

Kapitola 1

Základní pojmy termodynamiky

1.1 Úvod

Moderní přírodní vědy a fyzika jsou postaveny na experimentu a pozorování. Poznávání zákonitostí neživé přírody je založeno na indukční vědecké metodě Francise Bacona. Na začátku zkoumání je akumulace experimentálních dat, pak následuje jejich analýza, ze které vyvozujeme závěry o chování světa kolem nás, které formulujeme jako teorie specifického typu. Podle typu jevů, které chceme popsat se fyzika rozdělila do oborů, které používají pro ni specifické jak experimentální, tak teoretické postupy. To je dáno tím, že hlavní úkol fyzikálních věd je rozpoznat podstatné stupně volnosti, které ovlivňují dané jevy a zanedbat ty nepodstatné. To není vždy snadné, a navíc výběr podstatných proměnných není nikdy s jistotou ukončen. Je to způsobeno tím, že jejich výběr je omezen dostupností měřících prostředků a dosažitelnosti přesnosti určení fyzikálních veličin.

Vzorovou fyzikální teorií je Newtonova dynamika formulována v jeho třech zákonech. Newton z pozorování vyvodil, že fyzikální zákony se nezmění, jestliže svět zvětšíme nebo zmenšíme, to jest, že fyzikální zákony jsou invariantní vůči prostorovému škálování. Škálování využil k tomu, aby zavedl hmotný bod jako ideální minimální limitní objekt prostorové redukce, pro který formuloval dynamické zákony. Prostorové škálování doplnil Newton i časovým a dospěl k infinitezimální změně času, kterou potřeboval pro formulaci pohybové rovnice hmotného bodu. Aby tuto teorii mohl zformalizovat zavedl tzv. infinitezimální počet, což je dnes základem matematické analýzy. Nezbytným předpokladem Newtonovy konstrukce je princip superpozice, který říká, že složitější objekty se skládají z mnoha hmotných bodů, který každý samostatně splňuje pohybové rovnice dané působícími silami.

Hypotéza škálovací invariance fyzikálních zákonů se však později ukázala jako ne zcela platná. Existuje totiž Bohrova délka, rozměr vodíkového atomu, na které jsou odchylky od škálovací invariance podstatné. Existence fundamentální atomové délky je podstatné pro kvantovou mechaniku, která koriguje Newtonovu mechaniku na atomových vzdálenostech. Spojitá klasická mechanika byla nahrazena diskrétní kvantovou mechanikou. Zjištění, že fyzikální zákony nejsou přesně invariantní vůči prostorovému škálování bylo opodstatněné teprve na začátku 20. století, kdy byla k dispozici potřebná měřící technika. Stejně tak jako Newtonova mechanika je omezena v platnosti na rozměry

mnohem větší než atomové, tak i kvantová mechanika je omezena na atomové rozměry, které jsou v současnosti experimentálně dostupné. Není totiž jasné, zda na ještě mnohem menších rozměrech, kdy se začnou projevovat efekty kvantové gravitace, nebude třeba kvantovou teorii ještě dále doplnit a rozšířit, o což se pokouší teorie strun.

Podstatný závěr je ten, že naše poznání a z něho vypozaované a odvozené zákonitosti jsou silně podmíněny současným stavem experimentální dostupnosti a ověřitelnosti základních předpokladů. Takže přirozenou snahou fyzikálních teorií je vybrat za podstatné stupně volnosti systému pouze ty, které jsou měřitelné. Informace o neměřitelných veličinách nejsou pro nás zajímavé a důležité, pokud ovšem jejich chování nemá měřitelné důsledky. Tak tomu je na příklad v kvantové mechanice, kdy pohybovou rovnicí je možné zformulovat pouze pro neměřitelnou vlnovou funkci. Klasická fyzika však téměř výhradně pracuje pouze s měřitelnými veličinami. Vzhledem k tomu, že odchylky od klasické Newtonovy mechaniky jsou pozorovatelné na mikroskopických vzdálenostech, všeobecně lze očekávat, že zákonitosti na velkých vzdálenostech se budou řídit klasickou mechanikou.

Popis velkých systémů skládajících se z mnoha hmotných bodů, z nichž každý má poměrně málo vazeb na ostatní objekty je z prvních principů Newtonovy mechaniky velmi složitý a značně neefektivní. Neefektivita spočívá v tom, že nejsme experimentálně schopni kontrolovat pohyb jednotlivých elementárních objektů (hmotných bodů), a tudíž Newtonova úloha je nedostatečně určena. Navíc, ne všechny projevy chování jednotlivých elementárních objektů mají vliv na měřitelné veličiny. Proto v takovém případě není popis velkých mnohočásticových systémů pomocí prvních principů klasické nebo kvantové mechaniky ideální nebo dokonce možný. Třebaže není důvod měnit fundamentální dynamické rovnice elementárních objektů, popis makroskopických systémů vyžaduje nové postupy a doplňující informace umožňující jejich popis s minimálním počtem relevantních stupňů volnosti. Většinou je snaha omezit popis jen na chování měřitelných veličin.

Termodynamika a statistická fyzika jsou části fyziky, které mají za cíl popsat chování makroskopických systémů s minimálním počtem měřitelných charakteristik tak, aby neodporovaly mikroskopickým zákonům dynamiky elementárních objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají. Ani jedna z těchto teorií nijak dynamické zákony nemění, pouze doplňuje o pozorované zákonitosti chování makroskopických systémů, které nevyplývají přímo z pohybových rovnic. Termodynamika se snaží pouze na základě experimentálních pozorování vybudovat konsistentní popis chování makroskopických systémů bez reference na dynamické zákonitosti elementárních objektů, ze kterých jsou makroskopické systémy složeny. Je to tak zvaná fenomenologická teorie. Statistická fyzika se pak snaží nalézt pojítko, nebo opodstatnění pro chování makroskopických systémů v dynamických rovnicích jejich elementárních objektů. Je to na rozdíl od termodynamiky mikroskopická teorie. Ve výsledku však obě teorie používají stejné pojmy a charakteristiky, a proto mnohdy termodynamický popis a statistická fyzika vedou na tytéž závěry. Termodynamika však zavádí potřebné pojmy popisu makroskopických systémů, které pak statistická fyzika vysvětluje v pojmech elementární dynamiky. Proto výklad termodynamiky předchází výkladu statistické fyziky.

1.2 Makroskopické systémy a měření makroskopických vlastností

Termodynamika se zabývá makroskopickými systémy a studiem jejich vlastností experimentálně zjištěných. Nejdříve je tedy nutné definovat, co chápeme pod pojmem makroskopický systém a pak jaká jsou omezení na měření relevantních charakteristik takových systémů. Přitom budeme vycházet ze současných znalostí o podstatě hmoty a existenci elementárních mikroskopických objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají a které podléhají odpovídajícím zákonům dynamiky, klasické nebo kvantové. Základními mikroskopickými objekty, ze kterých se makroskopické systémy skládají jsou molekuly nebo atomy, které budeme obecně nazývat částice.

Základním pojmem popisu makroskopického je **molární číslo**. Ty vystihují velikost a počet termodynamicky chápaných makroskopických mnohočasticových objektů. Význam míry **mol** plyne z Avogadrova zákona, který říká, že stejný objem plynu při stejném tlaku a teplotě obsahuje stejný počet částic bez ohledu na jeho chemické složení. Jeden mol je potom množství molekul, které obsahuje plyn o hmotnosti v gramech odpovídající atomovému číslu. Přesnější definice potom zní, že je to počet molekul, který obsahuje 12 gramů izotopu atomu uhlíku ^{12}C . Toto číslo, nazývané Avogadrovo $N_A = 6.02217 \times 10^{23}$, je základní charakteristikou počtu elementárních objektů termodynamických makroskopických systémů. V termodynamice bývá potom zvykem charakterizovat makroskopické systémy **molárními poměry**. Ty vyjadřují podíl jednotlivých chemicky čistých komponent (o stejné atomové váze) v celku skládajícího se z více složek.

