



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Název projektu	Rozvoj vzdělávání na Slezské univerzitě v Opavě
Registrační číslo projektu	CZ.02.2.69/0.0./0.0/16_015/0002400

Termodynamika a statistická fyzika

Studijní text

Martin Blaschke

Opava 2019



**SLEZSKÁ
UNIVERZITA**
FILOZOFICKO-
PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA V OPAVĚ

Slezská univerzita v Opavě
Filozoficko-přírodovědecká fakulta
Ústav fyziky



Termodynamika a statistická fyzika

RNDr. Martin Blaschke, PhD.

Toto dílo podléhá licenci:



Creative Commons Uveďte původ-Zachovejte licenci 4.0

Znění licence dostupné na:

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>

verze 0.726 Opava 2019

Obsah

1	Předmluva	7
2	Úvod do termodynamiky	11
2.1	Terminologie	11
2.1.1	Termodynamické proměnné	12
2.2	Čtyři zákony termodynamiky	13
2.3	Nultá věta termodynamiky	14
2.3.1	Zápis termodynamických procesů	15
2.3.2	Teplota	15
2.3.3	Stupnice definována za pomoci ideálního plynu	15
2.3.4	Ideální plyn	17
2.3.5	Teplo Q	17
2.3.6	Tepelná kapacita	18
2.3.7	-1. věta termodynamiky	18
2.3.8	Práce	19
2.3.9	Příklady	21
2.4	První věta termodynamiky	24
2.4.1	Ekvipartiční teorém	25
2.4.2	Různé procesy	26
2.4.3	Jouleova expanze	26
2.4.4	Jouleův–Thomsonův experiment	28
2.4.5	Mayerův vztah	30
2.4.6	Adiabatický proces	32
2.4.7	Příklady	33
2.5	Druhá věta termodynamiky	34
2.5.1	Pfaffovy diferenciální formy	35
2.5.2	Spontánní děje	36
2.5.3	Některé cykly	39
2.5.4	Carnotův	40
2.5.5	Gibbsův paradox	41
2.5.6	Příklady	41
2.6	3. věta termodynamiky	42
2.7	Reálné plyny	42

2.7.1	Kompresibilní faktro Z	42
2.7.2	Viriálový rozvoj	43
2.8	Termodynamické potenciály	43
2.8.1	Gibbsova volná energie	43
2.8.2	Chemický potenciál	43
2.8.3	Maxwellovy relace	44
3	Statistická fyzika	47
3.1	Statistická Mechanika	47
3.1.1	Fázový objem	48
3.1.2	Definice rovnováhy	50
3.1.3	Fluktuace	50
3.1.4	Definice souboru	52
3.1.5	Ergodický problém	52
3.1.6	Liouvilleův theoreém	53
3.1.7	Základní soubory	54
3.2	Mikrokanonický soubor	55
3.2.1	Příklady	58
3.3	Kanonický soubor	58
3.3.1	$Z \Rightarrow$ termodynamické veličiny	60
3.4	Princip maximální entropie	61
3.4.1	Postulát o stejné apriorní pravděpodobnosti	62
3.4.2	Boltzmannova myšlenka	62
3.4.3	Ideální plyn v kanonickém souboru	66
3.5	Velký kanonický soubor	66
3.5.1	Dvou atomový plyn	67
3.5.2	Interakce	69
3.5.3	Van der Waalsova stavova rovnice	72
3.5.4	Klastrový rozvoj	74
3.6	Fázové přechody	78
3.6.1	Přechod kapalina–plyn	78
3.6.2	Fázová rovnováha	80
3.6.3	Maxwellův postup	81
3.6.4	Princip minimální energie	82
3.6.5	Meta-stabilní stavy	82
3.6.6	Clasiuosa–Claipeyronova rovnice	82
3.6.7	Klasifikace fázových přechodů	84
3.6.8	Aproximativní řešení Clausiovi–Clapeyronovi rovnice	84
3.6.9	Příklady	85
3.6.10	Kritický bod	85
3.6.11	Princip korespondujících stavů	86
3.6.12	Kritické exponenty	87
3.6.13	Fluktuace	89

3.6.14	Zobecněná Redlichova–Kwongova stavová rovnice	90
3.7	Isingův model	90
3.7.1	Isingův model jako mřížková aproximace pro plyny	91
3.7.2	Teorie středního pole	91
3.7.3	Případ $B = 0$	93
3.7.4	Případ $B \neq 0$	94
3.7.5	Kritické exponenty	95
3.7.6	Použitelnost teorie středních polí	96
3.8	Přesná řešení Isingova modelu	97
3.8.1	Isingův model v $d = 1$ dimenzích	97
3.9	Příklady	98

Kapitola 1

Předmluva

Tato skripta vznikla na základě přednášek, které jsem měl tu čest přednést na půdě Slezské univerzity v Opavě. Dosavadní verze není zcela hotová a vyžaduje gramatickou korekci, dodělat některé podkapitoly, obrázky, kontrolu překlepů a kontrolu logické a pedagogické návaznosti probírané látky. V posledních dvou bodech využívám hojně svých studentů, kterým tímto velmi děkuji za spolupráci.

Dosavadní verze slouží pouze k potřebám studentů Slezské univerzity a není vhodná k volnému šíření na internetu.

Syllabus

- Základní pojmy a definice. Termodynamický systém a jeho okolí. Uzavřený, otevřený a izolovaný systém. Homogenní vs. heterogenní systém. Termodynamické proměnné, stavové vs. procesní proměnné, extenzivní vs. intenzivní proměnné.
- Pfaffovy formy. Úplný a neúplný diferenciál. Věta o pěti ekvivalencích. Rovnice 90% termodynamiky. Pravidlo “mínus jedničky”. Geometrický význam holonomnosti a neholonomnosti Pfaffových forem. Metoda Lagrangeových multiplikátorů.
- Nultá věta termodynamiky, termodynamická rovnováha. První věta termodynamiky, teplo a práce. Kapacity. Systémy se zápornou kapacitou. Základní termodynamické procesy, izotermický, adiabatický apod. Fluktuace.
- Druhá věta termodynamiky a její formulace. Clausiův a Carathéodoryho princip. Entropie. Integrační faktor. Statistická definice entropie. Princip maximální entropie. Vratné a nevratné procesy.
- Vratný Carnotův cyklus. Účinnost vratných cyklů. Účinnost nevratných cyklů. Třetí věta termodynamiky.
- Termodynamické potenciály. Entalpie, Volná energie, Gibbsův potenciál. Maxwellovy vztahy. Joulův-Thomsonův jev.
- Termodynamické vlastnosti ideálního plynu. Vnitřní energie. Ekvipartiční teorém. Stavová rovnice. Mayerův vztah. Entropie ideálního plynu. Gibbsův paradox. Van der Waalsův plyn. Fyzikální interpretace van der Waalsových konstant.
- Fáze a fázové přechody. Chemický potenciál. Eulerova rovnice, Gibbsův–Duhemův vztah. Gibbsovo fázové pravidlo, Clausiova–Clapeyronova rovnice.
- Základní pojmy statistické mechaniky. Mikrokanonický soubor, Kanonický soubor. Boltzmannovo rozdělení. Maxwell-Boltzmannovo rozdělení.
- Grandkanonický soubor. Kvantová rozdělení. Nerozlišitelnost částic. Boseho–Einsteinovo rozdělení. Diracovo–Fermiho rozdělení.

Kapitola 2

Úvod do termodynamiky

Termodynamika se zabývá teplem a především, jak už název disciplíny naznačuje jeho přesunem neboli tokem.

Termodynamika byla vytvořena (či objevena – záleží na filozofickém úhlu pohledu) především v 18. a 19. století během industriální revoluce. Používání fosilních paliv a parního stroje¹, dokonce vedly k prvním úvahám o vlivu CO₂ na globální klima.

Svante Arrhenius, švédský fyzik, který na základě jednoduchého modelu v roce 1896 předpověděl, že za 2000 let dojde k tepelné katastrofě v důsledku nahromadění CO₂.



*Svante Arrhenius
(1897–1927)*

Termodynamika má značně široké uplatnění. Její obecné poučky se používají v astrofyzice, především v oblasti výzkumu neutronových hvězd, ale i černých děr a v odvětvích teoretické fyziky, kde se předpokládají emergentní vlastnosti některých fyzikálních pojmů, které se v jiných teoriích pokládají za fundamentální. Kupříkladu, pojmy jako je prostoročas, částice a pod. Jedná se především o teorii strun a různé jiné pokusy o kvantovou gravitaci. Termodynamika nachází uplatnění i v poněkud nezvyklých oblastech jako je kupříkladu ekonomie.

Termodynamika byla vytvořena dříve, než se vědělo o existenci atomů a molekul. Jedná se o tzv. fenomenologickou vědeckou disciplínu, tj. zkoumá makroskopické vlastnosti hmoty aniž by se soustředila na vysvětlení těchto vlastností z mikroskopického hlediska. Tím se naopak zabývá statistická fyzika, kterou v tomto smyslu můžeme nazývat teorií fundamentální.

Termodynamika je vědou empirickou. Opírá své znalosti o velké množství provedených experimentů. Základní pilíře těchto experimentů jsou shrnuty do čtyř robustních zákonů. Než zákony definujeme, pár slov k základní terminologii.

2.1 Terminologie

2.1 **Termodynamický systém** je ta část vesmíru, většinou nějak vhodně ohraničená kterou popisujeme pomocí termodynamických veličin a studujeme její vývoj.

¹Za zmínku stojí uvést, že parnímu stroji konkuroval tzv. Stirlingův motor.

Správné pochopení, kde se nalézají hranice systému, je vždy zásadní k pochopení fyzikálního problému. Nesprávné rozlišení systému a okolí může vést k zdánlivému porušení některých termodynamických zákonů.

2.2 **Okolí** systému je zbytek vesmíru. Zpravidla má okolí idealizované vlastnosti (tepelný zásobník s nekonečnou zásobou energie, apod.).

2.3 **Hranice** je logický průnik systému a jeho okolí. Hranice může být tvořena hmotou, třeba nádobou obsahující kapalinu a plyn, ale může být také čistě abstraktní, kupříkladu se můžeme rozhodnout studovat metr krychlový vzduchu v rohu místnosti.

Vlastnosti hranice systému hrají klíčovou roli pro vlastnosti samotného systému. Proto rozdělujeme systémy, podle vlastností jejich hranic, do následujících kategorií:

2.4 **Otevřený systém** dovoluje hmotám i energiím volně procházet hranicemi systému. Příklad: člověk.

2.5 **Uzavřený systém** dovoluje pouze energiím (teplo, práce) volně procházet hranicemi systému. Příklad: uzavřená sklenice.

2.6 **Izolovaný systém** zpravidla dovoluje pouze energii ve formě práce komunikovat ze svým okolím. Příklad: dokonalá termoska.

Systém může dále být **homogenní**, tj. dokonale promíchaný, nebo **heterogenní**, tj. složený z různých fází hmoty. Například sklenice vody s kostkou ledu, je heterogenní systém, neboť obsahuje dvě fáze vody. Mléko, je příkladem homogenního systému, který je složen z obrovského množství složek (voda, tuky, enzymy, proteiny, vápník a různé další atomy).

Důležité rozdělení je také vzhledem k rovnovážnosti. Pokud je systém v **rovnováze**, dají se na něj přímo aplikovat zákony termodynamiky. **Kvazi-rovnovážné** systémy jsou takové, kde podmínka termodynamické rovnováhy je splněná v každém bodě, vzhledem k dostatečně malému okolí, ale už nemusí být splněna celkově. V takovýchto systémech zpravidla dochází k točím termodynamickým veličinám (teplo, tlak), ale tyto toky probíhají dostatečně pomalu a umožňují použití lokálních rovnovážných veličin. Systémy v nerovnováze se nedají účinně popsat pomocí termodynamiky. Příkladem mohou být systémy, kde dochází k turbulentním jevům, prudkým reakcím (výbuch).

2.1.1 Termodynamické proměnné

Termodynamické proměnné jsou makroskopické parametry vhodné k popisu termodynamických jevů (snadná měřitelnost apod.). Mohou mít emergentní podstatu (tlak, teplota), ale také mohou být fundamentální (energie).

Tabulka 2.1: Příklady termodynamických veličin a jejich dělení

Veličina	Značka	Vnější	Stavová	Extenzivní
Vnitřní energie	U	ne	ano	ano
Teplo	Q	ano	ne	ano
Teplota	T	ne	ano	ne
Tlak	p	ne	ano	ne
Práce	W	ano	ne	ano
Objem	V	ano	ano	ano
Entropie	S	ne	ano	ano

Dělíme je na **Vnější** a **Vnitřní** – podle původu, na **Stavové** a **Procesní** podle toho jestli záleží na paměti systému a na **Extenzivní** a **Intenzivní** podle toho zda-li závisí na počtu částic či nikoliv. Extenzivní veličiny mohou být snadno převedeny na intenzivní tak, že je podělíme počtem částic N , nebo počtem molů n . V druhém případě dostáváme známé molární veličiny jako je například molární objem $\bar{V} \equiv V/n$.

Jelikož je každá z dvojic dělení pravá dichotomie, můžeme termodynamické veličiny a jejich rozdělení, upravit do jednoduché tabulky, viz 2.1.

K popisu stavu homogenního, jedno-složkového systému stačí znát počet částic N (či ekvivalentně počet molů n) a dvě stavové veličiny (třeba tlak p a teplotu T). Toto empirické zjištění dobře demonstruje sílu termodynamiky. K popisu stavu některých systému stačí velice málo informací.

2.2 Čtyři zákony termodynamiky

Každý z těchto robustních zákonů (vět) definuje nějakou termodynamickou veličinu a nějaký důležitý koncept. Představují základní pilíře termodynamiky a proto je dobré si prvně udělat celkový náhled na tyto zákony, které si poté probereme podrobněji v samostatných kapitolách.

2.1 Nultý zákon definuje teplotu a zavádí koncept termodynamické rovnováhy.

2.2 První zákon definuje energii U a koncept její zachování. Povoluje všechny procesy, které zachovávají energii. Tepelný stroj, který porušuje první zákon termodynamiky a tudíž je schopen vytvářet energii z ničeho, se nazývá **perpetum mobile prvního druhu**.

2.3 Druhý zákon definuje entropii S a ustanovuje šipku času. Ustanovuje teplo, jako odpadní formu energie a ukazuje, že dokonalá účinnost procesu je možná pouze za přítomnosti chladiče o teplotě 0 K . Tepelný stroj, který porušuje druhý zákon termodynamiky a je schopen dokonale účinné přeměny tepla v práci, se nazývá **perpetum mobile druhého druhu**.

2.4 Třetí zákon dává absolutní číselnou hodnotu entropii a ustanovuje nemožnost dostat systém do teploty 0 K v konečném čase.

2.3 Nultá věta termodynamiky

Nultá věta termodynamiky pojednává o základním předpokladu **rovnováhy** či přesněji **Termodynamické rovnováhy**. Systém se za jistých vhodných podmínek, které se většinou týkají jeho izolace, v čase vyvíjí do stavu, kdy všechny termodynamické veličiny jsou konstanty v čase. Tomuto stavu říkáme termodynamická rovnováha.

Stav termodynamické rovnováhy je tedy takový stav makroskopického systému, v němž makroskopické veličiny f jsou rovny svým středním hodnotám \bar{f} .

Jako předpoklad je nultá věta velmi intuitivní z naší každodenní zkušenosti. Je to zákon *selského rozumu*. V pozdějších kapitolách uvidíme, že se pomocí nultého zákona dá definovat pojem **teplota**.

Je třeba však mít na paměti, že lokálně se tento předpoklad snadno poruší (chemické a jaderné reakce a pod.)

Rovnováha podléhá zákonu tranzitivity. Pokud je systém A v termodynamické rovnováze se systémem B a C pak rovněž platí, že systém B je v termodynamické rovnováze se systémem C.

Je zřejmé, že pro termodynamickou rovnováhu platí symetrie; neboli $A \rightarrow B$ implikuje opačnou relaci $B \rightarrow A$.

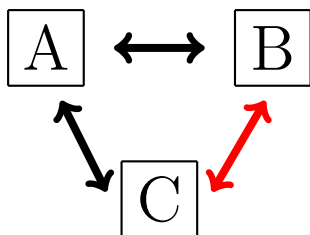
Dá se i poněkud stroze tvrdit, že striktně matematicky vzato platí pro systém v termodynamické rovnováze, že je v termodynamické rovnováze i sám se sebou ($A \rightarrow A$). To znamená, že termodynamická rovnováha je relace ekvivalence a je proto vhodné v zápisu používat $=$.

K pojmu termodynamické rovnováhy se zavádí dva postuláty.

2.1 Každý makroskopický systém dospěje po určitém čase (relaxační doba τ) do stavu termodynamické rovnováhy, je-li ponechán bez vnějších zásahů.

2.2 Stav termodynamické rovnováhy homogenního systému je jednoznačně určen dvěma vnitřní veličinami a souborem všech vnějších veličin. Všechny ostatní vnitřní veličiny, jsou vyjádřeny jako jejich funkce.

Příklad: Stav ideálního plynu můžeme určit teplotou T počtem částic N a vnější veličinami a sice objemem V . S trochou nadsázky se dá za vnější veličinu považovat i hodnoty přírodních konstant. Ostatní vnitřní veličiny, jako je tlak P , Entropie S , vnitřní energie U , tepelné kapacity C a pod. jsou určeny funkcemi těchto veličin.



Uvedme pár pro ideální plyn. Tlak je dán vztahem

$$P = \frac{NkT}{V}, \quad (2.1)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Vnitřní energie je určena

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (2.2)$$

2.3.1 Zápis termodynamických procesů

Jak už bylo naznačeno, síla termodynamiky spočívá v tom, že složité systémy, které jsou však v rovnováze, popisuje jen několika málo veličinami. Kupříkladu, mějme 3 moly molekul vodíků v plynném skupenství, při tlaku 1 bar a teplotě 80 °C. Stav takového systému zapisujeme



Jakékoliv dva stavy systému, které se dají spojit **vratnou cestou** (probíhající tak, aby se v každém kroku neporušili podmínky termodynamické rovnováhy), zapisujeme pomocí znaku pro rovnost. Například, uvažujme dva stavy:



kteřé se liší pouze koncovým tlakem a teplotou. Pojmy cesta a vratný a nevratný děj si podrobněji probereme v následujících kapitolách.

2.3.2 Teplota

Teplotu definujeme pomocí nultého zákona. Z empirické zkušenosti víme, že teplo (jistá forma energie) proudí, z “teplého” tělesa na “studené”. Z praktického hlediska můžeme buď přímo měřit tok tohoto tepla a nebo sledovat jak se mění vlastnosti systému, přitom jak z něj teplo odchází. Může se kupříkladu měnit elektrický odpor systému, jeho barva, povrchové napětí atd. Pokud je však systém v rovnováze, měla by existovat veličina, která udává stav systému, nehledě na způsobu jakým tuto veličinu budeme měřit. Nazýváme ji **teplota**. Díky tranzitivní vlastnosti nultého zákona můžeme definovat přístroj, který teplotu měří: Teploměr. Škálu, či jednotky, k měření teploty můžeme definovat jak chceme pomocí jasně definovaných referenčních bodů a způsobem jak tyto body následně proložit.

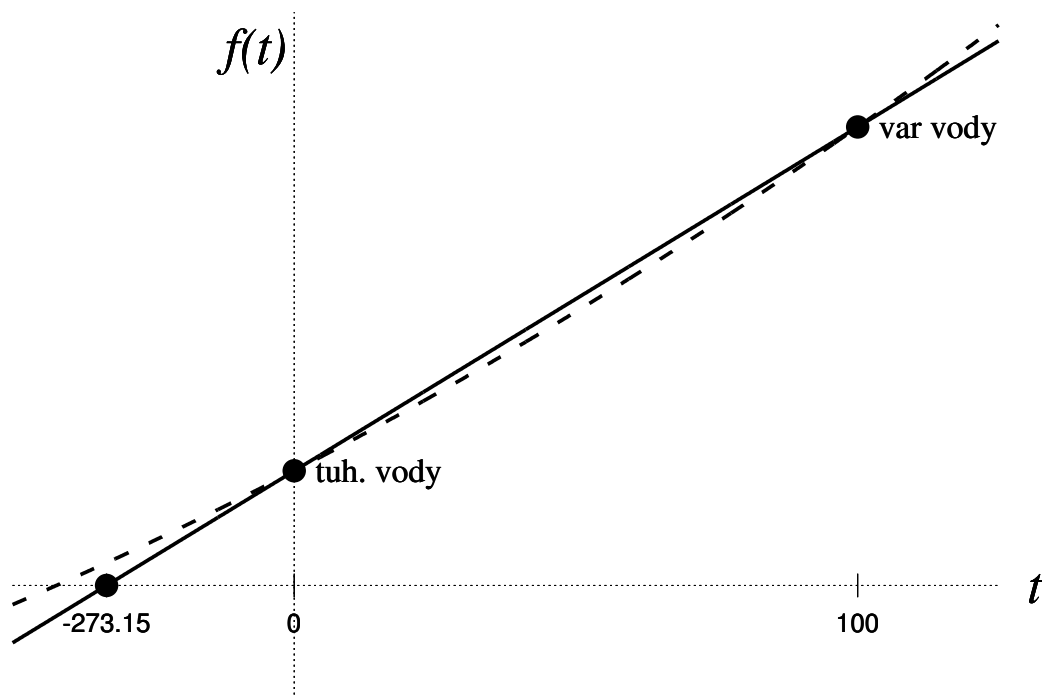
Mezi nejznámější stupnice patří: Celsiova, Farenheitova a Kelvinova.

2.3.3 Stupnice definována za pomocí ideálního plynu

Celsiova a Kelvinova stupnice

Empiricky zjištěný Boyleův zákon, platný pro všechny plyny říká, že:

$$\lim_{p \rightarrow 0} p\bar{V} = f(T), \quad (2.3)$$



Obrázek 2.1: Celsiusova stupnice. Referenční body, tedy var a tuhnutí vody za tlaku 1 bar, jsou lineárně proloženy (plná čára). Čerchovaná čára, představuje příklad jiného, nelineárního proložení. Liší se především pozicí absolutní nuly.

kde p je tlak, \bar{V} je molární objem a $f(T)$ je libovolná funkce teploty.

Tuto vlastnost využil švédský fyzik, Anders Celsius k vytvoření škály měřící teplotu. Potřebujeme dva referenční body. Celsius využil dva známé fyzikální procesy. Var vody za normálního tlaku označil jako 100 stupňů a mrznutí vody za 0 stupňů. Tyto dva referenční body lze v principu proložit libovolnou křivkou a vytvořit teplotní škálu. Celsius použil nejjednodušší křivku, která se nabízí, a sice přímku.

Proložení vidíme, že teplotní stupnice dosahuje i záporných hodnot funkce $f(T)$. Pro plyny je však nemožné, aby byl součin tlaku a molárního objemu záporný (neplatí pro kapaliny, viz Sekvojovec obrovský). Tento bod, -273.15°C představuje absolutně nejnižší teplotu, která dává fyzikální smysl.

Tohoto faktu se využívá v **Kelvinovi** stupnici, pojmenované podle skotského fyzika a šlechtice, lorda Kelvina z Largsu a absolutní nula, se pokládá jako první referenční bod. Druhým referenčním bodem pro Kelvinovu stupnici se zvolil trojný bod vody, který má tu výhodu, že je přesněji definovaným pojmem, než var vody při normálním tlaku. Trojnému bodu je pak dána teplota $T = 273.16 \text{ K}$ při tlaku $p = 6.1 \times 10^{-3} \text{ barů}$.



Anders Celsius
(1701–1744)

Fahrenheitova stupnice

Stupeň Fahrenheita (značka °F) je jednotka teploty pojmenovaná po německém fyzikovi Gabrielu Fahrenheitovi. Dnes se používá převážně v USA.

Vychází ze dvou základních referenčních bodů. Teplota 0 °F je nejnižší teplota, jaké se podařilo Fahrenheitovi dosáhnout (roku 1724) smícháním chloridu amonného, vody a ledu a 98 °F teplota lidského těla. Později byly referenční body upraveny na 32 °F pro bod mrazu vody a 212 °F bod varu vody. Tyto referenční body jsou od sebe vzdáleny 180 stupňů, tudíž jeden stupeň Fahrenheita odpovídá 5/9 kelvinu nebo stupně Celsia.

*Existuje stejná
teplota v
jednotkách °F a
°C?*

$$C = \frac{5(F - 32)}{9}. \quad (2.4)$$

Dnes se Fahrenheitova stupnice oficiálně používá v USA, jeho závislých územích (např. Portoriko, Guam), Belize a Kajmanských ostrovech. Dále se v omezené míře používá v Kanadě a ve velmi omezené míře na Britských ostrovech.

2.3.4 Ideální plyn

Z předchozích úvah můžeme odvodit stavovou rovnici pro ideální plyn. Neboť tím, že jsme zvolili v obou stupnicích lineární proložení referenčních bodů, platí:

$$\lim_{p \rightarrow 0} p\bar{V} = f(T) = \frac{f(\text{trojny bod})}{273.16} T \equiv RT, \quad (2.5)$$

kde konstanta R se nazývá **universální plynová konstanta**. Její hodnota je přibližně $8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tato rovnice je platná pro všechny plyny. Za ideální plyn definujeme takový plyn, pro který tato rovnice platí i v případě, že neděláme limitu. Z toho vyplývá, že stavová rovnice ideálního plynu je:

$$pV = nRT. \quad (2.6)$$

Ideální plyn je však přílišné zjednodušení pro reálné plyny a většinou platí je pro velmi omezené rozpětí teplot.

V dalších kapitolách uvidíme, že stavová rovnice pro ideální plyn popisuje systém molekul (hmotných bodů), které spolu neinteragují. Popřípadě, můžeme říct, že molekuly spolu interagují pouze dokonalé pružnou srážkou.

2.3.5 Teplo Q

Nyní, když máme přesněji definovaný pojem teploty, je vhodné si teplo Q definovat jako množství energie potřebné k ohřátí určitého množství materiálu. Takto všeobecná definice naznačuje, že teplo Q je také závislé na cestě, neboli na konkrétních detailech procesu ohřívání a tedy, že teplo není veličinou stavovou ale procesní.

Znaménková konvence je v těchto skriptech zvolena tak, že pokud je teplo do systému dodáváno z okolí, je kladné. Tato konvence koresponduje s již zavedenou konvencí u práce, ve smyslu, že pokud z okolí (tedy přeneseně my) přesouváme jakoukoliv energii do systému, tato energie je kladná.

2.3.6 Tepelná kapacita

Převodní vztah mezi dodaným teplem a změnou teploty systému je určen **tepelnou kapacitou**:

$$\delta Q = C_{\text{cesta}} dT. \quad (2.7)$$

Zjevně jde o veličinu procesní, neboli závislou na způsobu (cestě) ohřívání.

Mezi nejčastěji uvažované cesty patří izochora a izobara. Korespondující tepelné kapacity jsou C_V a C_P , kde indexy označují ty veličiny, které jsou při procesu neměnné.

Z definice kapacit je zřejmé, že jich můžeme definovat libovolné množství. Je možné si zvolit jakoukoliv cestu, krom izotermy.

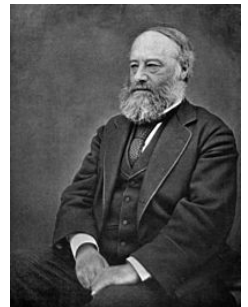
Vztah mezi teplem a teplotou byl zevrubně zkoumán Jamesem P. Joulem mezi léty 1837 a 1847. Existuje několik (pravděpodobně apokryfních) příběhů o tom, proč začal hledat tento vztah (zbytkové teplo z kanonů, rozdíl tepot vod pod a nad vodopem a pod.). V roce 1843 představuje vědecké společnosti svůj slavný experiment demonstrující vztah mezi mechanickou prací a teplem nutným k ohřátí jednoho kilogramu vody. Díky tomuto experimentu se nám dodnes zachovala jednotka pro teplo, **kalorie** (cal) definována jako množství tepla potřebné k ohřátí jednoho *gramu* vody o jeden stupeň Celsia. Převodní vztah mezi kalorií a SI jednotkou pro energii je

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}.$$

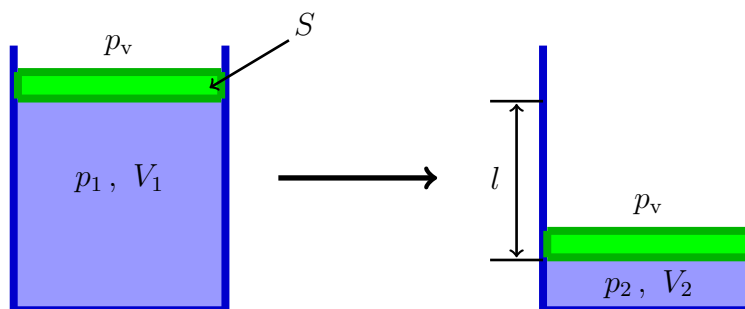
Tento vztah platí přesně, pokud hovoříme o tzv. termodynamické Kalorii. V praxi, zejména v potravinářském průmyslu se rovněž užívá tzv. velká kalorie, či kilogramkalorie (Cal) definována jako jedna kilo kalorie (1 Cal= 1 kcal).

2.3.7 -1. věta termodynamiky

Leonard Susskind propaguje zavedení i tzv. -1 věty termodynamiky, která je jednoduše řečeno zákonem zachování informace. Informace nemůže být ani zničena ani vytvořena. Jedná se o princip, který je natolik fundamentální (ale zároveň nejasný), že bývá většinou přehlížen a automaticky mlčky přijímán. Tento princip, zjednodušeně, zakazuje systémům “zapomínat” jejich momentální stav a zajišťuje absolutní (alespoň v principu) dohledatelnost (či vypočitatelnost) stavu daného systému z minulosti vesmíru. Tento princip je napadán existencí černých děr, které se chovají, jako jednosměrné membrány a umožňují tak informaci “schovat” pod horizont.



