > 0$). Maximální hodnota vykonané práce je rovna energii ztracené teplejším podstavou snížené o energii získanou chladnějším podstavou

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

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

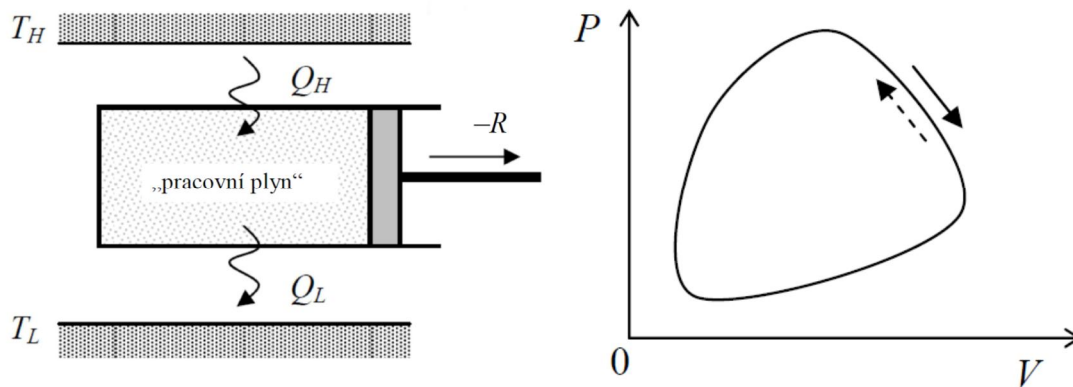
$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \delta U_2 \quad . \quad (5.2)$$

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

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

Obecněji 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 pak $-R$. Po proběhnutí vratného cyklu se soustava vrací do původního stavu, tj. vnitřní energie se po cyklu nezmění. Máme tak z první věty

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



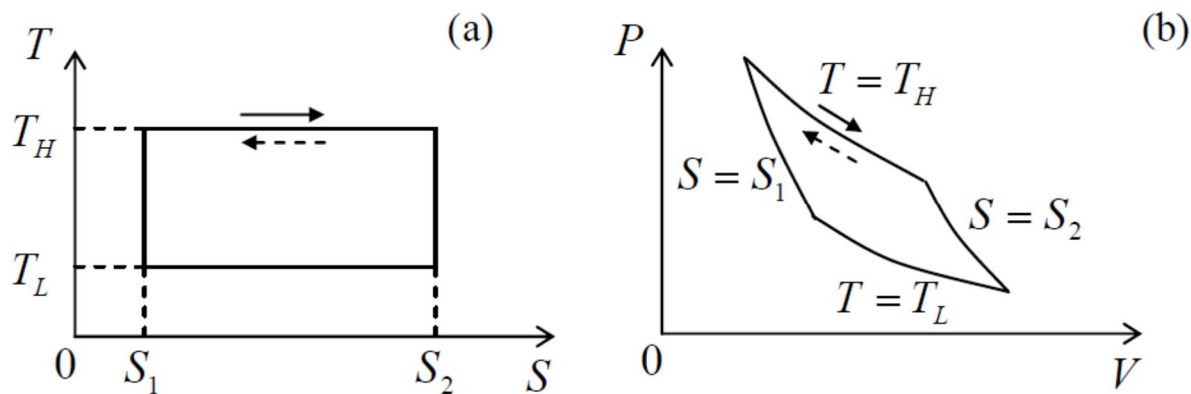
Práce vykonaná soustavou během cyklu je

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

pro orientaci k ivky 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. ⁶ 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

⁶ Gaussova věta 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 k ivky 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 t lesa ve vn j-ím prost edí

Uvažujme soustavu (t lesa) uzavřenou v rozsáhlém vn j-ím prost edí, jehož teplota T_0 a tlak P_0 se liší od teploty T a tlaku P t lesa. T lesa může vykonávat práci nad nějakým objektem, který je tepelně izolován jak od studovaného t lesa, tak od vn j-ího prost edí. Všechny tři podsystemy (t lesa, objekt, vn j-í prost edí) tvoří dohromady uzavřenou soustavu. Vn j-í prost edí má tak velký objem a energii, že změna těchto veličin způsobená změnou t lesa nevede k pozorovatelným změnám tlaku a teploty prost edí, takže je můžeme považovat za konstantní.

Pokud by vn j-í prost edí neexistovalo, byla by práce konaná t lesem nad objektem jednoznačně dána změnou energie t lesa mezi počátečním a koncovým stavem. Existence prost edí činí výsledek nejednoznačným a vzniká opět otázka o maximální hodnotě práce, kterou může t lesa vykonat při dané změně stavu. Pokud při přechodu z jednoho stavu do druhého koná t lesa práci nad vn j-ím objektem, potom při opačném přechodu musí konat práci vn j-í objekt nad t lesem. Najdeme-li tedy při přechodu mezi dvěma stavy t lesa maximální hodnotu práce R_{\max} , je to zároveň hodnota minimální práce R_{\min} , kterou při opačném přechodu vykoná vn j-í objekt nad t lesem.

V průběhu přechodu si t lesa může vyměňovat teplo i práci s vn j-ím prost edím. Při změně stavu se tedy celková změna energie t lesa skládá ze tří částí: z práce konané nad t lesem vn j-ím objektem R , z práce konané prost edím a tepla získaného z prost edí. Jak již jsme uvedli, velké rozměry prost edí umožňují považovat jeho tlak a teplotu za konstantní, je tedy práce konaná vn j-ím prost edím nad t lesem rovna $P_0 \Delta V_0$ a předané množství tepla $-T_0 \Delta S_0$. Indexy nula patří veličinám charakterizujícím vn j-í prost edí. Máme tedy

$$\Delta U = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \quad .$$

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

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

Dosažením dostáváme nerovnost

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

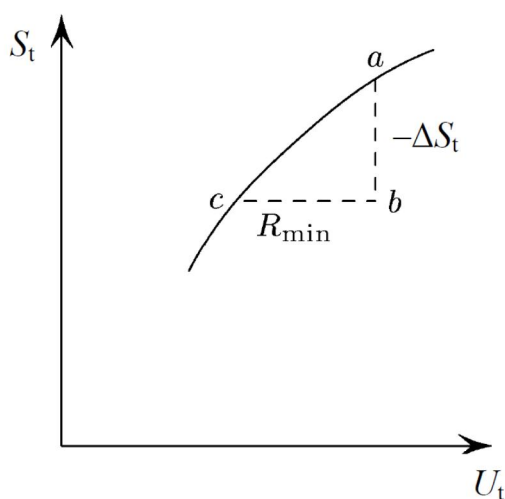
Rovnost je dosažena při vratném ději, když docházíme k závěru, že proces je realizován s minimální vynaloženou prací (a opačný proces s maximální vykonanou prací), je-li děj vratný. Máme