Dalším důležitým parametrem popisujícím makroskopické systémy je objem. **Molární objem** je potom poměr objemu na celkové molární číslo. Přepočtení veličin na molární jednotky umožňuje pracovat s malými čísly pro makroskopické systémy.

Elementárním prvkem pro termodynamiku jsou tedy makroskopické objemově rozlehlé objekty s velkým počtem částic. Abychom je mohli považovat za samostatné objekty, je nutné je vymezit vůči jejich okolí. Makroskopický objekt může mít skutečné nebo jen pomyslné hranice, které jej vydělují od ostatních objektů. Pro termodynamický popis je důležité, že vybraný makroskopický objekt lze chápat jako jeden objemový celek, který má stejné vlastnosti v celém objemu a kde vliv hranice a okolí je dostatečně vystředován tak, aby se projevoval v makroskopickém systému jako celku se zanedbatelným gradientem od hranice do vnitřku. To znamená, že termodynamické systémy jsou v podstatě **fyzikálně homogenní** a **izotropní**, kde nejsme schopni rozlišit rozdíly v chování v jednotlivých částech nebo směrech makroskopického objektu. Mluvíme taky o chemicky homogenním systému, kdy je objekt složen z molekul stejného chemického složení. **Heterogenní** systémy se skládají z několika fyzikálně homogenních objektů, které jsou odděleny hranicemi, podél kterých dochází ke skokovým změnám specifických charakteristik. Jednotlivým takovým částem heterogenního systému říkáme **fáze**. Typickými příklady heterogenních soustav jsou směsi ledu a vody nebo vody a páry. Jedná se o směs jedné látky ve dvou různých skupenstvích. **Skupenství** rozeznáváme čtyři, pevná látka, kapalina, plyn a plazma. Heterogenní mohou být i roztoky (kapalné nebo pevné) různých látek, např. roztok kuchyňské soli ve vodě. Fáze jsou ale širším pojmem než skupenství, neboť látka v jednom skupenství se může nacházet ve více fázích (or-

tovodík, paravodík, feromagnet paramagnet atd.). Makroskopické systémy mohou být ještě jednodílné nebo vícedílné. **Komponenta** je taková část systému, která nezávisí od obsahu a chování ostatních částí celku. Tak např. sůl a voda jsou dvě komponenty roztoku kuchyňské soli. Obecně platí, že pokud se systém skládá z n chemicky různých prvků mezi kterými platí m chemických reakcí nebo vazeb, potom systém se skládá z $n - m$ komponent.

Již z definice základních pojmů termodynamiky o charakteru makroskopických systémů vyplývá, že musíme rozlišovat přesnost určení fundamentálních veličin. V termodynamice tedy nelze využít mikroskopické přesnosti, jako je tomu v dynamice. Tato zdánlivá nepřesnost nebo neúplnost termodynamiky je dána charakterem měření prováděných na makroskopických systémech. Tato měření definují relevantní veličiny termodynamických systémů, pomocí kterých chceme makroskopický systém popsat. Děje uvnitř makroskopických systémů, které nemají vliv na měřitelné makroskopické veličiny jsou tedy nepodstatné. Rozhodnout, kdy má určitý děj zanedbatelný vliv na výsledek záleží na míře přesnosti určení výsledku. Podstatou fyzikálních měření je, že probíhají v prostoru a čase. Přesnost makroskopických měření je mnohem hrubší než jsou atomové rozměrové škály. Proto prostorové fluktuační děje uvnitř makroskopického systému na atomových rozměrech ($10^{-11} - 10^{-15}m$) nehrají žádnou roli v makroskopickém měřítku ($10^{-3} - 10^{-9}m$). To znamená, že makroskopická měření odpovídají měření veličin **prostorově vystředovaných** přes krátkodosahové fluktuační děje mikroskopických dějů. Podobně je tomu i s měřením v čase. Makroskopická měření nejsou měření okamžitá v čase, ale měření vlastností, která trvají makroskopicky dlouhé časové intervaly. V ideálním případě až nekonečně dlouho. Makroskopická měření tedy odpovídají měření veličin **časově vystředovaných** přes krátkodobé fluktuační děje mikroskopických veličin. Je nutné zdůraznit, že určení, co jsou krátkodosahové a krátkodobé fluktuační děje nelze rigorózně definovat.

Dříve, než se začneme zabývat chováním termodynamických systémů, je třeba ještě vymezit proměnné, pomocí kterých makroskopické systémy popisujeme. Již jsme uvedli, že mezi ty hlavní patří počet částic N a objem V . To jsou typické **extenzivní vnější** parametry. Obecně extenzivní veličiny jsou ty, které rostou přímo úměrně se zvětšováním počtu částic a objemu systému. Existují **extenzivní vnitřní** proměnné, jako je například energie. **Intenzivní** proměnné jsou naopak ty, které na velikosti systému nezávisí a jsou v homogenním systému stejné pro všechny části systému. Typickými příklady jsou hustota (molární koncentrace) $c = N/V$, molární objem $v = V/N$ nebo tlak, teplota, vnější pole. Vnější parametry potom jsou ty, které systému vnucujeme zvenčí a nejsou výsledkem působení vnitřních sil. Na rozdíl od vnějších proměnných, **vnitřní** proměnné jsou vlastnosti chování a interakce mikroskopických částic. Typickými příklady jsou energie, tlak, teplota.

Termodynamické systémy můžeme ještě rozlišovat podle toho, jak interagují se svým okolím. Systém je **izolovaný**, jestliže nedochází k žádné výměně s okolím. Systém je **uzavřený** pakliže si vyměňuje s okolím energii a **otevřený**, pokud dochází k výměně jak energie tak částic (hmoty). Typ výměny systému s okolím je dán typem **stěny**, která systém od okolí odděluje. Tato stěna může být pouze pomyslná. Je však důležitou součástí charakteristiky systému.

1.3 Stavy a děje v makroskopických systémech

Podstatným konceptem termodynamiky je pojem stavu. **Stav** mnohočásticového systému je situace, kdy makroskopický objekt můžeme jednoznačně popsat souborem okamžitých hodnot nezávislých vnějších a vnitřních parametrů bez ohledu na historii, která danému stavu předcházela. V termodynamice to obecně jsou objem V , počty částic N_1, \dots, N_r jednotlivých komponent systému a obecně dalšími vnějšími X_1, \dots, X_n a vnitřními y_1, \dots, y_m parametry. Počet nezávislých parametrů, které nazýváme **stavovými proměnnými**, závisí na přesnosti určení a kontroly jednotlivých vnějších parametrů a možnostech měření vnitřních parametrů souvisejících s mikroskopickými procesy probíhajícími v makroskopickém tělese.

Termodynamika se zabývá pouze určitou třídou stavů makroskopických objektů. Vzhledem k možnostem měření makroskopických objektů, významné jsou **stacionární stavy**, u kterých proměnné určující stav jsou časově nezávislé, to jest nemění se na časově makroskopických škálách. Mimo to, jestli v systému neexistují ani žádné stacionární, časově nezávislé, proudy, potom hovoříme o **termodynamicky rovnovážném stavu**. To jsou stavy, kterými se rovnovážná termodynamika zabývá.