James P. Joule
(1818–1889)



Obrázek 2.2: Schématické odvození mechanické práce.

2.3.8 Práce

V termodynamice se většinou zabýváme prací, která vzniká expanzí nějakého materiálu.

Jedná se tedy o práci mechanickou. Její schématické odvození vypadá následovně:

$$W = F l = p_v S l = p_v \Delta V, \quad (2.8)$$

kde p_v představuje vnější tlak působící na píst (viz Obr. 2.2). Je velmi důležité, že tlak uvedený v rovnici pro práci je tlakem vnějším. Pouze pro vratné procesy se vnější tlak rovná i tlaku samotného systému.

Konvenci volíme tak, že pokud okolí koná práci, je tato práce kladná. Jelikož v takovém případě je změna objemu ΔV záporná, musíme naši definici práce obohatit o záporné znaménko. Dostáváme známý výraz pro mechanickou práci v termodynamice

$$W = -p_v \Delta V. \quad (2.9)$$

V diferenciální zápise:

$$\delta W = -p_v dV, \quad (2.10)$$

neboť práce není úplný diferenciál.

$$W = - \int_{\text{cesta}} p_v dV. \quad (2.11)$$

Jako příklad uvažujme izotermickou expanzi do vakua. Na Obr 2.3 je tato situace nastíněna vlevo. Plyn pod tlakem p_1 a objemem V_1 je uzavřen za pomoci pístu. Poté, co jsou odstraněny západky č. 1, se píst rychle přesune nahoru a narazí do západek č. 2. Tento děj je natolik rychlý, že můžeme zanedbat jakékoliv ochlazení plynu a považovat děj za izotermický, především pokud je nádoba dobře izolována od okolí. Později se přesvědčíme, že izotermická podmínka pro tento nevratný děj je zcela správná v případě ideálního plynu.



Obrázek 2.3: Expanze plynu do vakua a proti konstantnímu tlaku p_2 .

Práci pro takto uvažovaný proces můžeme vyjádřit jako

$$W = - \int_1^2 p_v dV. \quad (2.12)$$

Tento výraz je však zřejmě nulový neboť vnější tlak p_v , čili tlak vakua, je roven nule. Tento fakt, je často matoucí, neboť máme tendenci zapomínat, že práce se počítá z vnějšího tlaku a že, jak uvidíme, vnější tlak se rovná vnitřnímu pouze pokud je práce konána vratně.

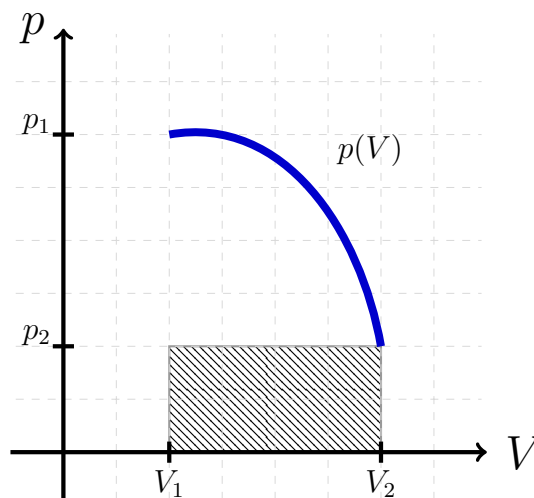
Jako další příklad uvažujme izotermickou expanzi proti konstantnímu vnějšímu tlaku (Obr. 2.3 vpravo). V tomto případě je vnějšímu konstantnímu tlaku dosaženo položením závaží o dané hmotnosti na píst. Hmotnost je zvolena tak, aby tlak vyvolaný na plochu pístu byl roven p_2 . Píst se tedy rozpíná proti gravitačnímu poli, díky čemuž klesá tlak plynu p_1 . Píst se zastaví v momentě, kdy se vnitřní a vnější tlaky vyrovnají ($p_1 = p_2$). Tento bod je v obrázku označen západkou, č.2, ale v principu by tam žádná západka být nemusela, neboť píst se v tomto místě zastaví zcela samovolně. Pro názornost, váhu pístu a plynu samotného zanedbáváme vzhledem k váze závaží.

Za těchto experimentálních podmínek je výraz pro práci roven:

$$W = - \int_1^2 p_v dV = -p_2(V_2 - V_1). \quad (2.13)$$

Technická poznámka: abychom dosáhli toho, že expanze probíhá izotermicky, je potřeba celý systém přivést do kontaktu s tepelnou lázní, neboť v tomto případě již nemusí expanze probíhat rychle.

Změnu tlaku plynu samotného při procesu expanze udává stavová rovnice, neboli závislost tlaku p na objemu V (teplota T je držena konstantní). Celý tento proces si můžeme znázornit v p - V diagramu. Ze startovní pozice v bodě p_1, V_1 se systém vyvíjí do konečného bodu p_2, V_2 podél křivky definované nějakou stavovou rovnicí. Přičemž v diagramu vidíme, že práce vykonaná je velikostně rovna vyplněnému obdélníku, neboť jeho obsah je $p_2(V_2 - V_1)$. Je patrné, že proces s jedním závažím nedosahuje maxima možné vykonané práce. Maximum možné vykonané práce je znázorněnou plochou pod křivkou.



Obrázek 2.4: Náčrtek důkazu, že maximum vykonané práce je dosaženo pouze v případě vratných procesů.

Této situace bychom dosáhli v případě, že bychom vnější tlak korigovali natolik jemně, aby se neustále rovnal tlaku vnitřnímu. To by se dalo zařídit kupříkladu tak, že bychom z pístu neustále odendávali nekonečně malé závažíčka. Práce by se pak spočetla jako integrál z podél křivky definované stavovou rovnicí plynu (viz Obr. 2.4).

Protože jsou si během procesu vnější a vnitřní tlak rovny, není možné rozhodnout, kterým směrem by se měl píst pohybovat. Jinými slovy, tento proces je **vratný**. Mohl by probíhat i opačně.

Dostáváme se k důležitému zjištění, že maximální práce nastává pokud je proces vratný.

Nabízí se otázka, odkud systém získal tolik energie, aby mohl vykonat nejvíce možné práce. Vzhledem k tomu, že proces byl uskutečněn vratně, probíhal velmi pomalu (v principu nekonečně pomalu) a měl tedy dostatek času odebírat teplo Q z tepelné lázně. Můžeme tedy jinými slovy říct, že vratné procesy jsou ty, při kterých je vyměněné teplo největší.

2.3.9 Příklady

Za normální podmínky považujeme: tlak $p = 101325$ Pa a teplotu $T = 273.15$ K.

2.1 Jaký objem zaujímá 1 mol ideálního plynu při teplotě $T = 0$ °C a za atmosférického tlaku.

[$V \sim 22.4$ l]

2.2 Do varné konvice s výkonem $P = 2000$ W jsme nalili vodu o objemu $V = 1.2$ l a teplotě $T = 15$ °C. Když se voda začala vařit, konvice vypnula. Jak dlouho

trval ohřev? Ve skutečnosti byl ohřev asi o 30 s delší, co z toho plyne?

$$[t = 213 \text{ s}, \eta = 87.7\%]$$

- 2.3 Za jak dlouho elektrická konvice s příkonem 1.2 kW a účinností 90% uvede do varu 2 kg vody o počáteční teplotě 10 °C?

Pozn.: Ztráty tepla dané ohřevem samotné konvice jsou zahrnuty v účinnosti konvice, tepelnou kapacitu konvice tedy není třeba uvažovat.

$$[t = 11.6 \text{ min}]$$

- 2.4 Vlak o hmotnosti $m = 0.5 \text{ Tg}$, jedoucí rychlostí $v = 72 \text{ km/h}$, byl brzděním zastaven za dobu $t = 40 \text{ s}$. Jaké teplo Q vzniklo při brzdění za předpokladu, že veškerá pohybová energie se změnila v teplo?

$$[100 \text{ GJ}]$$

- 2.5 Benzen má při teplotě $T = 0 \text{ °C}$ hustotu $\rho = 900 \text{ kg m}^{-3}$ a teplotní součinitel objemové roztažnosti $\beta = 12 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$. Při této teplotě plave na jeho hladině dřevěné tělísko o hustotě $\rho_2 = 880 \text{ kg m}^{-3}$. Při jaké teplotě začne dřevěné tělísko klesat ke dnu, je-li teplotní součinitel objemové roztažnosti dřeva $\beta = 2.2 \times 10^{-5} \text{ °C}^{-1}$?

$$[19.3 \text{ °C}]$$

- 2.6 Kolejnice 20 m dlouhé jsou kladeny při teplotě -5 °C . Jak velké mezery musí být ponechány mezi kolejnicemi, jestliže se počítá s celkovou změnou teploty $\Delta T = 40 \text{ K}$. Koeficient délkové roztažnosti pro ocel je $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

- 2.7 Ocelová kulička o hmotnosti 20 g, měrné tepelné kapacitě $0.032 \text{ kcal.kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, teplotě 20 °C a rychlosti 100 m/s narazí do železného terče ve kterém uvízne. Určete

- kolik tepla vznikne při srážce?
- o kolik se zvýší teplota kuličky předpokládáme-li že absorbuje 2/3 vzniklého tepla?

- 2.8 Při určování měrné tepelné kapacity lihu jsme ke 200 g lihu o teplotě $29,9 \text{ °C}$ v kalorimetru o tepelné kapacitě 180 J.K^{-1} přilili 160 g vody o teplotě $15,0 \text{ °C}$. Teplota se ustálila na hodnotě $22,4 \text{ °C}$. Pomocí měrné tepelné kapacity vody určete měrnou tepelnou kapacitu lihu a porovnejte ji s tabulkovou hodnotou.

$$[2.4 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

- 2.9 Odhadněte jak se ohřeje 10 metrů krychlových vody přidáním jednoho molu látky obsažené v nitru slunce.

2.10 Sice obvykle uvažujeme, že se objem kapaliny mění s rostoucí teplotou lineárně, ale ve skutečnosti je tento vztah pouze přibližný. Složitější vztahy nám mohou závislost objemu kapaliny na teplotě popsat přesněji.

Předpokládejme tedy, že objem kapaliny závisí na teplotě vztahem

$$V = V_0(1 + AT + BT^2 + CT^3),$$

do kterého dosazujeme teplotu ve stupních Celsia. Pro vodu v teplotním intervalu 0 °C až 33 °C jsou hodnoty empiricky zjištěných konstant následující:

$$A = -6,427 \times 10^{-5},$$

$$B = 8,5053 \times 10^{-6},$$

$$C = -6,79 \times 10^{-8}.$$

Určete, pro jakou teplotu z uvedeného intervalu je objem vody minimální.

$$[T = 3.96665 \text{ °C}]$$

2.11 Za velmi nízkých teplot se molární tepelná kapacita chloridu sodného mění s teplotou podle tzv. Debyeova zákona

$$C = k \frac{T^3}{\Theta^3},$$

kde hodnota konstanty $k = 1948.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a Debeyova teplota pro chlorid sodný je $\Theta = 281 \text{ K}$.

Spočtete:

- a) tepelnou kapacitu C_1 při teplotě 10 K a tepelnou kapacitu C_2 při teplotě 50 K,
 - b) jaké teplo Q je zapotřebí k ohřátí 2 molů NaCl z teploty 10 K na teplotu 50 K,
 - c) průměrnou molární tepelnou kapacitu C_{pr} v teplotním intervalu 10 K až 50 K.
- a) Při jaké teplotě ukazuje Fahrenheitova stupnice:
 - i. dvakrát větší číselnou hodnotu než Celsiova,
 - ii. stejnou jako Celsiova,
 - iii. teplotu lidského těla (37 °C).

$$[320 \text{ °F}, -40 \text{ °F}, 98.6 \text{ °F}]$$

- b) U jaké hodnoty teploty nemusíme udávat jednotky?

2.12 Posluchárna má $6 \times 6 \times 4,5 \text{ m}^3$. Odhadněte zda by člověk byl schopen unést tlakový zásobník o objemu 50 cm^3 , který by obsahoval veškerý vzduch z uvažované posluchárny.

[Ano]

2.13 W. Ramsay získal po několikanásobné absorpci na aktivním uhlí malé množství plynu, u kterého zjistil hustotu 1.63 g/dm^3 při teplotě 20 °C a tlaku 100 kPa . Jaký to byl plyn.

[argon]

2.14 Jaký poloměr by musel mít balón naplněný heliem, aby unesl člověka o hmotnosti 80 kg ? Zanedbejte hmotnost balonu. Hustota vzduchu je 1.22 kg/m^3 .

2.15 V jaké hloubce pod povrchem jezera se bude hustota vzduchové bubliny rovnat 1% hustoty vody? Teplota vzduchové bubliny je 4 °C a hustota vzduchu při atmosferickém tlaku a teplotě 0 °C je $\rho_0 = 1.293 \text{ kg.m}^{-3}$.

2.4 První věta termodynamiky

Jde o zákon zachování energie. V případě jednoduchého systému, který nemění počet částic je vyjádřen v diferenciálním tvaru jako

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (2.14)$$

Důsledkem je velice mocný poznatek:

$$\oint \delta Q + \delta W = 0. \quad (2.15)$$

Toto zdá se býti triviálním, neboť úplnost součtu těchto dvou neúplných veličin je pouze důsledkem zákona zachování energie. Pokud předpokládáme, že systém je natolik jednoduchý, že jediné druhy energie ve hře jsou teplo a práce, je ze zákona zachování energie patrné, že ačkoliv práce W a teplo Q jsou závislé na procesu, jejich součet je závislý pouze na konečném stavu systému.

Zvolením neuzavřeného integrálu, tedy

$$\int_1^2 \delta Q + \delta W = \Delta U, \quad (2.16)$$

snadněji vidíme význam **vnitřní energie** U . Ta představuje “dodatečnou” energii, kterou systém získal z okolí. Toto se také někdy používá jako definice první věty termodynamiky: vnitřní energie celého vesmíru (systém + okolí) se nemění,

$$\Delta U_{\text{vesmir}} = 0. \quad (2.17)$$

Neboť z definice, vesmír nemá okolí.

Teplu Q je kladné pokud vchází do soustavy a práce je kladná pokud jí koná okolí na systém. V této znaménkové konvenci, veškerá energie, kterou dáváme mi (okolí), je tím pádem kladná.

Symbol d představující úplný diferenciál značí, že příslušná veličina, na kterou působí je veličinou stavovou. Symbol δ představuje neúplný diferenciál a značí, že veličina na kterou působí je veličinou procesní.

Matematicky neúplnost diferenciálu před Q znamená, že neexistuje Q jako funkce stavových veličin. Kupříkladu:

$$dQ(T, P) \neq \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial P} dP, \quad (2.18)$$

kde T je teplota a P tlak. Může být lákavé, pokud narazíme ve výpočtech na výraz vpravo, jej prohlásit za teplo jako funkci teploty a tlaku, avšak tento postup, jak už název napovídá, není úplný. Aby rovnost platila musely by na pravé straně být další členy, které by však závisely i na nestavových veličinách, jako je třeba práce W , čas t apod.

V termodynamice tedy částečně opouštíme od obvyklého zápisu parciálních derivací a používáme symbol δ a kulaté závorky s indexem, indikujícím, které veličiny považujeme za konstantní. Kupříkladu, pro jednu z **tepelných kapacit**, máme definici:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.19)$$

Slovně můžeme popsat tuto definici jako *změnu tepla vzhledem k změně teploty během procesu, kdy neměníme objem systému*.

Tepelný stroj, který porušuje první zákon termodynamiky se nazývá Perpetuum mobile prvního druhu.

2.4.1 Ekvipartiční teorém

Ekvipartiční teorém nepatří v přísném slova smyslu do termodynamiky, neboť k jeho odvození je potřeba využít znalostí z *kinetiky teorie plynů*, především faktu o existenci atomů a molekul. Avšak, pro pochopení některých základních termodynamických pravidel, kupříkladu nezávislost vnitřní energie ideálního plynu na objemu, je tento teorém nezbytný a proto jej na tomto místě udáváme.

Ekvipartiční teorém dává do souvislosti termodynamickou teplotu a střední kinetickou energii molekuly. Jeho hlavní teze by se dala zjednodušeně shrnout vztahem

$$\bar{E}_k = \frac{f}{2} kT, \quad (2.20)$$

kde k je Boltzmanova konstanta a f je počet stupňů volnosti molekuly. Toto zjednodušené vyjádření bude platit, dokud se ve výrazu pro potenciální energii danou

interakcemi mezi molekulami neobjeví jiné příspěvky než kvadratické (harmonický oscilátor).

V případě ideálního plynu se ekvipartiční teorém dá “odvodit” na základě Maxwellova rozdělení rychlostí molekul v plynu, neboť pak víme, že střední kvadratická rychlost molekul je

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}, \quad (2.21)$$

kde m je hmotnost molekuly. Dosazením tohoto vztahu do vztahu pro kinetickou energii dostáváme

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3kT}{2}. \quad (2.22)$$

Důležitým důsledkem ekvipartičního teorému je, že střední kinetická energie molekuly není funkcí m ! Také, že vnitřní energie ideálního plynu $U = N\bar{E}_k$ je funkcí pouze teploty.

2.4.2 Různé procesy

Je vhodné definovat různé procesy, při kterých se jistá veličina drží konstantní. V úvahách nad rozličnými problémy termodynamiky, zejména při výpočtech změn stavových veličin mezi počátečním a koncovým stavem systému, může výpočet usnadnit vhodná volba procesů, které uvažované stavy spojují.

2.4.3 Jouleova expanze

Předpokládejme, že vnitřní energie systému je funkcí termodynamické teploty T a objemu V , tzn.

$$U = U(T, V). \quad (2.23)$$

Volba závislosti na stavových veličin je v principu libovolná a až podrobněji zavedeme druhý zákon termodynamiky uvidíme, že tato volba není pro vnitřní energii “nejpřirozenější”.

Přímým důsledkem této volby je tvar diferenciálu (nekonečně malého přírůstku):

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2.24)$$

Nyní uvažujme, že veškeré procesy probíhající na systému jsou vratné. První větu termodynamiky můžeme psát ve tvaru

$$dU = \delta Q - p dV, \quad (2.25)$$

neboť při vratném procesu musí být vnější tlak p_v roven tlaku systému p . Proto jsme ve výrazu pro práci v předchozí rovnici

$$\delta W = -p_v dV \quad (2.26)$$

nahradili vnější tlak (proti kterému např. tlačí píst), tlakem systému samotného. Je běžnou chybou opomenout, že toto nahrazení je možné pouze v případě vratných procesů.

Nyní se na chvíli vraťme k rozboru diferenciálu (2.25). První závorka představuje změnu vnitřní energie při neměnném objemu. Proces, při kterém se nemění objem systému nazýváme **izochorický** a korespondující křivka v diagramu je **izochora**.

V případě, že se systém vyvíjí podél nějaké izochory, z prvního zákona plyne, že systém nekoná mechanickou práci. Změna vnitřní energie je přímo daná teplem:

$$\Delta U = Q. \quad (2.27)$$

Pro první závorku tedy platí:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V = C_V, \quad (2.28)$$

kde jsme v posledním kroku použili definici tepelné kapacity při stálém objemu. První člen diferenciálu vnitřní energie (2.25) má jasný fyzikální význam, který je snadné měřit. Dostáváme tak fyzikálně jasnější vztah

$$dU(T, V) = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (2.29)$$

Co však výraz v druhé závorce uvedené ve vztahu (2.25)? K fyzikálnímu objasnění této veličiny, Joule vymyslel a následně i provedl experiment, tzv. Jouleovu volnou expanzi.

Uvažujme izolovaný systém složený se dvou komor. Jedna komora obsahuje plyn, druhá vakuum. Plyn z první komory je poté vpuštěn do komory prázdné. Jelikož je expanze prováděna do vakua, tedy proti nulovému tlaku, nekoná se žádná práce ($W = 0$). Jelikož je systém uzavřený, nedostává, žádné teplo z okolí ($Q = 0$). Proces, při kterém si systém nevyměňuje teplo se svým okolím se nazývá **adiabatický**. Později se ukáže, že vratná verze adiabatických procesů nemění entropii systému a proto se také tento proces někdy nazývá **nonentropický**.

Za podmínek Jouleova experimentu, z prvního zákona plyne, že změna vnitřní energie je také nulová ($\Delta U = 0$).

Použitím těchto informací můžeme z (2.29) ustanovit námi hledanou závorku

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \eta_J, \quad (2.30)$$

kde η_J se nazývá parametr Jouleovi volné expanze. Tato veličina má již fyzikálně jasnější význam a dá se snadněji měřit. Výsledkem je jednoduchá relace pro diferenciál vnitřní energie

$$dU(T, V) = C_V dT - C_V \eta_J dV. \quad (2.31)$$

Joule provedl měření parametru η_J pro několik plynů a díky nedostatečné přesnosti došel k nesprávnému názoru, že η_J je pro všechny plyny nulové. Později dokážeme, že je tento parametr nulový pouze pro ideální plyn.

Obrázek?

Nyní toto tvrzení přijem bez důkazu. Použitím tohoto poznatku v rovnici Dostáváme se tak k velmi důležitému závěru, že pokud je tepelná kapacita konstantní, v což se době, kdy se tyto úvahy utvářeli zdálo být experimentálně potvrzeno, pak vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu V , ale pouze na teplotě T .

Později ukážeme, že je možné demonstrovat konstantnost tepelných kapacit ideálního plynu pouze z termodynamických úvah a není potřeba experimentálního ujištění.

2.4.4 Jouleův–Thomsonův experiment

Pro velkou část procesů, se tlak nemění neboť zůstává roven tlaku atmosferickému. Takové procesy nazýváme **izobarické**. V případě izobarických procesů hraje důležitou roli tzv. **entalpie** $H \equiv U + pV$.

V případě izobarického procesu, při kterém se koná vratná práce, z 1. věty termodynamiky platí:

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V. \quad (2.32)$$

Odtud vidíme, že teplo při izobarickém procesu Q_p je rovno změně entalpie systému $\Delta H \equiv \Delta U + p\Delta V$.

V infinitesimálním případě:

$$dH = \delta Q_p. \quad (2.33)$$

Fyzikální intuice entalpie je tedy přímočará. Jedná se o teplo vyměněné mezi systémem a okolím během izobarického procesu.

Diferenciál entalpie jako funkce teploty T a tlaku p je:

$$dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.34)$$

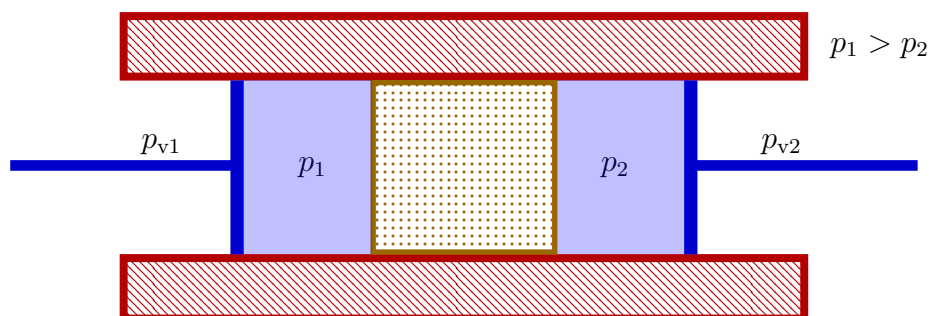
Nabízí se přirozená otázka jaké jsou fyzikální interpretace jednotlivých parciálních derivací entalpie. Z předchozí diskuze víme, že při konstantním tlaku je význam změny entalpie roven teplu, a tedy

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \equiv C_p \quad (2.35)$$

je tepelná kapacita za konstantního tlaku. Je známo, že tento výsledek platí i pro situace, kdy se koná nevratná práce.

Získaný výsledek je analogický výsledku z izotermického děje.

K vyjasnění druhé parciální derivace z rovnice (2.34) použijeme výsledky Jouleova–Thomsonova experimentu.



Obrázek 2.5: Joule–Thomsonův experiment. Tlak p_1 volíme, beze ztráty obecnosti, větší než tlak p_2 .

Uvažujeme, dokonale izolovanou trubici (viz Obr. 2.5). V jejím středu se nachází porézní materiál, který propouští plyn, ale klade mu odpor. Na každou stranu trubice připevníme píst. První z pístů stlačujeme natolik pomalu, že vnější tlak p_{v1} a tlak p_1 v trubici se stačí vyrovnat a tím pádem, stlačování pístu probíhá vratně. Předpokládáme, však, že stlačování probíhá natolik rychle, či jinak řečeno, že zpomalení proudění plynu v porézním materiálu, je dostatečně veliké na to, aby se tlaky p_1 a p_2 nevyrovnali okamžitě. Z těchto podmínek, by mělo platit, že analogicky tlak p_2 a vnější tlak p_{v2} jsou vyrovnané. Druhý píst tedy reaguje na naše stlačení opožděně, ale také vratně.

Nabízí se otázka, zda-li je celkový děj vratný. Pochopitelně není a nejjednodušší způsob jak se o tom přesvědčit, je představit si děj probíhající zpátky v čase.

Nyní se vraťme k samotnému experimentu. V počátečním stavu uvažujme, že první píst je roztažený a druhý je naopak, plně zatažený a není v něm žádný plyn. Finální stav, bude přesně opačný. Díky dokonalé izolaci je tento proces *Adiabatický*. Tedy $\delta Q = 0$. Pokud budeme píst stlačovat izobaricky, bude práce vykonaná tímto pístem rovna

$$W_1 = p_1 V_1, \quad (2.36)$$

kde V_1 je původní objem pístu. Práce vykonaná druhým pístem je analogicky rovna

$$W_2 = -p_2 V_2, \quad (2.37)$$

Celková práce může být napsána jako $W = p_1 V_1 - p_2 V_2$. Jelikož obě práce probíhají vratně, izobaricky a bez výměny tepla, je celková změna entalpie nulová ($dH = 0$), ačkoliv se nejedná o vratný děj (porézní materiál nekoná práci).

Vidíme, že v tomto experimentu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \quad (2.38)$$

Změnu teploty v závislosti na tlaku můžeme v tomto experimentu měřit a tabelovat.

Tato veličina se nyní nazývá Joule–Thomsonův koeficient:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \equiv \mu_{JT}. \quad (2.39)$$

a tedy:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \mu_{JT}. \quad (2.40)$$

V případě ideálního plynu předpokládáme, že vnitřní energie je pouze funkcí teploty $U(T)$. Totéž platí i pro entalpii, jak se můžeme přesvědčit ze stavové rovnice pro ideální plyn:

$$H \equiv U(T) + pV = U(T) + nRT. \quad (2.41)$$

Z těchto úvah plyne, že i Jouleův–Thomsonův koeficient, je pro ideální plyn nulový. Ideální plyn se při Joule–Thomsonovu experimentu ani nezahřívá ani neochlazuje.

Reálné plyny se tak naštěstí nechovají. Uvažujme kupříkladu van der Waalsův plyn:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \sim b - \frac{a}{RT}. \quad (2.42)$$

To znamená, že člen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \sim \frac{a}{RT} - b, \quad (2.43)$$

závisí na teplotě a může být jak kladný tak záporný. V případě, že je tento člen přesně roven nule, definujeme tzv. inverzní teplotu T_{inv} , při které se plyn chová jako ideální plyn. Pokud je teplota plynu větší než teplota inverzní $T > T_{\text{inv}}$, plyn se při expanzi zahřívá.

2.4.5 Mayerův vztah

Nyní když známe způsob výpočtu dvou tepelných kapacit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad (2.44)$$

je poučné si ukázat jejich vzájemný vztah. Pro názornost si ukážeme dva způsoby jak vztahu mezi C_p a C_V dosáhnout. První metoda bude záviset na pouhé manipulaci námi už známých veličin a vztahů. Druhý způsob se bude opírat o fyzikální procesy na ideálním plynu.

Začneme první metodou. Z definice entalpie $H = U + pV$ platí:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.45)$$



*Julius Robert
Mayer
(1814–1878)*

Užitím řetězového pravidla

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.46)$$

Dohromady dostáváme známý Mayerův vztah:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.47)$$

V případě ideálního plynu je vnitřní energie U pouze funkcí teploty. Dostáváme tak velice jednoduchý vztah:

$$C_p = C_V + nR. \quad (2.48)$$

Je fyzikálně názornější si tento známý vztah odvodit za pomoci dvou termodynamických procesů na ideálním plynu, naznačených na Obr. 2.6.

Pro jednoduchost uvažujme pouze jeden mol plynu ($n = 1$). V prvním z uvažovaných procesů jej izochoricky zahřejme z teploty T_1 na teplotu $T_1 + dT$. V druhém procesu jej izobaricky zahřejeme, opět z teploty T_1 na teplotu $T_1 + dT$. Oba procesy tedy převedou plyn z počátečního stavu do stavu se stejnou teplotou, ale jinou cestou. Tyto dva koncové stavy spojíme pomocí izotermické komprese.

Jelikož je vnitřní energie U stavovou veličinou, není důležité po jaké cestě jsme se do konečného stavu dostali.

Pro první proces máme:

$$dU_1 = \delta Q_1 + \delta W_1. \quad (2.49)$$

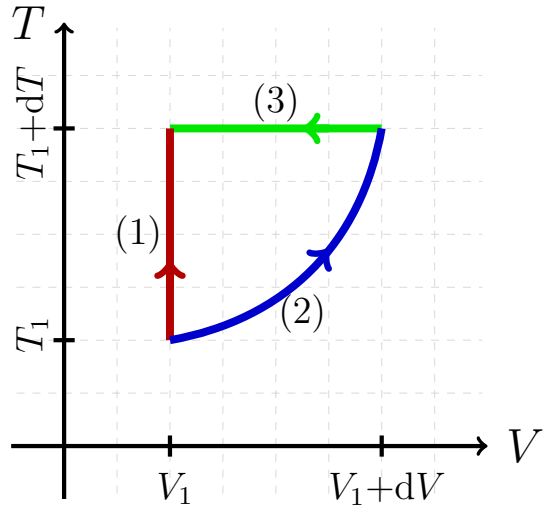
První proces je izochorický a tedy se nekoná žádná práce ($\delta W_1 = 0$). Změna vnitřní energie je rovna dodanému teplu, které lze v izochorickém procesu vyjádřit pomocí patřičné kapacity: $dU_1 = C_V dT$.