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

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

$$S_t = S_t(U_t) \quad .$$

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 proces od stavu tělesa v rovnováze s prostředím do stavu, odpovídajícího bodu b . Ukázali jsme, že při vratném ději je práce potřebná k tomuto procesu minimální. Pokud nyní uvažujeme jen o malých odchylkách od rovnováhy, můžeme podle obrázku psát

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

a protože $dS_t/dU_t = 1/T_0$, máme nakonec

$$\Delta S_t = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V) \quad (5.9)$$

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

$$\delta U - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0 \quad . \quad (5.10)$$

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 požadujeme rozvoj v okolí rovnováhy, je v jeho nejím vztahu $T = T_0$ a $P = P_0$ a po dosazení do (5.10) se lineární členy zruší (jak ostatně pro funkci v okolí minima musí být). Zbývá tedy

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0 \quad . \quad (5.11)$$

Podle Jacobiho vzorce⁷ je výraz kladný pro všechny hodnoty $\delta S, \delta V$, když platí

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad . \quad (5.12)$$

První nerovnost dává

⁷ 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 $X_1 = A_1$,

$$X_k = \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1k-1} & A_1 \\ a_{21} & \cdots & a_{2k-1} & A_2 \\ \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ a_{k1} & \cdots & a_{kk-1} & A_k \end{vmatrix}, k=2, \dots, n \text{ zapíšeme kvadratickou formu jako } f = \sum_{k=1}^n \frac{X_k^2}{\Delta_k \Delta_{k-1}} \quad .$$

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

takže

$$C_V > 0 \quad . \quad (5.13)$$

Druhou nerovnost zapíšeme pomocí jakobiánu

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

odkud

$$\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T < 0 \quad . \quad (5.14)$$

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 fme 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 ír stek 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

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

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

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

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

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

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

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

Vezměme 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

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu \quad (6.9)$$

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

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

pak bude

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

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

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

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

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

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 pořadujeme 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

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

Zapíšeme

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

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

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

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

$$v dP = -mgz \quad .$$

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

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

7. Gibbsovo rozdělení

7.1 Entropie

Rozdělíme soustavu na podsoustavy a uvažujeme jednu z nich. Pravděpodobnost výskytu energie E_n označíme $w_n = w(E_n)$. Předpokládáme-li kvasikontinuální spektrum, můžeme uvažovat spojitou proměnnou energii E a tedy hustotu pravděpodobnosti jejího výskytu

$w(E)$. Označme dále $\Gamma(E)$ počet kvantových stavů s energií menší než E . Potom počet stavů s energií v intervalu $(E, E+dE)$ je

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

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

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

Normovací podmínka je

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

Funkce $W(E)$ je jen na velmi malém intervalu v okolí $E=\bar{E}$ významně odlišná od nuly, můžeme proto zavést energiovou šířku ΔE rozdělení vztahem

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

S uvážením (7.2) pak

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

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

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

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

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

Podle (7.5) můžeme psát

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

Vrátíme se tedy k diskrétnímu značení. Máme

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

Prove me st edování

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

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

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

7.2 Souvislost klasického a kvantového popisu

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

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

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

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

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 stupňů volnosti a kdy značíme objem fázového prostoru jako $\Delta p \Delta q$ dostáváme statistickou váhu makrostavu a entropii

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

7.3 Gibbsovo rozdělení

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

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

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 rezervoár 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

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

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

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

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

Protože

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

dostáváme pro pravděpodobnost w_n

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

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 nazývaného matice hustoty)

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

Střední hodnotu operátoru \hat{F} počítáme jako

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

V klasické statistice s rozdělovací funkcí

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

$$Z = \int' \exp\left[-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma , \quad d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s} \quad (7.23)$$

je střední hodnota fyzikální veličiny F dána vztahem

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

árka u zna ky statistického integrálu vyzna uje, fle musíme integrovat jen po té oblasti fázového prostoru, která popisuje fyzikáln odli-né stavy. V p ípad statistické sumy tento problém nemohl nastat, se ítalo se práv jen p es r zné stavy. P i výpo tu statistického integrálu je mořné roz-í it oblast integrace na celý fázový prostor zavedením n jakého opravného faktoru. Nap íklad pro soustavu tvo enou N stejnými atomy m fleme integrovat p es celý fázový prostor, pod líme-li integrál po tem mořných permutací, tj.

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

7.4 Maxwelllovo rozd lení

Pokud je mořno pro klasickou soustavu vzájemn neinteragujících ástic zapsat energii jako sou et kinetické energie, která je funkcí pouze hybností a potenciální energie, která je funkcí pouze sou adnic

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

m fleme nezávisle sledovat rozd lení v obou veli ínách

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

a

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

Maxwelllovo rozd lení popisuje rozd lení rychlostí v nerelativistickém p ípad , kdy je mořno kinetickou energii zapsat jako

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

P i výpo tu normovací konstanty docházíme k integrál m (p edpokládáme $\alpha > 0$)

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

Pro rozd lení kartézských slořek rychlostí dostáváme tak

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

pro rozd lení velikosti rychlostí

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

7.5 Rozdělení pro lineární harmonický oscilátor⁸

Energie lineárního harmonického oscilátoru je

$$E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \quad . \quad (7.33)$$

V klasickém případě dostaneme tedy pro hustotu Maxwellovo rozdělení

$$dw_p = \rho(p) dp \quad , \quad \rho(p) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)} \exp \left[-\frac{p^2}{2m k_B T} \right] \quad (7.34)$$

a pro souřadnici obdobný tvar

$$dw_q = \rho(q) dq \quad , \quad \rho(q) = \omega \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T} \right] \quad . \quad (7.35)$$

V kvantovém případě musíme počítat se statistickým operátorem

$$\hat{w} = \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \right) \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \exp \left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \langle n| \quad (7.36)$$

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

$$\begin{aligned} \rho(q) = \langle q | \hat{w} | q \rangle &= \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \right) \sum_{n=0}^{\infty} \langle q | n \rangle \exp \left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \langle n | q \rangle = \\ &= \left(1 - \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] h_n(q) h_n^*(q) \quad . \end{aligned} \quad (7.37)$$

Vlnové funkce harmonického oscilátoru jsou reálné, v (7.37) můžeme sumu psát jako

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] h_n^2(q) \quad . \quad (7.38)$$

Pro výpočet (7.38) existují různé metody, zde využijeme vyjádření operátoru souřadnice a hustoty pomocí kreačního a anihilačního operátoru. V souřadnicové reprezentaci máme