Rovnovážné stavy samy o sobě nestačí, abychom poznali a mohli měřit jeho vlastnosti. Systém se musí vychýlit z rovnováhy (excitovat) a teprve z reakce systému na porušení termodynamické rovnováhy jsme schopni zjistit informace o rovnovážných vlastnostech systému. Změny v systému mohou nastat různým způsobem. Jestliže změny v systému provádíme velmi pozvolna na makroskopických časových škálách, to jest nekonečně pomalu vzhledem k mikroskopickým škálám, hovoříme o **kvazistatickém procesu**. Při tomto procesu, třebaže dochází ke změnám stavových proměnných, systém celou dobu zůstává v termodynamické rovnováze. To je možné díky tomu, že tyto pozvolné změny jsou na makroskopických časových škálách nepodstatné, zanedbatelné.

Pokud jsou změny rychlé a náhlé na makroskopických škálách, jedná se o nerovnovážné změny systému, které obecně vychylují systém z termodynamické rovnováhy. Stavové proměnné nerovnovážných stavů jsou obecně časově závislé a my obecně nejsme schopni přesně sledovat časový vývoj nerovnovážných stavů, vzhledem k tomu, že časová měření jsou rozložena do delších intervalů, což odpovídá středování přes krátké časy. Ze zkušenosti ale víme, že po určité době, tak zvaný **relaxační čas**, se změny vyvolané excitací systému ustálí a systém se vrátí zpět to (jiného) rovnovážného stavu.

Jestliže se některý parametr rovnovážného systému X vnější excitací změní o hodnotu ΔX a za čas τ se dostane do nového rovnovážného stavu, potom můžeme lépe kvantifikovat, co znamená kvazistatická změna δX v čase δt . Jestliže

$$\frac{\delta X}{\delta t} \ll \frac{\Delta X}{\tau},$$

potom můžeme děj změny proměnné X považovat za rovnovážný (kvazistatický). Jestliže ale

$$\frac{\delta X}{\delta t} \gtrsim \frac{\Delta X}{\tau},$$

potom považujeme daný proces excitace systému za nerovnovážný.

Děje v makroskopických systémech a způsob a možnosti jejich měření vedou k závěrům, které jsou zdánlivě neslučitelné s mikroskopickou dynamikou. Víme, že pohybové rovnice jsou časově vratné, to znamená, že z cílového stavu se vždy můžeme dostat fyzikálním procesem do výchozího stavu. To ovšem již není možné pro makroskopické stavy vystředované v čase i prostoru, alespoň na časových škálách nám dostupných. Tam totiž pozorujeme, že nerovnovážné a náhlé změny stavů se s vývojem času utlumují, systém relaxuje a ustálí se v některém rovnovážném stavu, ze kterého se na makroskopických, nám dostupných, časových škálách nedostane bez dalšího vnějšího působení. Nový rovnovážný stav je potom určen vnitřními procesy a okamžitými (makroskopicky) vnějšími podmínkami, a ne aplikovanými vnějšími silami, které systém původně z rovnováhy vyvedl. Relaxace tedy formálně odporuje principu vratnosti dynamických rovnic, které platí pro elementární objekty, ze kterých se makroskopický systém skládá.

Je třeba zmínit, že neexistuje mikroskopické vysvětlení, proč u makroskopických systémů dochází k relaxaci a narušení časové invariance mikroskopické dynamiky, stejně tak jako neexistuje přesný popis přechodu od malého počtu elementárních dynamických objektů k nekonečnému počtu, což je limita, ve které asymptoticky termodynamika a její principy platí. Určitě podstatnou roli ve vysvětlení hraje způsob měření a nedostupnost informací o mikroskopické dynamice, když měření odpovídají středování přes časový interval. Časové střední hodnoty dynamických proměnných již samozřejmě nesplňují princip mikroskopické reversibility časového vývoje. Z mikroskopického hlediska makroskopicky rovnovážné stavy nejsou ve skutečnosti časově nezávislé. V systému probíhají mikroskopické změny a dynamické veličiny fluktuují. Tyto fluktuace nejsou ale experimentálně měřitelné nebo relevantní.

Časové středování ale samo o sobě nemůže pozorovanou relaxaci vysvětlit. Systém mnoha částic, mikroskopických objektů, se v čase vyvíjí tak, že stavy minimalizující fluktuace svých proměnných jsou preferovány a systém se snaží zůstat v takovém stavu po dlouhou dobu. Takové stavy jsou z mikroskopického hlediska kvazirvnovážné. Systém v něm nemůže zůstat nekonečně dlouho a po dlouhé době se opět vychýlí mimo rovnováhu s velkými fluktuacemi svých proměnných. V těchto nerovnovážných stavech však makroskopické systémy zůstávají mnohem kratší dobu než v těch s malými fluktuacemi, do kterých má tendenci se vracet. Toto chování mnohočásticového systému nelze přímo ověřit, ale je konsistentní s dynamickými mikroskopickými rovnicemi. Relaxace tedy vyjadřuje tendenci velkých systémů zůstat dlouhou dobu v *nejpravděpodobnějších stavech* minimalizujících fluktuace dynamických proměnných, které jsou experimentálně neurčitelné. Je to empiricky pozorovaný princip **extremalizace**, který pak má odraz v termodynamických zákonech. Z hlediska chování makroskopických systémů kvazistacionární, infinitezimálně malé pozvolné změny představují **vratné** procesy, kdežto nerovnovážné změny a relaxace jsou procesy z makroskopického hlediska **nevratné**.

1.4 Základní předpoklady rovnovážné termodynamiky (nultý termodynamický zákon)

Rovnovážné stavy a jejich odezva na vnější poruchy jsou předmětem studia termodynamiky. Stavy jsou popsány systémem stavových proměnných, nezávislých vnitřních a vnějších parametrů. Vnější parametry jsou víceméně vnuceny systému pozorovatelem, vnějším působením fyzikálních polí nebo mechanickými omezeními. Jejich počet je tedy pod kontrolou pozorovatele. Jinak je to ale s vnitřními parametry. Ty jsou výsledkem vnitřních interakcí a mikroskopických procesů probíhajících v makroskopickém objektu. Počet nezávislých vnitřních parametrů je dán počtem parametrů, které popisují stav řešení vývojových dynamických rovnic. V termodynamicky rovnovážném stavu jsou stavové proměnné časově nezávislé (v dostatečně dlouhém časovém intervalu). Uvnitř systému navíc nedochází k žádným tokům hmoty nebo energie. To jest, na makroskopické úrovni je systém homogenní a nezávisí na čase. To znamená, že celková energie je integrálem pohybu a určitě je jednou z vnitřních stavových proměnných. Historická zkušenost nás vede k tomu, že vnitřní energie systému je jediným vnitřním stavovou proměnnou termodynamicky rovnovážných stavů. Tuto naši zkušenost vyjadřuje pak **nultý zákon termodynamiky**. Ale dříve než budeme toto tvrzení formalizovat, musíme ještě formulovat předpoklad o tom, že termodynamické stavy jsou v reálném světě vůbec dosažitelné. Jak jsme se již zmínili, makroskopické systémy v nerovnováze mají tendenci relaxovat k některému rovnovážnému stavu. Toto vyjadřuje existenční předpoklad termodynamiky.

Postulát 1.4.1. *Izolovaný systém se během času vždy dostane do některého termodynamicky rovnovážného stavu, ve kterém pak trvale zůstává, dokud není přinucen tento stav opustit působením vnějších sil.*

Pro jednoduchost budeme předpokládat systém bez působení vnějších fyzikálních polí, jako jsou gravitační, elektrické nebo magnetické pole. Budeme tedy předpokládat, že jedinými vnějšími parametry jsou objem V , molární čísla N_1, \dots, N_r chemických komponent. Nultou větu termodynamiky můžeme formulovat následovně

Tvrzení 1.4.1. *Makroskopické stavy v termodynamické rovnováze, které nejsou vystaveny působení vnějších silových polí, jsou **úplně** popsány vnitřní energií U , objemem V a molárními čísly N_1, \dots, N_r jeho r chemických komponent.*

Makroskopické systémy, které závisí pouze na jediném vnitřním parametru, energii, se nazývají **ergodické**.