Druhý proces začíná izobarickým ohřátím.

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = C_p dT - p dV. \quad (2.50)$$

Z rovnice pro jeden mol ideálního plynu převedeme diferenciál objemu na diferenciál tepla při izobarickém procesu:

$$dV = \frac{R}{p} dT. \quad (2.51)$$



Obrázek 2.6: Odvození Mayerova vztahu pro jeden mol ideálního plynu.

Dostáváme:

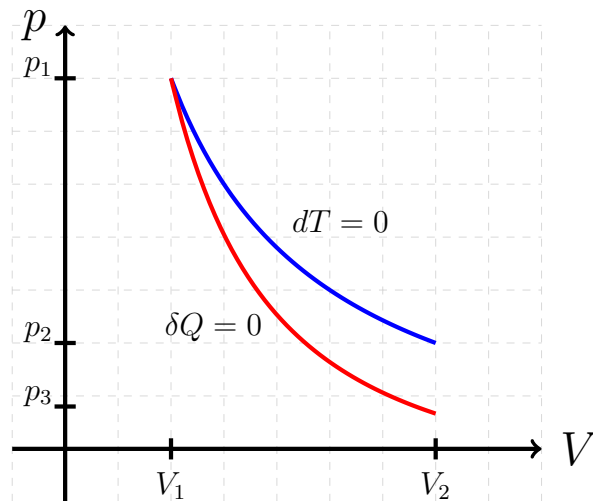
$$dU_2 = C_p dT - R dT. \quad (2.52)$$

Poslední část procesu je izotermická komprese, což pro ideální plyn znamená, že vnitřní energie se nemění. Jsme tedy ve stejném stavu a vidíme, že platí:

$$dU_1 = dU_2 \Rightarrow C_V = C_p - R. \quad (2.53)$$

2.4.6 Adiabatický proces

Adiabatický proces je ten při kterém si systém nevyměňuje teplo s okolím $\delta Q = 0$.



Obrázek 2.7: Izoterma (modrá) a adiabata (červená čára) s Poissonovou konstantou $\kappa = 1.6$.

než v izotermickém případě. Na obrázku vidíme, že koncové tlaky se liší ($p_2 \neq p_3$). Otázka zní: Jaká je funkční závislost této adiбаты?

Vyjdeme z první věty termodynamiky, která se v uvažovaném adiabatickém procesu redukuje na

$$C_V dT = -p dV. \quad (2.55)$$

Levá strana rovnice plyne z faktu, že hovoříme o ideálním plynu. Pravá strana rovnice vychází z faktu, že změna tepla δQ je pro adiabatický proces nulová a že uvažovaný proces probíhá vratně, a tudíž můžeme vnější tlak, ve vztahu pro práci nahradit tlakem plynu ($p_v = p$).

Ze stavové rovnice pro ideální plyn, po úpravě dostáváme:

$$C_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = 0. \quad (2.56)$$

Pro názornost nejprve uvažujme izotermický vratný děj, který je vyobrazen v $p - V$ diagramu určitou čarou (modrá čára na Obr. 2.7). Tato křivka je pro ideální plyn jasně definována vztahem

$$p = \frac{nRT}{V}. \quad (2.54)$$

Při tomto procesu se teplota T udržuje konstantní za pomoci tepelného rezervoáru, t.j. do systému přitéká teplota Q .

Nyní však uvažujme adiabatický vratný proces mezi stejným počátečním stavem a stejným koncovým objemem V_2 jako v případě izotermického děje. Jelikož nyní si systém nevyměňuje s okolím teplo ($\delta Q = 0$), musí křivka spojující oba stavy (červená čára) vypadat jinak,

Jelikož hledáme vztah pro proměnné p a V , změním diferenciál teploty podle stavové rovnice ideálního plynu:

$$dT = \frac{1}{nR} (Vdp + pdV) . \quad (2.57)$$

Po úpravě:

$$(C_V + nR) \frac{dV}{V} + C_V \frac{dp}{p} = 0 . \quad (2.58)$$

Z Mayerova vztahu plyne, že výraz v závorce je roven C_p a z ekvipartiční věty víme, že pro ideální plyn jsou kapacity konstanty. Můžeme tedy integrovat a dostaneme:

$$C_p \ln V + C_V \ln p = \text{kon.} , \quad (2.59)$$

a tedy

$$pV^\kappa = \text{kon.} , \quad (2.60)$$

kde $\kappa \equiv C_p/C_V$ se nazývá Poissonova konstanta. Hodnota Poissonovy konstanty pro ideální plyn rovněž plyne z ekvipartičního teorému a je v případě jednoatomového plynu rovna $5/3$.

2.4.7 Příklady

- 2.1 Užitím ekvipartičního teorému stanovte měrnou tepelnou kapacitu při stálém objemu pro argon a dusík při pokojové teplotě. Získané hodnoty porovnejte s daty z tabulek.

$$[C_{VN} = 742(740) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} , C_{VAr} = 346(310) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$$

- 2.2 Užitím Mayerova vztahu a znalosti $C_{VN} = 742 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (viz předchozí příklad) stanovte měrnou tepelnou kapacitu při stálém tlaku dusík C_N při pokojové teplotě. Získané hodnoty porovnejte s daty z tabulek.

$$[C_{pN} = 1039(1040) \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$$

- 2.3 Vodík je dvouatomový plyn, jehož molární tepelná kapacita $c_V = 5/2 R$ a vyplňuje objem $V = 100 \text{ cm}^3$ při tlaku $p = 51 \text{ kPa}$. Určete práci, kterou tento plyn vykoná, expanduje-li na objem $V_2 = 5V$:

a) izotermicky

b) adiabaticky (Mayerův vztah: $c_p = c_V + R$)

$$[W_i = 8.21 \text{ J} , W_a = 6.05 \text{ J}]$$

- 2.4 Mějme $V_1 = 1 \text{ m}^3$ ideálního plynu při teplotě $T_1 = 273.2 \text{ K}$ a tlaku $p_1 = 1 \text{ MPa}$. Plyn koná práci tak, že jeho konečný tlak je $p_2 = 0.1 \text{ MPa}$. Plyn považujeme za jednoatomový (Ne).

Určete:

- a) počet molů plynu,
- b) práci vykonanou plynem při izotermické vratné expanzi,
- c) práci vykonanou plynem při adiabatické vratné expanzi,
- d) práci vykonanou plynem při adiabatické nevrátne expanzi, proti konstantnímu vnějšímu tlaku $p_{\text{ex}} = p_2$.
- e) Úvahou rozhodněte která z konečných teplot systému po vykonání adiabatické vratné resp. nevrátne expanzi ($T_2^{\text{vr.}}$ resp. $T_2^{\text{nevr.}}$) je větší.

[a) 440.3 molu , b) 2.3 MJ , c) 0.903 MJ , d) 0.54, MJ , e) $T_2^{\text{nevr.}}$]

2.5 Za normálních podmínek izotermicky stlačíme dusík o hmotnosti $m = 28$ g na desetinu původního objemu ($V_2 = 0.1V_1$). Určete práci plynu za předpokladu Van der Waalsovy stavové rovnice a rovnice ideálního plynu a výsledky porovnejte. ($a = 0.137$ b = 38.7×10^{-6})

[$W_{\text{W}} = 5284$ j , $W_{\text{V}} = 5229$ J]

2.6 Původní objem dusíku o hmotnosti 2 g a počáteční teplotě 27 °C byl při stálém tlaku zmenšen o čtvrtinu. Určete změnu entalpie plynu.

2.7 Určete změnu volné entalpie dusíku o hmotnosti 100 g, jestliže byl plyn při teplotě 300 K izotermicky stlačen na tři čtvrtiny původního objemu.

2.8 Hélium o hmotnosti 120 g bylo při teplotě 27 °C izotermicky stlačeno. Jeho tlak se při tom zvětšil na trojnásobek počáteční hodnoty. Určete, jak se při tomto procesu změnila volná entalpie hélia.

Molární hmotnost hélia je $M_m = 4$ g mol⁻¹.

2.9 Odvoďte závislost kinetické energie jedné částice $E_k(T)$ na teplotě ideálního plynu ve stavu termodynamické rovnováhy. Uvažujte speciálně relativistický případ.

2.5 Druhá věta termodynamiky

Do této chvíle jsme v podstatě hovořili jen o zákonu zachování energie, který nám pomohl rozhodnout jaké děje se v přírodě mohou vyskytovat. Avšak, existuje velká množina dějů, které jsou z energického hlediska povolené a přesto se v přírodě samovolně nestávají. Uvidíme, že teplo Q nemůže být celé převedeno na práci W pomocí cyklického tepelného stroje. Také, že teplo nemůže proudit ze studeného tělesa na horké, aniž bychom k tomu nevynaložili nějakou práci.

Která veličina určuje, zdali jsou tyto děje, při kterých se zachovává energie možné? Touto veličinou se ukáže býti *entropie*.

Je to právě druhá věta termodynamiky, která definuje pojem entropie, který se stává ústředním pojmem s slouží dokonce jako pomyslný most k přechodu do fundamentálního popisu termodynamiky pomocí statistických teorií, kinetikou a v principu Hamiltonovskou mechanikou molekul.

Dříve však, než započneme fyzikální cestu k pochopení druhé věty, udělejme malou matematickou odbočku do světa diferenciálních forem, které jsou klíčové k pochopení termodynamické definice entropie. Zde naznačujeme, že definic pro entropii je vícero.

2.5.1 Pfaffovy diferenciální formy

Z analýzy vícerozměrných funkcí víme jak definovat nekonečně malý přírůstek n -rozměrné funkce f :

$$df(x_1, \dots, x_n) = \frac{\partial f}{\partial x_k} dx^k, \quad (2.61)$$

kde jsme v zápise využili Einsteinova pravidla pro sčítání a faktu, že v plochém prostoru (neuvažujeme silnou gravitaci) nezáleží kam umístíme index ($x_k = x^k$).

V případě dvourozměrných funkcí je situace nejnázornější. Kupříkladu k funkci

$$f(x, y) = xy + 5 \quad (2.62)$$

nalezneme první diferenciál ve tvaru

$$df = y dx + x dy. \quad (2.63)$$

Celou logiku procesu můžeme však obrátit a představit si, že máme výraz podobný k (2.63) a budeme chtít vědět, zda-li existuje funkce jejímž je prvním diferenciálem. Kupříkladu

$$d\omega = 2y dx + xy dy. \quad (2.64)$$

V tomto případě se nám žádná taková funkce najít nepodaří. Říkáme, že tato Pfaffova diferenciální forma (nebo jen zkráceně diferenciální forma) není úplný diferenciál. Pfaffovy diferenciální formy se obecně zapisují ve tvaru

$$d\omega = a_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + a_n(x_1, \dots, x_n) dx_n \equiv a_k(\mathbf{x}) dx^k. \quad (2.65)$$

Položme si otázku, kdy je diferenciální forma úplným diferenciálem? Ucelenou odpovědí, je tzv. *věta o pěti ekvivalencích*.

Věta o pěti ekvivalencích

Nechť máme koeficienty Pfaffovy formy $d\omega = a_k dx^k$ spojité do druhé derivace ($a_k \in C_2$). Pak jsou následující tvrzení ekvivalentní, pokud je alespoň jedno z nich splněno:

1) Existuje funkce $f(x_1, \dots, x_n)$ taková, že je jejím prvním diferenciálem. Tedy

$$a_k = \frac{\partial f}{\partial x^k}. \quad (2.66)$$

- 2) Existuje funkce ϕ taková, že křivkový integrál formy $d\omega$ mezi dvěma body A a B je rozdílem hodnot této funkce v těchto bodech:

$$\int_A^B a_k dx^k = \phi(B) - \phi(A). \quad (2.67)$$

Funkci ϕ nazýváme potenciálem formy $d\omega$.

- 3) Křivkový integrál mezi body A a B nezávisí na cestě.
 4) Křivkový integrál po jakékoliv uzavřené křivce z formy je nulový:

$$\oint d\omega = 0. \quad (2.68)$$

- 5) Koeficienty formy splňují relace:

$$\frac{\partial a_k}{\partial x^\ell} = \frac{\partial a_\ell}{\partial x^k}, \quad (2.69)$$

pro $\forall k, \ell \in (1, \dots, n)$.

V důkazu těchto ekvivalencí stačí vytvořit implikace kruhem, např. $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3 \Rightarrow 4 \Rightarrow 5 \Rightarrow 1$. Páté tvrzení je nejjednodušší způsob jak ověřovat zda-li je diferenciální forma ve tvaru úplného diferenciálu. Ve fyzice říkáme, že složky a_k , které tvoří úplný diferenciál jsou složkami konzervativního pole, např. pole gravitační. Podmínka 5, není pak ničím jiným, než vyjádřením, že dané pole má nulovou rotaci.

Pfaffovu formu, která netvoří úplný diferenciál, lze občas zúplnit tzv. integračním faktorem. Například diferenciální formu (2.64) zúplníme vynásobením koeficientem

$$\mu = \frac{e^{\frac{y}{2}}}{y}. \quad (2.70)$$

Nová forma ve tvaru

$$d\sigma = \mu d\omega = 2e^{\frac{y}{2}} dx + xe^{\frac{y}{2}} dy \quad (2.71)$$

tvoří úplný diferenciál funkce

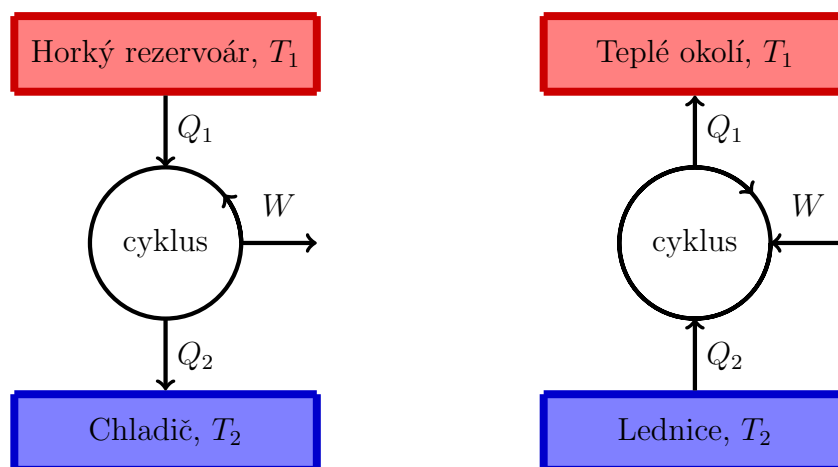
$$f(x, y) = 2xe^{\frac{y}{2}}. \quad (2.72)$$

Věta: Pro $n \leq 3$ existuje vždy integrační faktor Pfaffovy diferenciální formy.

2.5.2 Spontánní děje

Entropie, především její růst rozhoduje o tom zda-li se nějaký proces stane samovolně.

Z formálního matematického hlediska je druhá věta termodynamiky velice mocná, neboť zaručuje existenci integrabilního faktoru pro teplo δQ . Zde se nejspíše tiše



Obrázek 2.8: Schéma tepelného motoru a lednice. Tyto cykly zapojeny do sebe demonstrují, že nejvyšší možná účinnost tepelného motoru je $\eta = (Q_1 + Q_2)/(Q_1)$.

předpokládá, že diferenciál δQ popisující fyzikální infinitesimální přesun tepla, je vždy dostatečně hezký, aby měl integrabilní faktor. Tímto faktorem je vždy(!) $1/T$, kde T je termodynamická teplota systému. Úplný diferenciál vytvořený za pomoci integrabilního faktoru z neúplného diferenciálu pro teplo je pak nazýván diferenciálem entropie S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.73)$$

Z informačního hlediska je entropie množství skryté informace v systému. Blíže o tom budeme hovořit v podkapitole (3.4). Ve zkratce jde o informaci o kterou jsme přišli tím, že jsme se systém rozhodli popisovat pomocí hrubých termodynamických veličin. Přesnost popisu zaručuje fakt, že hovoříme o systémech v termodynamické rovnováze, či o systémech, které se vyvíjejí natolik pomalu, že v každém okamžiku vzniká krátkodobá (kvazi) termodynamická rovnováha. V takovém případě není důležité znát polohu a hybnost jednotlivých pod-částí systému (většinou tím myslíme atomy a molekuly) k pochopení vývoje systému jako celku. Všimněme si, že k validitě této úvahy je zapotřebí platnost nulté věty termodynamiky.

Z fyzikálního hlediska je entropie veličina, která pravděpodobnostním charakterem určuje směr dění termodynamických procesů. Nejznámějším příkladem, je tok tepla z teplejšího tělesa na studenější. Opačný proces je v principu dovolen, ale druhá věta ukazuje na jeho nepravděpodobnost.

Za tímto účelem rozdělujeme procesy na **vratné** a **nevratné**. Vratné procesy, do značné míry idealizované, mohou prohýbat oběma směry v čase. Čímž je míněno, že nikoho nepřekvapí je-li svědkem daného procesu, či jeho přesného opaku. Makroskopickým příkladem může být třeba nekonečně pomalá, dokonale tepelně izolovaná expanze plynu tlačícího na píst, který se pohybuje absolutně bez tření. Pohyb ta-

kového pístu pak může jít oběma směry.

Nevratné děje se mohou vyvíjet jen jedním směrem. Příklady velice nevratných dějů jsou nám opět intuitivně známy z každodenní zkušenosti. Kupříkladu, složení rozbité sklenice náhodnými tepelnými pohyby molekul skla se nestává. Touto zkušeností jsme například schopni jednoznačně určit běží-li film pozpátku, či se jen herci a stroje snaží, aby to tak vypadalo. Opět je třeba připomenout, že ačkoliv je složení rozbité sklenice náhodnými pohyby molekul velmi nepravděpodobné, není první ani druhou větou termodynamiky vyloučeno.

V dnešní fyzice se předpokládá, že fundamentální procesy, jako jsou srážky atomů a pod. jsou všechny vratné a že nevratnost naší každodenní makroskopické zkušenosti přichází až z velkým množstvím atomů v kontaktu. Jedná se tedy o rozdělení, které má statistický charakter a mohlo by prokazovat podobné chování jako jsou fázové přechody. Na vratnost fundamentálních procesů ukazuje kupříkladu Hamiltonova formulace mechaniky a unitarita operátoru časového vývoje v kvantové mechanice.

Entropie S prokazuje následující termodynamické vlastnosti:

- je to stavová veličina.
- je extenzivní, pro neinteragující systémy.
- při vratných dějích prohýbajících v jinak izolovaném systému je celková entropie konstanta.
- při nevratných dějích celková entropie izolovaného systému vždy roste.

V posledním bodě je třeba důrazně dbát na izolovanost systému, neboť bez tohoto předpokladu je tento bod očividně v rozporu, kupříkladu s životem na Zemi.

Jak určíme jaké procesy v přírodě nastávají samovolně (spontánně)? Co určí, kde ve fázovém prostoru všech stavů leží termodynamická rovnováha? Mohu vytvořit cyklický proces, který pouze odebírá teplo ze studeného objektu a ukládá ho na objekt horký? Proč se plyny smíchávají a nestane se, že všechny kyslík v místnosti je přesunut do jednoho rohu?

První zákon hovoří jen o zákonu zachování energie a k odpovědi na tyto otázky je nedostačující. Pouze nám říká, které procesy jsou v daném situaci možné, ale již nespecifikuje, které opravdu nastanou.

Až druhý zákon termodynamiky vrhá světlo na tyto problémy. Výsledný princip by se dal shrnout Clausiovy slovy: všechny spontánní procesy jsou nevratné.

Některá slovní definice druhého zákona:

- **Clausius:** Energie vesmíru je konstantní, entropie vesmíru vždy roste.
- **Clausius:** Všechny spontánní procesy jsou nevratné.
- **Kelvin:** Je nemožné přetvářet teplo na práci cyklickým stojem, bez chladiče.

Matematická formulace druhého zákona (Clausiova nerovnost):

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{vr.}}}{T} = 0, \quad \oint \frac{\delta Q_{\text{nevr.}}}{T} < 0. \quad (2.74)$$

2.5.3 Některé cykly

Uvažujme cyklus běžící na ideálním plynu, který je složen z následujících vratných procesů:

- Izotermická expanze $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_1)$.
- Izochorické ochlazení $(p_2, V_2, T_1) \rightarrow (p_3, V_2, T_2)$.
- Adiabatická komprese $(p_3, V_2, T_2) \rightarrow (p_1, V_1, T_1)$.

Během analýzy budeme sledovat změnu některých termodynamických veličin.

Bude nás především zajímat, změna vnitřní energie ΔU , teplo Q , práce W a změna entropie ΔS .

Zaměříme se nyní postupně na jednotlivé procesy. Jelikož je systém tvořen pouze ideálním plynem platí, že změna vnitřní energie je úměrná změně teploty. V prvním procesu, který představuje izotermickou expanzi je tudíž $\Delta U = 0$. Navíc, jelikož jsou všechny procesy vratné, můžeme do výrazu pro práci vložit samotný tlak plynu, který je během procesu roven tlaku vnějšímu $\delta W = -pdV$. Tento výraz snadno spočteme díky stavové rovnici ideálního plynu.

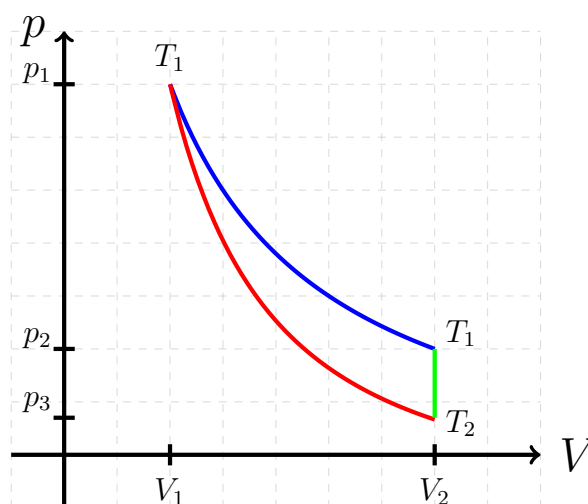
Pro práci dostáváme:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.75)$$

Protože $V_2 > V_1$ je práce záporná a dle naší konvence systém koná práci (užitečnou) na okolí.

Konečně pro změnu entropie, díky $dU = 0$ a konstantnosti teploty dostáváme:

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} = -\frac{W}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.76)$$



Obrázek 2.9: Izoterma (modrá) a adiabata (červená čára) s Poissonovou konstantou $\kappa = 1.6$.

Adiabatická komprese znamená, že systém si během stlačování nevyměňuje s okolím teplo ($Q = 0$). Odtud z prvního zákona ihned dostáváme $dU = \delta W$. Protože uvažujeme pouze systém s ideálním plyn víme, že vnitřní energie je pouze funkcí teploty a tedy musí platit:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT. \quad (2.77)$$

Změna vnitřní energie a stejně tak práce vykonaná na systému je tedy rovna

$$\Delta U = W = C_V(T_2 - T_1). \quad (2.78)$$

Podobný vztah snadno nalezneme i pro entalpii

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1). \quad (2.79)$$

V poslední části cyklu se systém vyvíjí podél izochory. Práce je tedy nulová ($W = 0$) a změna vnitřní energii jde pouze na úkor tepla ($\Delta U = Q$). Změna entropie je dána

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.80)$$

2.5.4 Carnotův

Ideální plyn. Pouze vratné procesy.

2.1 Izotermická expanze T_1

2.2 Adiabatická expanze

2.3 Izotermická komprese T_2

2.4 Adiabatická komprese

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_1 + W_1 = 0. \quad (2.81)$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = W_2. \quad (2.82)$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 4} = Q_3 + W_3 = 0. \quad (2.83)$$

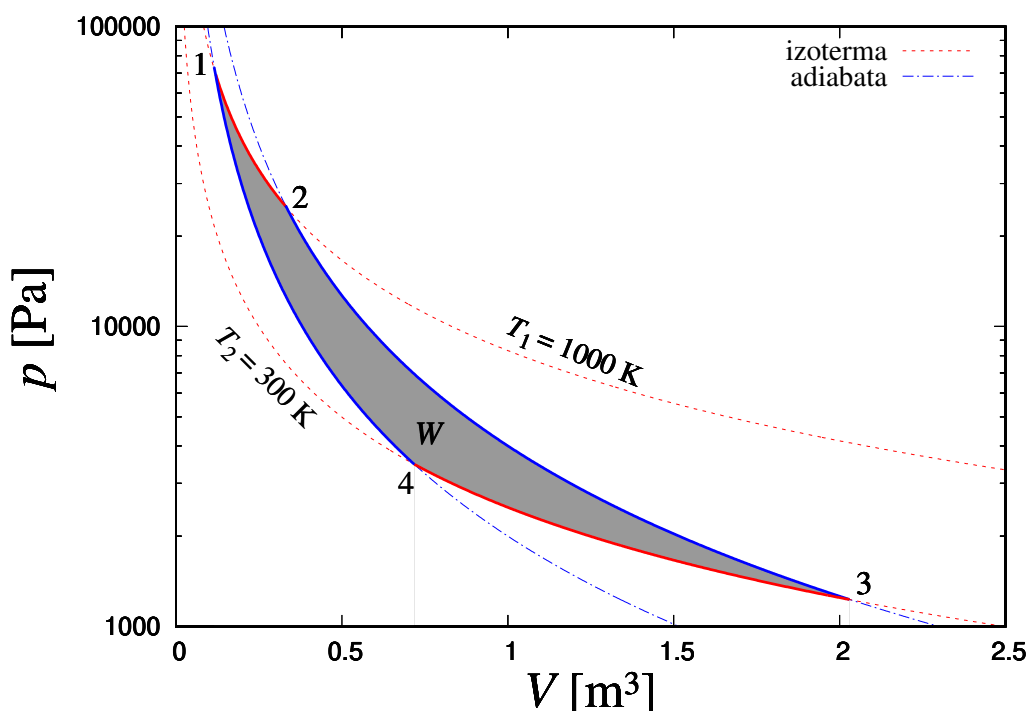
$$\Delta U_{4 \rightarrow 1} = Q_4 + W_4 = 0. \quad (2.84)$$

Účinnost:

Změna entropie:

Proč má Carnotův cyklus největší možnou účinnost, ze všech cyklů mezi dvěma teplotami? Protože pak by bylo možné převádět teplo, ze studenějšího objektu na teplejší, aniž by se konala práce. Proč se tento argument nemůže použít pro libovolný cyklus?

Co takhle použít Van der Waalse, změní se situace nějak zajímavě?



Obrázek 2.10: Carnotův cyklus pro jeden mol ideálního plynu ($\kappa = 5/3$) mezi pracovními teplotami $T_1 = 1000 \text{ K}$ a $T_2 = 300 \text{ K}$.

2.5.5 Gibbsův paradox

2.5.6 Příklady

- 2.1 Dokažte, že celková změna entropie v Carnotově cyklu je rovna nule.
- 2.2 Určete změnu entropie ideálního plynu o teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$, tlaku 100 kPa a objemu 2 l , rozpíná-li se do vakua na dvojnásobný objem. Uvažujte, že děj probíhá při konstantní teplotě.

$$[\Delta S = nR \ln 2]$$

- 2.3 Najděte vztah mezi entropií S , objemem V a tlakem p ideálního plynu. Poté jej upravte tak, aby nevznikl Gibbsův paradox.

$$\left[C(n) \exp \left\{ \frac{S}{C_V} \right\} = pV^\kappa \right]$$

- 2.4 Z nádoby, v níž je uskladněno hélium pod tlakem 100 barů , začne poškozeným ventilem plyn utíkat, až tlak klesne na hodnotu tlaku fyzikální atmosféry 1 bar . Celý děj probíhá izotermicky za pokojové teploty $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Plyn považujte za ideální a o hmotnosti 2 kg .

Za předpokladu, že počáteční entropie helia je $S_1 = 8350 \text{ J/K}$, určete:

- Entropii S_2 plynu v konečném stavu, pokud zanedbáte entropii vzniklou při míchání s okolní atmosférou.
- Entropii S_f helia, které zbylo v nádobě pokud zanedbáte entropii vzniklou při míchání s okolní atmosférou, která po vyrovnání tlaků vnikla do nádoby.
- Vysvětlete, proč je $S_f < S_1$ a zda-li tento fakt neporušuje druhý zákon.

$$[S_2 = 27\,500 \text{ J/K}, S_f = S_2/100]$$

2.5 Určete celkovou práci, změnu entropie a účinnost u vratného kruhového děje skládajícího se z izobarické expanze, izochorického ochlazení a izotermické komprese. Srovnajte účinnost tohoto cyklu s účinností ideálního Carnotova cyklu, pracuj-li oba mezi teplotami 300 K a 1000 K.

Předpokládejte, že plyn je ideální, dvouatomový a že jeho látkové množství je 1 mol.

$$[W = 2815 \text{ J}, \Delta S = 0, \eta = 0,138]$$

2.6 Uvažujme tzv. Dieselův cyklus složený z následujících čtyř dějů:

- Adiabatická komprese z objemu V_1 na objem V_2 .
- Izobarická expanze z objemu V_2 na V_3 .
- Adiabatická expanze zpět na objem V_1 .
- Izochorické ochlazení probíhající při objemu V_1 .

Pro popis tohoto cyklu se zavádí kompresní poměr

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}$$

a plnicí poměr

$$\varphi = \frac{V_3}{V_2}.$$

Dokažte, že účinnost tohoto cyklu je pouze funkcí těchto dvou konstant a Poissonovy konstanty pracovního plynu. Tuto funkci nalezněte.