⁸ Detaily odvození je možné vynechat.

$$\begin{aligned}
q h_n(q) &= \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \left\{ n^{1/2} h_{n-1}(q) + (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) \right\} \quad , \\
\frac{d h_n(q)}{dq} &= \left(\frac{m\omega}{2\hbar} \right)^{1/2} \left\{ n^{1/2} h_{n-1}(q) - (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) \right\} \quad .
\end{aligned}
\tag{7.39}$$

Nyní spočteme výraz

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \frac{df}{dq} &= \\
\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] n^{1/2} h_{n-1}(q) h_n(q) &- \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) h_n(q) \quad .
\end{aligned}
\tag{7.40}$$

Záměna s itacího indexu v prvním členu $n \rightarrow n+1$ vede k

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \frac{df}{dq} = \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] - 1 \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) h_n(q) \quad . \tag{7.41}$$

Obdobně spočteme

$$\left(\frac{2m\omega}{\hbar} \right)^{1/2} q f = \left\{ \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] + 1 \right\} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] (n+1)^{1/2} h_{n+1}(q) h_n(q) \quad . \tag{7.42}$$

Porovnání stejných sum v (7.41) a (7.42) dává rovnici

$$\frac{df}{dq} + \frac{2m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) q f = 0 \quad . \tag{7.43}$$

Řešením rovnice (7.43) je

$$f = \text{konst} \cdot \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) q^2 \right] \quad . \tag{7.44}$$

Konstantu volíme tak, aby výsledné rozdílění bylo normováno na jedničku. Dostáváme tak

$$d w_q = \left\{ \frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) q^2 \right] dq \quad . \tag{7.45}$$

Pro rozdílění hybností máme pak

$$d w_p = \left\{ \frac{1}{\pi m \hbar \omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{m \hbar \omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) p^2 \right] dp \quad . \tag{7.46}$$

V limitním případě nízkých frekvencí a vysokých teplot

$$\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \tag{7.47}$$

dostáváme klasický výraz (7.35)

$$dw_q = \omega \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega^2 q^2}{2k_B T} \right] dq \quad . \quad (7.48)$$

V opa ném p ípad vysokých frekvencí a nízkých teplot

$$\hbar\omega \gg k_B T \Rightarrow \tanh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \rightarrow 1 \quad (7.49)$$

dostáváme rozlofení, dané kvadrátem vlnové funkce kvantov mechanického základního stavu

$$dw_q = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \right] dq = h_0^2(q) dq \quad . \quad (7.50)$$

8. Termodynamický potenciál

8.1 Gibbsovo rozd lení s prom nným po tem ástic

Uvaflujme o soustav S s energií E a N ásticemi v rovnováze s reservoárem S' s energií E' a po tem ástic N' jako jednom celku se zadanou energií $E^{(0)}$ a po tem ástic $N^{(0)}$. Potom pro n platí mikrokkanonické rozd lení

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

Zajímá nás pravd podobnost toho, fle celek se nachází v takovém stavu, fle soustava S je v ur itém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_{nN} , ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neur itosti 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 (neur itost energie $\Delta E'$ te 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 nepom ru energií $E^{(0)}$ a E_{nN} a po tu ástic $N^{(0)}$ a N m fleme v Taylorov rozvoji entropie ponechat jen nejniř í leny

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \left. \frac{\partial S'(E', N')}{\partial E'} \right|_{\substack{E'=E^{(0)} \\ N'=N^{(0)}}} E_{nN} - \left. \frac{\partial S'(E', N')}{\partial N'} \right|_{\substack{E'=E^{(0)} \\ N'=N^{(0)}}} N . \quad (8.4)$$

Protože

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

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 Ω 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

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

a pro fermiony

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

Pro chemický potenciál boson je vždy $\mu < 0$, musí totiž konvergovat i řada 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

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

můžeme 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 právě výraz, který vznikl při blízkým odstraněním násobného započtení stavů, ličících se pouze permutací částic.

8.4 Fermiho a Boseho plyny elementárních částic

Jsou-li energetické hladiny blízko sebe, můžeme od součtu přejít 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 dalším výpočtům potřebujeme znát hustotu stavů $\rho(\varepsilon)$. Vlnová funkce volné částice uzavřené v krychli o hraně L (tj. má nulovou hodnotu na stěnách) je

$$\psi \sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) , \quad (8.24)$$

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L} , \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L} , \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L} ,$$

přičemž uvažujeme jen přirozená čísla $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$ (nesmíme počítat fázi se ličící stavy vícekrát). Pro velmi velké L můžeme přejít ke spojitým proměnným, počet stavů 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 označením $L^3 = V$ pro objem přejdeme konečně k vyjádření potencionální hustoty stavů 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 vyjádření hustoty stavů ($g = 2s + 1$ je spinová degenerace)

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

potřebujeme tedy dispersní relaci $k = k(E)$. Pamatujme na to, že ná- výpo et budeme provádět pro třírozměrný prostor. Postup i v jiných dimenzích je ovšem 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

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

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

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

Nakonec je-ť 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

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

Pro nerelativistický případ máme

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

a pro extrémně relativistický případ

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

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

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

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

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

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

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

a pro extrémně relativistický případ

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

Vnitřní energii popíšeme jako

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

Pro bosony a fermiony v nerelativistickém případě 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 extrémně relativistickém případě

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

Porovnáním vztahů pro termodynamický potenciál a vnitřní energii vidíme, že jak pro bosony, tak pro fermiony platí v nerelativistickém případě

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

a v relativistickém případě

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

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 předpokladu 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 řádu $5/2$. Obdobně o entropii vztažené na jednotkový objem S/V a o hustotě částic N/V platí, že jsou to homogenní funkce teploty a chemického potenciálu řádu $3/2$, nebo

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

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 d j

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

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

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

a rovnice (8.43)

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

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 pot ebné funkce $B_n(y)$ a $F_n(y)$ analyticky aproximovat. Pro bosony dostáváme v prvním p ibležení

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

kde jsme ozna il de Broglieho vlnovou délku tepelného pohybu

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

Pro fermiony máme podobn

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

Vylou íme-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. Ideální (nerelativistický) Boseho a Einsteinův plyn

9.1 Termodynamický potenciál, hustota a vnitřní energie

Odvodili jsme následující vztahy, jejichž zápis se velmi zjednoduší zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}. \quad (9.1)$$

Máme tak

$$\begin{aligned}\frac{\Omega}{k_B T} &= -\frac{gV}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ \rho &= \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ U &= \frac{3}{2} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right).\end{aligned}\quad (9.2)$$