Největším a nejvýznamnějším důsledkem nultého zákona je jednoduchost termodynamického popisu makroskopických systémů. Tento zákon tvrdí, že ze všech dynamických proměnných mikroskopických elementů, ze kterých se makroskopický objekt skládá, pouze energie je relevantní globální parametr. To znamená, že žádný jiný mikroskopický integrál pohybu nemá makroskopické důsledky. Systémy se stejnou celkovou energií jsou makroskopicky nerozlišitelné. Toto je úžasné zjednodušení vůči řešení komplikovaných dynamických rovnic pro 10^{23} částic. Tvrzení nultého zákona nelze z prvních

(mikroskopických) principů ověřit, ale odchylky od tohoto zkušenostního závěru nebyly na žádné relevantní makroskopické škále pozorovány. Není proto žádný důvod jeho závěry nepřijmout jako základ "minimalistického popisu" makroskopických rovnovážných systémů. Z druhé strany lze nahlížet na nultý termodynamický zákon jako na "pracovní definici" rovnovážné termodynamiky. Termodynamicky rovnovážné jsou pouze ty makroskopické systémy, které vyhovují nultému zákonu. Existují stavy, jejichž proměnné se mění velice zvolna, nepozorovaně, nebo jejich pozorované vlastnosti závisí od historie, jak se do daného stavu systém dostal. Potom takové stavy nejsou v termodynamické rovnováze. Příklady jsou např. sklo nebo kalená ocel.

Nultý termodynamický zákon výrazným způsobem zjednodušuje popis rovnovážných stavů. Vnitřní energie je ale vnitřním parametrem systému, o kterém není a priori jasné, zda je měřitelný. Důležité pro užitečnost termodynamiky je, že termodynamické stavy jsou charakterizovány pouze měřitelnými a vnějším působením kontrolovatelnými parametry. Vnější působení je použití mechanické síly, elektrické, magnetické nebo gravitační pole. Pro jednoduchoť výkladu všechny vnější vlivy zredukujeme pouze na mechanické působení. Takže vzniká otázka, do jaké míry jsme schopni vnitřní energii působením vnějších sil kvantifikovat.

Předpokládáme, že systém lze **adiabaticky** izolovat, to jest zabránit výměně energie systému s okolím, jestliže držíme neměnné všechny vnější stavové proměnné. To znamená, že systém je omezen **adiabatickými stěnami**, které jsou nepropustné pro energetické toky. Stěny, které umožňují tok energie se pak nazývají **diatermické**. Existence adiabatických stěn nám zajistí **kontrolovatelnost** energie. Vnitřní energii můžeme udržet konstantní vnějšími prostředky: adiabatickými stěnami a mechanickou prací. **Měřitelnost** vnitřní energie je další důležitá vlastnost, kterou musíme zajistit. Jak víme z mechaniky, měřitelná je pouze změna energie. Takže, jestliže připravíme rovnovážný stav s určitou energií a systém adiabaticky izolujeme, potom působením vnějších sil, **vnější práce**, můžeme měnit vnitřní energii. Velikost vykonané práce, kterou můžeme měřit mechanickými prostředky, určuje změnu vnitřní energie systému. Obráceně, musíme ještě ukázat následující:

Postulát 1.4.2 (Joule). *Jestliže máme dva izolované rovnovážné stavy $\mathcal{S}_1(U_1; V_1, N_1, \dots, N_r)$ a $\mathcal{S}_2(U_2; V_2, N_1, \dots, N_r)$ se stejnými molárními čísly a různými vnitřními energiemi a objemy, potom existuje mechanický proces, který buďto převede stav $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ nebo obráceně $\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1$.*

Toto je opět experimentálně (Joulem) pozorovaný fakt, který přijímáme jako jeden ze vstupních předpokladů termodynamiky. Je dobré si všimnout, že toto Jouleovo pozorování již v sobě obsahuje prvek nevratnosti, nebo neekvivalence přechodu mezi stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 . To ale pro měřitelnost vnitřní energie není podstatné. Jouleovým pozorováním jsme tak dokončili výstavbu základů rovnovážné termodynamiky, kdy její objekty zkoumání, rovnovážné stavy, jsou plně kontrolovatelné a určitelné kontrolou vnějších parametrů.

1.5 Vnější práce, teplo a empirická teplota

Vnější práce je proces, který změnou vnějších parametrů systému mění vnitřní energii. Budeme uvažovat převážně kvazistatické procesy, které udržují systém v termodynamické rovnováze a změny energie jsou malé a pozvolné. Budeme rovněž uvažovat uzavřené systémy, u kterých nedochází k toku částic skrze stěny termodynamického systému. Pro takové systému je základním typem vnější práce změna objemu, kontrakce nebo expanze. Každá stavová proměnná má k sobě **sduženou proměnnou**, která je charakterizována tak, že součin proměnné a její sdužené má rozměr energie. Přitom jestliže proměnná je extenzivní, pak mluvíme o zobecněné souřadnici, k níž sdužená proměnná je zobecněná síla. Sduženou souřadnicí k objemu V je tlak P . Obecně platí, že v páru sdužených proměnných je vždy jedna proměnná intenzivní a druhá extenzivní a stejně tak jedna vnitřní a druhá vnější.

Jelikož uvažujeme pouze rovnovážné procesy, budeme změny rovnovážného stavu vždy charakterizovat malou, infinitezimální změnou. Takže vnější práce spojená se změnou objemu je

$$\delta W = -PdV . \quad (1.1)$$

Na tomto vztahu je dobré si všimnout dvou věcí. Znaménko práce obecně volíme tak, že je kladné, pokud výsledkem práce je nárůst vnitřní energie systému. Práce ale samotná není identická změně energie termodynamických stavů, Třebaže změna objemu dV je skutečný diferenciál, výsledná práce δW úplným diferenciálem nemusí být. Záleží na tom, jakým způsobem a za jakých podmínek je vnější práce vykonávána. Jestliže tedy vykonáme na systému práci a převedeme stav \mathcal{S}_1 s energií U_1 do stavu \mathcal{S}_2 s energií U_2 potom obecně

$$\Delta U = U_2 - U_1 \neq - \int_1^2 P(V,U)dV = W_{21} . \quad (1.2)$$

To znamená, že během pracovního procesu se změnila vnitřní energii beze změny vnějších parametrů. Takže k popisu termodynamických stavů je nutné zavést ještě další pojem, kterým je **teplo**. Teplo tedy definujeme jako změnu vnitřní energie termodynamického systému, která nastala beze změny vnějších parametrů. Nerovnost (1.2) můžeme pomocí tepla přepsat na rovnost

$$\Delta U = Q_{12} + W_{21} , \quad (1.3)$$

kde Q_{12} je změna vnitřní energie, teplo dodané systému během přechodu ze stavu \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 . Vztah (1.2) později zformalizujeme do prvního termodynamického zákona. Zatím nám tento vztah slouží jako definice pojmu tepla. Ze vztahů (3.30) a (1.3) je potom jasné, že teplo, stejně jako práce, v diferenciální podobě není úplný diferenciál a jeho velikost závisí na historii probíhajícího procesu.

Teplo je hlavním novým pojmem, který termodynamika zavádí. Není to ale žádná nová fyzikální veličina, neboť je to změna vnitřní energie související se změnami vnitřních mikroskopických poměrů a energie částic, ze kterých se makroskopický systém skládá. Kromě tepla zavádí termodynamika další fundamentální pojem a to je **teplota**. Teplota je vnitřním parametrem a je to veličina, která charakterizuje rovnovážný stav. Existence teploty vyplývá z následujícího postulátu.