Pracovní plyn pokládejte za ideální.

$$\left[\eta = 1 - \frac{\varepsilon^{1-\kappa}(\varphi^\kappa - 1)}{\kappa(\varphi - 1)} \right]$$

2.6 3. věta termodynamiky

2.7 Reálné plyny

2.7.1 Kompresibilní faktro Z

$$pV = ZnRT. \quad (2.85)$$

2.7.2 Viriálový rozvoj

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots, \quad (2.86)$$

kde $B(T)$ a $C(T)$ jsou členy viriálova rozvoje. Obecně se většinou ignorují vyšší členy rozvoje.

2.8 Termodynamické potenciály

2.8.1 Gibbsova volná energie

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.87)$$

Velice mocné neboť nyní máme

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (2.88)$$

Také z definice $G = H - TS$ získáme entalpii H . Ze vztahu $H = U + pV$ dostáváme vztah pro vnitřní energii a pod.

Pro pevné látky a kapaliny, je dobrá aproximace uvažovat G jako funkci pouze teploty, neboť kapaliny a pevné látky nemění příliš svůj objem V při změně tlaku p . Nepřesnosti této aproximace jsou známi v praxi především z faktu, že tlak může změnit teplotu fázového přechodu mezi pevným skupenstvím a kapalným skupenstvím. Pěkným praktickým důkazem je efekt *regelace* ledu, kdy struna zavěšená na kostce z ledu jím pomalu prochází, aniž by se led samotný roztopil.

2.8.2 Chemický potenciál

Chemický potenciál μ je definován jako Gibbsova volná energie na mol

$$\mu = \tilde{G}. \quad (2.89)$$

Uvažujme Gibbsovu energii pro systém z dvěma různými druhy látky: $G(T, p, n_1, n_2)$. Entitu

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad \forall j \neq i \quad (2.90)$$

definujeme jako chemický potenciál i -tého druhu látky μ_i . Chemický potenciál je tedy intenzivní veličinou. Jelikož se ze znalosti volné energie dají dopočítat ostatní termodynamické potenciály, je definice chemického potenciálu přirozeně převzata i z těchto dalších potenciálů. Např.

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.91)$$

z čehož plyne definice chemického potenciálu:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j}, \quad \forall j \neq i. \quad (2.92)$$

Nyní chceme dokázat elegantní vztah

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (2.93)$$

Důkaz předvedeme pro $i \in (1, 2)$ neboť obecný postup je podobný.

Z vlastnosti extenzivity volné energie platí:

$$G(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda G(T, p, n_1, n_2). \quad (2.94)$$

Obě strany zderivujeme podle λ .

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda n_1} \frac{\partial \lambda n_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial G}{\partial \lambda n_2} \frac{\partial \lambda n_2}{\partial \lambda} = G. \quad (2.95)$$

Důkaz je hotov pokud si uvědomíme, že díky vlastnosti (2.94) jsou parciální derivace G rovny příslušnému chemickému potenciálu.

2.8.3 Maxwellovy relace

Maxwellovy relace (vztahy) jsou přímým důsledkem předpokladu, že některé termodynamické veličiny tvoří úplný diferenciál. Z tohoto ihned plyne podmínka na zaměnitelnost parciálních derivací. Z této zaměnitelnosti pak plynou určité vztahy mezi termodynamickými veličinami.

Nejlépe se tento fakt demonstruje na příkladu. Můžeme si zvolit libovolný termodynamický potenciál a proto zvolme ten nejjednodušší a sice vnitřní energii U . Z kombinované věty víme, že diferenciál vnitřní energie je tvaru

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.96)$$

Odtud ihned vidíme vztahy pro parciální derivace

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (2.97)$$

Avšak na základě předpokladu, že vnitřní energie tvoří úplný diferenciál je nutné aby se tyto dvě parciální derivace mohly zaměnit, aniž by to mělo vliv na výsledek. Tedy

$$\left(\frac{\partial}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (2.98)$$

Dosazením ze vztahů (2.97) ihned dostáváme jednu z Maxwellových relací

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (2.99)$$

Obecně může existovat toliko Maxwellových relací, kolik si nadefinujeme termodynamických potenciálů. Nejčastěji se užívají následující 4:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad (2.100)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S, \quad (2.101)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (2.102)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.103)$$

Kapitola 3

Statistická fyzika

Statistickou mechanikou se obvykle rozumí ta část statistické fyziky, která se zabývá pouze studiem vratných procesů. Ta část statistické fyziky, která se zabývá i nevratnými procesy se nazývá kinetika.

Kinetická teorie, která v první polovině 19. století dokázala sjednotit fenomenologickou termodynamiku s klasickou mechanikou, považuje plyn za soustavu velkého počtu nepatrných hmotných částic – molekul, které jsou v neustálém, neuspořádaném pohybu. Pomocí mechanických vlastností těchto částic vysvětluje termodynamické veličiny plynů. Nejjednodušší je aplikace kinetické teorie na ideální plyn, jehož chování jsme popsali v minulých kapitolách.

Základní předpoklad pro ideální plyn je že molekuly na sebe vzájemně nepůsobí žádnými silami. Důsledkem nulových sil mezi molekulami ideálního plynu je potom také nulová potenciální energie každé molekuly. Z toho dále plyne, že celková mechanická energie každé molekuly je tvořena pouze její kinetickou částí, a že vnitřní energie plynu jako součet všech energií všech jeho molekul je pak dána celkovou kinetickou energií těchto molekul.

Druhý předpokladem pro ideální plyn je zanedbatelná velikost jeho molekul, idealizovaných jako hmotné body. Pak můžeme zanedbat rotační pohyb molekul a samozřejmě i energii tohoto pohybu. Toto zanedbání bude zřejmě velmi dobře vyhovovat při porovnání s reálnými “jedno-atomovými” molekulami vzácných plynů a také například pro v plazmatu běžně se vyskytující ionizované atomy), jejichž vlastní moment setrvačnosti je zanedbatelně malý. U větších molekul, skládajících se ze dvou a více atomů pak bude nutno započítat i kinetickou energii rotace molekuly, případně i energii jejich kmitů.

3.1 Statistická Mechanika

Zabývá se vlastnostmi hmoty v termodynamické rovnováze.

Cílem této disciplíny je odvodit všechny rovnovážné vlastnosti makroskopické hmoty ze zákonů molekulové dynamiky. Využívá se znalost toho, že atomy a molekuly

existují. Mělo-by tedy být, alespoň principiálně, možné odvodit všechny empirické zákony termodynamiky z mikroskopických vlastností těchto částic.

Předpoklady: Jelikož je počet částic v jednom molu velmi velké číslo: $N_A = 6.022 \times 10^{23}$, je vhodnou aproximací považovat tento počet za nekonečný. Avšak specifický objem, který zaujímá jedna částice, $v = V/N$ budeme nadále považovat za konečné číslo.

Mezi důležité pojmy statistické fyziky patří *mikrostav* a *makrostav*.

Mikrostav představuje přesně určený stav systému. V klasické fyzice jej vyjádříme pomocí $3N$ kanonických (t.j., zobecněných) souřadnic q_1, q_2, \dots, q_{3N} a pomocí $3N$ zobecněných hybností p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Mikrostav systému v čase t si lze geometricky představit jako bod v $6N$ -rozměrném prostoru, jehož osami jsou zobecněné souřadnice. Tento prostor se nazývá *Fázový prostor*.

Změnu stavu, tedy vývoj v čase, systému lze následně interpretovat jako pohyb reprezentativního bodu ve fázovém prostoru. Dynamika reprezentativního bodu představujícího mikrostav klasického systému je dána Hamiltonovými rovnicemi

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad (3.1)$$

kde tečka představuje derivaci podle času.

Jednoznačnost řešení pohybových rovnic zaručuje, že křivka ve fázovém prostoru (fázová trajektorie) nemůže protínat samu sebe. Uzavřené křivky ve fázovém prostoru reprezentují tzv. *periodické systémy*.

V kvantové fyzice použijeme kupříkladu vlnovou funkci $3N$ proměnných $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$, ale kvantovým popisem se budeme zabývat jen okrajově.

Vzhledem k obrovskému počtu částic v systému je prakticky nemožné použít rovnice dynamiky a sledovat jeho vývoj v čase. Navíc, ve stavu termodynamické rovnováhy se střední hodnoty veličin nikterak nevyvíjejí (alespoň v rámci relaxační doby τ) a proto by byla i znalost poloh a hybností jednotlivých částic nadbytečná. Určením několika těchto středních hodnot udáváme *makrostav*.

Například, mikrostavů ideálního plynu je nepřeborné množství, ale všechny udávají jeden makrostav definovaný za pomoci libovolných tří veličin z následujících čtyř P, V, T a N .

Makrostav můžeme definovat jako množinu všech mikrostavů, které nabývají stejných makroskopických veličin. Makroskopické veličiny, můžeme chápat jako ty, které jsme schopni naměřit na systému jako celku.

Někdy se zajímáme pouze o polohy částic a hybnosti přehlízíme. Příslušný podprostor fázového prostoru se nazývá *konfigurační prostor*. V opačném případě se zajímáme o *hybnostní prostor*.

3.1.1 Fázový objem

Objemový element definovaný pomocí vztahu:

$$d\Phi = dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N}, \quad (3.2)$$

představuje míru nejistoty či rozmazání stavu systému. Říkáme, že stav systému leží někde v elementu $d\Phi$ fázového objemu. Fázový objem je invariantní vůči kanonickým transformacím, avšak konfigurační objem a hybností objem ne.

Například: fázový objem stavů jejichž energie je menší než daná konstanta E je určen vztahem

$$\Phi = \int_{H < E} d\Phi. \quad (3.3)$$

V případě mono-atomárního ideálního plynu platí:

$$E = E_{\text{kin}} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2). \quad (3.4)$$

Jelikož energie nezávisí na poloze částic, je výpočet konfiguračního objemu triviální

$$\Phi_q = V^N, \quad (3.5)$$

kde V představuje objem plynu. Každý atom plynu se může nacházet kdekoli v tomto objemu.

Výpočet hybnostního objemu je kvadriviální neboť představuje objem $3N$ -rozměrné koule o poloměru $r = \sqrt{2mE}$.

Celkový fázový objem je tedy určen vztahem

$$\Phi = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} E^{3N/2} V^N, \quad (3.6)$$

kde Γ je *Eulerova gamma funkce*.

Tato hodnota však není úplně správná. Při integraci jsme daný makrostav započítali vícekrát, neboť jsme nebrali v úvahu nerozlišitelnost částic. Makrostav je však stejný pro libovolnou permutaci nerozlišitelných částic. Libovolná permutace částic představuje jiný bod ve fázovém prostoru, ale stejný makrostav. Proto je nutné fázový objem podělit $N!$. Dostaneme tak fázový objem spjatý pouze s rozlišitelnými (z anglického distinguishable) makrostavy

$$\Phi_D = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N! \Gamma(3N/2 + 1)} E^{3N/2} V^N, \quad (3.7)$$

Tento příklad může připadat čtenáři nefyzikální, neboť uvažovaná neznalost přesné energie plynů je v rozmezí 0 až E . V praxi se spíše setkáme se situací, že energie systému je někde mezi hodnotami $E - \Delta E$ a E , kde ΔE je relativně malé vzhledem k E . Avšak díky velké rozměrnosti fázového prostoru se ukazuje, že tyto dvě úlohy jsou prakticky stejné. Fázový objem z malé povrchové vrstvy o tloušťce ΔE je srovnatelně velký s celým fázovým objemem!

3.1.2 Definice rovnováhy

Systém je v rovnováze, pokud jsou všechny makroskopické veličiny, které jej popisují, v čase konstantní, až na malé fluktuační kolemy středních hodnot. Jelikož typické fluktuační probíhají velmi rychle (Brownův pohyb) je to co měří obvyklý makroskopický detektor střední časová hodnota fluktující veličiny:

$$\langle L \rangle_t = \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} L(t) dt. \quad (3.8)$$

Tato definice, je však v praxi většinou nepoužitelná. Pro řešení statistických úvah se zavedl pojem *soubor* (nebo též *ensemble*, který byl poprvé použit J.W. Gibbsem). Střední hodnoty se pak počítají přes soubory.

3.1.3 Fluktuační

Nabízí se otázka jakým způsobem se na vlastnostech makrostavu projeví fluktuační termodynamických veličin kolem svých středních hodnot. Je zřejmé, že tyto fluktuační musí být v rovnovážném stavu relativně malé, jinak by jejich vliv uvedl systém mimo stav rovnováhy.

Obecně se soudí, že relativní velikost kvadratických fluktuačních klesá lineárně s počtem částic:

$$\frac{\overline{(\Delta n)^2}}{(\bar{n})^2} = \frac{1}{\bar{n}}. \quad (3.9)$$

Následující konstrukce, kterou vypracoval Albert Einstein v 1905 tento soud dokládá.

Mějme ideální rovnovážný plyn o objemu V a počtu molekul plynu N . Jelikož v rovnováze musí být plyn homogenní, je pravděpodobnost toho, že se určitá molekula nachází v objemu $v < V$ dána podílem v/V .

Pravděpodobnost w_n toho, že v objemu v nalezneme právě n molekul, je pak dána vztahem:

$$w_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}, \quad (3.10)$$

kde člen před závorkami, představuje počet různých n -tic, které lze vytvořit z N molekul. Poslední závorka, představuje pravděpodobnost toho, že daná molekula se nenachází v objemu v . Tyto pravděpodobnosti, se umocňují počtem uvažovaných molekul, neboť v ideálním plynu spolu navzájem neinteragují (idealizované hmotné body).

Rozdělení (3.10) se nazývá *binomické rozdělení*.

Jelikož v případě plynů je počet molekul obrovské číslo, můžeme uvažovat, že zkoumaný objem v je zanedbatelný vzhledem k V a ptát se na asymptotický rozvoj binomického rozdělení pro $v \ll V$ a tedy $n \ll N$. Aby malý objem v a v něm počet

molekul n byly zanedbatelné vůči V a N je nutné provádět asymptotický rozvoj ve kterém se tyto veličiny (V, N) blíží nekonečnu. V takovém případě bude platit:

$$N! \sim (N - n)!N^n, \quad \text{pro } N \rightarrow \infty. \quad (3.11)$$

Rovněž, opět z vlastnosti homogenity a z faktu, že v je zanedbatelné vůči V dostáváme požadavek, že střední počet částic v malých objemech v je roven $\bar{n} = vN/V$.

Po úpravě binomického rozdělení dostaneme:

$$w_n = \frac{(\bar{n})^n}{n!} \exp(-\bar{n}). \quad (3.12)$$

Toto rozdělení (*Poissonovo*) je normalizované vztahem

$$\sum_{n=0}^{\infty} w_n = 1. \quad (3.13)$$

Obecně platí, že v teoriích asymptotických rozvoju se obtížně dokazují získané vztahy, jako je Poissonovo rozdělení. Avšak nástroje asymptotických rozvoju bývají často sebe reflektující, tj. odkazující sami na sebe. I zde se můžeme ujistit, že Poissonovo rozdělení je v pořádku, protože odkazuje na svou střední hodnotu.

Pokud nebyla udělána chyba musí platit, že:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{(\bar{n})^n}{n!} \exp(-\bar{n}). \quad (3.14)$$

Exponentu z toho výrazu můžeme převést na druhou stranu, neboť není závislá na n . Dostáváme:

$$\exp(\bar{n}) \bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{(\bar{n})^n}{n!}. \quad (3.15)$$

Suma představuje Taylorův rozvoj a je tedy triviální ověřit pravdivost tohoto vztahu. Výraz na levé straně se často objevuje a její inverzní zobrazení se nazývá *Lambertova W* funkce.

Poissonovo rozdělení má vlastnost:

$$\overline{n^2} = (\bar{n})^2 + \bar{n}. \quad (3.16)$$

Nejlépe se o této vlastnosti přesvědčíme derivováním vztahu (3.15) podle \bar{n} .

Následným dosazením do obecně známého vztahu pro kvadratickou fluktuaci

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 \quad (3.17)$$

dostaneme hledaný výraz pro relativní střední kvadratickou fluktuaci (3.9).

Z uvedeného příkladu se dá usuzovat, že obecné zákonitosti makroskopických systémů budou mít charakter zákonů velkých čísel a budou splněny tím přesněji, čím větší počet částic daný systém bude mít.

3.1.4 Definice souboru

Soubor, je množina všech mikrostavů splňujících určité kriteria, které popisují jeden makrostav.

Pojem statistického souboru zavedli nezávisle na sobě Einstein a Gibbs.

Volba těchto kritérií určuje o jaký druh souboru se jedná (mikrokanonický, kanonický a grand kanonický).

Z definice statistického souboru je jasné, že stav souboru v čase t je určen n body ve fázovém prostoru. Můžeme si zde představovat jistý "oblak" mikrostavů popisující jeden makrostav. Tento stav souboru lze interpretovat jako množinu nezávislých identických systémů v různých počátečních mikrostavech. Přičemž, každý reprezentativní bod se bude vyvíjet v čase po vlastní nezávislé trajektorii - nezapomínejme, že mikrostavy jsou na sobě navzájem nezávislé.

Představíme-li si, že počet mikrostavů je v limitě nekonečně velký můžeme hovořit o hustotě reprezentativních bodů.

Veličina

$$\frac{dn}{n} = \rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q \quad (3.18)$$

představuje pravděpodobnost, že náhodně vybraný systém souboru bude v čase t umístěn ve fázovém objemu $d^{3N} p d^{3N} q$ lokalizovaném v bodě (p, q) . Funkce ρ se nazývá *hustota pravděpodobnosti* či *distributivní funkce* a v její definici je nutné dobře rozmyslet jakým způsobem se normalizuje, kupříkladu:

$$\int \rho d\Phi = 1. \quad (3.19)$$

Přičemž za dosažitelné stavy si můžeme představit všechny mikrostavy korespondující z daným makrostavem.

Metody statistické fyziky jsou následně schopny spočítat střední hodnoty veličin přes tyto soubory $\langle L \rangle_{\text{soubor}}$.

Jaký je však vzájemný vztah mezi $\langle L \rangle_t$ a $\langle L \rangle_{\text{soubor}}$?

3.1.5 Ergodický problém

Se zabývá odpovědí na předešlou otázku.

Metoda používání souborů ve výpočtu středních hodnot makroskopických veličin je zobecněním metod určování středních hodnot na základě experimentů. Měření provádíme buď vícekrát na jednom vzorku (středování přes čas) a nebo na množině vzorků, které můžeme v rámci experimentální chyby považovat za totožné (středování přes soubor).

Podle *ergodické hypotézy* se střední hodnoty rovnají. Měření přes soubory, či přes čas je totožný. Příkladem může být úvaha o středním hodů šestistěnné kostky. Ergodický problém je pak otázkou, zda-li je střední hodnota nekonečně mnoha následujících hodů stejná jako jeden hod nekonečným počtem kostek. U takto jednoduchých systémů je odpověď přímočará, ale obecně je ergodická otázka problémem otevřeným.

3.1.6 Liouvilleův teorém

Zobecněné proměnné q_i a p_i reprezentují souřadnice polohového vektoru \mathbf{R} bodu ve fázovém prostoru. Každý tento bod se v čase vyvíjí podle Hamiltonových rovnic. Můžeme tedy definovat vektor rychlosti $V = (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$. Připomeňme, že zde hovoříme o vývoji systému a vývoji statistického souboru v rámci rovnovážných, tedy vratných změn. Lze tedy předpokládat, že dimenze fázového prostoru se v čase nemění a ani počet reprezentativních bodů.

Nyní si zavedeme změnu počtu stavů ve fázovém elementu $d\phi$ dvojným způsobem. Využijeme především toho faktu, že dané systémy nemohou v rovnováze zaniknout.

Počet systému v malém fázovém objemu $\Delta\Phi$ je dán objemovým integrálem

$$\int_{\Delta\Phi} n\rho d\Phi. \quad (3.20)$$

Celkový počet systémů n se v čase nemění a proto jediné co může vyjádřit časovou změnu tohoto počtu je změna hustoty pravděpodobnosti. Tedy změna počtu systému ve fázovém objemu je dána:

$$\int_{\Delta\Phi} n \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Phi. \quad (3.21)$$

Avšak, protože předpokládáme, že systémy nemohou zanikat ani vznikat, znamená to, že tato změna musí být výhradně na úkor systémů, které protekli stěnou uvažovaného fázového objemu. Tedy

$$\int_{\Delta\Phi} n \frac{\partial \rho}{\partial t} d\Phi + \oint_{\partial\Phi} n\rho V ds = 0. \quad (3.22)$$

Integrál přes uzavřenou plochu změníme pomocí Stokesovy věty (Gaussovy) a dostáváme:

$$\int_{\Delta\Phi} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho V) d\Phi = 0. \quad (3.23)$$

Jelikož objem $\delta\Phi$ nebyl specifikován, musí tato rovnice platit pro libovolný fázový objem. Dostáváme tak podmínku podobnou *rovnici kontinuity*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho V) = 0. \quad (3.24)$$

Dále, upravíme divergenci $2f$ -rozměrného vektoru ρV (zde f představuje počet stupňů volnosti systému) pomocí Leibnizova pravidla

$$\text{div} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right). \quad (3.25)$$

Z Hamiltonových rovnic (3.1) však plyne, že poslední závorka v předchozím výrazu je nulová. Dosazením do rovnice kontinuity dostáváme:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \equiv \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3.26)$$

Tato rovnice se nazývá *Liouvilleův teorém*. Její důsledky pro rozdělovací funkci $\rho(t, q, p)$ jsou takové, že tato funkce může záviset na fázových proměnných pouze takovým způsobem, aby úplná derivace podle času byla nulová. Jinými slovy, rozdělovací funkce může záviset pouze na zachovávajících se veličinách, jako je E, P a L a pod. Navíc z těchto zachovávajících se veličin se většina dá odfiltrovat zvolením vhodné souřadnicové soustavy. Můžeme tedy tvrdit, že rozdělovací funkce je díky tomuto teorému funkcí pouze energie: $\rho = \rho(E)$.

Pozn. Liouvilleův teorém je ekvivalentní se Boltzmannovým-Gibbsovým zákonem zachování fázové extenze:

$$\frac{d}{dt} \int d\Phi = 0. \quad (3.27)$$

3.1.7 Základní soubory

Existují celkem tři základní typy statistických souborů. Rozdělují se podle typu interakce se svým okolím.

3.1 Mikrokanonický soubor popisuje izolovaný systém s danou hodnotou energie. Experimentálně je takový systém prakticky velmi obtížné realizovat. Hojně se využívá pro pedagogické a teoretické účely.

3.2 Kanonický soubor popisuje systém, který si s okolím vyměňuje energii. Je však důležité mít na paměti, že soubory popisují makrostav, který je se svým okolím v rovnováze. V průměru, se tedy energie systému popsaném kanonickým souborem nemění.

Okolí se nazývá *termostat* či *rezervoár* a představuje nevyčerpatelný zdroj tepelné energie. Kupříkladu, lidské tělo může představovat termostat, pro rtuť v teploměru, neboť měření sníží teplotu lidského těla zanedbatelně málo.

3.3 Grandkanonický (Velký) soubor popisuje systém, který si s okolím vyměňuje jak energii, tak počty jednotlivých druhů částic. Příkladem je nasycená pára nad zásobníkem vody.

Časový vývoj statistického souboru ve fázovém prostoru značně připomíná pohyb tekutiny. Veličinu $dn = n\rho d\Phi$ si můžeme představovat jako množství fázové tekutiny v elementu $d\Phi$.

3.2 Mikrokanonický soubor

Uvažujme stacionární soubor uzavřených systému. Makroskopicky to znamená, že systém má pevně danou energii E , vnější parametry (např. V) a počty N_k jednotlivých druhů částic.

Hustota pravděpodobnosti $\rho(E)$ je ve fázovém prostoru nenulová pouze pro ty kombinace kanonických proměnných (p, q) , které splňují konstantnost energie E . Obecně si můžeme takovou oblast představovat jako nadplochu ve fázovém prostoru, tedy podmnožinu fázového prostoru s dimenzí o jedna menší. Tvar této nadplochy (a konečností i dimenze) bude záviset na tvaru funkce $H(p, q)$.

Jelikož hustotu pravděpodobnosti normujeme, bude muset platit, že integrál přes nadplochu z této funkce je roven

$$\int_{H(q,p)=E} \rho(H) d\Phi = 1. \quad (3.28)$$

To ovšem znamená, že z pohledu fázového prostoru musí hustota pravděpodobnosti obsahovat singularitu typu delta funkce

$$\rho(E) = C\delta(H(q, p) - E), \quad (3.29)$$

zde C je neznámá konstanta odrážející fakt, že hustota pravděpodobnosti, která je funkcí pouze energie, musí být na uvažované nadploše zřejmě konstantní. Vzhledem k normovací podmínce se konstanta dá vyjádřit ve tvaru

$$\frac{1}{C} = \int_{H(q,p)=E} \delta(H(q, p) - E) d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial H} \right)_{H=E}. \quad (3.30)$$

Poslední krok, si lze s trochou újmy na obecnosti představit na příkladu, kdy fázový objem představuje $2f$ -rozměrnou kouli. Zde energie E hraje roli poloměru koule a výše zmíněný vztah je pak očividný. Obecný důkaz využívá vlastností delta funkcí, jako je

$$\delta(f(x)) = \sum_i^{\#\text{roots}} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}, \quad (3.31)$$

kde neznámá funkce $f(x)$ má pouze jednoduché (jednonásobné) kořeny (roots). Také je potřeba využít vlastnosti z teorií distribucí, jmenovitě distribuční derivaci.

Síla příslušící změně vnějšího parametru a je definována vztahem

$$A = - \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{p,q}. \quad (3.32)$$

Ze vztahu (3.31) odvodíme, že střední hodnota síly je dána vztahem

$$\bar{A} = -C \oint \frac{A}{|\text{grad } H|} ds, \quad (3.33)$$

kde gradient musí být chápán přes všechny souřadnice p, q .

Změna vnějšího parametru musí být prováděna v tzv. kvazi-statické aproximaci, tedy tak, aby v každém okamžiku platila podmínka, že systém je v termodynamické rovnováze. Změna probíhá vratně a jelikož je systém izolovaný, jedná se o změnu adiabatickou. Práce vykonaná touto silou je pak dána vztahem

$$\delta W = -A \delta a, \quad (3.34)$$

neboť změna vnějšího parametru nemusí být nutně úplný diferenciál.

Vzhledem k tomu, že fázový objem závisí na energii, mohou být termodynamické síly spojeny se změnou fázového objemu

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial H} \right)_a dH + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_H \delta a. \quad (3.35)$$

Druhou část můžeme interpretovat jako fázový objem mezi dvěma energickými nadplochami:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_H \delta a = \oint ds dr = |\text{grad } H| dr, \quad (3.36)$$

kde r je vzdálenost mezi oběma nadplochami.

Pomocí Taylorova rozvoje vyjádříme energický rozdíl mezi nadplochami jako

$$|\text{grad } H| dr = - \left(\frac{\partial H}{\partial a} \right)_{p,q} \delta a. \quad (3.37)$$

Zkombinováním těchto dvou vztahů dostáváme

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_H \delta a = - \oint \frac{(\partial H / \partial a)_{p,q}}{|\text{grad } H|} ds \delta a. \quad (3.38)$$

Což ale představuje, až na konstantu C rovnovážnou hodnotu síly A . Dostáváme

$$\bar{A} = C \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a} \right)_H. \quad (3.39)$$

Použitím (3.30) dostáváme

$$d\Phi = \frac{1}{C} (dH + A \delta a). \quad (3.40)$$

Při adiabatickém vratném procesu je změna energie rovna vykonané práci ($dH = -A \delta a$). Proto platí, že fázový objem je adiabatickým invariantem

$$(\delta \Phi)_{\text{ad}} = 0. \quad (3.41)$$

Z předchozích kapitol víme, že veličina která se při adiabatických vratných dějích nemění je entropie. Proto by entropie měla být explicitní funkcí fázového objemu

$S = S(\Phi)$. Vzhledem k tomu, že fázový objem má pravděpodobnostní charakter, je možné snadné funkci $S(\Phi)$ nalézt úvahou.

Mějme dva nezávislé podsystémy s fázovými objemy Φ_1 a Φ_2 . Pro nezávislé systémy je entropie aditivní veličina avšak fázové objemy jsou vzhledem k jejich pravděpodobnostní interpretaci, zjevně multiplikativní. Pro entropii celého systému platí

$$S(\Phi) = S(\Phi_1) + S(\Phi_2) = S(\Phi_1\Phi_2). \quad (3.42)$$

Tuto funkční závislost vládne splnit pouze logaritmus

$$S = k \ln(\Phi). \quad (3.43)$$

Na zvoleném základu logaritmu nezáleží, neboť ten by se pouze promítl do hodnoty konstanty k .

Fyzikálně je však tento vztah problematický, neboť fázový objem není bezrozměrná veličina. Velikost entropie by pak závisela na volbě jednotek! To je však nepřijatelné i pro tak efemérní veličinu jakou je entropie. V tomto bodě se obvykle přechází ke kvaziklasické aproximaci a místo fázového objemu se zavádí *váhový faktor*

$$\Gamma = \frac{\Phi_D}{(2\pi\hbar)^f}, \quad (3.44)$$

kde jsme opět použili pouze tu část fázového prostoru, která vede k rozdílným makroskopickým stavům (viz rov. (3.7)).

Entropii pak definujeme vztahem

$$S = k \ln(\Gamma). \quad (3.45)$$

Konstanta k se nazývá *Boltzmannova*. Její rozměr je J/K.

Dostáváme

$$d\Gamma = \gamma(dH + A\delta a), \quad (3.46)$$

kde γ je hustota energických stavů:

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial H} \right)_a \quad (3.47)$$

Nyní jsme schopni vyjádřit vztah pro diferenciál entropie z rov. (3.45) ve tvaru

$$dS = \frac{k\gamma}{\Gamma}(dH + A\delta a). \quad (3.48)$$

Porovnáním toho vztahu s termodynamickým vztahem pro entropii dostáváme

$$kT = \frac{\Gamma}{\gamma} \quad (3.49)$$

a vztah pro střední hodnotu termodynamické veličiny

$$\bar{A} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial a} \right)_H. \quad (3.50)$$

Boltzmannův vztah pro entropii je klíčem k pochopení změně entropie při procesech. V izolovaných systémech může entropie pouze růst a tedy i váhový faktor musí nezbytně růst. Vývoj systému tedy probíhá tím směrem, při kterém roste počet jeho realizací.