Pro $x < 0$ můžeme funkci $B_n(x)$ napsat jako řadu

$$B_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp[kx]}{k^n}. \quad (9.3)$$

Chemický potenciál můžeme v principu získat z výrazu

$$B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{g} \lambda_T^3 \rho \quad . \quad (9.4)$$

Energie na jednu částici je

$$u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \frac{B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)} \quad . \quad (9.5)$$

Je-li výraz na pravé straně rovnice (9.4) mnohem menší než jedna, je možné vzít pouze první člen řady (9.3), takže

$$B_n\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \approx \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \quad (9.6)$$

a tedy

$$\frac{\mu}{k_B T} \approx \ln\left(\frac{\lambda_T^3 \rho}{g}\right) \quad . \quad (9.7)$$

Energie na jednu částici má pak klasickou hodnotu

$$u \approx \frac{3}{2} k_B T \quad . \quad (9.8)$$

Vezme-li za příklad ideální klasický plyn za standardních podmínek pro uranitost N_2 . Do vztahu (9.7) dosadíme

$$g = 1 \quad , \quad \rho^{2/3} = \left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{2/3} = \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}\right)^{2/3} = 8,97 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \quad , \quad (9.9)$$

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

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

$$\lambda_T = 19,81 \text{ pm} \quad , \quad \frac{\mu}{k_B T} = -15,38 \quad \Rightarrow \quad \mu = -0,36 \text{ eV} \quad . \quad (9.10)$$

Opakovaný extrém vidíme i v parametrech pokusu s parami sodíku, kdy bylo

$$g = 1 \quad , \quad \rho = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \quad , \quad T = 10^{-7} \text{ K} \quad , \quad m = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad . \quad (9.11)$$

V tomto případě je $\lambda_T = 1,14 \text{ m}$ a pravá strana rovnice (9.4) je pak přibližně 3,77, zatímco levá strana může dosáhnout maximální hodnoty pro chemický potenciál rovný nule, tedy

$$B_{\frac{3}{2}}(0) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots \doteq 2,612375349 \quad . \quad (9.12)$$

Kde vznikla p i odvozování výraz chyba? Zjevn existuje kritická hodnota teploty, kdy p i dané hustot po tu ástic chemický potenciál dosáhne své maximální, tj. nulové hodnoty. Tuto kritickou teplotu získáme pro danou hustotu ástic dosazením $\mu=0$ do rovnice (9.4)

$$T_c = \frac{2\pi}{\left[\zeta(3/2)\right]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{gV}\right)^{2/3} \doteq 3,3125 \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{gV}\right)^{2/3} \quad (9.13)$$

neboli

$$N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \frac{gV}{\lambda_T^3} \quad (9.14)$$

Naopak p i dané teplot existuje kritická hustota

$$\rho_c = \frac{g \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_T^3} \quad (9.15)$$

9.2 Boseho ó Einsteinova kondensace

Pro teploty níže než kritická, tj. pro $T < T_c$ nem fle být p i nulovém chemickém potenciálu v intervalu energií $0 < \varepsilon < \infty$ všech N ástic soustavy, ale jen

$$N(\varepsilon > 0) = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} N \quad (9.16)$$

Zbývající ástice musí být nahromad ny ó kondensovány ó na hladin $\varepsilon=0$

$$N(\varepsilon=0) = N - N(\varepsilon > 0) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right] \quad (9.17)$$

Chyba byla ve vztahu (8.23)

$$\sum_a f(\varepsilon_a) \frac{(a+1) - a}{\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a} (\varepsilon_{a+1} - \varepsilon_a) = \sum_a f(\varepsilon_a) \rho(\varepsilon_a) \Delta\varepsilon_a \rightarrow \int f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9.18)$$

kde jsme p edpokládali, fle pro velmi husté spektrum energií je možno p ejít od sumace k integraci. To implicitn p edpokládá, fle se vzr stajícím po tem energiových hladin úm rn tomu klesá jejich obsazení. V p ípad Boseho ó Einsteinovy kondensace se to v-ak netýká základního stavu (jehož energiovou hladinu jsme zvolili jako nulovou). Vra me se tedy k diskrétnímu zápisu vztahu (8.16)

$$N = \sum_{a=1}^{\infty} n_a \quad , \quad n_a = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad (9.19)$$

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

$$N = N(\varepsilon=0) + N(\varepsilon>0) \quad , \quad \frac{1}{\exp\left[-\frac{\mu}{k_B T}\right] - 1} \rightarrow N(\varepsilon=0) \quad , \quad (9.20)$$

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

Zapišme te pohromad 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

$$S = -\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{\mu,V} \quad , \quad C_V = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{N,V} \quad (9.21)$$

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

$$(9.22) \quad \frac{dB_{n+1}(x)}{dx} = B_n(x)$$

a

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\frac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}} = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{\mu} - \frac{\left(\left.\frac{\partial N}{\partial T}\right|_{\mu}\right)^2}{\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_T} \quad . \quad (9.23)$$

Máme pak pro potenciály výrazy

	$T \geq T_c$	$T < T_c$	
μ	$N = g \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$	$\mu = 0$	
Ω	$-g \frac{k_B TV}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$	$-g \frac{k_B TV}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$	
U	$\frac{3}{2} g k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$	$\frac{3}{2} g k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$. (9.24)
S	$\frac{5}{2} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) - g \frac{V}{\lambda_T^3} \frac{\mu}{T} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$	$\frac{5}{2} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$	
F	$-g \frac{k_B TV}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + g \mu \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)$	$-g \frac{k_B TV}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$	

a pro specifické teplo

$$C_V = \begin{cases} \frac{15}{4} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) - \frac{9}{4} g k_B N \frac{B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{B_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)} & T \geq T_c \\ \frac{15}{4} g k_B \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) & T < T_c \end{cases} \quad (9.25)$$

Všechny potenciály, jakof i specifické teplo jsou spojité p i $T = T_c$. Výrazy pro $T < T_c$ snadno p epí-eme pomocí vztahu (9.14) na tvar explicitn zvyraz ující charakter teplotní závislosti. Pro $T \geq T_c$ se spokojíme s aproximací pro $|\mu| \rightarrow 0$, aproximaci pro velké hodnoty $|\mu|$ jsme již vid li ve vztazích (9.6) a (9.7). Porovnáním vztah (9.4) a (9.14) máme

$$B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}. \quad (9.26)$$

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

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{B_{\frac{3}{2}}(-x) - \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{x^{1/2}} &= \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) x^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{e^{t+x} - 1} - \frac{1}{e^t - 1} \right] dt \right\} = \\ \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{2x}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{e^{x(t+1)} - 1} - \frac{1}{e^{xt} - 1} \right] dt \right\} &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2} \left[\frac{1}{t+1} - \frac{1}{t} \right] dt = -2\pi^{1/2}. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Dosazením (9.27) do (9.26) pak

$$\frac{\mu}{k_B T} = - \frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^2}{4\pi} \left[1 - \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \right]^2. \quad (9.28)$$