Postulát 1.5.1 (Nultý termodynamický zákon). *Jestliže systém \mathcal{S}_1 a systém \mathcal{S}_2 jsou každý v tepelné rovnováze se systémem \mathcal{S}_3 , potom jsou v tepelné rovnováze i systémy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 .*

Tento postulát vyjadřuje **tranzitivnost** pojmu vzájemné tepelné rovnováhy. Dva systémy jsou v rovnováze, jestliže se jejich stavové proměnné nemění s časem a netečou mezi nimi žádné stacionární proudy.

Postulát 1.5.1 umožňuje přiřadit termodynamickým stavům teplotu, jako alternativní vnitřní proměnnou k vnitřní energii. Vybereme jeden referenční stav některé látky, např. bod tání ledu za normálního tlaku, jako výchozí hodnoty teplotní škály. Všechny stavy v rovnováze s tímto stavem budou mít stejnou teplotu, nezávisle na ostatních vnějších parametrech. Potom stavy se stejnými vnějšími parametry, ale s vyšší vnitřní energií budou mít vyšší teplotu. Za jednotku teploty vezmeme rozdíl mezi dvěma stavy se stejnými vnějšími parametry a různou vnitřní energií, např. jedna setina rozdílu mezi bodem varu vody a tání ledu (Celsiova stupnice). Toto je definice **empirické teploty**, na rozdíl od **absolutní teploty**, kterou budeme definovat z druhého termodynamického zákona. Teplotu označíme symbolem T bez rozdílu zda se jedná o empirickou nebo absolutní. Později ukážeme, že mezi nimi je jednoznačný vztah. Teplota je důležitý vnitřní termodynamický parametr, který může nahradit vnitřní energii při popisu rovnovážných stavů. Na rozdíl od vnitřní energie je to intenzivní proměnná, která nezávisí na velikosti systému. To jest, každý rovnovážný stav lze jednoznačně popsat sadou parametrů $T; V, N_1, \dots, N_r$. Význam zavedení teploty jako proměnné nahrazující vnitřní energii je taky v tom, že teplotu můžeme kontrolovat vnějšími podmínkami, to jest tepelnými kontakty s tepelnou lázní, termostatem. Hlavním cílem termodynamiky je nalézt podmínky rovnováhy mezi dvěma a více makroskopickými systémy. Teplota je významná v tom, že dva stavy v termodynamické rovnováze mají stejnou teplotu.

Jelikož vnitřní energie jednoznačně určuje termodynamický stav při daných vnějších proměnných, potom lze stejně dobře jednoznačně charakterizovat rovnovážné stavy teplotou a vnějšími parametry. Z definice je teplota přímo úměrná vnitřní energii při fixovaných vnějších parametrech. To nám umožňuje zavést kladnou veličinu, **tepelnou kapacitu**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} > 0. \quad (1.4)$$

Druhá rovnost vyplývá z definice tepla a rovnice (1.3). Teplo a teplota jsou v přímé úměrnosti, ale nejsou to stejné pojmy. *Se zavedením pojmu teploty je nutné také zavést novou základní fyzikální jednotku charakterizující míru teploty nebo tepelné kapacity.* Teplo samo o sobě nevyžaduje zavedení žádné nové jednotky, neboť tepelný tok měříme v energetických jednotkách. Ale teplota jako intenzivní veličina, kterou nelze zjistit variací vnějších parametrů, je jinou a fyzikálně novou mírou tepelných dějů. Obecně se zavádí stupeň teploty jako nová fundamentální fyzikální jednotka.

1.6 Stavové rovnice a základní problém termodynamiky

Základní a všudypřítomnou úlohou termodynamiky je určení vnitřních parametrů rovnovážného systému ze znalosti jeho vnějších proměnných a případně z vnějšku kontrolovaných procesů. Toto lze formulovat jako následující:

Úlohou termodynamiky je nalezení charakteristik rovnovážného stavu, do kterého se dostane izolovaný nebo uzavřený systém po odstranění všech vnitřních omezení a zábran, nalezením závislosti vnitřních proměnných na makroskopicky kontrolovatelných nezávislých vnějších parametrech.

Vnějšími proměnnými jsou objem V , molární čísla N_1, \dots, N_r , dále fyzikální pole jako jsou gravitační, elektrické magnetické, mechanické napětí. Ke každé vnější proměnné existuje sdružená vnitřní proměnná. K objemu je to tlak, k elektrickému poli polarizace, k magnetickému magnetizace, k napětí deformace. Jestliže obecně a_i jsou zobecněné síly a A_i jejich sdružené zobecněné souřadnice, potom pro práci vykonanou změnou proměnných A_i v rovnovážném procesu platí

$$\delta W = - \sum_i a_i dA_i . \quad (1.5)$$

Jestliže navíc umožníme systému, aby měnil počet svých komponent, potom práce potřebná na zvětšení počtu částic v systému je

$$\delta W = \sum_i \mu_i dN_i , \quad (1.6)$$

kde jsme zavedli veličinu μ_i , kterou nazýváme **chemický potenciál** i té komponenty složeného makroskopického systému. Chemické potenciály jsou obecně vnitřní proměnné, které, stejně jako tepelná kapacita, závisí na vnitřní mikroskopické dynamice elementárních objektů, ze kterých se makroskopický systém skládá. Všimněte si, že chemický potenciál je definován v práci s kladným znaménkem.

Jiné typy vnější práce jsou např. práce povrchového napětí σ při změně plochy povrchu Σ

$$\delta W = \sigma d\Sigma , \quad (1.7)$$

práce objemového napětí σ_{ij} při deformaci tuhého tělesa

$$\delta W = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} , \quad (1.8)$$

kde ϵ_{ij} je tenzor deformace. Kromě mechanické práce významná je práce vykonaná elektrickým polem \mathbf{E} v dielektriku

$$\delta W = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} , \quad (1.9)$$

kde \mathbf{P} je vektor polarizace dielektrika. Práce magnetického pole potom je

$$\delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} , \quad (1.10)$$

s vektorem magnetizace \mathbf{M} . V posledních dvou případech \mathbf{P} a \mathbf{M} , na rozdíl od předchozích, jsou extenzivní vnitřní parametry, které nekontrolujeme vnějšími prostředky.

Experimentálně dostupné a přímo měřitelné jsou pouze vnějšími prostředky kontrolovatelné parametry. Abychom mohli najít podmínky termodynamické rovnováhy, musíme nalézt nebo odvodit vztahy, pomocí kterých vyjádříme závislost vnitřních proměnných na měřitelných, vnějšími prostředky kontrolovatelných, vnějších parametrech a teplotě. Teplota, třebaže jsme ji zavedli jako náhradu za vnitřní proměnnou - vnitřní energii, je vnějšími prostředky kontrolovatelný parametr. Její hodnota je systému v termodynamické rovnováze tepelným kontaktem s tepelnou lázní. **Stavové rovnice** jsou tedy **závislosti vnitřních stavových proměnných na teplotě** a nezávislých vnějších stavových proměnných, to jest umožňují řešení základní termodynamické úlohy. Rozlišujeme dva typy stavových rovnic. **Kalorická stavová rovnice** vyjadřuje závislost vnitřní energie na teplotě a vnějších proměnných

$$U = U(T; V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.11)$$

a **teplotní (termické) stavové rovnice** vyjadřují závislost ostatních vnitřních proměnných na teplotě a vnějších parametrech.