3.2.1 Příklady

Vypočtěte termodynamickou teplotu T a střední hodnotu tlaku \bar{P} pro mikrokanonický soubor, N dokonalých neinteragujících částic o hmotnosti m a energii E uzavřených v objemu V .

3.3 Kanonický soubor

Začneme tím, že se pokusíme odhadnout možné energické stavy jednotlivých částic v systému a také pravděpodobnost, že se v těchto stavech mohou nacházet. Pak by měla souviset s vnitřní energií systému.

Předpokládejme, že v systému se momentálně nachází pouze jedna částice v i -tém stavu s energií ϵ_i . Pravděpodobnost, že systém nalezneme v takovém stavu je obecně $P(\epsilon_i)$. Závisí pouze na energii, jak ukazuje Liouvilleův teorém.

Pravděpodobnost, že takovéto dva nezávislé systémy nalezneme s energiemi ϵ_i a ϵ_j je pochopitelně $P(\epsilon_i + \epsilon_j)$.

Jelikož jsou systémy nezávislé tato pravděpodobnost by měla být vyjádřena prostým násobkem jednotlivých pravděpodobností:

$$P(\epsilon_i + \epsilon_j) = P(\epsilon_i)P(\epsilon_j). \quad (3.51)$$

Toto naznačuje, že pravděpodobnost je dána vztahem:

$$P(\epsilon_i) = \frac{1}{z} e^{-\beta \epsilon_i}, \quad (3.52)$$

kde $1/z$ je normalizační konstanta a β je neznámý parametr.

Fyzikální úvahou můžeme argumentovat, že β by měla nepřímo úměrně záviset na teplotě. To proto, aby stavy s vyšší energií měli menší pravděpodobnost realizace a byli přístupné až v okamžiku, kdy má systém vysokou teplotu.

Můžeme tedy předpokládat a později se tak i ukáže, že

$$\beta \sim \frac{1}{k_B T}, \quad (3.53)$$

kde jsem Boltzmannovu konstantu k_B přidali z rozměrových důvodů.

Normalizační konstantu můžeme určit z podmínky, že částice, se musí nacházet v nějakém stavu. Pokud provedeme sčítání, přes všechny možné energické stavy částice dostáváme

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{z} e^{-\beta \epsilon_i} = 1. \quad (3.54)$$

Konstanta Z je dána vztahem

$$z = \sum_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i}, \quad (3.55)$$

kde N představuje počet možných energických stavů. V případě, že $N \rightarrow \infty$ je suma nahrazena integrálem, ale logika úvahy je stejná.

Veličina Z se díky své definici nazývá *partiční suma*, nebo obecněji *partiční funkce* (česky bychom řekli - rozdělovací řada resp. funkce). Ukazuje se být velmi důležitou a užitečnou. V principu je její důležitost jasná, neboť k tomu, abychom byli schopni jí číselně vyjádřit, potřebujeme znát všechny možné energické stavy systému. Zpětně můžeme tvrdit, že ze znalosti partiční sumy jsem schopni odvodit všechny pravděpodobnosti jednotlivých stavů.

Rovnice (3.52) se nazývá Boltzmanova pravděpodobnostní distribuce a jednotlivé exponenty se nazývají Boltzmanovy členy.

Obrázek několika křivek pro několik teplot.

Tyto úvahy můžeme zobecnit pro celý systém. Pravděpodobnost, že systém nalezneme ve stavu i definovaným energickými stavy jednotlivých částic je

$$P(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (3.56)$$

V tomto případě, se Z nazývá *partiční funkce kanonického souboru*.

Narážíme na pojem souboru. Jelikož děláme statistiku je nutné si představit abstraktní množinu všech možných systémů a nad tou dělat jednotlivé pravděpodobnosti.

Příklad 1): Dokonalý krystal o velmi nízké teplotě. V tomto případě je

$$Z \sim e^{-\beta E_0}. \quad (3.57)$$

a tedy jediný stav, který je pro systém dosažitelný je stav základní E_0 .

Příklad 2): Mřížková aproximace: Možné polohy atomů nahradíme mřížkou. Kinetické stavy předpokládáme stejné.

Obrázek!

Objem systému $V \sim 1 \text{ m}^3$, zatím co objem jednotlivých buněk mřížky je v řádech velikosti atomů $v \sim 10^{-30} \text{ m}^3$.

Partiční funkce pro jeden atom je přibližně rovna $z = 10^{30}$. Partiční funkce pro celý systém obsahující jeden mol částic ($N \sim 10^{23}$) je

$$Z = (10^{30})^{10^{23}}. \quad (3.58)$$

Toto obrovské číslo jsem poněkud nadhodnotili, neboť jsme nezapočítali, že uvažujeme, nerozlišitelné částice. Tedy:

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad (3.59)$$

Stirlingova aproximace?

Suma přes energické hladiny vyžaduje opravu na degenerace:

$$z = \sum_{i=1}^N e^{-\beta\epsilon_i} = \sum_{\epsilon_i} g_i e^{-\beta\epsilon_i}. \quad (3.60)$$

3.3.1 $Z \Rightarrow$ thermodynamické veličiny

Vnitřní energie U je dána střední hodnotou energie:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i E_i p(E_i) = \sum_i \frac{E_i}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (3.61)$$

Tedy

$$U = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}. \quad (3.62)$$

Vidíme, že přirozené proměnné k řešení tohoto problému jsou T a V . Který potenciál je k tomu nevhodnější?

Volná energie $F(T, V, N)$.

Definice $F = U - TS$ z toho dostáváme:

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN. \quad (3.63)$$

A tedy:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.64)$$

A tedy:

$$U = F(T, V, N) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.65)$$

Pravou stranu můžeme napsat jako:

$$U = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.66)$$

Z vyjádření pro U dostáváme

$$\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (3.67)$$

3.4 Princip maximální entropie

Teorii pravděpodobnosti a štěstím při hře se lidé zabývali odnepaměti, již ve starém zákoně a zápiscích Hérodotových. V těchto prastarých dílech literatury nacházíme společné téma - moudrost těch jenž počítají se všemi možnostmi. Matematika se do těchto ideí avšak dostává až mnohem později v dílech Gerolamo Cardana a korespondencí mezi Pascalem a Fermatem.

Již v těchto raných dílech můžeme nalézt zárodky principu maximální entropie v tom, že k provedení i těch nejzákladnějších pravděpodobnostních výpočtů, je vždy nutno apriori určit pravděpodobnosti elementárních dějů. Příkladem může být házení mincí.

Jacob Bernoulli (1713) pojmenoval tento prvotní akt přiřazování elementárních pravděpodobností jako *princip nedostatečného rozumu (principle of indifference)*, který můžeme shrnout tak, že pokud nejsme rozumově schopni rozhodnout, který z dvou stavů je pravděpodobnější, musíme těmto stavům přiřadit stejnou pravděpodobnost. Princip je tedy odrazem naší *znalosti* systému. Logickým vyústěním tohoto principu je frekvenční přiřazování pravděpodobností elementárních jevů.

Již autor samotný si uvědomoval, že princip a frekvenční přiřazování pravděpodobnosti je velmi těžké použít mimo teorii her, neboť jak sám podotýká, tyto hry byly pečlivě vyrobeny tak, aby celkové množství dosažitelných stavů bylo známo a aby elementární stavy měli stejnou pravděpodobnost (kostky, mince). Jacob Bernoulli jsi však uvědomil, že ačkoliv je v praxi velmi těžké princip použít, je možné odhadnout pravděpodobnosti na základě pozorování velkého množství experimentů. Toto se dnes nazývá *zákon velkých čísel*.

Tyto úvahy vedli postupně k *Moiivreově–Laplaceově* větě, která zobecněna se dnes nazývá *centrální limitní věta*.

Tyto věty jsou velmi významné v teorii pravděpodobnosti, avšak velmi silně závisí na předpokladu nezávislosti jednotlivých pokusů. Jakákoliv korelace mezi dvěma pokusy naruší jejich použitelnost.

Boltzmann:

$$W(N_k) = \frac{N!}{N_1!N_2! \dots N_s!} \quad (3.68)$$

S celkovou energií

$$E = \sum_{k=1}^s N_k E_k \quad (3.69)$$

a celkovým počtem částic

$$N = \sum_{k=1}^s N_k \quad (3.70)$$

3.4.1 Postulát o stejné apriorní pravděpodobnosti

3.4.2 Boltzmannova myšlenka

Minulou hodinu jsme naznačili princip maximální entropie. Jak už jsem naznačoval, tento princip je po vzoru Uroborose zakousnutý do vlastního ocasu, sám do sebe. K jeho odvození, pomocí velice prosté myšlenky pocházející od samotného Boltzmana, je nutné použít princip samotný. Je to proto, že k definování statistické entropie, dané vztahem

$$S = -k \sum_{k=1} p_k \ln p_k, \quad (3.71)$$

kde p_k je pravděpodobnost nalezení částice (systému) v k -tém stavu, jsme použili *postulát o stejné apriorní pravděpodobnosti*, který nás učí, že v termodynamické rovnováze má libovolný stav stejnou pravděpodobnost. Tento postulát však můžeme považovat za přímý důsledek principu maximální entropie.

Postulát o stejné apriorní pravděpodobnosti lze zpětně přeformulovat pomocí principu maximální entropie takto: V případě absolutní neznalosti systému, předpokládáme konstantní (normovanou) distribuci pravděpodobnosti jednotlivých stavů.

Příkladem je dokonalá hrací kostka o které víme pouze to, že může nabývat 6-ti různých stavů. Rozdělení pravděpodobnosti jednotlivých stavů kostky je tím pádem konstanta $1/6$. Reálná kostka je však vyrobená z nějakého materiálu, který díky své nedokonalosti, ať už příměsově, či výrobní, vysílá další informace. Kupříkladu, můžeme si udělat statistiku a z milionu hodů zjistit střední hodnotu hodu takové reálné kostky. Pokud by naměřená hodnota byla přesně (v rámci chyby měření) 3.5, nedostali bychom žádnou novou informaci. Avšak pokud se tato hodnota liší, můžeme tento fakt použít a zjistit přesnější rozdělení hodů kostky. Princip maximální entropie pak říká, že distribuce pravděpodobnosti jednotlivých stavů je taková, aby se entropie daná výrazem (3.71) maximalizovala, přičemž podmínky kladené do Lagrangeových multiplikačních představují informace, které o systému máme.

V případě hrací kostky jejíž průměrný hod je 4.5 na rozdíl od ideální, férové kostky s 3.5, dostáváme distribuci [Where do we stand on maximum entropy, E. T. Janes, 1978.]:

$$\{p_1, \dots, p_6\} = (0.05435, 0.07877, 0.11416, 0.16545, 0.23977, 0.34749), \quad (3.72)$$

namísto obvyklých

$$\{p_1, \dots, p_6\}_{\text{ideal}} = (0.16666, 0.16666, 0.16666, 0.16666, 0.16666, 0.16666). \quad (3.73)$$

Entropie distribuce reálné kostky je $S = 1.61358 k$ zatímco $S_{\text{ideal}} = k \ln 6 = 1.79176 k$. (Pokud zahodíme Boltzmannovu konstantu je výsledek dán v bitech.) Došlo tedy k mírnému poklesu entropie systému! To proto, že jsem z něj extrahovali informaci navíc. Můžeme tedy postoupit k informační definici entropie:

Entropie je míra skryté informace.

Pozn1: K odvození vztahu (3.71) jsme využili Langrangeho multiplikátory a Stirlingovu aproximaci:

$$\ln N! \sim N \ln N - N \quad \text{pro } N \rightarrow \infty. \quad (3.74)$$

Připomeňme si, co technicky znamená asymptotická relace:

$$f(x) \sim g(x) \quad \text{pro } x \rightarrow x_0 \quad \Rightarrow \quad \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x)}{g(x)} = 1. \quad (3.75)$$

Pozn2: Princip maximální entropie demonstrováný v předchozím příkladě, přirozeně vede na otázku již se zabývá tzv. *momentový problém*: Je možné, ze znalosti všech momentů daného rozdělení, jednoznačně zkonstruovat toto rozdělení? Jedná se o dosud otevřený problém, kterým se zabýval i Stieltjes.

Mikroskopická cesta k termodynamice:

Boltzmanova pravděpodobnostní distribuce: Uvažujme systém o kterém víme pouze to, že počet částic je konstanta N a střední energie částic je konstanta E . Zde se tiše uvažuje, že systém je v termodynamické rovnováze se svým okolím (termostatem) se kterým si nemůže vyměňovat částice, ale pouze energii.

Z principu maximální entropie plyne:

$$p_k = \alpha e^{-\beta E_k}, \quad (3.76)$$

kde E_k je energie k -tého stavu, ve kterém se nachází $N_k = N p_k$ částic. Toto rozdělení se dá odvodit čistě na základě statistických představ. Z Liouvillova teoremu víme, že hustota pravděpodobnosti ρ či pravděpodobnost k -tého stavu p_k je pouze funkcí energie systému E . Avšak při skládání na sobě nezávislých systému využíváme toho že pravděpodobnosti jsou multiplikativní, avšak energie aditivní. Pravděpodobnost, že jeden nezávislý systém nalezneme ve stavu k a druhý nezávislý systém nalezneme ve stavu ℓ je:

$$p_{k\ell}(E_k + E_\ell) = p_k(E_k)p_\ell(E_\ell). \quad (3.77)$$

Nyní se však bavím, o stejných nezávislých systémech. Musí být tedy popsány stejnou funkcí. Avšak pouze jediná funkce, má tyto vlastnosti: exponenciála (3.76).

Ve fyzikálních úvahách se dá pokračovat a odvodnit, že $\beta = 1/kT$. Poté se dá na základě prvního zákona opět odvodit entropie ve tvaru (3.71). Postup lze i obrátit.

Velké množství takovýchto systému tvoří tzv. Kanonický soubor.

Z normovací podmínky odvodíme význam konstanty α .

$$\sum_k p_k = \sum_k \alpha e^{-\beta E_k} = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}}. \quad (3.78)$$

Proto se tato konstanta nazývá *partiční suma* a značí se symbolem $1/z$. Ke znalosti hodnoty partiční sumy je potřeba znát celou distribuci. Tato úvaha se dá otočit a říct, že pokud budeme znát partiční sumu, měli bychom být schopni odvodit celou distribuci.

Jako příklad si odvodíme význam konstanty β .

Uvažujme střední hodnotu energie systému:

$$\langle E \rangle \equiv U = \sum_k p_k E_k. \quad (3.79)$$

Energické hladiny v tomto příkladě budou ovlivněny vnějšími parametry systému. V nejjednodušším případě je to pouze objem V . Rovnici (3.79) podrobíme diferenciálu, abychom jí mohli porovnat s prvním zákonem.

$$dU = \sum_k dE_k p_k + \sum_k E_k dp_k = \sum_k \left(\frac{\partial E_k}{\partial V} \right) dV p_k + \sum_k E_k dp_k. \quad (3.80)$$

Parciální derivace energie vzhledem k objemu jsou parciální tlaky $-P_k$ a energii v druhém vztahu nahradíme pravděpodobností:

$$dU = - \sum_k P_k p_k dV - \sum_k \frac{\ln(z p_k)}{\beta} dp_k. \quad (3.81)$$

Využijeme toho, že

$$\sum_k dp_k = d(1) = 0 \quad (3.82)$$

a přesčítáme přes parciální tlaky a dostaneme:

$$dU = -pdV - \frac{1}{\beta} \sum_k \ln p_k dp_k. \quad (3.83)$$

Poslední výraz upravíme pomocí Leibnizova vztahu na

$$dU = -pdV - \frac{1}{\beta} d \sum_k p_k \ln p_k. \quad (3.84)$$

Porovnáním s prvním zákonem a definicí entropie vidíme, že $\beta = 1/kT$.

Ze znalosti partiční sumy můžeme pak odvodit střední energii.

$$z = \sum_k e^{-\beta E_k}. \quad (3.85)$$

Tedy

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \sum_k E_k e^{-\beta E_k}. \quad (3.86)$$

Z toho plyne

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (3.87)$$

Tento výraz napovídá, která z termodynamických veličin bude nejpřirozenější k užití. a sice proto, že střední energie je v tomto případě vyjádřena pomocí T, V a N . Avšak pro volnou energii $F = U - TS$ jsou tyto veličiny ty nejpřirozenější.

Z definice entropie a Boltzmannovy faktoru dostáváme:

$$S = -k \sum_k p_k \ln p_k = -k \sum_k p_k \left(\ln \frac{1}{z} - \beta E_k \right) = -k \ln \frac{1}{z} + \frac{U}{T}. \quad (3.88)$$

Odtud vidíme, že

$$F = -kT \ln z. \quad (3.89)$$

Z volné energie pak spočítám cokoliv chci.

Vraťme se zpátky k primárnímu úkolu statistické mechaniky a udělejme si velmi jednoduchý, ale ilustrační příklad.

Spočtěme znovu změnu entropie plynu, který se rozpíná do vakua. Tentokrát využijeme atomových představ a tzv. mřížkovou aproximaci.

Obrázek:

Celkový objem $V \sim 1$ m, specifický objem $v \sim 10^{-30}$ m. Energie v každé buňce mřížky je stejná. Z toho plyne, že každý Boltzmannův faktor přispívá stejnou hodnotou. Bez újmy na obecnosti si můžeme stanovit, že energie je $E = 0$ a Boltzmannův faktor pak přispívá jedničkou. Partiční suma z je pak přímo rovna počtu dosažitelných stavů pro dané částice. První částice má 10^{30} možností, kam se umístit. Vzhledem k obvyklému počtu částic v plynu $N \sim 10^{23}$ můžeme odhadnout, že celkový počet systému v souboru je

$$z = (10^{30})^{10^{23}}. \quad (3.90)$$

Tento počet stavů jsme mírně nadhodnotili neboť klasické částice jsou rozlišitelné.

$$z = \frac{(10^{30})^{10^{24}}}{10^{23!}}. \quad (3.91)$$

Tedy pravděpodobnost nalezení systému v nějakém stavu je $p_k = 1/z$. Entropie dané konfigurace je

$$S = -k \sum_k \frac{1}{z} \ln \frac{1}{z} = k \ln z. \quad (3.92)$$

Změna entropie pak je dána jako

$$\Delta S = k \ln z_2 - k \ln z_1 = k \ln \frac{z_2}{z_1}. \quad (3.93)$$

3.4.3 Ideální plyn v kanonickém souboru

Pro výpočet partiční funkce ideálního plynu je výhodnější přejít na spojitou interpretaci pravděpodobností. V nejjednodušším případě si pod pojmem ideální pln představujeme kolekci dokonale tvrdých, zanedbatelně malých kuliček, které spolu navzájem neinteragují. Energie takového systému kuliček je dána pouze její kinetickou částí:

$$E = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m}. \quad (3.94)$$

Potom partiční funkce je

$$z = \int e^{-\beta E} d\Gamma = \int \exp \left[-\beta \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} \right] \frac{d^{3N} p d^{3N} x}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (3.95)$$

3.5 Velký kanonický soubor

Těž bývá nazýván grandkanonický soubor. Jedná se o kanonický soubor, který je schopen si s rezervoárem vyměňovat i nerozlišitelné částice. Jde tedy od nadsoubor jehož prvky jsou kanonické soubory s daným počtem částic N_1, N_2, \dots . Zde indexy rozlišují jak různé druhy částic tak i různé fáze a pod.

Při odvozování pravděpodobnosti $p_{k,N}$, že náhodně vybraný člen souboru má energii E_k a počet částic N vyjdeme z principu maximální entropie. Je to výhodnější, neboť v případě velkého kanonického souboru není možné přiřadit jeden fázový prostor pro všechny jeho členy, neboť ty mají obecně jiný počet částic a tedy jiný počet stupňů volnosti.

Opět budeme maximalizovat entropii (3.71) s vázanými podmínkami

$$\sum_{k,N} p_{k,N} = 1, \quad (3.96)$$

$$\sum_{k,N} E_k p_{k,N} = \bar{E}, \quad (3.97)$$

$$\sum_{k,N} N p_{k,N} = \bar{N}. \quad (3.98)$$

Opět využijeme metody Lagrangeových multiplikátorů. Výsledná pravděpodobnost je tvaru:

$$p_{k,N} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_k - \mu N)}, \quad (3.99)$$

kde μ je Lagrangeův multiplikátor, jehož fyzikální význam je *chemický potenciál* a *grandkanonická partiční funkce* je dána

$$Z = \sum_{k,N} e^{-\beta(E_k - \mu N)}. \quad (3.100)$$

Zcela analogicky můžeme tento postup rozšířit na systémy o více druhů částic.

$$p_{k,N_1,N_2,\dots} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_{kN_1,\dots} - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 \dots)}, \quad (3.101)$$

a také

$$\Omega = -kT \ln Z, \quad (3.102)$$

kde $\Omega \equiv F - G$ je rozdíl mezi volnou energií a Gibbsovým potenciálem a obvykle se nazývá Velký kanonický potenciál.

3.5.1 Dvou atomový plyn

Uvažujme dvouatomovou molekulu plynu. Velmi jednoduchý model molekuly, který můžeme vytvořit, je představa dvou dokonale pružných kuliček o hmotnostech m_1 a m_2 spojených pružinou. Takto vytvořená molekula má jak translační stupně volnosti (těžiště se pohybuje dle Newtonových zákonů) tak tři rotační stupně volnosti a jeden vibrační.



Budeme předpokládat, že partiční funkce těchto pohybů, lze plně separovat:

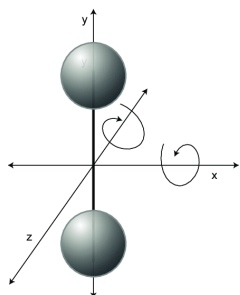
Jednoduchý
model molekuly
 CO_2 .

$$Z_1 = Z_{\text{tran}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}. \quad (3.103)$$

Rotace

Takto modelována molekula může rotovat obecně podél třech na sobě navzájem kolmých os. Kolem osy symetrie, procházející středem pomyslných kuliček a pružiny a kolem dvou os, které budou na tuto osu symetrie kolmé. Příspěvek z rotace kolem osy symetrie se většinou neuvažuje neboť je zanedbatelný v porovnání s rotacemi kolmo na osu symetrie.

Lagrangián



$$L_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \left(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2 \right).$$

Zobecněné hybnosti jsou:

$$p_\theta = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

Takže Hamiltonián je:

$$H_{\text{rot}} = \dot{\theta}p_\theta + \dot{\phi}p_\phi - L_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

Takže:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int \exp(-\beta H_{\text{rot}}) d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi = \frac{2IkT}{\hbar^2}.$$

Takže střední hodnota rotační energie je $\langle E_{\text{rot}} \rangle = kT$.

Spolu s translační energií dostáváme střední energii přesně podle ekvipartičního teorému: máme 3 stupně volnosti translačního pohybu a 2 stupně volnosti pro rotaci:

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = 5 \times \frac{1}{2} kT.$$

Vibrace

Vibrace: molekula může vibrovat (oscilovat) podél osy symetrie. Ostatní složitější vibrační módy (např. ohýbání pružiny) opět zanedbáváme, jako energicky nepodstatné.

Hamiltonián pro vibrace je pak jednoduše harmonický oscilátor

$$H_{\text{vib}} = \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 a^2.$$

Takže ekvipartiční funkce je

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp(-\beta H_{\text{vib}}) da dp_a = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

Takže střední hodnota energie je

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = kT.$$

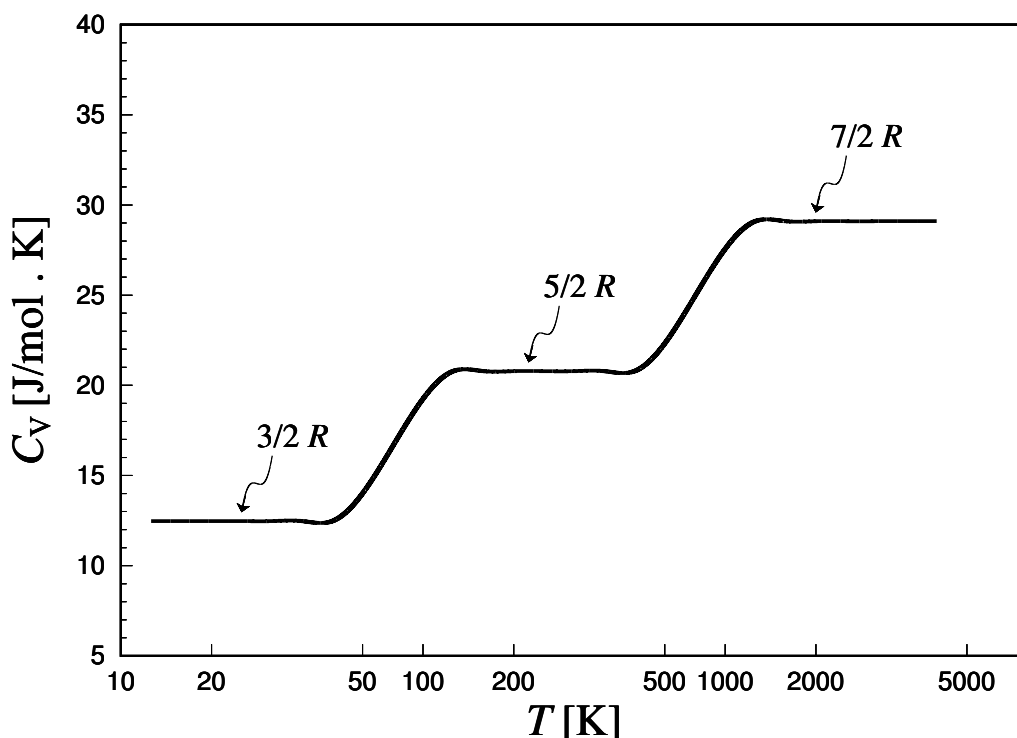
I zde je souhlas s ekvipartičním teorémem, neboť potenciální energie je také v tomto případě považována za stupeň volnosti.

Takže celkově:

$$\langle E_{\text{vib}} \rangle = \frac{7}{2} kT.$$

Tedy kapacita na jednu molekulu vychází:

$$C_V = \frac{7}{2} k.$$



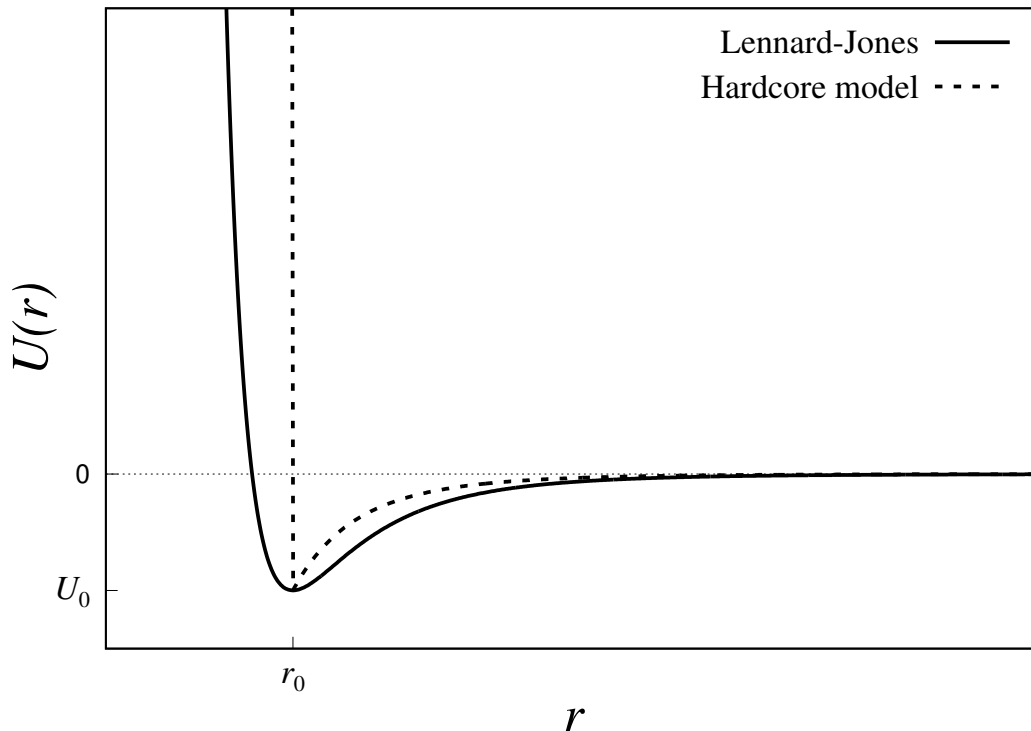
Obrázek 3.1: Idealizovaný model chování molární tepelné kapacity při stálém objemu jednoho molu molekul H_2 .

Výsledek však nesouhlasí ani s nejjednodušší molekulou H_2 . Proč?

Vysvětlení je možné spatřit na obrázku 3.1. Zde vidíme, že stupně volnosti se se vzrůstající teplotou dalo by se říci zapínají. Nejsou tedy dostupné pro všechny teploty a tedy pro všechny energie. Zde vidíme, že kvantové jevy hrají svou roli. Při velmi nízkých teplotách nedosahují nárazy molekul dostatečných energií, aby excitovaly byť jedno jediné kvantum rotačních a vibračních stupňů volnosti. Molekula se tedy chová jako rigidní činka, která nerotuje a nevibruje, ale pouze se přímočaře pohybuje, dokud nedojde k další srážce. Teprve při vyšších teplotách se začínou rotační stupně volnosti otevírat. Pro velmi vysoké teploty (cca 2000 K) je kapacita molekuly vodíku rovna $7/2R$. Tento příklad demonstruje, že kvantové efekty nemusí být vždy patrné pouze za nízkých teplot a energií.