P epí-eme te tabulku (9.24) na

$$\begin{aligned}
\Omega &= N k_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left\{ -\alpha + \beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]^2 \right\} , \\
U &= N k_B T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left\{ \frac{3}{2} \alpha - \frac{3}{2} \beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]^2 \right\} , \\
S &= N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left\{ \frac{5}{2} \alpha - \frac{3}{2} \beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]^2 \right\} , \\
F &= -\alpha N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} , \quad \alpha = \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} , \quad \beta = \frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right]^2}{4\pi} ,
\end{aligned} \tag{9.29}$$

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

$$\Theta(T - T_c) = \begin{cases} 1 & T > T_c \\ \frac{1}{2} & T = T_c \\ 0 & T < T_c \end{cases} . \tag{9.30}$$

Konstanty α a β jsou přibližně rovny jedné polovině ($\alpha \doteq 0,514$, $\beta \doteq 0,543$). Specifické teplo po níže uvedené jako

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N, T_c} \tag{9.31}$$

a dostáváme

$$C_V = N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left\{ \frac{15}{4} \alpha - \frac{9}{4} \beta \Theta(T - T_c) \left[1 - \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \right] \right\} . \tag{9.32}$$

Pro teplotní závislost specifického tepla dostáváme pak

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} = \frac{N k_B}{T} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left\{ \frac{45}{8} \alpha - \frac{27}{8} \beta \Theta(T - T_c) \left[1 + \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \right] \right\} . \tag{9.33}$$

Tato veličina u ní má nespojitost v $T = T_c$

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} (T \rightarrow T_c + 0) - \left. \frac{\partial C_V}{\partial T} \right|_{N, T_c} (T \rightarrow T_c - 0) \doteq -3,67 \frac{N k_B}{T_c} . \tag{9.34}$$

9.3 Fázový přechod páry a kondensát

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

$$d\mu = -s dT + v dP \quad , \quad s = \frac{S}{N} \quad , \quad v = \frac{V}{N} \quad , \quad (9.35)$$

odkud pro specifickou entropii a specifický objem plyne

$$s = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P \quad , \quad v = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T \quad . \quad (9.36)$$

P i rovnováze dvou fází musí se rovnat jejich chemické potenciály, tedy

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad . \quad (9.37)$$

Tato rovnice určuje tlak jako funkci teploty, takže při derivaci (9.37) podle teploty máme

$$\frac{d\mu_1(T, P)}{dT} = \frac{d\mu_2(T, P)}{dT} \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right|_T \frac{dP}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right|_T \frac{dP}{dT} \quad . \quad (9.38)$$

S využitím (9.35) pak dostáváme Clapeyronovu a Clausiovu rovnici

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \quad , \quad q = T(s_2 - s_1) \quad . \quad (9.39)$$

V rovnici (9.39) 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 (9.16), tj. $N_2 = N(T/T_c)^{3/2}$. Ze vztahu (9.29) je vidět, že pouze částice v plynné fázi mají nenulové specifické hodnoty

$$v_2 = \frac{V}{N_2} = \frac{V}{N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} = \frac{1}{\rho_c} \quad , \quad s_2 = \frac{S}{N_2} = \frac{S}{N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}} = \frac{5}{2} \alpha k_B \quad , \quad (9.40)$$

pravá strana rovnice (9.39) je pak $(5/2) \alpha k_B \rho_c$. Oproti podle (9.29) (připome me $P = -\Omega/V$) máme

$$P = \alpha k_B T \rho_c = \alpha k_B T \frac{g \zeta \left(\frac{3}{2} \right)}{\lambda_{dB}^3} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{5}{2} \alpha k_B \rho_c \quad , \quad (9.41)$$

což je levá strana (9.39). Je tedy Clapeyronova a Clausiova rovnice opravdu splněna.

10. Elektronový plyn

10.1 Úplně degenerovaný elektronový plyn

Spin elektronu je $s=1/2$ a pokud neuvažujeme rozdělení energií na hladiny způsobené rozdílnou orientací spinu, klademe $g=2s+1=2$. Nejprve si vyzkoušíme vlastnosti úplně degenerovaného (nerelativistického) elektronového plynu. Rozumíme tím stav

s nejmenší možnou energií, tedy stav, kdy jsou postupně od nejnižší zaplněné energetické hladiny dvojicemi elektrony s opačně orientovanými spiny ať do vyerpání všech částic. Počet kvantových stavů elektronů, které se pohybují v objemu V , v intervalu velikosti hybností $(p, p+dp)$ je

$$n(p)dp = 2V \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3} . \quad (10.1)$$

Zaplněny jsou všechny hladiny ať po hodnotu p_F , danou vztahem

$$N = \int_0^{p_F} n(p)dp = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} , \quad (10.2)$$

odkud máme pro Fermiho hybnost p_F a Fermiho energii ε_F

$$p_F = \frac{2\pi}{\lambda_F} = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar , \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} . \quad (10.3)$$

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

$$\lim_{T \rightarrow 0 K} \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right] + 1} = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu = \Theta(\mu - \varepsilon) \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} , \quad (10.4)$$

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

$$\mu(T)|_{T=0K} = \varepsilon_F . \quad (10.5)$$

Celkovou energii soustavy získáme jako

$$U = \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} n(p) dp = \frac{V}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2 \hbar^3} \quad (10.6)$$

a po dosazení z (10.3)

$$U = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N = \frac{3}{5} N \varepsilon_F . \quad (10.7)$$

Stavovou rovnici dostaneme z obecného vztahu

$$PV = \frac{2}{3} U \Rightarrow P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F . \quad (10.8)$$

	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 $F_F [\text{eV}]$
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

10.2 Stavová rovnice nerelativistického plynu

Obdobně jako u bosonů pomocí základních vztahů zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{k_B T} &= -\frac{gV}{\lambda_T^3} F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ \rho &= \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right), \\ U &= \frac{3}{2} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (10.9)$$

Chemický potenciál je dán implicitně druhou rovnicí z (10.9) a stavová rovnice pak dosazením tohoto potenciálu do první z rovnic. Vzájemně si chování funkcí

$$F_{\frac{3}{2}}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{t^{1/2} dt}{e^{t-x} + 1}, \quad F_{\frac{5}{2}}(x) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{t^{3/2} dt}{e^{t-x} + 1}. \quad (10.10)$$