$$f_i(T; P, V, \mu_1, N_1, \dots, \mu_r, N_r) = 0 . \quad (1.12)$$

Obecně je teplotních stavových rovnic tolik, kolik je nezávislých vnitřních proměnných. Typická teplotní stavová rovnice je pro tlak

$$P = P(T; V, N_1, \dots, N_r) . \quad (1.13)$$

a chemické potenciály

$$\mu_i = \mu_i(T; V, N_1, \dots, N_r) . \quad (1.14)$$

a podobně pro ostatní vnějšími podmínkami indukované vnitřní proměnné. V dielektriku by například přibyla další stavová rovnice

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(T; V, \mathbf{E}) . \quad (1.15)$$

Obecně, bez znalosti dalších informací o systému z teplotní stavové rovnice jednoduchého systému

$$f(T, V, P) = 0 \quad (1.16)$$

dostaneme závislost mezi

- koeficientem teplotní roztažnosti

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.17)$$

- koeficientem izotermické stlačitelnosti

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.18)$$

- a koeficientem teplotní tuhosti

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V . \quad (1.19)$$

Z Rovnice (1.16) snadno odvodíme následující vztahy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V^{-1} \quad (1.20)$$

a cyklické vztahy $P \rightarrow T \rightarrow V \rightarrow P$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -1 . \quad (1.21)$$

Odtud pak snadno

$$\alpha = P\beta\gamma . \quad (1.22)$$

1.7 Ideální a van der Waalsův plyn

Stavová rovnice je závislá od zkoumaného makroskopického systému, lépe řečeno, od vnitřní mikroskopické dynamiky a jeho vlivu na makroskopické vnější parametry. Takže ty neurčíme z obecných principů termodynamiky. Musíme je buďto odvodit z mikroskopických úvah, tak jak to později učiníme ve statistické fyzice, nebo je stanovíme fenomenologicky z experimentální zkušenosti. Fenomenologie, stavící na běžných experimentech při pokojových teplotách, je tedy omezena na klasickou dynamiku, která je pro makroskopické systémy dominantní. Uvedeme zde dva příklady fenomenologicky získaných stavových rovnic plynů.

Silně zředěný plyn při dostatečně vysokých teplotách je systém s téměř neinteragujícími částicemi. Pro takový systém zjistili Boyle a Mariotte, že součin tlaku a objemu je v uzavřeném systému při konstantní teplotě konstantní. Navíc Gay-Lussac zjistil, že tlak je lineárně přímo úměrný teplotě. Z Avogadrova zákona potom můžeme dát dohromady **stavovou rovnici ideálního plynu** (Clapeyronova rovnice)

$$PV = \nu RT , \quad (1.23)$$

kde ν je počet molů plynu a $R \approx 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ je univerzální plynová konstanta. Někdy se zapisuje stavová rovnice ideálního plynu ve tvaru

$$PV = Nk_B T , \quad (1.24)$$

kde N skutečný počet částic (ne molární) a $k_B \approx 1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je Boltzmannova plynová konstanta.

Ideální plyn má v sobě dvě zjednodušení. Částice neinteragují, neboť plyn je velmi zředěný. Potom mikroskopické částice, ze kterých se plyn skládá jsou bodové, nemají žádný vnitřní objem. Reálný plyn se však skládá z molekul o konečném objemu, který

nedovolí kontrakci plynu do bodu a navíc, částice se díky mezimolekulárnímu (van der Waalovu) potenciálu přitahují. Van der Waals tyto vlivy zohlednil a navrhl stavovou rovnici reálného plynu

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = k_B T , \quad (1.25)$$

ve které a/v^2 je snížení tlaku plynu díky přitažlivému mezimolekulárnímu potenciálu a b je minimální normalizovaný objem na jednu částici, na který lze plyn stlačit, což je důsledek odpudivé krátkodosahové atomové síly. V této rovnici jsme oznčili $v = V/N$ -

Teplotní stavová rovnice není ještě úplným určením termodynamické rovnovážného stavu. K tomu bychom museli dodat ještě kalorickou stavovou rovnici. Ta závisí na vnějších i vnitřních podmínkách (např. prostorovém rozměru). Kalorické rovnice pro ideální a van der Waalsův plyn jsou rovněž odvozeny empiricky Z Jouleova zákona $(\partial U/\partial V)_T = 0$ dostaneme kalorickou rovnici ideálního plynu

$$U = cNk_B T + U_0 , \quad (1.26)$$

kde c je konstanta závislá na mikroskopické dynamice a prostorové dimenzi systému (relativistická, nerelativistická, jedno, dvou, třidimenzionální systémy mají tuto konstantu různou. Kalorická stavová rovnice, která je v souladu s teplotní stavovou rovnicí van der Waalova plynu je

$$u + \frac{a}{v} = ck_B T , \quad (1.27)$$

kde $u = U/N$ je vnitřní energie na jednu částici.

Kapitola 2

Hlavní termodynamické zákony

2.1 První termodynamický zákon a jeho důsledky

2.1.1 Zákon zachování energie v termodynamice

V termodynamice mají tři veličiny rozměr energie, jsou to vnitřní energie, vnější práce a teplo. První veličina je stavová proměnná, která je okamžitou charakteristikou termodynamického rovnovážného stavu. Nijak nezávisí na způsobu, jakým se systém do daného stavu dostal. Další dvě veličiny nejsou stavové a jsou spojeny s procesem změny termodynamického stavu. Třebaže jak teplo tak vnější práce spojují dva rovnovážné stavy, velikost vykonané práce a předaného tepla závisí na procesu změny. V diferenciálním tvaru rovnovážných procesů to znamená, že infinitezimální tok tepla a vykonané práce nejsou úplné diferenciály. První termodynamický zákon je rozšíření zákona zachování energie na libovolné termodynamické procesy zahrnující tepelné toky. To jest, celková změna vnitřní energie ΔU je dána dodaným teplem Q a vykonanou prací na daném systému W . To jest, kromě těchto tří veličin, které mají rozměr energie, již žádná další veličina v termodynamice nevystupuje. Globální formu prvního hlavního zákona termodynamiky, někdy nazývaného první hlavní věta termodynamiky, lze zapsat

$$\Delta U = Q + W . \quad (2.1)$$

Toto je celkem formální zápis bez přesné závislosti na stavových proměnných. Vhodnější je diferenciální forma prvního zákona termodynamiky. Tuto formu lze přímo odvodit z nultého zákona termodynamiky, tvrzení 1.4.1, a existence teploty, ze kterých vyplývá, že pro jednoduchý systém platí $U(T; V, N)$. Jeho totální diferenciál pak je

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN \quad (2.2)$$

rovněž vyjádřením zákona zachování energie v termodynamických systémech. Poslední dva členy na pravé straně souvisí s vnější prací. První termodynamický zákon v diferenciální formě lze taky zapsat standardním způsobem

$$dU = \delta Q + \delta W . \quad (2.3)$$

Z rovnice (2.3) potom vyplývá, že skutečně infinitezimální formy tepla a vnější práce nejsou úplnými diferenciály, neboť

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT = C_V(T; V, N) dT, \quad (2.4)$$

$$\delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} dN. \quad (2.5)$$

Tyto diferenciály se v matematice nazývají **Pfaffovy formy** a mají obecný tvar

$$\delta X = \sum_i f_i dx_i. \quad (2.6)$$

Pfaffova forma je totálním diferenciálem, jestliže pro libovolné i, j platí

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} - \frac{\partial f_j}{\partial x_i} = 0. \quad (2.7)$$

Pfaffova forma se nazývá *holonomní*, jestliže

$$\delta X(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) dg(\mathbf{x}). \quad (2.8)$$

V termodynamice kontrolujeme vnější práci pomocí změny vnějších parametrů. Takže známe diferenciál rovnovážného procesu, rovnice (1.5),

$$\delta W = - \sum_{i=1}^r a_i dA_i. \quad (2.9)$$

Potom lze zapsat **první termodynamický zákon** v obecném diferenciálním tvaru vyjadřujícím diferenciál tepla ze změny známých vnějších veličin a teploty