3.5.2 Interakce

Doposud jsme hovořili pouze o volných systémech. Nyní zapneme interakce. Ty většinou způsobí, že se složitost probíraného tématu rychle dostane mimo kontrolu. Proto začneme velice pozvolna a uvedeme si základní aproximační techniky, které nám dopomohou k zvládnutí problému.



Obrázek 3.2: Příklady dvou často uvažovaných potenciálů pro interakci mezi molekulami.

Vraťme se opět k jednoatomovému plynu. Rovnice ideálního plynu je přesným řešením, pokud můžeme ignorovat interakce. Jedná se tedy o dobrou aproximaci, pokud je reálný plyn dostatečně řídký. Veličina N/V je v jistém smyslu malá a může sloužit jako porucha pro rozvoj rovnice ideálního plynu. Tento postup se nazývá *Viriálovým rozvojem*:

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \frac{N^2}{V^2} + B_3(T) \frac{N^3}{V^3} \dots, \quad (3.104)$$

kde funkce $B_j(T)$ jsou známy jako *virialové koeficienty*.

Naším cílem bude vypočítat virialové koeficienty z prvních principů a ze znalosti potenciální energie U mezi dvěma neutrálními atomy. Mezi hlavní komponenty, které by se měly v potenciálu promítnout jsou:

- Přitažlivé *van der Waalsovy* síly z výměnné interakce.
- Odpudivé síly z *Pauliho vylučovacího principu*.

Jeden z poměrně běžných potenciálů, který se používá k modelování interakcí mezi neutrálními atomy je *Lennardův-Jonesův* potenciál:

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.105)$$

Další velmi jednoduchý model je model *tvrdého jaderného odpuzování* (*hardcore repulsion*), kde je částicím zakázáno existovat v blízkosti jádra:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0 \end{cases} \quad (3.106)$$

Příklady těchto potenciálů jsou vyobrazeny na Obr. 3.2.

Mayerova f-funkce

Hamiltoniál pro uvažovaný plyn je:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} U(r_{ij}), \quad (3.107)$$

kde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ je vzdálenost mezi polohami částic i a j . Zde se přirozeně neuvažuje jakákoliv vektorová závislost poloh v potenciálu, ačkoliv striktně řečeno, je to také zjednodušující předpoklad. Omezení $i < j$ zajišťuje, že přes jednotlivé dvojice částic sčítáme pouze jednou. Zde také vidíme tichý předpoklad, a sice že zanedbáváme jakékoliv interakce vznikající mezi více částicemi najednou (odchylky od principu superpozice).

Partiční funkce je tvořena dvěma příspěvky. Příspěvek pocházející od hybností jednotlivých částic p_i jsme již počítali. Zbývá započítat příspěvek z potenciálních energií.

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{j<k} U(r_{jk})} \prod_i^N dr_i^3, \quad (3.108)$$

kde λ je tzv. *tepelná de Broglieova vlnová délka*, která představuje hybnostní příspěvek pro jednu částici v jednom směru a je dána vztahem:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}. \quad (3.109)$$

Nyní musíme spočítat integrál přes polohy, který není triviální. Co s tím?

Taylorův rozvoj kolem $r_{ij} = 0$ není vhodný nástroj, neboť pro malé hodnoty r_{ij} jde potenciál do nekonečna. Taylorův rozvoj by se musel udělat v minimu potenciálu, které však není jednoduché najít.

Místo toho se zavádí tzv. *Mayerova f-funkce*

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1. \quad (3.110)$$

Tohle je mnohem lepší parametr pro poruchový rozvoj, neboť pro malé hodnoty r jde do -1, zatímco pro velké hodnoty jde do 0.

Označme

$$f_{ij} \equiv f(r_{ij}) \quad (3.111)$$



Julius Robert
Mayer
(1814–1878)

a zapišme partiční funkci, bez konstanty před integrálem do tvaru:

$$\begin{aligned} Z' &= \int \prod_{j<k} (1 + f_{jk}) \prod_{i=1}^N d^3r_i \\ &= \int \left(1 + \sum_{j<k} f_{jk} + \sum_{j<k, \ell<m} f_{jk} f_{\ell m} + \dots \right) \prod_{i=1}^N d^3r_i. \end{aligned} \quad (3.112)$$

První člen nám dává objem V za každou částici, tedy dostáváme V^N . V druhém členu přehodíme sumu za integrál, který pro každý člen vypadá stejně a sice:

$$\int f_{12} \prod_{i=1}^N d^3r_i = V^{N-2} \int d^3r_1 d^3r_2 f(r_{12}) = V^{N-1} \int f(r) d^3r, \quad (3.113)$$

kde v posledním kroku, jsme udělali jednoduchou změnu souřadnic z \vec{r}_1 a \vec{r}_2 do souřadnic těžiště \vec{R} a rozdílu \vec{r} daného vztahy:

$$\vec{R} = \frac{1}{2} (\vec{r}_1 + \vec{r}_2), \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2. \quad (3.114)$$

Jakobián této transformace je až na možné znamínko 1. Funkce f nezávisí na \vec{R} . Odtud vidíme získání dalšího objemu V . Tato transformace mění netriviálním způsobem meze integrování. Avšak jelikož největší příspěvky přicházejí z bezprostřední blízkosti atomů dá se tato závislost zjednodušit.

Takovýchto integrálů zde máme $N(N-1)/2$. Vzhledem k velikosti N můžeme jedničku bezpečně zanedbat. Dostáváme tedy:

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r) d^3r + \dots \right) = Z_{\text{ideal}} \left(1 + \frac{N}{2V} \int f(r) d^3r \right)^N, \quad (3.115)$$

kde jsme využili tvaru partiční funkce pro ideální plyn. Také jsme udělali jeden obvyklý, ale těžko formálně obhajitelný trik, kdy jsme jedno N přesunuli do exponentu.

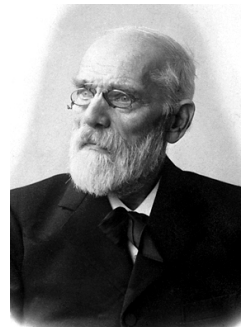
3.5.3 Van der Waalsova stavová rovnice

Volná energie vypočtena z partiční funkce ve tvaru 3.115 je tvaru

$$F = -kT \ln Z = F_{\text{id}} - NkT \ln \left(1 + \frac{N}{2V} \int f(r) d^3r \right). \quad (3.116)$$

Využitím aproximace $\ln(1+x) \sim x$ pro $x \rightarrow 0$ dostáváme pro tlak stavovou rovnici

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int f(r) d^3r \right) \quad (3.117)$$



*Johannes
Diderik van der
Waals
(1837–1923)*

Nyní použijeme potenciál modelu tvrdého odpuzování a dostáváme

$$\int f(r) d^3r = \int_0^{r_0} (-1) d^3r + \int_{r_0}^{\infty} \left(e^{+\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1 \right) d^3r. \quad (3.118)$$

Nyní aproximujeme druhý integrál pomocí limity vysokých teplot $\beta U_0 \ll 1$, kde

$$e^{+\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6} \sim 1 + \beta U_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, \quad \beta \rightarrow 0. \quad (3.119)$$

V tomto bodě je dobré se na okamžik zastavit a podotknout, že nyní jsme v situaci, kdy používáme jedinou informaci ohledně našeho neznámého potenciálu $U(r)$, a sice jeho druhý moment. V našem případě, je tento fakt očividný, neboť hledáme:

$$2\pi \int \frac{r^2}{2} U(r) dr \quad (3.120)$$

což je přesně druhý moment potenciálu. Obecně, pokud bychom chtěli vědět jaké momenty nějaké funkce používáme, můžeme použít rozvoj do momentů pomocí delta funkcí:

$$U(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k \delta^{(k)}(r), \quad (3.121)$$

kde se dá snadno ukázat z vlastností delta funkcí, že

$$\alpha_k = \int (-1)^k \frac{r^k}{k!} U(r) dr \quad (3.122)$$

jsou (až na občasné znamínko) momenty funkce $U(r)$. Toto je také vysvětlení nezvyklé závislosti potenciálu $U(r) \sim 1/r^6$. Jedná se totiž o nejmenší možnou závislost, která nám dovolí konvergující druhý moment.

Vrátíme-li se k našemu příkladu dostáváme:

$$\int f(r) d^3r = -4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr + \frac{4\pi U_0}{kT} \int_0^{\infty} \frac{r_0^6}{r^4} dr = \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{U_0}{kT} - 1 \right). \quad (3.123)$$

Vložením do stavové rovnice dostáváme:

$$kT = \frac{V}{N} \left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) \left(1 + b \frac{N}{V} \right)^{-1}, \quad (3.124)$$

kde

$$a = \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3}, \quad b = \frac{2\pi r_0^3}{3}. \quad (3.125)$$

Jelikož děláme expanzi v členech N/V je výhodné poslední závorku opět rozvést pomocí Taylorova rozvoje a ponechat si jen první dva členy:

$$kT = \left(p + \frac{N^2}{V^2} a \right) \left(\frac{V}{N} - b \right). \quad (3.126)$$

Toto je slavná *van der Waalsova* stavová rovnice, použitelná pro řídký plyn za vysokých teplot.

Konstanta a obsahuje člen U_0 a tedy reflektuje interakci mezi částicemi. Zde je tato interakce redukována na změnu tlaku a závisí na hustotě počtu částic na druhou, neboť v interakci hrají roli vždy dvě částice. Konstanta b obsahuje pouze konstantu r_0 a proto představuje objem samotných molekul, které efektivně zmenšují povolený prostor pro své sousedy.

Provedli jsme výpočet van der Waalsovi stavové rovnice pro model tvrdého odpuzování. Zdánlivě bychom však mohli použít jiných modelů pro potenciál a vypočítat celou řadu zajímavých stavových rovnic. Má to však i svá omezení. Dalekosáhlé potenciály typu:

$$\sim \frac{1}{r^x} \quad (3.127)$$

budou dávat konvergentní integrál pouze v případě $x > 3$, kde x nemusí být striktně řečeno celé číslo. Tento problém má především velmi důležitý *Coulombovský* potenciál, který klesá jako $\sim 1/r$.

3.5.4 Klastrový rozvoj

V této části si naznačíme jakým způsobem by se odvodil celý viriálový rozvoj. Vraťme se zpět k

$$\begin{aligned} Z' &= \int \prod_{j < k} (1 + f_{jk}) \prod_{i=1}^N d^3 r_i \\ &= \int \left(1 + \sum_{j < k} f_{jk} + \sum_{j < k, \ell < m} f_{jk} f_{\ell m} + \dots \right) \prod_{i=1}^N d^3 r_i. \end{aligned} \quad (3.128)$$

V předchozích úvahách jsme ukázali, že druhý člen viriálova rozvoje B_2 souvisí s lineárním členem vzhledem k f . Mohli bychom se domnívat, že quadratický člen dá vzniknout dalšímu viriálovému koeficientu, ale ukazuje se, že tento rozvoj je poněkud složitější.

Rozvoj (3.128) obsahuje členy typu $f_{ij} f_{k\ell} \dots$, kde indexy označují jednotlivé atomy. Tyto dvojice mohou mít společné indexy, ale s největší pravděpodobností nemají. Je však důležité mít na paměti, že žádné hodnoty indexů v dvojici f_{ij} se neopakují, což lze nejlépe vidět v prvním řádku rozvoje (3.128). K zorientování ve všech členech sumy použijeme metody teorie grafů a ukážeme si grafickou metodu, která je k tomuto účelu vhodná. Ke každému členu typu $f_{ij} f_{k\ell} \dots$, přiřadíme obrázek, podle následujících pravidel:

- Pro každý atom nakresli tečku (poněkud zdlouhavé pro $N \sim 10^{23}$).
- Nakresli čáru mezi každým párem atomů, pro uvažovaný člen $f_{ij} f_{k\ell} \dots$.

$$f_{12} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array}, \quad f_{12}f_{34} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array}, \quad f_{12}f_{23} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array}, \quad f_{12}f_{23}f_{13} = \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad (3.129)$$

Takovéto objekty se nazývají *grafy*. Každý možný graf se v klastrovém rozvoji objeví právě jednou. Jinými slovy, partiční funkce je suma integrálů přes všechny možné grafy G . Označme si hodnotu integrálu před daný graf symbolem $W[G]$, pak partiční suma, je:

$$Z' = \sum_G W[G]. \quad (3.130)$$

Pro řídké plyny bude platit, že drtivá většina grafů bude obsahovat čarou nespojené části. Například ty grafy, které korespondují s f_{ij} budou mít spojené pouze dva atomy (i, j) a zbytek $N - 2$ atomů bude rozpojených. Ty grafy korespondující dvěma f funkcím ($f_{ij}f_{kl}$) budou mít buď dvě dvojice spojených atomů, jako například druhý graf v případě $N = 4$ a nebo jednu trojici spojených atomů, jako je například třetí graf v příkladu s $N = 4$ atomy.

Důležité je si uvědomit, že integrál přes rozpojené části grafu se faktorizuje.

$$W \left[\begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ 3 \quad 4 \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \bullet \\ 5 \\ \bullet \\ 4 \end{array} \right] = \left(\int f_{12}f_{23} d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \right) \left(\int f_{45} d^3r_4 d^3r_5 \right). \quad (3.131)$$

Částem grafu, které jsou navzájem rozpojené říkáme *klastry*. Klastr který obsahuje ℓ atomů nazýváme ℓ -klast. V předchozím případě, jsem uvažovali, že plyn má $N = 5$ atomů, a jeden z možných grafů se rozpadl na jeden 3-klast a jeden 2-klast. Obecně se každý graf musí rozpadnout na $m_\ell \ell$ -klastů, neboť musí platit:

$$\sum_{\ell=1}^N m_\ell \ell = N \quad (3.132)$$

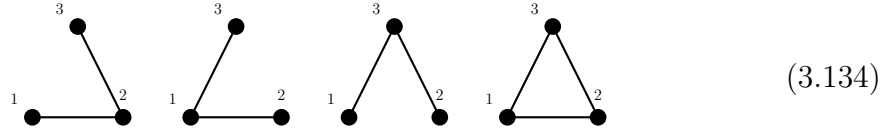
V předchozím případě to dopadlo následovně:

$$\sum_{\ell=1}^5 m_\ell \ell = 0 \times 1 + 1 \times 2 + 1 \times 3 + 0 \times 4 + 0 \times 5 = 5. \quad (3.133)$$

Počáteční grafy v rozvoji, s malým počtem čar, budou převážně rozložené na 1-klastry.

Hlavní myšlenka klastrového rozvoje spočívá v tom, že rozvoje nebudeme dělat podle mocnin funkce f , které odpovídají počtu čar v grafu, ale podle počtu atomů v klastru. Jinými slovy, budeme rozvoj dělat pomocí ℓ -klastů takovým způsobem, aby $\ell + 1$ klastry byly méně důležité.

Abychom viděli jak to funguje, podívejme se prvně na příklad 3–klastřů. Existují právě 4 3–klastry:



Každý z těchto 3-klastřů se objeví v různých kombinacích s ostatními klastry ve zbylých $N - 3$ atomů. Ale protože klastry se v integrálu faktorizují, víme, že klastrový rozvoj bude obsahovat člen typu:

$$U_3 \equiv \int \left(\begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagup \quad \diagup \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \\ 1 \quad 2 \end{array} \right) d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3, \quad (3.135)$$

který obsahuje členy f^2 a f^3 . Ukazuje se, že tento způsob rozvoje je mnohem výhodnější. Nerozvíjíme podle mocnin f , ale podle počtu atomů v klastru. Partiční funkce bude dále obsahovat členy korespondující s ℓ -klastry. Definujme ostatní integrály:

$$U_\ell \equiv \int \sum_{G \in \{\forall \ell\text{-klastry}\}} G \prod_{i=1}^{\ell} d^3 r_i. \quad (3.136)$$

U_1 je integrálem přes prostor, $U_1 = V$. Partiční funkce se pak rozpadne na členy tvořené z produktů U_ℓ .

$$Z = U_1^N + c_1 U_1^{N-2} U_2 + c_2 U_1^{N-4} U_2^2 + \dots + c_7 U_1^{N-5} U_3 U_2 + \dots \quad (3.137)$$

Problém je jen přesně zjistit konstanty c , tedy kolikrát se daný člen v produktu zopakuje. Jedná se o kombinatorický problém, jehož řešení je:

$$\frac{N!}{\prod_\ell (\ell!)^{m_\ell}}. \quad (3.138)$$

Jmenovatel představuje počet permutací mezi N částicemi. Čítec pak počet variací mezi částicemi v klastrech. Navíc je třeba si uvědomit, že pokud je $m_\ell > 1$ máme, můžeme dané klastry permutovat i mezi sebou, neboť mají stejný počet atomů a jsou proto navzájem nerozlišitelné. Celkově pak dostáváme:

$$Z = \sum_G W[G] = N! \sum_{\{m_\ell\}} \prod_\ell \frac{1}{(\ell!)^{m_\ell}} \frac{U_\ell^{m_\ell}}{m_\ell!} \quad (3.139)$$

kde suma přes $\{m_\ell\}$ znamená součet přes všechny možné m_ℓ a symbol produktu jsme v tomto případě mohli zvednout na řádek, neboť všechny členy v produktu mají index ℓ .

Udělejme pár příkladu, abychom se ujistili, že je vše jasné.

- $N = 4$ $m_2 = 2$ - Neboli, 4 částice rozdělujeme na dva 2-klastry. Odpověď by v tomto případě měla být očividně 3 neboť:



Každý z těchto členů přispívá jako U_2^2 a podle našeho vzorečku jich je:

$$\frac{4!}{(2!)^2 2!} = \frac{24}{4 \cdot 2} = 3. \quad (3.141)$$

- $N = 5$ $m_2 = 1, m_3 = 1$

Hledáme počet členů $U_3 U_2$ které jsou definovány integrálem:

$$U_3 U_2 = \int \left(\begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \quad 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ \vdots \\ 4 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1 \quad 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ \vdots \\ 4 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 1 \quad 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ \vdots \\ 4 \end{array} + \begin{array}{c} 3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 1 \quad 2 \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ \vdots \\ 4 \end{array} \right) d^3 r_1 \dots d^3 r_5.$$

Jelikož počet 3-klastrů je 4 a počet 2-klastrů jen jeden, je (3,2)-klastřů také právě 4. Kolik se však vyskytuje různých variací mezi 5-ti atomy?

Počet je zjevně dán výběrem těch dvou atomů, které se nacházejí v 2-klastru, neboť zbylé 3 atomy se nutně musí nacházet v nějakém ze čtyř 3-klastrů. První atom má právě 5 možností, druhý pak 4 a díky jejich zaměnitelnosti ještě dělíme dvěma. Tedy počet těchto variací by měl být číslo 10. Dle našeho vzorce vychází:

$$\frac{5!}{3!^1 2!^1 1!} = \frac{120}{6 \cdot 2} = 10. \quad (3.142)$$

Celková partiční suma i s konstantami je tedy:

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{\{m_\ell\}} \prod_{\ell} \frac{U_{\ell}^{m_{\ell}}}{(\ell!)^{m_{\ell}} m_{\ell}!} \quad (3.143)$$

Vzoreček již vypadá lépe, ale ještě pořád je prakticky nepoužitelný neboť stále musíme složitě řešit, na jaké klastry se nám rozpadá množina N atomů. Jinými slovy musíme dodržovat podmínku (3.132). Kdybychom se nemuseli omezovat pouze na ty kombinace klastrů na které se graf rozpadá, mohli bychom sumu prostě sečíst přes všechny možnosti. Naštěstí, toto je možné udělat, neboť ve velkém kanonickém souboru se sčítá přes všechny počty částic.

Velký kanonický soubor je s kanonickým ve vztahu:

$$\mathcal{Z}(\mu, V, T) = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\mu \beta N} Z_N(V, T), \quad (3.144)$$

kde $e^{\beta \mu} \equiv f$ se nazývá *fugacita* a Z_N představuje kanonickou partiční sumu pro N částic. Jelikož v sumě uvažujeme všechny hodnoty počtu částic, učiníme zjednodušení.

Nemusíme nadále uvažovat do jakých klastrů se nám patřičný počet částic rozpadne, a prostě sečteme sumu přes všechny klastry. Dostáváme:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{m_\ell=0}^{\infty} \prod_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{f}{\lambda^3} \right)^{m_\ell} \frac{1}{m_\ell!} \left(\frac{U_\ell}{\ell!} \right)^{m_\ell} = \prod_{\ell=1}^{\infty} \exp \left(\frac{U_\ell f^\ell}{\lambda^3 \ell!} \right). \quad (3.145)$$

Obvykle se definuje

$$b_\ell = \frac{\lambda^3}{V} \frac{U_\ell}{\ell! \lambda^{3\ell}}. \quad (3.146)$$

Takže výsledná partiční suma je:

$$Z(\mu, V, T) = \exp \left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} b_\ell f^\ell \right). \quad (3.147)$$

Součet přes všechny grafy se rovná exponentu součtu přes všechny klastry!

Tento fakt přesahuje i do kvantové teorie pole v metodě Feynmanových grafů.

3.6 Fázové přechody

Fázový přechod je prudká, nespojitá změna některých vlastností systému. Pojem fáze se dá vnímat jako homogenní část systému. Přičemž homogenita, tedy fakt, že tato část systému má stejné vlastnosti je chápána poněkud širším způsobem. Například, kapalnou vodu považujeme za jednu fázi (v tomto případě častěji hovoříme o skupenství) i když se sloupec vody nachází v gravitačním poli a tedy některé vlastnosti, jako třeba hustota, jsou podmíněny polohou v kapalině. Avšak změna všech vlastností kapaliny je v tomto případě spojitá a proto nemluvíme o více fázích, ale o fázi jediné. Pokud by tlak způsobený sloupcem vody narostl tak, že by došlo k fázovému přechodu a voda se změnila v led, některá z termodynamických veličin by poskočila nespojitým způsobem (v tomto případě pravděpodobně entropie).

V následujícím prozkoumáme některé fázové přechody a vlastnosti, které jsou vlastní většině přechodů.

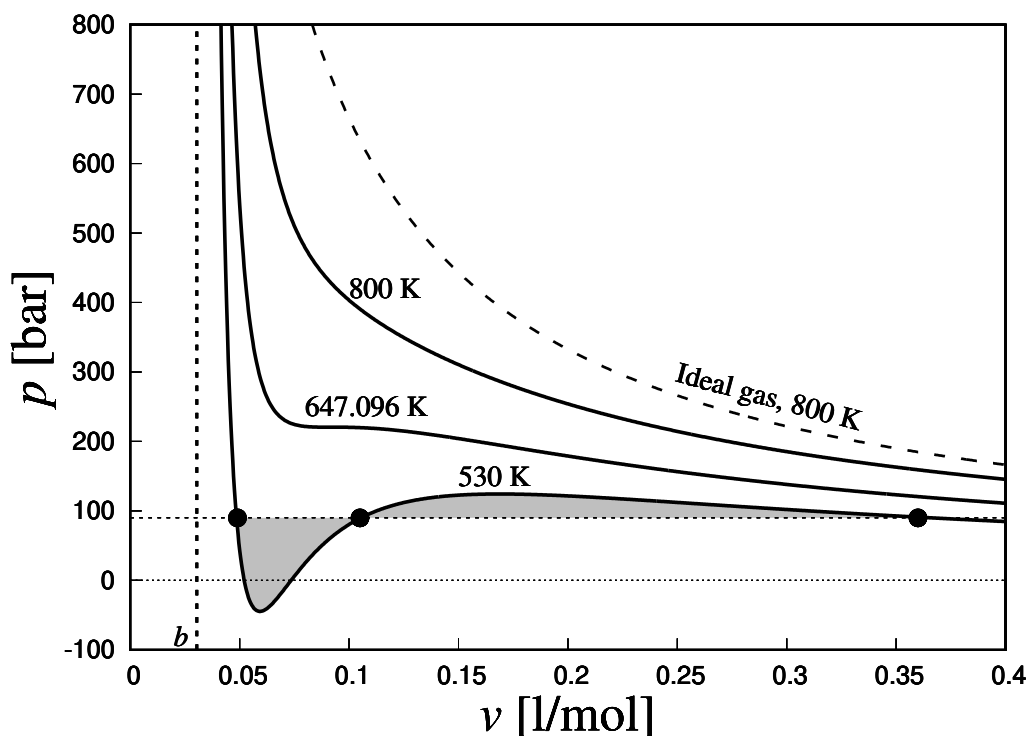
3.6.1 Přechod kapalina–plyn

K prozkoumání tohoto přechodu nám jako zázrakem poslouží příklad plynu popsaném van der Waalsovou stavovou rovnicí ve tvaru

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (3.148)$$

kde $v = V/n$ je objem na jeden mol.

Zakreslíme-li si v $p - v$ diagramu několik izoterm, definovaných podle van der Waalsovy stavové rovnice, nalezneme pozoruhodné chování tohoto řešení. Pro vysoké hodnoty T můžeme ve vzorci zanedbat člen $-a/v^2$. Jelikož b nemůže být nikdy



Obrázek 3.3: Závislost tlaku p na molárním objemu v pro vodu popsanou van der Waalsovou stavovou rovnicí. Van der Waalsovy konstanty mají v tomto případě hodnoty $a = 0.5536 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$, $b = 0.03049 \text{ l/mol}$. Kritická teplota $T_k = 647.096 \text{ K}$. Vyznačené body reprezentují tři možná řešení. Oblast vyplněná šedě demonstruje Maxwellův postup - její plocha nad a pod čerchovanou čarou je stejně velká. První minimum zleva se nachází v oblastech negativního tlaku - kterého nejsou plyny schopny, avšak kapaliny a pevné látky ano. Čerchovaná čára reprezentuje ekvivalentní závislost pro ideální plyn.

menší než v , dostáváme monotónně klesající izotermu, která je velice podobná izotermě z ideálního plynu (viz Obr. 3.3). Avšak, snížíme-li dostatečně teplotu T , vliv dodatečného členu se projeví a v izotermě vznikne nemonotónní chování. Vznikne minimum a maximum, které klesání na chvíli změni na stoupání. Teplota, která první dovoluje toto neobvyklé chování, se nazývá kritická. Jedná se o inflexní bod, neboť se v něm střetává minimum a maximum. Z toho plyne, že podmínka pro kritickou teplotu T_k je:

$$\frac{dp}{dv} = \frac{d^2p}{dv^2} = 0. \quad (3.149)$$

Tyto dvě rovnice mají řešení:

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \quad (3.150)$$

Pojďme podrobněji prozkoumat situaci $T < T_k$, (viz Obr. 3.3). Jak můžeme in-

terpretovat fakt, že systém může existovat ve třech různých molárních objemech v ?

Prvně se zaměříme na střední část řešení, kde křivka roste. Vlastnosti této části řešení jsou poněkud zvláštní, neboť $dp/dv > 0$. To znamená, že pokud snížíme objem plynu, třeba tím, že aplikujeme sílu na píst, ve kterém je plyn uzavřen, tlak poklesne. Plyn se nebrání, ale naopak více ustoupí. Na druhou stranu, to ale znamená, že pokud plyn z nějakého důvodu zvedne svůj tlak, třeba fluktuací, jeho objem se zvětší. Tím pádem se tlak opět samovolně zvedne. Dochází tak k zjevně nestabilní situaci, kdy plyn pod vlivem jakkoliv malé fluktuace začne nekontrolovaně expandovat, nebo naopak imploduje, dokud neopustí tuto prostřední část řešení. Tato část řešení se zjevně nevyskytuje v přírodě příliš dlouho - je nestabilní.

Levá část řešení je již stabilní a pokles tlaku se vzrůstajícím objemem je velice rapidní. Jinými slovy, substance popsaná tímto řešením je těžko stlačitelná. Musíme vynaložit velkou změnu tlaku, aby došlo k změně hustoty. Hodnota v se zprava pomalu blíží k hodnotě konstanty b . Z fyzikální interpretace konstanty b vyplývá, že atomy jsou poměrně blízko u sebe. V tomto bodě můžeme namítnout, že to také znamená, že dané řešení nemůžeme použít, neboť to bylo odvozeno za předpokladu řídkého plynu. Avšak pokud se odvážíme toto řešení použít i zde dostaneme zajímavý vhled do fázových přechodů. Neboť substanci, která jde těžko stlačit a ve které jsou atomy blízko u sebe nazýváme *kapalina*.

Dostáváme tak nečekaný dárek od van der Waalovi rovnice: vhled do problematiky fázových přechodů.

Poslední část řešení (vpravo) se pak chová jako klasický plyn, neboť $v \ll b$ a křivka neklesá prudce a tedy plyn je dobře stlačitelný. Této části řešení můžeme plně důvěřovat.

Pro upřesnění ještě uvádíme, že pojem *tekutina* se obecně liší od pojmu *kapalina*, ačkoliv bývá občas zaměňován. Jde totiž o společný termín používaný pro kapaliny a plyny, vyznačující jejich schopnost přizpůsobovat svůj tvar podle okolí. Můžeme mezi tekutiny zahrnout i některé sypké látky pevného skupenství.

3.6.2 Fázová rovnováha

Nabízí se tedy zajímavá interpretace van der Waalova řešení. Levou část budeme považovat, za kapalnou fázi a pravou za plynou fázi stejné látky. Prostřední část zatím nevíme jak interpretovat.

Pokud však přijmeme tuto představu, dostáváme další věci k promyšlení. Odvození van der Waalovi rovnice jsme dělali za předpokladu, že hustota ρ je všude stejná. Nyní, pokud uvažujeme, že tato rovnice popisuje dvě možné fáze, můžeme se zamyslet nad systémem, který dobře známe z přírody, a sice systémem dvou fází v rovnováze – část systému může být v kapalně fázi a část ve fázi plynné.