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

$$F_n(x) \doteq \exp[x] - \frac{1}{2^n} \exp[2x]. \quad (10.11)$$

Pro $x=0$ máme

$$F_n(0) = \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}}\right) \zeta(n). \quad (10.12)$$

Rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

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

když jsme p i po ítání vyuffili úpravy

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

Nejpracn j-í je nalezení p iblifného vyjád ení pro velké kladné hodnoty x . Nejprve provedeme substituci $t \rightarrow t+x$ a pak integraci per partes

$$F_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_{-x}^{\infty} \frac{(t+x)^{n-1}}{e^t + 1} dt = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_{-x}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} (t+x)^n dt . \quad (10.13)$$

První sou initel v integrandu je sudá funkce, která má maximum v $t=0$ a pro velké hodnoty $|t|$ exponenciáln klesá. M feme 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 $t=0$

$$F_n(x) \doteq \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt + \frac{1}{2} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 e^t}{(e^t + 1)^2} dt , \quad (10.14)$$

tedy

$$F_n(x) = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{\pi^2}{6} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} . \quad (10.15)$$

10.2.1 Nízka hustota, vysoká teplota

V tomto p ípad pouffijeme rozvoje (10.11). Pro chemický potenciál dostáváme výraz

$$\mu = k_B T \left\{ \ln \frac{N \lambda_T^3}{g V} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \lambda_T^3}{g V} \right\} \quad (10.16)$$

a pro energii

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \lambda_T^3}{g V} \right\} . \quad (10.17)$$

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

$$PV = N k_B T \left\{ 1 + B(T) \frac{N}{V} \right\} , \quad B(T) = \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} g} , \quad (10.18)$$

$B(T)$ je druhý viriálový koeficient, v na-em p ípad daný nikoliv opravou na vzájemnou interakci ástic, ale opravou na kvantové jevy.

10.2.2 Vysoká hustota, nízká teplota

Pouijeme rozvoj (10.15), tedy

$$F_{\frac{3}{2}}(x) = \frac{4x^{3/2}}{3\pi^{1/2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8x^2}\right), \quad F_{\frac{5}{2}}(x) = \frac{8x^{5/2}}{15\pi^{1/2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8x^2}\right). \quad (10.19)$$

Chemický potenciál ur ujeme tedy ze vztahu

$$N = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \frac{gV}{\lambda_T^3} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right\}. \quad (10.20)$$

P epíme vztah (10.20) pomocí Fermiho energie a Fermiho teploty $\varepsilon_F = k_B T_F$ na (pamatujme na $g=2$)

$$\varepsilon_F = \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right]^{2/3} \Rightarrow \mu \doteq k_B T_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]. \quad (10.21)$$

Pro energii pak máme

$$U = \frac{3}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]. \quad (10.22)$$

Stejnou opravu máme i ve stavové rovnici

$$PV = \frac{2}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]. \quad (10.23)$$

Z obecného vztahu

$$S = \frac{1}{T} [U - \Omega - \mu N] = \frac{1}{T} \left[\frac{5}{3} U - \mu N\right] \quad (10.24)$$

dostaneme dosazením z (10.21) a (10.22) pro entropii

$$S = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}. \quad (10.25)$$

Je tedy spln na t etí v ta termodynamiky ó entropie jde k nule pro teplotu jdoucí k absolutní nule.

Výsledky získané v prvním odstavci pro $T=0K$ budou tedy s dobrým p iblížením platit i p i kone ných teplotách, podmínkou pro platnost aproximace je

$$T \ll T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (10.26)$$

nebo také

$$\lambda_T \gg \lambda_F = 2 \left(\frac{\pi V}{3 N} \right)^{1/3} . \quad (10.27)$$

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

11. Nerovnováhný ideální plyn

11.1 Základní pojmy

Každý makroskopický stav ideálního plynu budeme charakterizovat následujícím způsobem. Rozdělíme všechny možné kvantové stavy do tří blízkých stavů, každá z nich obsahuje především stavy s velmi blízkou energií. Třídíme je pomocí indexů $j=1,2,\dots$. 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 předpokládáme předpokládáme, že G_j , ale také N_j jsou velká čísla.

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

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j . \quad (11.1)$$

11.2 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 sčtou na určité hladině). Potom jde o pravděpodobnost obsazení každou z N_j částic jednoho z G_j stavů variací s opakováním, ale podlenou počtem permutací N_j částic (částice jsou stejné)

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} . \quad (11.2)$$

Pro entropii tak máme

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma = k_B \sum_j \ln \Delta\Gamma_j = k_B \sum_j \left(N_j \ln G_j - \ln(N_j!) \right) . \quad (11.3)$$

Po aproximaci

$$\ln(N!) \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (11.4)$$

dostáváme pro entropii výraz

$$S = k_B \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} . \quad (11.5)$$

Vztah (11.5) p e pí-eme pomocí obsazovacích ísel na

$$S = k_B \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} . \quad (11.6)$$

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

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N \quad , \quad \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = U \quad , \quad (11.7)$$

hledáme extrém metodou Lagrangeových multiplikátor

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_k} (S + \alpha N + \beta U) = 0 . \quad (11.8)$$

Derivování dává

$$G_k (-k_B \ln \bar{n}_k + \alpha + \beta \varepsilon_k) = 0 \quad , \quad (11.9)$$

odkud pro obsazovací ísla

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{1}{k_B} (\alpha + \beta \varepsilon_k) \right] . \quad (11.10)$$

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

$$dU = T dS + \mu dN \quad , \quad (11.11)$$

takže

$$\alpha = \frac{\mu}{T} \quad , \quad \beta = -\frac{1}{T} \quad (11.12)$$

a dostáváme skute n Boltzmannovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right] . \quad (11.13)$$

Poznámka: P i kvasiklasické situaci je

$$G_j = \frac{\Delta p_{(j)} \Delta q_{(j)}}{(2\pi\hbar)^s} = \Delta \tau_{(j)} \quad , \quad N_j = n(p_{(j)}, q_{(j)}) \Delta \tau_{(j)} \quad , \quad (11.14)$$

kde s je počet stup volnosti. P ejdeme pak od sumace k integraci a pro entropii dostáváme vztah

$$S = k_B \int n \ln \frac{e}{n} d\tau \quad . \quad (11.15)$$

11.3 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 počet kombinací bez opakování, takže máme

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{(G_j - N_j)! N_j!} \quad . \quad (11.16)$$