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_r} dT + \sum_{i=1}^r \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} + a_i \right] dA_i. \quad (2.10)$$

2.1.2 Tepelné kapacity a latentní teplo látek

Teplo jsme definovali jako změnu vnitřní energie bez změny vnějších parametrů. To samozřejmě neznamená, že teplo nemůže být generováno i při změně vnějších parametrů. To jasně vyplývá z prvního termodynamického zákona. V mnoha termodynamických úlohách je cílem určit velikost generovaného tepla při vybraných rovnovážných procesech. Takovou úlohu lze vyřešit pouze ze znalosti stavových rovnic. Některé obecné závislosti však můžeme získat i z prvního termodynamického zákona. Takovými závislostmi jsou například vztahy mezi tepelnými kapacitami. **Tepelná kapacita** je obecně definována

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (2.11)$$

přičemž různé kapacity se liší podle toho, které proměnné během infintezimálního procesu generování tepelného toku necháváme konstantní. Typickými tepelnými kapacitami jsou

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.12)$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_P, \quad (2.13)$$

kde první tepelná kapacita systému je tepelná kapacita při konstantním objemu, kdežto druhá při konstantním tlaku. Tepelná kapacita při konstantním objemu je definována stejným způsobem i z vnitřní energie, neboť konstantnost objemu zaručuje, že změna energie je způsobena pouze dodaným teplem bez vnější práce. K určení vztahu mezi nimi použijeme rovnici (2.10) s $A = V$ a $a = P$, potom

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]. \quad (2.14)$$

Pro ideální plyn ze stavových rovnic (1.24) a (1.26) dostaneme

$$C_P - C_V = Nk_B \quad (2.15)$$

a ze stavových rovnic (1.25) a (1.27) pro van der Waalsův plyn

$$C_P - C_V = Nk_B \frac{P + a/v^2}{P + ab/v^3}. \quad (2.16)$$

Již dříve jsme ukázali, že měrné teplo při konstantním objemu je kladné. Měrné teplo při konstantním tlaku je vždy větší než při konstantním objemu.

Teplo může být generováno nejen změnou vnitřního stavu systému, ale taky změnou vnějších parametrů. Mírou změny tepla indukovaného změnou vnějšího parametru je **latentní teplo**, které je definováno jako

$$l_{A_i} = \left(\frac{\delta Q}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i}. \quad (2.17)$$

Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$l_{A_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} + a_i. \quad (2.18)$$

Pomocí tepelné kapacity a latentního tepla pro vnější proměnné lze teplo generované při rovnovážném procesu zapsat

$$\delta Q = C_{A_1, \dots, A_r} dT + \sum_{i=1}^r l_{A_i} dA_i. \quad (2.19)$$

Kromě tepelné kapacity je zvykem definovat **měrné teplo** a **molární teplo**. Měrné teplo definuje jako tepelnou kapacitu vztahenou na jednu částici nebo na jednotku hmoty,

$$c_x = \left(\frac{\delta Q}{N \partial T} \right)_x, \quad c_x^M = \left(\frac{\delta Q}{M \partial T} \right)_x, \quad (2.20)$$

kde N je počet částic a M je hmota v systému. Molární teplo je definováno podobně

$$c_x^{mol} = \left(\frac{\delta Q}{\nu \partial T} \right)_x, \quad (2.21)$$

kde ν je počet molů.

Termodynamika zavádí taky pojem termostatu. **Termostat** je termodynamický systém s nekonečnou tepelnou kapacitou. Termostaty, nebo taky někdy nazývané tepelné lázně reprezentující okolí zkoumaného termodynamického stavu, které jsou většinou nekonečně velké vůči zkoumanému systému a mohou absorbovat nebo dodat libovolné množství tepla.

2.1.3 Základní termodynamické procesy

Budeme pro jednoduchost uvažovat jednokomponentní systém bez působení vnějších fyzikálních polí. Takový systém je v rovnováze popsán stavovými proměnnými T, P, V . Rovnovážné procesy budeme obecně charakterizovat některým parametrem, který během procesu zůstává neměnný. V termodynamice jsou v každém systému tři základní procesy. **Izotermický**, kdy je konstantní teplota ($dT = 0$), **adiabatický (izentropický)** při kterém není generováno žádné teplo ($\delta Q = 0$) a **polytropní**, při kterém se nemění tepelná kapacita ($dC = 0$). Tyto procesy jsou spojeny s proměnnými vázanými na teplo. Další procesy mohou být kontrolovány vnějšími (mechanickými) proměnnými a k nim sdruženými vnitřními proměnnými. Jejich počet závisí na počtu relevantních vnějších proměnných. V nejjednodušším případě jsou ještě **izobarický** proces, při kterém se nemění objem ($dV = 0$) a **izochorický** proces, při kterém se nemění tlak ($dP = 0$). Každý takový proces dostane do závislosti jinak nezávislé stavové proměnné. Izotermický, izochorický a izobarický procesy jsou pak v nejjednodušším případě dávají do vztahu zbývající dvě proměnné v teplotní stavové rovnici, $f(T, V, P) = 0$. Rovnici pro každý takový proces dostaneme z diferenciálu stavové rovnice. Např. izotermický proces je popsán rovnicí závislosti tlaku na objemu

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{T,V}}. \quad (2.22)$$

Pro ideální plyn dostaneme Boyleův-Mariottův zákon: $PV = const$. Izotermy v klasické termodynamice dostaneme přímo z termické stavové rovnice, kterou obvykle píšeme ve tvaru $f(P, v) = k_B T$. Stavové rovnice kvantových plynů mají složitější teplotní závislost, kde už nalezení izotermy není tak přímočaré.

Polytropní a adiabatický proces jsou popsány složitěji, neboť k jejich určení nestačí jen teplotní stavová rovnice. Teplo ani měrné teplo nejsou stavovými proměnnými, ale vstupují do prvního termodynamického zákona. Polytropní proces je charakterizován konstantností tepelné kapacity, a tedy tepelný tok je během procesu úplným diferenciálem $\delta Q = C dT = d(CT)$. Adiabatický děj je speciálním případem polytropního, kdy $C = 0$. Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$\frac{dV}{dT} = \frac{C - C_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P} = \frac{C - C_V}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \frac{C - C_V}{C_P - C_V}. \quad (2.23)$$

Ve fázovém diagramu $V - P$ potom rovnicí polytropy získáme prvního termodynamického zákona, kde pomocí teplotní stavové rovnice získáme závislost teploty $T(P, V)$ na objemu a tlaku:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV. \quad (2.24)$$

Výsledkem je

$$\frac{dP}{dV} = \frac{C_P - C}{C - C_V} \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}. \quad (2.25)$$

Rovnice adiabaty je rovnicí polytropy pro $C = 0$, to jest

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}, \quad (2.26)$$

kde $\gamma = C_P/C_V$.

Pro ideální plyn můžeme rovnice polytropy a adiabaty explicitně vyřešit. Jestliže označíme $n = (C_P - C)/(C_V - C)$ potom ze stavové rovnice ideálního plynu (1.24) dostaneme

$$PV^n = \text{const.} \quad (2.27)$$

a pro rovnici adiabaty (izentropy)

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (2.28)$$

2.1.4 Moduly objemové pružnosti a tepelné kapacity při termodynamických procesech

Další aplikací prvního termodynamického zákona je ustavení vztahu mezi moduly pružnosti a měrnými tepley. Modul pružnosti je obecně definován

$$\epsilon = -V \frac{dP}{dV} \quad (2.29)$$

přítom totální derivace je je počítána během odpovídajícího termodynamického procesu. Prakticky význam mají izotermický a adiabatický modul tuhosti. Ty jsou definovány parciálních derivací

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

$$\epsilon_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_Q . \quad (2.31)$$

Z definice vidíme, že modul pružnosti je inverzní modul stlačitelnosti, to jest $\epsilon = \beta^{-1}$. Někdy je totiž výhodnější pracovat s modulem pružnosti, zvláště u pevných látek, který vyjadřuje změnu tuhosti látky po stlačení. Modul tuhosti je kladný, to jest, po stlačení tuhost, odpor materiálu vůči dalšímu stlačování, roste.