Jak se můžeme ujistit, že je to možné? Jen proto, že obě fáze mohou existovat, znamená to, že mohou také koexistovat? Zjevná podmínka je mechanická rovnováha, stejný tlak a teplota. Ale tato rovnováha je již automaticky zajištěna samotnou konstrukcí řešení. Další podmínka plyne z toho, že systémy si mezi sebou

mohou vyměňovat částice. Pokud chceme zajistit rovnováhu je zřejmé, že chemické potenciály obou systémů se musí rovnat:

$$\mu_{\text{kap.}} = \mu_{\text{plyn}} . \quad (3.151)$$

Vzhledem k tomu, že chemický potenciál je Gibbsova volná energie na mol, můžeme též psát:

$$g_{\text{kap.}} = g_{\text{plyn}} , \quad (3.152)$$

kde $g = G/n$.

Všimněme si, že podmínka rovnováhy určuje pouze intenzivní veličiny p, T a μ . To znamená, že extenzivní veličiny mohou nabývat libovolných hodnot. Ve dvou fázích v rovnováze můžeme mít libovolné množství dvou fází a pod.

3.6.3 Maxwellův postup

Chceme vyřešit podmínku (3.151). Budeme předpokládat, že chemický potenciál je funkcí p a T : $\mu = \mu(p, T)$, neboť tyto dvě proměnné jsou *přirozené* pro popis Gibbsovy volné energie. Nebudeme předpokládat, že μ má jedinou hodnotu, protože to je výsledek, který chceme ukázat.

Začneme tedy ve stabilní fázi popisující kapalinu s nějakou hodnotou p a T . Infinitesimální změna chemického potenciálu je

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp . \quad (3.153)$$

Z Termodynamiky víme, že

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v . \quad (3.154)$$

Tedy změna chemického potenciálu je:

$$d\mu = v dp . \quad (3.155)$$

Hodnotu chemického potenciálu v plynné fázi můžeme zjistit integrováním podél izotermy

$$\mu_{\text{plyn}}(p, T) = \mu_{\text{kap.}} + \int_{V_{\text{kap.}}}^{V_{\text{plyn}}} v(p, T) dV . \quad (3.156)$$

Aby byla splněna podmínka (3.151) vidíme, že integrál musí být roven nule. Tedy šedě zvýrazněné plochy v Obr. 3.3 se musí rovnat.

Maxwellův postup je poněkud nelogický v tom smyslu, že integrujeme podél izotermy v místech o kterých jsme se již přesvědčili, že jsou nefyzikální (nestabilní). Místo to se nabízí následující úvaha. Můžeme zkonstruovat křivku pro kterou má kapalná a plynná fáze stejný tlak (čerchovaná čára Obr. 3.3). V této oblasti může

existovat kapalina a plyn v obou fázích při stejném tlaku a teplotě. Avšak nic nám neříká, kolik atomů je v jaké fázi. Tedy průměrná hustota systému jako celku není v tomto případě přesně určena! Samotná kapalina a samotný plyn mají hustotu určenu přesně, podle stavové rovnice. Avšak poměrné množství kapaliny a plynu už určené nijak není. Řešením této situace, je izoterma jako vodorovná přímka, která tak ukazuje, že všechny hustoty jsou povoleny.

Na situaci se můžeme dívat i z jiného, poněkud fyzikálnějšího hlediska. Mějme systém v plynné fázi s vysokou teplotou $T > T_k$ a s hustotou $\rho = 1/v$. Při chlazení se systém dostane na rovnou izotermu do takového stavu s ρ_k a s ρ_{plyn} aby průměrná hustota systému zůstala nezměněna. Systém projde fázovou proměnou a pravděpodobně i *fázovou separací*, kupříkladu kvůli gravitačnímu poli, či fluktuacím.

3.6.4 Princip minimální energie

Na tomto místě je vhodné připomenout princip minimální energie, který je jen přeformulovaný princip maximální entropie, přes Legendyho transformaci. Podle tohoto principu bude nejčastější konfigurací jedna fáze kapalná a jedna plynná, neboť vzájemné rozhraní těchto fází přispívá energický do bilance.

3.6.5 Meta-stabilní stavy

Aby toho nebylo málo, van der Waalsova rovnice vydá ještě jeden poklad. V Maxwellově konstrukci, či v argumentu s neurčenou hustotou systému, je vidět, že jsme museli obětovat jistou stabilní část řešení (viz Obr. 3.4), kde se stavová rovnice ještě chovala rozumě. Odstranili jsme tak více stavů než jsme očekávali. Čára, kdy je systém ještě nestabilní se nazývá *Spinodyální křivka*. Stav mezi spinoidální křivkou a koexistenční křivkou jsou v principu povolené, ale jsou to stavy meta-stabilní. Dá se ukázat, že mají vyšší hodnotu G než systémy s dvěma fázemi. Tudíž budou tyto meta-stabilní stavy mít tendenci se rozpadnou na dvě fáze. Avšak pokud bude docházet ke chlazení systému pozvolna, a systém nebude mít příliš nečistot v podobě příměsí a pod., může se systém v těchto meta-stabilních stavech vyskytovat. Dostáváme tak opět z praxe známý fenomén - a sice podchlazený plyn a nebo přehřátou kapalinu.

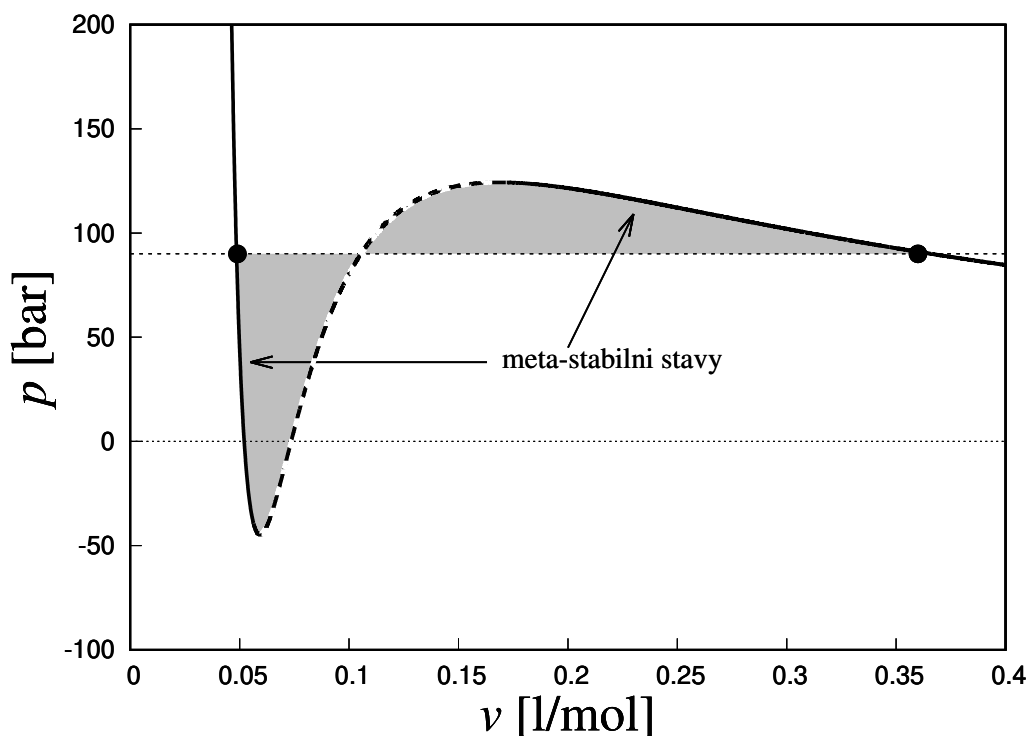
3.6.6 Clasiuosa–Claipeyronova rovnice

Koexistenční oblast kapalně a plynné fáze vyznačená v $p - T$ diagramu je reprezentována jedinou křivkou (viz Obr. 3.5).

Na každé straně této čáry jsou všechny částice pouze v jediné fázi. Pokud se přímo nacházíme na čáře víme že Gibbsova volná energie je pro obě fáze totožná:

$$G_{\text{kap}} = G_{\text{plyn}}. \quad (3.157)$$

Vidíme, že při přechodu přes koexistenční křivku nedochází k nespojitostem v G . Jak se ale bude G měnit pokud se budeme pohybovat po koexistenční křivce? To můžeme



Obrázek 3.4: Meta-stabilní stavy kapaliny a plynu popsané van der Waalsovou stavovou rovnicí. Stabilní části, které byly odříznuty Maxwellovým postupem jsou meta-stabilní, neboť jejich Gibbsova volná energie je vyšší, než těch stavů v rovnováze dvou fází.

snadno spočítat z definice dG

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (3.158)$$

Na koexistenční křívce musí tedy platit:

$$-S_{\text{kap.}}dT + V_{\text{kap.}}dp = -S_{\text{plyn}}dT + V_{\text{plyn}}dp \quad (3.159)$$

Dostáváme, tak vyjádření pro sklon koexistenční křívky v $p - T$ diagramu:

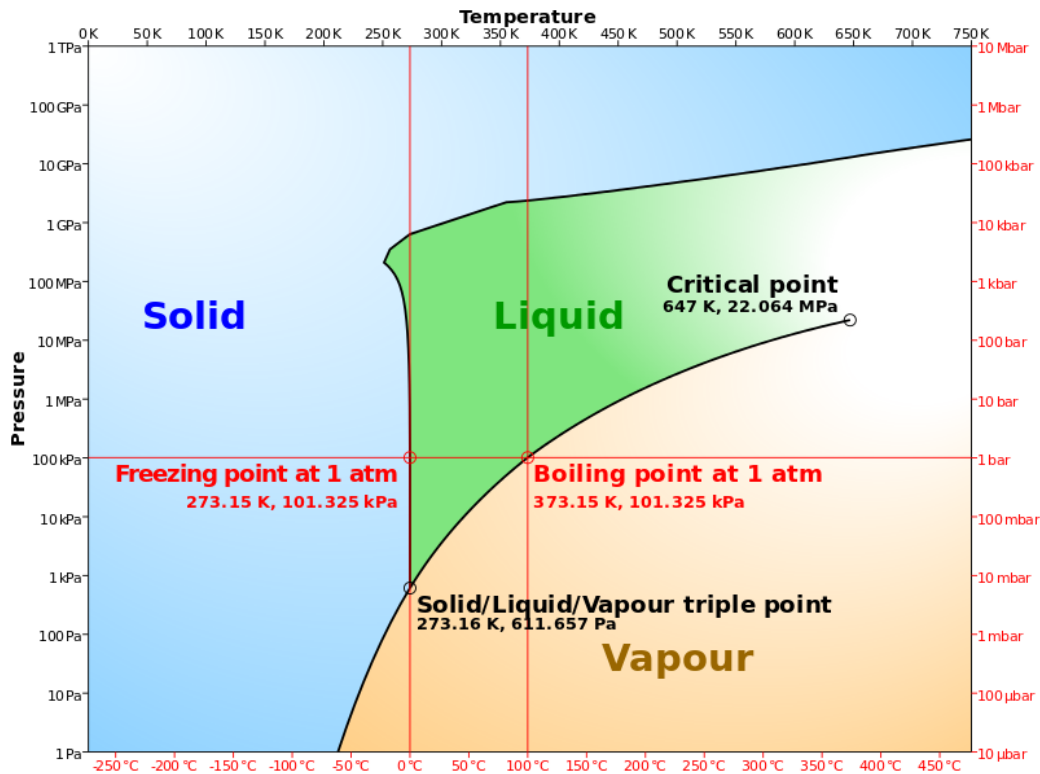
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{plyn}} - S_{\text{kap.}}}{V_{\text{plyn}} - V_{\text{kap.}}} \quad (3.160)$$

Obvykle definujeme latentní teplo přechodu:

$$Q_L = T(S_{\text{plyn}} - S_{\text{kap.}}). \quad (3.161)$$

Toto teplo představuje změnu energie při fázovém přechodu. Výsledek je známá *Claisuosa–Clapeyronova* rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_L}{T(V_{\text{plyn}} - V_{\text{kap.}})}. \quad (3.162)$$



Obrázek 3.5: Koexistenční křivky pro vodu. Zdroj Wikipedie, nutno předělat!

3.6.7 Klasifikace fázových přechodů

Existuje starší klasifikace fázových přechodů, kterou vymyslel Erhenfest. Fázové přechody se klasifikují podle nespojitosti, která se objeví v n -té derivaci G . Takový fázový přechod je pak n -tého řádu. V praxi se téměř vždy setkáváme s přechody prvního a druhého řádu, velice zřídka pak s přechody řádu třetího. Přechod kapalina-plyn uvolňuje či absorbuje latentní teplo a tedy entropie $S = -\partial G/\partial T$ je nespojitá. Nebo můžeme též říct, že objem $V = \partial G/\partial p$ je nespojitý. Každopádně se jedná o *fázový přechod prvního řádu*. Classiusova–Clapeyronova rovnice platí pro všechny fázové přechody prvního řádu.

Jak se blížíme ke kritickému bodu, nespojitý skok v entropii se zmenšuje. V samotném bodě $T = T_k$ dostáváme fázový přechod druhého řádu.

3.6.8 Aproximativní řešení Clausiovi–Clapeyronovi rovnice

Můžeme najít jednoduché řešení C–C rovnice pokud uděláme několik zjednodušujících předpokladů.

3.1 Latentní teplo přechodu Q_L považujeme za konstantu.

3.2 Objem substance v plynné fázi je mnohem větší než objem substance v kapalně fázi, $V_{\text{plyn}} \ll V_{\text{kap}}$.

3.3 Ačkoliv jsme k odvození fázových přechodů použili van der Waalovu stavovou rovnici, nyní budeme předstírat, že substance v plynné fázi se chová jako ideální plyn, tedy že platí $V_{\text{plyn}} = nRT/p$.

Za těchto předpokladů dostáváme rovnici

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q_L dT}{nRT^2}, \quad (3.163)$$

která má řešení

$$p = p_0 e^{-\frac{Q_L}{nRT}} \quad (3.164)$$

3.6.9 Příklady

3.1 Spočtete, při jaké teplotě bude vřít voda při vnějším tlaku 400 kPa. Za normálního atmosférického tlaku 101 325 Pa je teplota varu 373,15 K (tj. 100 °C).

Uvažujme dva režimy:

- hustota vodních par je konstanta rovna 0.8 kg/m³.
- vodní pára je ideální plyn a zanedbáváme člen s hustotou vody.

$$[T_v = 440 \text{ K}, 417 \text{ K}]$$

3.2 Odhadněte teplotu T a tlak p trojného bodu vody na základě měrného skupenckého tepla varu $\Delta Q_v = 2256 \text{ kJ.kg}^{-1}$ a měrného skupenského tepla tání $\Delta Q_t = 333.7 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Vodní páry aproximujeme stavovou rovnicí idálního plynu a kapalně skupenství vody aproximujeme stavovou rovnicí ideální kapaliny (ρ je konstantní). Hustota ledu je 0.917 g.cm⁻³.

$$[T = 273.1511 \text{ K}, p = 835.74 \text{ Pa} (512.51 \text{ Pa Van der Waals})]$$

3.6.10 Kritický bod

Nyní se vrátíme zpět k vlastnostem a chování substance v blízkosti kritického bodu. V předchozí části jsme našli kritickou teplotu T_k tak, že jsme hledali inflexní bod vzniklý spojením maxima a minima. Existuje však elegantnější způsob jak hledat kritický bod, který nám i okamžitě vydá kritické veličiny tlak p_k a objem V_k . Přeuspořádáme van der Waalse tak, abychom dostali kubickou rovnici

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0. \quad (3.165)$$

Z obecného chování víme, že pro $T > T_k$ má tato rovnice pouze jedno reálné řešení (tedy nutně musí mít další dvě komplexní řešení) a že pro $T < T_k$ má tato rovnice tři

reálná řešení. Přesně v kritickém bodě se tato tři řešení musí rovnat. V tom případě se polynom dá vyjádřit ve tvaru

$$p_k(v - v_k)^3 = 0. \quad (3.166)$$

Porovnáním koeficientů dostáváme:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (3.167)$$

3.6.11 Princip korespondujících stavů

Vztahy (3.167) můžeme obrátit a vyjádřit parametry a a b pomocí kritických veličin. Ty můžeme zpětně dosadit do van der Waalsovi rovnice. Pro tyto účely se zavádí, redukované veličiny

$$\bar{T} = \frac{T}{T_k}, \quad \bar{p} = \frac{p}{p_k}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_k}. \quad (3.168)$$

Výhodou při užívání redukováných veličin je, že můžeme vyjádřit van der Waalsovou rovnici ve tvaru, který je platný pro všechny plyny. Tomuto tvaru se obvykle říká *zákon korespondujících stavů*

$$\bar{p} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v} - 1} - \frac{3}{\bar{v}^2}. \quad (3.169)$$

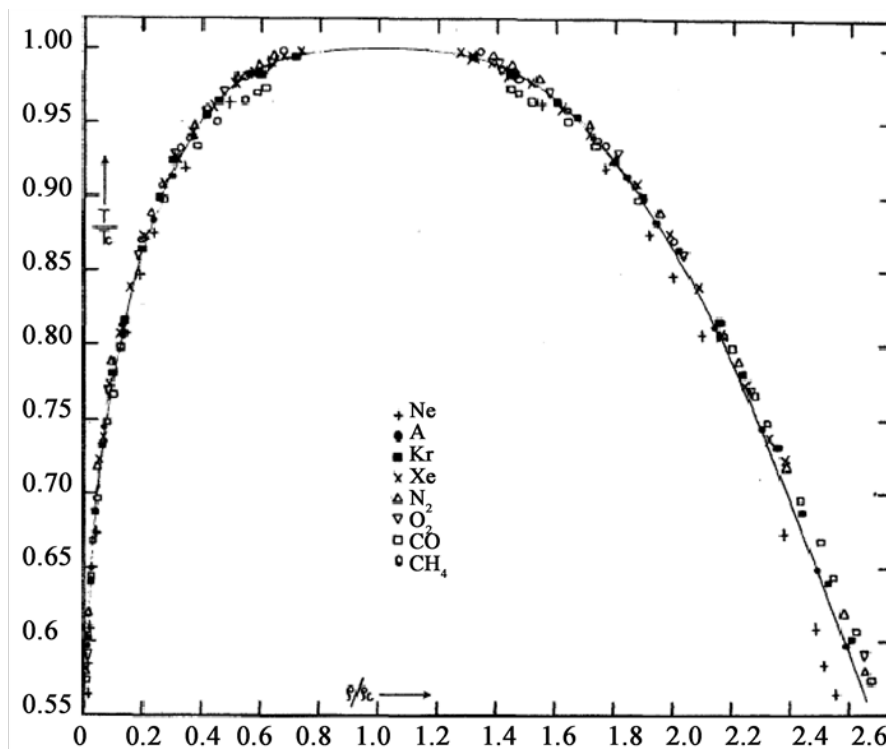
Navíc, protože jsou kritické veličiny T_k , v_k a p_k vyjádřeny pomocí dvou konstant a a b , dá se z nich vytvořit vzájemná kombinace, která na těchto konstantách nezávisí a je tedy stejná pro všechny plyny. Jedná se o *univerzální poměr stlačitelnosti (universal compressibility ratio)*:

$$Z_k \equiv \frac{p_k v_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0.375. \quad (3.170)$$

Porovnáme-li toto číslo s reálnými plyny, zjistíme, že je poněkud vysoké. To ovšem není tak špatné, neboť jsme byli vědomi toho, že van der Waals nebude příliš přesný pro popis tekutin v kapalně fázi. Navíc, jelikož popisujeme kritický stav pomocí pouze dvou parametrů a a b , je možné předpokládat, že chování bude shodné s libovolnou stavovou rovnicí obsahující pouze dva volné parametry, avšak se stavovou rovnicí obsahující tři a více volných parametrů bude porovnání i v kritickém bodě nepřesné.

Substance	Z_k
H ₂ O	0.23
⁴ He	0.31
He,H	0.30
Ne,N ₂ ,Ar	0.29

Zákon korespondencí stavů je první náznakem, že se kolem kritického bodu děje něco zázračného. Navíc je zde zarážející experimentální důkaz! Na obrázku 3.6 vidíme tzv. Guggenheimův graf, vytvořený v roce 1945. Jedná se o koexistenční křivku plynné a kapalně fáze vyjádřené v kritických veličinách T_k a ρ_k . Jak vidíme, koexistenční křivka je v podstatě pro všechny tyto plyny stejná. Jak tomu můžeme rozumět?



Obrázek 3.6: Guggenheimův graf (1945): koexistenční křivka plynné a kapalné fáze vyjádřená v kritických veličinách T_k a ρ_k . I přes rozmanitost druhů plynů dostáváme velmi podobnou křivku.

3.6.12 Kritické exponenty

Nyní se budeme soustředit na fyziku, která se odehrává v blízkosti kritického bodu. V tomto bodě plně nedůvěřujeme našemu řešení a je tedy obtížné pokládat ty správné otázky. Ukazuje-se, že ty nejzajímavější otázky, které můžeme klást jsou jak se mění jednotlivé fyzikální veličiny, když se přibližujeme ke kritickému bodu. Existuje spousta způsobů jak se dá tato otázka položit, neboť máme k dispozici mnoho fyzikálních veličin a můžeme se ke kritickému bodu přibližovat z mnoha směrů.

Například: Co se stane s $v_{\text{plyn}} - v_{\text{kap.}}$ pokud se blížíme ke kritickému bodu podél křivky koexistence? Pro $T < T_k$ nebo ekvivalentně $\bar{T} < 1$, redukovaná van der Waalsova rovnice má dvě stabilní řešení

$$\frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{\text{kap.}} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{kap.}}^2} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{v}_{\text{plyn}} - 1} - \frac{3}{\bar{v}_{\text{plyn}}^2}. \quad (3.171)$$

Řešením pro \bar{T} je

$$\bar{T} = \frac{(3\bar{v}_{\text{kap.}} - 1)(3\bar{v}_{\text{plyn}} - 1)(\bar{v}_{\text{kap.}} + \bar{v}_{\text{plyn}})}{8\bar{v}_{\text{kap.}}^2 \bar{v}_{\text{plyn}}^2} \quad (3.172)$$

Všimněme si, že jak se blížíme ke kritickému bodu, $\bar{T} \rightarrow 1$, přesně tak jak bychom čekali. Pokud však uděláme Taylorův rozvoj v malém $\epsilon = \bar{v}_{\text{plyn}} - \bar{v}_{\text{kap.}}$ dostaneme chování v blízkosti kritického bodu. Nejlépe se rozvoj udělá tak, že si uvědomíme, že výraz pro \bar{T} je symetrický vzhledem k záměně: $\bar{v}_{\text{kap.}} \rightarrow \bar{v}_{\text{plyn}}$, a že obě tyto veličiny se blíží k hodnotě 1. Neboli, veličiny se v blízkosti kritického bodu chovají jako

$$\bar{v}_{\text{plyn}} = 1 + \frac{\epsilon}{2}, \quad \bar{v}_{\text{kap.}} = 1 - \frac{\epsilon}{2}. \quad (3.173)$$

Dosazením těchto rozvoje do vztahu pro \bar{T} dostáváme přesné chování v blízkosti kritického bodu

$$\bar{T} = 1 - \frac{1}{16}\epsilon^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3). \quad (3.174)$$

Neboli, jak se blížíme podél koexistenceční křivky

$$\bar{v}_{\text{plyn}} - \bar{v}_{\text{kap.}} \sim (\bar{T}_k - \bar{T})^{1/2}. \quad (3.175)$$

Máme odpověď na naši první otázku.

Podobně můžeme odvodit jak se mění tlak když se přibližujeme ke kritickému bodu podél izotermy:

$$p - p_k \sim (v - v_k)^3. \quad (3.176)$$

K tomuto výsledku nepotřebujeme asi znát van der Waalovu rovnici, neboť kritický bod podél izotermy jsme již jednou hledali. Je definován jako inflexní bod ve kterém je nulová jak první tak druhá derivace tlaku vzhledem k objemu. Přibližování podél izotermy může mít tedy první nenulový člen až kubický.

Další otázka, která se nabízí, je jestli takto získané odpovědi jsou správné v porovnání s experimentem. Víme totiž, že van der Waalově rovnici, kolem kritického bodu příliš nedůvěřujeme. Je zde však naděje k optimizmu. Kupříkladu poslední odpověď jsme získali aniž bychom museli van der Waalovu rovnici explicitně uvažovat. Stačilo jen předpokládat existenci kritického bodu.

Experimentální měření plynů v blízkosti kritického bodu mají tu obecnou vlastnost, že nezávisí na složení plynů. Avšak exponenty naměřené se ne úplně shodují s těmi odvozenými z van der Waalovi rovnice. Naměřené veličiny jsou následující: jak se blížíme kritickému bodu podél koexistenceční křivky dostáváme, že rozdíl molárních objemů

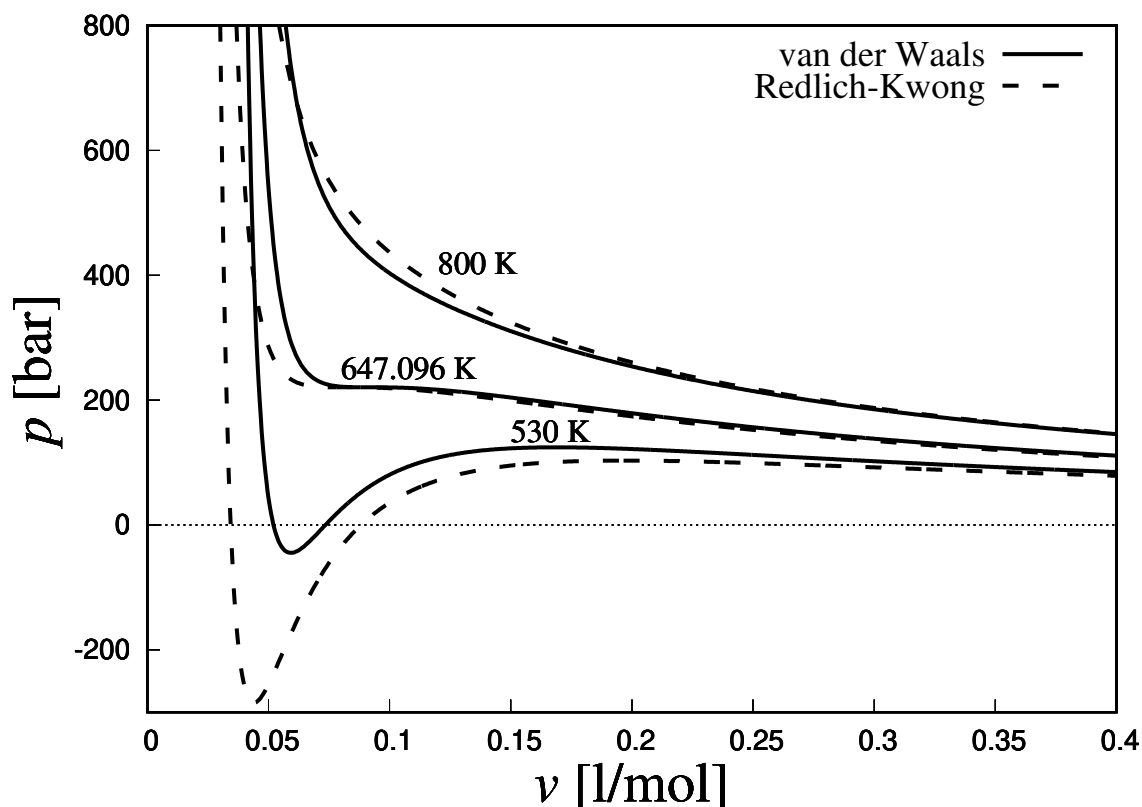
$$\bar{v}_{\text{plyn}} - \bar{v}_{\text{kap.}} \sim (\bar{T}_k - \bar{T})^\beta \quad (3.177)$$

kde $\beta \sim 0.32$. A tlak podél izotermy se mění jako

$$p - p_k \sim (v - v_k)^\gamma, \quad (3.178)$$

kde $\gamma \sim 4.8$.

Podobné konstanty jako jsou β a γ se nazývají *kritické exponenty*. Vidíme, že van der Waalova stavová rovnice určila tyto exponenty pouze velmi hrubě.



Obrázek 3.7: Srovnání van der Waalsovy a Redlichovy–Kwongovy stavové rovnice pro vodu. R-K konstanty jsou v SI jednotkách $a = 29.4547$, $b = 0.000021127$ a $\alpha = 0.612$.

3.6.13 Fluktuace

Doposud jsme zjistili, že van der Waalsova rovnice popisuje poměrně dobře interagující plyn, avšak v některých kvantitativních detailech se liší od naměřených veličin. Při odvozování této rovnice jsme předpokládali, že hustota plynu je relativně malá. Není proto divu, že selhává kolem kritického bodu $v_k = 3b$. Avšak pravých důvodem, proč tato rovnice selhává kolem kritického bodu jsou *fluktuace*.

Můžeme se snadno přesvědčit že relativní kvadratická fluktuace počtu částic v kritickém bodě diverguje. Jinými slovy, všechny fluktuace by v kritickém bodě měli být zastoupeny se stejnou pravděpodobností. A tedy jakákoliv jednoduchá stavová rovnice, která pracuje pouze se středními hodnotami termodynamických veličin nebude v kritickém bodě schopna obstát.

Správný postup jak na kritický bod je předmětem *kritických fenoménů* (*critical phenomena*). Tato disciplína je úzce spojena s renormalizací grup a teorií pole.

3.6.14 Zobecněná Redlichova–Kwongova stavová rovnice

Přímým zobecněním van der Waalsovy rovnice je *Zobecněná Redlichova-Kwongova* stavová rovnice. Obsahuje již tři volné parametry.

$$\left(p + \frac{a}{T^\alpha v(v+b)}\right)(v-b) = RT. \quad (3.179)$$

Poté, zcela analogicky nalezneme vztah těchto konstant ke kritickému bodu.

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{R^2 T_k^{2+\alpha}}{p_k}, \quad (3.180)$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{RT_k}{p_k}. \quad (3.181)$$

a konstanta α musí být naměřena experimentálně. Pro vodu dosahuje hodnoty $\alpha = 0.61$ v Si jednotkách.