Entropie je (včetně faktoriálů aproximujeme vztahem (11.4))

$$S = k_B \sum_j \left\{ G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j) \right\} \quad (11.17)$$

nebo popsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S = -k_B \sum_j G_j \left\{ \bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j) \right\} \quad . \quad (11.18)$$

Přidáním doplnujících podmínek (11.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Fermi-Diracovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right] + 1} \quad (11.19)$$

neboli po dosazení ze (11.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] + 1} \quad . \quad (11.20)$$

V jaké limit přejdeme od statistické váhy (11.16) ke klasické, dané vztahem (11.2)? Potřebné úpravy jsou

$$\begin{aligned} (G_j - N_j)! &\approx (G_j - N_j) \ln \frac{G_j - N_j}{e} = \\ G_j \ln \frac{G_j}{e} - N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) &\approx G_j! G_j^{-N_j} \quad , \end{aligned} \quad (11.21)$$

kde zanedbáváme zbytek

$$N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) \approx \frac{N_j^2}{2G_j} \quad . \quad (11.22)$$

11.4 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

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)!N_j!} \quad (11.23)$$

Při výpočtu entropie kromě přibližného vyjádření logaritmu faktoriálu velkých čísel podle (11.4) zanedbáme také jedničku oproti G_j a dostáváme

$$S = k_B \sum_j \left\{ (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j \right\} \quad (11.24)$$

nebo popsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S = k_B \sum_j G_j \left\{ (1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right\} \quad (11.25)$$

Přidáním doplnujících podmínek (11.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Bose-Einsteinovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{1 - \exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]} \quad (11.26)$$

neboli po dosažení ze (11.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad (11.27)$$

Pro přechod od statistické váhy (11.23) ke klasické hodnotě (11.2) upravujeme

$$\begin{aligned} (G_j + N_j - 1)! &\approx (G_j - 1 + N_j)! \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ &(G_j - 1)! \ln \frac{G_j - 1}{e} + N_j \ln(G_j - 1) - N_j + (G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1}\right) \approx G_j! G_j^{N_j} \end{aligned} \quad (11.28)$$

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

$$(G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1} \right) - N_j \approx -\frac{N_j^2}{2G_j} . \quad (11.29)$$

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

$$\begin{aligned} (G_j + N_j - 1)! &\approx (G_j - 1 + N_j) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ N_j \ln \frac{N_j}{e} + (G_j - 1) \ln N_j - (G_j - 1) + (G_j - 1 + N_j) \ln \left(1 + \frac{G_j - 1}{N_j} \right) &\approx N_j! N_j^{G_j - 1} \end{aligned} \quad (11.30)$$

a statistická váha je pak

$$\Delta \Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!} . \quad (11.31)$$

Entropie takového stavu je (opět zanedbáváme jedničku oproti G_j)

$$S = k_B \sum_j G_j \ln \frac{e N_j}{G_j} . \quad (11.32)$$

12. Kinetická teorie plynů

12.1 Liouvillova věta

Máme soustavu obyčejných diferenciálních rovnic

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(\{x\}) , \quad i=1,2,\dots,n , \quad (12.1)$$

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

$$g^t(x_i) = x_i + f_i(\{x\})t + O(t^2) , \quad t \rightarrow 0 . \quad (12.2)$$

Označme $D(0)$ oblast v n -rozměrném prostoru $\{x\}$ a $V(0)$ její objem a dále $V(t)$ objem oblasti $D(t)$, kde $D(t) = g^t D(0)$. Platí věta (přes opakující indexy se říkáme): Je-li $\partial f_i / \partial x_i = 0$, potom g^t zachovává objem

$$\frac{\partial f_i(\{x\})}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow g^t V(0) \equiv V(t) = V(0) . \quad (12.3)$$

Pro důkazy jsou potřebná dvě lemmata. Lemma 1: Platí

$$\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=0} = \int_{D(0)} \frac{\partial f_i}{\partial x_i} d^n x . \quad (12.4)$$

Obecně je

$$V(t) = \int_{D(0)} \det\left(\frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j}\right) d^n x, \quad \frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial f_i}{\partial x_j} t + O(t^2). \quad (12.5)$$

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

$$\det|\check{E} + \check{A}t| = 1 + \text{Tr}\check{A}t + O(t^2). \quad (12.6)$$

Důkaz je snadno vidět, protože pouze v součinu prvků na diagonále jsou členy nultého a prvního řádu v t , jak je vidět na příkladu

$$\begin{vmatrix} 1+a_{11}t & a_{12}t \\ a_{21}t & 1+a_{22}t \end{vmatrix} = 1 + (a_{11}+a_{22})t + (a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21})t^2. \quad (12.7)$$

Máme tak

$$\det\left(\frac{\partial g^t(x_i)}{\partial x_j}\right) = 1 + \text{Tr}\frac{\partial f_i}{\partial x_j} t + O(t^2) = 1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_i} t + O(t^2). \quad (12.8)$$

Dosazením do (12.5)

$$V(t) = \int_{D(0)} \left[1 + \frac{\partial f_i}{\partial x_i} t + O(t^2)\right] d^n x \quad (12.9)$$

a derivováním a položením $t=0$ dostáváme (12.4). Protože se $t=t_0$ nepožívá, můžeme neliší od $t=0$, můžeme psát také

$$\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=t_0} = \int_{D(t_0)} \frac{\partial f_i}{\partial x_i} d^n x. \quad (12.10)$$

Tím je důkaz dokončen, nebo

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_i} = 0 \Rightarrow \frac{dV(t)}{dt} = 0. \quad (12.11)$$

Speciálně pro soustavu Hamiltonových rovnic

$$\frac{dq^\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \quad \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \quad (12.12)$$

je

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial q^\alpha}\right) = 0. \quad (12.13)$$

12.2 Boltzmannova kinetická rovnice

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

$$dN|_t = f(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{(d^3 \vec{q} d^3 \vec{p})|_t}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (12.14)$$

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 Liouvillovy vety

$$(d^3 \vec{q} d^3 \vec{p})|_t = (d^3 \vec{q} d^3 \vec{p})|_{t_0}. \quad (12.15)$$

Také počet částic se nemění

$$dN|_t = dN|_{t_0}, \quad (12.16)$$

takže pro rozdělovací funkci musí být

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) = f(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0). \quad (12.17)$$

Derivováním (12.17) podle času dostáváme

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = 0. \quad (12.18)$$

Z Hamiltonových rovnic

$$\underbrace{\frac{d\vec{q}}{dt}}_{=\vec{v}} = \vec{\nabla}_p H, \quad \underbrace{\frac{d\vec{p}}{dt}}_{=-\vec{F}} = -\vec{\nabla}_q H \quad (12.19)$$

dosadíme do (12.18) a dostáváme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla}_q H \vec{\nabla}_p f - \vec{\nabla}_p H \vec{\nabla}_q f \equiv \{H, f\}. \quad (12.20)$$