V případě, že neznáme hodnotu konstanty α , pokládáme ji rovnu hodnotě $1/2$. Pak se tato rovnice nenazývá zobecněná, nýbrž pouze Redlichova–Kwongova a je považována za nejpřesnější stavovou rovnicí popisující chování plynů se dvěma volnými parametry.

3.7 Isingův model

Isingův model je jedním ze zlatých grálů fyziky, jednoduchý model, který má netriviální a zajímavé vlastnosti.

Isingův model se skládá ze N –stanovišť v d –dimensionální mřížce. V každém stanovišti je umístěn atom se spinem nahoru a nebo dolů. Vlastní hodnotu spinu na i –tém stanovišti označujeme s_i . Spin nahoru značíme hodnotou $+1$, spin dolů hodnotou -1 .

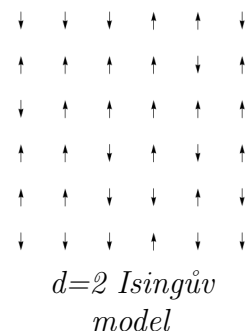
Atomy jsou ponořeny do vnějšího magnetického pole, které energicky zvýhodňuje ty atomy se spinem nahoru. Energie mřížky v důsledku magnetického pole B rovna

$$E_B = -B \sum_{i=1}^N s_i. \quad (3.182)$$

Dále obsahuje Isingův model interakci, mezi nejbližšími sousedy. Celková energie je tedy dána vztahem:

$$E = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i. \quad (3.183)$$

Značení $\langle ij \rangle$ znamená, že na mřížce sčítáme pouze přes nejbližší sousedy. Množství takovýchto dvojic (označme q) závisí jak na typu mřížky tak na dimenzi d . Kupříkladu, v $d = 1$ je $q = 2$ a na čtvercové mřížce v libovolné dimenzi d je $q = 2d$.



Pokud je $J > 0$ blízké spiny preferují být srovnané ve jednom směru ($\uparrow\uparrow$ nebo $\downarrow\downarrow$). V kontextu magnetismu je takový materiál označován jako *feromagnetikum*. Pokud je $J < 0$ blízké spiny upřednostňují být v opozici ($\uparrow\downarrow$). Materiál tohoto typu se nazývá *anti-feromagnetikum*. V dalším se budeme zabývat výhradně feromagnety, ačkoliv má tato preference jen minimální dopad na dosažené výsledky.

Tento systém je dobře popsán kanonickým souborem s partiční funkcí

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(s_i)} \quad (3.184)$$

Zatímco $J > 0$ a $B \neq 0$ způsobují, že je energicky výhodné pro jednotlivé atomy zaujmout srovnanou pozici, teplota T vnáší do systému náhodu - entropie nakonec přemůže energickou bilanci. Naší měřítkem tohoto efektu je průměrná magnetizace

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}. \quad (3.185)$$

3.7.1 Isingův model jako mřížková aproximace pro plyny

Dříve než vyvineme způsoby jak se vypořádat s partiční funkcí je vhodné podotknout, že Isingův model má širší využití než pouze k popisu feromagnetismu. Model nemusí být chápán jako síť spinů, ale dá se použít k mřížkovému modelování plynů.

Abychom se o tom přesvědčili, uvažujme d -dimenzionální mřížku jako v předchozím případě. Nyní však částicím na mřížce dovolíme přeskakovat. Budeme uvažovat, že částice jsou natolik tuhé, že na jednom stanovišti může existovat maximálně jedna. K tomuto účelu zavedeme proměnou $n_i \in \{0, 1\}$, která ukazuje zdali je i -té stanoviště zaplněno ($n_i = 1$) a nebo je prázdné ($n_i = 0$). Můžeme také zavést přitažlivé síly, tak že budou nabízet energické výhody atomům sedících v blízkosti druhých. Hamiltonián pro takovou konfiguraci může být vyjádřen

$$E = -4J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_k n_k, \quad (3.186)$$

kde μ představuje chemický potenciál, který určuje celkový počet částic. Ale tento hamiltonián je stejný jako ten v Isingově modelu, pokud provedeme identifikaci

$$s_i = 2n_i - 1 \in \{-1, 1\} \quad (3.187)$$

3.7.2 Teorie středního pole

Pro obecné mřížky v libovolné dimenzi nemá suma (3.184) řešení. Pro $d = 1$ existuje exaktní řešení v případě, že $B = 0$. Pro $d = 2$ a $B = 0$ také existuje exaktní řešení. Bylo objeveno Onsagerem (1944) a je velmi slavně komplikované.

Zde vyvineme aproximativní metodu jak se vypořádat s počítáním Z , která se nazývá *teorie středního pole*. Myšlenka této teorie je prostá: interakci mezi blízkými atomy zapíšeme pomocí jejich odchylky od střední hodnoty magnetizace m :

$$s_i s_j = (s_i - m + m)(s_j - m + m). \quad (3.188)$$

V této aproximaci budeme uvažovat, že tyto odchylky od střední hodnoty jsou malé, pokud se sčítají přes nejbližší dvojice. Tedy, v

$$s_i s_j = (s_i - m)(s_j - m) + m(s_i - m) + m(s_j - m) + m^2 \quad (3.189)$$

můžeme zanedbat první člen, neboť je velmi nepravděpodobné, že by se oba spiny v řadě odlišovali od střední hodnoty. Nezapomeňme, že tento výrok, neznamená, že by variance spinu byla malá. Jelikož spin nabývá hodnot ± 1 nemůže být variance nikdy malá. Energii můžeme tedy psát jako

$$\begin{aligned} E_{\text{sp}} &= -J \sum_{\langle ij \rangle} [m(s_i + s_j) - m^2] - B \sum_k s_k, \\ &= \frac{1}{2} J N q m^2 - (J q m + B) \sum_i s_i. \end{aligned} \quad (3.190)$$

kde člen $Nq/2$ představuje počet blízkých dvojic spinů. V tomto bodě tiše uvažujeme, že čtvercová mříž je topologicky napojená sama na sebe, aby se nemuseli uvažovat okrajové podmínky.

Vidíme, že tato aproximace efektivně vypnula interakce mezi spiny a jejich vliv přesunula pod magnetické pole:

$$B_{\text{eff}} = B + J q m. \quad (3.191)$$

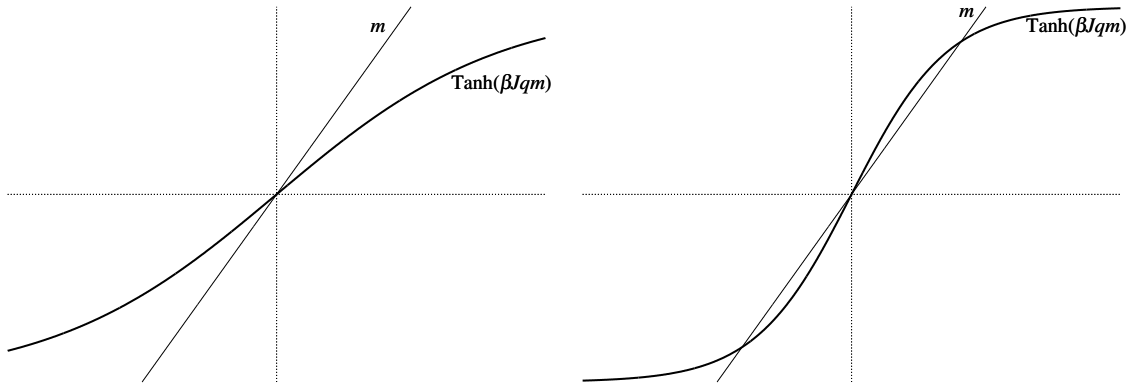
Jakmile započítáme vliv dalšího členu v efektivním magnetickém poli, jednotlivé spiny pak reagují nezávisle a je tedy snadné spočítat partiční funkci:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(s_i)} = e^{-\frac{1}{2} \beta J N m^2} \sum_{\{s_i\}} e^{\beta B_{\text{eff}} \sum_i s_i} = e^{-\beta \frac{1}{2} J N q m^2} (e^{\beta B_{\text{eff}}} + e^{-\beta B_{\text{eff}}})^N \\ &= e^{-\beta \frac{1}{2} J N q m^2} 2^N \cosh^N \beta B_{\text{eff}}. \end{aligned} \quad (3.192)$$

Avšak ještě jsme neskončili. Výsledný vztah závisí na B_{eff} které závisí na m , které doposud neznáme. Avšak využitím vztahu (3.185) dostáváme podmínku

$$m = \tanh(\beta B + \beta J q m). \quad (3.193)$$

Nyní můžeme najít řešení této implicitní rovnice a nalézt tak střední magnetizaci m .



Obrázek 3.8: Levý obrázek: $\text{Tanh}(\beta J q m)$ pro $\beta J q < 1$. Pravý obrázek: $\text{Tanh}(\beta J q m)$ pro $\beta J q > 1$.

3.7.3 Příklad $B = 0$

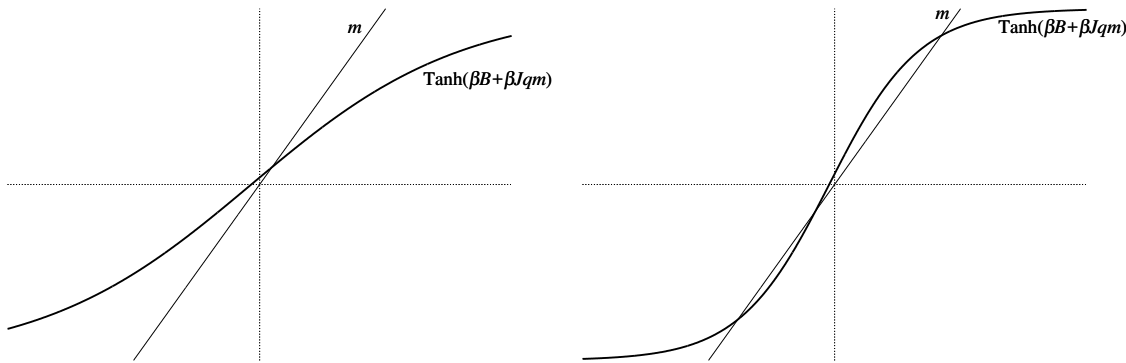
Nejprve se zaměříme na zjednodušený případ, kdy je vnější magnetické pole vypnuté, $B = 0$. Obrázky 3.8 ukazují grafický způsob řešení tohoto problému. Lineární funkce m se musí rovnat hyperbolickému tangens. Jelikož $\tanh x \sim x - \frac{1}{3}x^3$ jak se x blíží nule, je chování v blízkosti nuly dáno směrnici $\beta J q$. Dostáváme tak dva typy řešení:

- 3.1 typ řešení, znázorněný obrázkem vlevo, je definován podmínkou $\beta J q < 1$. Jediné řešení je $m = 0$. To znamená, že chaotický vliv teploty, přemohl interakční energii a její tendenci k pořádku. Spiny nemají preferovaný směr a náhodně se přehazují.
- 3.2 typ řešení, znázorněný obrázkem vpravo. Nyní máme celkově tři řešení $m = \pm m_0$ a $m = 0$. Z povahy věci je asi patrné, že řešení $m = 0$ je nestabilní. Pro další dvě řešení, dostáváme nenulovou magnetizaci. Povšimněme si, že pro nízké teploty ($\beta \rightarrow \infty$) jde $m_0 \rightarrow 1$. To znamená, že všechny spiny míří stejným směrem (nahoru, nebo dolů).

3.3 Kritická teplota, která odděluje předchozí dva případy je

$$kT_k = Jq. \quad (3.194)$$

Výsledky popsány výše jsou poněkud překvapující. Na základě intuice, že všechno ve fyzice probíhá spojitě, bychom se mohli domnívat, že magnetizace pozvolna klesne na nulu pro teplotu jdoucí do nekonečna. Ale to jsme neobjevili. Místo toho jsme zjistili, že magnetizace klesne na nulu prudkým způsobem, jakmile teplota překročí teplotu kritickou. Toto chování je vlastní pro fázové přechody.



Obrázek 3.9: Levý obrázek: $\text{Tanh}(\beta B + \beta J q m)$ pro $\beta J q < 1$. Pravý obrázek: $\text{Tanh}(\beta B + \beta J q m)$ pro $\beta J q > 1$.

3.7.4 Příklad $B \neq 0$

Pro nenulové vnější magnetické pole můžeme vyřešit podmínku konzistence (3.193) podobným způsobem. Avšak na Obr. 3.9, který metodu demonstruje nalezneme několik klíčových rozdílů. V první řadě, zde nenacházíme fázový přechod pro fixní hodnotu B a mění se hodnota T . Místo toho vidíme, že magnetizace se spojitě blíží k nule jako

$$m \rightarrow \frac{B}{kT}, \quad \text{pro } T \rightarrow \infty. \quad (3.195)$$

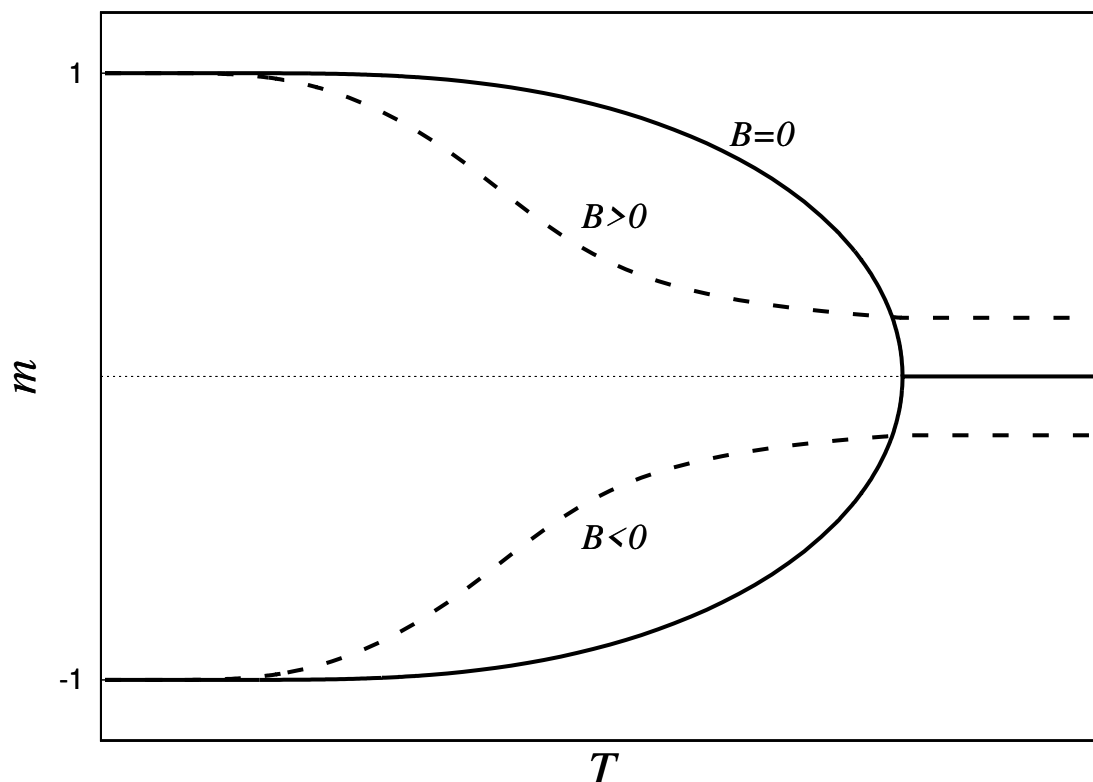
Pro nízké teploty se magnetizace blíží hodnotě $+1$ nebo hodnotě -1 . Avšak tentokrát není nejistota, kterou hodnotu magnetizace si systém vybere. Vše záleží na znaménku magnetického pole B .

Pro malé hodnoty B a T vidíme, že systém má na výběr ze tří řešení. To plyne čistě ze spojitosti v okolí bodu $B = 0$. Prostřední řešení je nestabilní ze stejných důvodů, jaké jsme uvedli už v předešlém případě. Řešení, kde magnetizace míří stejným směrem (uvažujeme feromagnetikum) je stabilní a řešení opačné je kvazi-stabilní a svým chováním připomíná kvazi-stabilní stavy van der Waalsova podchlazeného plynu.

Vše je shrnuto v obrázku 3.10. Pro $B = 0$ máme fázový přechod při teplotě $T = T_k$, neboť v tomto bodě má magnetizace nespojitost v první derivaci.

Podle obrázku je patrné, že v případě, kdy vytváříme fázový přechod tak, že držíme fixní teplotou T a měníme magnetické pole B přes nulu, pak se jedná o fázový přechod prvního druhu, neboť v magnetizaci zaznamenáme skok. Naproti tomu v případě, kdy měníme teplotu T a magnetické pole je nulové, jedná se o fázový přechod druhého druhu, neboť nespojitost nastává až v první derivaci magnetizace m . O tom se můžeme snadno přesvědčit provedeme-li derivaci magnetizace m podle teploty T za pomoci její implicitní definice (3.193).

Připomeňme, že se dá snadno ukázat, že pokud máme funkci $y(x)$ implicitně



Obrázek 3.10: Magnetizace pro $B = 0$ (plná čára) a $B \neq 0$ (přerušovaná čára).

danou vztahem $F(y, x) = 0$, je její derivace definována vztahem:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{\partial F(y,x)}{\partial x}}{\frac{\partial F(y,x)}{\partial y}}. \quad (3.196)$$

V našem případě dostáváme:

$$\frac{dm}{dT} = \frac{k\beta^2 J q m}{\beta J q - \cosh^2(\beta J q m)}. \quad (3.197)$$

V kritickém bodě je $\beta J q = 1$ a $m = 0$. Odtud vidíme, že v tomto bodě je derivace ve tvaru podílu dvou nul. Užitím l'Hopitalova pravidla však zjistíme, že limita $m \rightarrow 0$ není definována a tedy derivace je v tomto bodě nespojitá! Tedy dostáváme fázový přechod.

3.7.5 Kritické exponenty

Je zajímavé porovnat fázový přechod v případě kdy měníme hodnotu B s fázovým přechodem kapalina-plyn ve van der Waalově modelu. V obou případech máme

fázový přechod prvního druhu a uvažovaná veličina má nespojitost v pro $T < T_k$. V případě plynu se jedná o skokovou nespojitost v hustotě $\rho = 1/v$ a v případě feromagnetika, nespojitost v magnetizaci.

Můžeme spočítat kritický exponent pro magnetizaci v blízkosti kritického bodu. Taylorův rozvoj podmínky (3.193) je pro malé hodnoty roven:

$$m = \beta J q m - \frac{1}{3} (\beta J q m)^3 . \quad (3.198)$$

V blízkosti kritického bodu zleva je $T = T_k - \Delta T$, kde ΔT je malá odchylka. Pomocí rozvoje

$$\beta J q m = \frac{J q m}{k T_k} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_k} \right) \quad (3.199)$$

dostáváme po úpravách a zanedbání vyšších členů v $\Delta T = T_k - T$ výsledek ve tvaru:

$$m \sim (T_k - T)^{1/2} . \quad (3.200)$$

Dostáváme tak stejný kritický exponent jako v případě van der Waalsova plynu. Obdobně můžeme získat i ostatní kritické exponenty, které se také budou shodovat se svými ekvivalenty v případě van der Waalsova plynu. Co to však znamená se dozvíme později.

3.7.6 Použitelnost teorie středních polí

Fázové diagramy a kritické exponenty se dají spočítat na základě teorie středních polí. Je však tato aproximace oprávněná?

Existuje verze teorie středních polí, která je přesná. Jedná se o situaci v níž je $d = \infty$. Avšak tolik dimenzí je příliš i pro strunové teoretiky. Stručně řečeno, teorie středních polí funguje pro vyšší dimenze, neboť každý atom má velké množství sousedů a tedy skutečně vidí něco co připomíná střední hodnotu magnetizace.

Jak jsou na tom dimenze, které nás zajímají? V $d = 1$ je teorie středních polí špatně, neboť v této dimenzi se Isingův model dá řešit přesně a ukazuje se, že v přesném řešení nenastává žádný fázový přechod. Dostává se nám obecné pravdy: v nízkých dimenzích jsou tepelné a kvantové fluktuace příliš silné a zamezují systémům tvořit uspořádané struktury.

Ve vyšších dimenzích $d \geq 2$ dostáváme hrubé náznaky fázových přechodů a můžeme spočítat kritické exponenty, které jsou srovnatelné se správnými hodnotami. Už jen to, že teorie středních polí má fázový přechod je užitečný výsledek.

Může být zářející, a po jistou dobu v historii fyziky i bylo, že dostáváme fenomén fázového přechodu, tedy nespojitost v nějaké derivaci termodynamických potenciálů, ačkoliv jsme veškeré výpočty prováděli na základě partiční funkce. Ta je sumou Boltzmanových faktorů, což jsou exponencieli a tudíž analytické funkce! Avšak jelikož je partiční funkce v principu sumou nekonečně moha analytických funkcí, je možné dostat i výsledkem i funkci neanalytickou.

Kritické exponenty pro tento model se fakticky shodují s přesnými řešeními pro $d \geq 4$. Pro $d = 2$ a $d = 3$ jsou kritické exponenty vycházející z teorie středních polí jen první hrubé aproximace přesných hodnot. Největším překvapením je pak dimenze $d = 3$, kde se kritické exponenty počítají numericky a vychází stejně jako ekvivalentní kritické exponenty pro přechod plyn-kapalina ve van der Waalsově plynu. Zajímavé na tom je to, že ačkoliv jsou kritické exponenty v obou případech špatně, jsou špatně naprosto stejným způsobem. Je to jakoby systém kolem kritického bodu zapoměl, jestli se skládá z atomů plynu a nebo z atomů se spinem na mřížce.

Dostáváme se k prvním důkazům *univerzality*. Systém v kritickém bodě sám zahazuje nepotřebné informace a vykazuje stejné chování napříč různými teoriemi. Toto je v podstatě sen každého fyzika, neboť jeho práce spočívá právě v odhadování toho co je možné na systému zanedbat a co je naopak na chování systému to podstatné. V případě kritického bodu tuto práci za nás udělá bod sám.

Kritické body jsou dobře chápány ve dvou dimenzích, avšak ve třech dimenzích je stále mnohé k pochopení.

3.8 Přesná řešení Isingova modelu

Zastavme se na chvíli v naší snaze vyvinout teorii středních polí a podívejme se na některá známá a jednoduchá přesná řešení Isingova modelu. Některé výsledky, které zde odvodíme budou mít širší aplikace ve fyzice i mimo Isingův model.

3.8.1 Isingův model v $d = 1$ dimenzích

Pro jednoduchost a názornost začneme s *Isingovým řetězem*, tj. jednodimenzionálním, nekonečně dlouhým modelem. V tomto případě se ukáže, že přesné řešení nedovoluje fázový přechod a proto je teorie středních polí nepoužitelná.

Energie systému můžeme přepsat

$$E = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{B}{2} \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1}). \quad (3.201)$$

Další zjednodušení problému spočívá v předpokladu periodické napojovací podmínky $s_{N+1} = s_1$. Systém nyní připomíná kruhový řetízek, avšak v limitě $N \rightarrow \infty$ přechází k původnímu modelu.

Partiční funkci můžeme napsat ve tvaru:

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp \left(\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta B}{2} (s_i + s_{i+1}) \right). \quad (3.202)$$

V tomto místě se nabízí použít velmi účinný trik a zapsat partiční funkci pomocí matic 2×2 . Z využitím bra-ket zápisu z kvantové teorie definujeme

$$\langle s_i | T | s_{i+1} \rangle \equiv \exp \left(\beta J s_i s_{i+1} + \frac{\beta B}{2} (s_i + s_{i+1}) \right). \quad (3.203)$$

Matice T je známa jako *matice přechodu (transfer matrix)* a je dána

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta B} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta B} \end{pmatrix}. \quad (3.204)$$

Dá se kázat, že partiční suma (3.202) nabývá pomocí maticovém zápisu tvaru

$$Z = \text{Tr} (\langle s_1 | T | s_2 \rangle \langle s_2 | T | s_3 \rangle \dots \langle s_N | T | s_1 \rangle) = \text{Tr} (T^N), \quad (3.205)$$

kde součet přes všechny spiny bylo možné vyjádřit pomocí operátoru stopy (Tr) právě díky periodické napojovací podmínce. Díky *Jordanovu rozkladu* matic víme, že vypočtení partiční sumy se nyní redukuje na zjištění vlastních čísel matice T

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta} \cosh \beta B \pm \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2 \beta B - 2 \sinh 2\beta J}. \quad (3.206)$$

Partiční funkce je nyní rovna

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N \sim \lambda_+^N, \quad \text{pro } N \rightarrow \infty, \quad (3.207)$$

kde jsme v posledním kroku využili toho, že λ_+ je vždy větší vlastní hodnota.

Z partiční Z funkce můžeme vypočítat libovolnou termodynamickou veličinu. V našem případě se zajímáme o magnetizaci m s $B = 0$. Tato veličina, v teorii středních polí, vykazovala fázový přechod pro nižší teploty než je kritická. V našem $d = 1$ modelu vychází magnetizace

$$m = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \sim \frac{1}{\lambda_+ \beta} \frac{\partial \lambda_+}{\partial B} = \frac{e^{2\beta J} \cosh \beta B \sinh \beta B}{\lambda_+ \beta (\lambda_+ - e^{\beta J} \cosh \beta B)}. \quad (3.208)$$

Avšak tento výraz je pro $B = 0$ nulový! V případě neexistence vnějšího magnetického pole je v jedno-dimenzionálním případě magnetizace nulová. Teorie středních polí je v tomto případě špatně i kvalitativně.

Přesný výsledek pro Isigův model v $d = 1$ je fyzikálně pochopitelný, neboť každý spin má pouze dva sousedy, kteří jej ovlivňují nejvýrazněji. Proto jakákoliv tepelná fluktuace naruší tvorbu uspořádaných struktur.

3.9 Příklady

3.1 Odvoďte Stirlingův vzorec. Vyjděte z

$$N! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^N dx \equiv \int_0^{\infty} e^{-F(x)} dx$$

a aplikujte různé aproximace.

- 3.2 Odvodte objem n -rozměrné koule.
- 3.3 Na základě Maxwellova zákona pro rozdělení molekul podle rychlosti najděte vztah pro nejpravděpodobnější a průměrnou rychlost molekul plynu.
- 3.4 Spočtete střední hodnotu v^n .
- 3.5 Odhadněte na základě zjednodušujících předpokladů závislost atmosferického tlaku Země na výšce.
- 3.6 Střední volná dráha molekul vodíku za normálních podmínek je 1.28×10^{-4} mm. Jaký je průměr vodíkové molekuly a jaká je její střední volná dráha při tlaku 133.3×10^4 Pa a teplotě 0 °C?
- 3.7 Při jaké teplotě se střední kvadratická rychlost molekul oxidu uhličitého rovná střední kvadratické rychlosti molekul dusíku při teplotě 0 °C?
- 3.8 Kolik molekul je ve sférické nádobě poloměru 3 cm naplněné kyslíkem, jehož teplota je 27 °C a tlak 1.33×10^{-2} Pa?
- 3.9 V nádobě je uzavřen dusík o látkovém množství $n = 1$ mol; přičemž střední kinetická energie translačního pohybu jeho molekul je $\bar{E}_k = 3.5$ KJ. Určete jaká je nejpravděpodobnější rychlost v_p molekul dusíku po zvýšení teploty v nádobě o $\Delta T = 200$ K. Molární hmotnost dusíku je zhruba $M_m = 28$ g/mol.
- $[v_p = 436 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}]$
- 3.10 Určete střední volnou dráhu $\bar{\lambda}$ molekul argonu za normálních podmínek ($T = 293.16$ K, $P = 101325$ Pa), víte-li, že jejich průměr je $d = 0.04$ nm.
- $[\bar{\lambda} = 56 \text{ nm}]$
- 3.11 Určete efektivní průměr d_{ef} molekul kyslíku, víte-li, že jeho koeficient dynamické viskozity je za normálního podmínek $\eta = 19.2 \times 10^6$ Pa.s.
- $[\bar{\lambda} = 0.36 \text{ nm}]$
- 3.12 Průměr atomu Helia je $d = 0.2$ nm. Stanovte součinitel difúze D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] helia za normálních podmínek.
- 3.13 Střední kinetická energie jednoatomového plynu o látkovém množství $n = 1$ je $\bar{E} = 2,5$ KJ. Zvýší-li se teplota o hodnotu $\Delta T = 300$ K, bude nejpravděpodobnější rychlost molekul plynu $v_p = 642$ m/s. Stanovte o jaký plyn se jedná.
- $[\text{neon}]$
- 3.14 Určete, kolik procent molekul ideálního plynu má kinetickou energii translačního pohybu větší než je průměrná kinetická energie molekul \bar{E}_k .

$$\left[\gamma_0 = 2\pi \int_{3kT}^{\infty} \left(\frac{E}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE \right]$$

- 3.15 Z Gibbsova kanonického rozdělení odvod'te rovnici ideálního plynu. Poté určete jak se rovnice změni uvažujeme-li ultra-relativistickou limitu. Čili uvažujte případ, kdy kinetická energie částic je mnohem větší než jejich klidová energie. Jak se v takovém případě změni adiabatický index κ ?
- 3.16 Odvod'te Bose-Einsteinovo a Fermi-Diracovo rozdělení. (Nápověda: Bud' vyjdu ze statistických představ o Grand-kanonickém souboru, nebo použijí kombinatoriku, tzv. variace s opakováním.)
- 3.17 Odvod'te Baker-Cambell-Hausdorffův vztah:

$$e^{\hat{X}} e^{\hat{Y}} = e^{\hat{X} + \hat{Y} + \frac{1}{2}[\hat{X}, \hat{Y}]},$$

kde předpokládáme, že platí: $[\hat{X}, [\hat{X}, \hat{Y}]] = [\hat{Y}, [\hat{X}, \hat{Y}]] = 0$.