V rovnovážném stavu jsou Poissonovy závorky H s f rovny nule

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \{H, f\} = 0 \Rightarrow f = f(H). \quad (12.21)$$

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

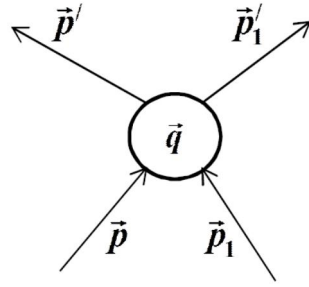
Zapomení srážek mezi částicemi vede k tomu, že počet částic v elementu fázového prostoru jedné částice ufl nemusí být konstantní. Je potom

$$\frac{df}{dt} = C(f) \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = C(f). \quad (12.22)$$

Předpokládáme, že při srážce se zachovávají jak hybnosti, tak energie částic

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}' + \vec{p}'_1, \quad \varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1 \quad (12.23)$$

a interakce se odehraje v jediném bodě konfiguračního prostoru \vec{q} . Abychom nemuseli psát



argumenty funkcí, budeme pro stručnost zápisu zkracovat

$$\begin{aligned} f(\bar{q}, \bar{p}, t) = f, \quad f(\bar{q}, \bar{p}_1, t) = f_1, \\ f(\bar{q}, \bar{p}', t) = f', \quad f(\bar{q}, \bar{p}'_1, t) = f'_1. \end{aligned} \quad (12.24)$$

Počet srážek s pechodem $\bar{p}, \bar{p}_1 \rightarrow \bar{p}', \bar{p}'_1$ za jednotku času v elementu objemu $dV = d^3 \bar{q}$ je dán vztahem⁹

$$\frac{d^3 \bar{q}}{(2\pi\hbar)^6} w(\bar{p}', \bar{p}'_1 | \bar{p}, \bar{p}_1) f f_1 d^3 \bar{p} d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}'_1, \quad (12.25)$$

kde vztah mezi pravděpodobnostmi pechodu a diferenciálním účinným přezem srážky je

$$\frac{w(\bar{p}', \bar{p}'_1 | \bar{p}, \bar{p}_1) d\bar{p}' d\bar{p}'_1}{|\bar{v} - \bar{v}_1|} = d\sigma(\bar{p}', \bar{p}'_1 | \bar{p}, \bar{p}_1). \quad (12.26)$$

Ve zkráceném zápisu budeme psát

$$w(\bar{p}', \bar{p}'_1 | \bar{p}, \bar{p}_1) = w, \quad w(\bar{p}, \bar{p}_1 | \bar{p}', \bar{p}'_1) = w'. \quad (12.27)$$

Bude nás tedy zajímat změna v obsazení elementu fázového prostoru za jednotku času při pevně dané hodnotě \bar{p} , tedy

$$C(f) \frac{d^3 \bar{q} d^3 \bar{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (12.28)$$

Úbytek je dán jako

$$\frac{d^3 \bar{q} d^3 \bar{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int w f f_1 d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}'_1, \quad (12.29)$$

⁹ Zápis s dV jako elementem objemu konfiguračního prostoru by byl obecnější i pro dvouatomovou molekulu (jde o pět nezávislých souřadnic (tři souřadnice tláče a dva úhly definující směr osy molekuly)). Pak také místo výrazu $d^3 \bar{p}$ by vystupoval element $d\Gamma$, obsahující tři složky hybnosti a dvě nezávislé složky momentu hybnosti, přičemž by se také faktor $2\pi\hbar$ vyskytoval ne ve třetí, ale v páté mocnině.

p ír stek jako

$$\frac{d^3 \bar{q} d^3 \bar{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int w' f' f_1' d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}_1' , \quad (12.30)$$

takfle celková zm na je

$$\frac{d^3 \bar{q} d^3 \bar{p}}{(2\pi\hbar)^6} \int (w' f' f_1' - w f f_1) d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}_1' . \quad (12.31)$$

Porovnáím (12.31) a (12.28) dostáváme

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int (w' f' f_1' - w f f_1) d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}_1' . \quad (12.32)$$

Dá se v obecnosti ukázat, fle platí

$$\int w(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma_1' = \int w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1') d\Gamma' d\Gamma_1' \quad (12.33)$$

A protofle f ani f_1 nezávisí na Γ' ani Γ_1' , m fleme vztahu (12.33) vyuffít k úprav (12.32) na

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int w' (f' f_1' - f f_1) d^3 \bar{p}_1 d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}_1' . \quad (12.34)$$

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

$$w' = w(\bar{p}, \bar{p}_1 | \bar{p}', \bar{p}_1') = w(\bar{p}', \bar{p}_1' | \bar{p}, \bar{p}_1) = w , \quad (12.35)$$

takfle m fleme v (12.34) psát w místo w' . Podle (12.26) máme pak

$$w d^3 \bar{p}' d^3 \bar{p}_1' = |\bar{v} - \bar{v}_1| d\sigma \quad (12.36)$$

a pro sráfkový len kone n

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\bar{v} - \bar{v}_1| (f' f_1' - f f_1) d\sigma d^3 \bar{p}_1 . \quad (12.37)$$

P ítom ufl p edpokládáme, fle za \bar{p}' a \bar{p}_1' jsme dosadili ze zákon zachování, takfle se integruje jen p es hybnosti \bar{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 sráfkového integrálu pro kinetické jevy v plynech je mořno u init pomocí pojmu st ední volné dráhy l ó st ední vzdálenosti, kterou urazí molekula mezi dv ma po sob jdoucími sráfkami. Tuto vzdálenost m fleme vyjád it pomocí ú inného pr ez σ a hustoty po tu ástic N z výrazu

$$\sigma l \sim \frac{1}{N} . \quad (12.38)$$

Je-li lineární rozměr molekul d a střední vzdálenost mezi molekulami \bar{r} , máme

$$\sigma \sim d^2 , \quad N \sim \frac{1}{\bar{r}^3} \Rightarrow l \sim \bar{r} \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^2 = d \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^3 . \quad (12.39)$$

Zavedení střední doby mezi srážkami

$$\tau = \frac{l}{v} \quad (12.40)$$

pak vede k hledanému odhadu Boltzmannova srážkového koeficientu

$$C(f) = -\frac{f - f_0}{\tau} , \quad (12.41)$$

kde f_0 je rovnovážná rozdělovací funkce.