Z rovnice pro adiabatický proces, (2.26), dostaneme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_Q = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} . \quad (2.32)$$

Rovnici pro izotermu odvodíme z teplotní stavové rovnice $T = T(V, P)$, odkud

$$0 = dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP , \quad (2.33)$$

odkud

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} . \quad (2.34)$$

Z rovnic (2.30)-(2.34) plyne

$$\frac{\epsilon_S}{\epsilon_T} = \gamma = \frac{C_P}{C_V} . \quad (2.35)$$

2.2 Druhý termodynamický zákon a jeho důsledky

2.2.1 Vratné a nevratné procesy v termodynamice, tepelné stroje

Základním pojmem termodynamiky je rovnovážný stav. Ten je, jak víme, plně popsán vnějšími parametry a vnitřní energií, případně teplotou. Podobně jako energie sama o sobě není měřitelná, nejsou ani rovnovážné stavy, jejich vlastnosti měřitelné jinak,

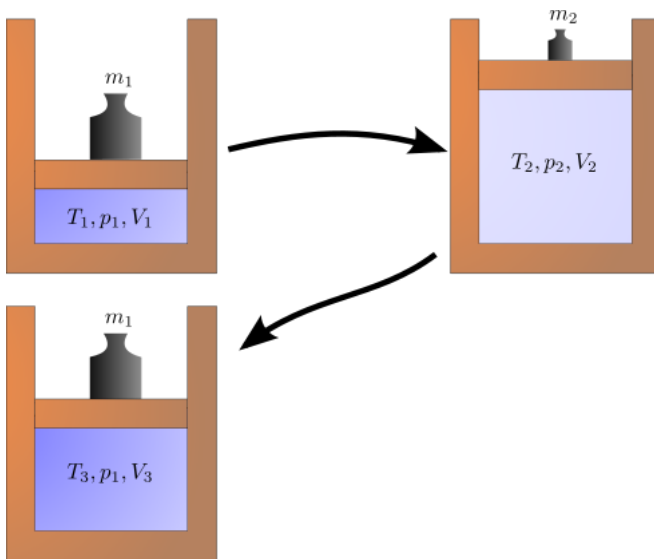
než že systém nějakým procesem excitujeme. Měřitelné jsou pouze změny energie nebo přechody mezi rovnovážnými stavy. Podstatné pro termodynamiku jsou interakce makroskopických systémů se svým okolím a těmito interakcemi indukované změny rovnovážných stavů. Tyto procesy změn pro další úvahy lze rozdělit do dvou tříd, které budeme v následujícím rozlišovat.

První třídou změn termodynamických stavů jsou **vratné procesy**. To jsou takové procesy, které mohou být realizovány ve zpětném chodu. Existují ale **nevratné procesy**, kde obrácený proces není realizovatelný bez zapojení dalších těles. My jsme již dříve rozlišovali rychlé a pomalé, kvazistatické procesy. Kvazistatické procesy probíhají nekonečně pomalu vůči mikroskopickým fluktuacím a makroskopické stavy na makroskopických časových škálách prakticky zůstávají celou dobu v termodynamické rovnováze a relaxační časy změn makroskopického systému jsou velmi krátké. Systém a jeho okolí jsou celou dobu v termodynamické rovnováze. Celou dobu kvazistatického procesu je systém popsán vnějšími parametry svého okolí a vnitřní energií, které nezávisí na historii stavu, proto kvazistatická změna těchto parametrů může být prováděna jedním směrem stejně jako obráceným. *Kvazistatické procesy jsou vratné.*

Už jsme se zmínili, že existují náhlé změny bez detailní kontroly změny parametrů stavu, které závisí na způsobu provedení změny a interakci s okolím. Už v samotném základu termodynamiky jsme využili relaxaci nerovnovážných systémů k novému rovnovážnému stavu. Toto je jistě na námi používaných makroskopických škálách nevratný proces. Takové procesy díky konečné relaxační době nevratné. Míra nevratnosti tedy závisí na velikosti relaxačních časů spojených se změnami vnucenými rovnovážnému stavu. Nevratné procesy tedy musí nutně být nestacionární. Typickými termodynamicky nevratnými nestatickými procesy jsou:

- Přechod tepla bez vnější práce mezi dvěma stavy s různou teplotou. Teplo totiž je možno předávat pouze tělesům s nižší teplotou (Carnot). Rozdíl teplot dvou stavů tedy dělá tyto stavy pro přenos tepla neekvivalentní.
- Přírozená izotermická expanze plynu do prázdného prostoru (Jouleův pokus). Při takové expanzi plyn nemění energii a tudíž nekoná práci. Stlačit plyn zpět do původního objemu však nelze bez vykonání práce, která se projeví zvýšením vnitřní energie a nárůstu teploty. Snížit teplotu na původní je nutné odebráním tepla.
- Proces hmotové difuze. Jestliže máme dva systémy částic (plyny) odděleny nepropustnou překážkou, kterou odstraníme. Plyny vzájemně difundují. Jejich zpětné oddělení není možné bez vykonané práce odnětí tepla, ve které se vykonaná práce přeměnila.
- Pohyb těles s třením. Tření generuje teplo, které zvyšuje vnitřní energii bez změny vnějších parametrů jak práci konajícího tělesa, tak okolí.

Všechny nevratné procesy jsou spojeny s asymetrií konverze práce a tepla. Vnější práci lze beze zbytku přeměnit v teplo, to jest na vzrůst vnitřní energie bez změny vnějších parametrů. Teplo však nelze konvertovat v práci bez tak zvané kompenzace.



Obrázek 2.1: Příklad jednoduchého nevratného procesu. Plyn o teplotě T_1 , tlaku P_1 a objemu V_1 necháme expandovat výměnou závaží o hmotě m_1 za jiné s hmotou $m_2 < m_1$ do stavu popsaného hodnotami T_2, P_2, V_2 . Závaží nahradíme opět původním, ale výsledný stav bude popsán $T_3 > T_1, P_1, V_3 > V_1$, neboť při stlačení plynu došlo k jeho ohřátí. (Zdroj: Wikipedia)

Kompensace přeměny tepla v práci je doprovodná změna vnitřní energie bez změny vnějších parametrů jiných objektů, tepelné lázně.

Ideu konání práce na úkor odebrání tepla danému systému využívají **tepelné stroje**. Aby přeměna tepla v práci nebyla jednorázová, pracuje tepelný stroj cyklicky, to jest využívá cyklické procesy. **Cyklický proces** je takový, který se po určité době, několika termodynamických dějích, vrátí do původního stavu. Snaha je kombinací termodynamických procesů během cyklu buďto vykonat maximální práci (tepelný motor), nebo maximálně daný systém ohřát (tepelná pumpa), či ochladit (chladnička). Důležitým parametrem tepelných strojů je jejich účinnost. Díky kompenzaci přeměny tepla v práci, jejich účinnost není nikdy stoprocentní. Všechny tepelné stroje pracují na podobném principu, který využívá termodynamického systému pracujícího mezi dvěma tepelnými lázněmi \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s různými teplotami $T_1 > T_2$. Každý stroj má tři hlavní fáze cyklu:

1. Systému dodáme teplo $\Delta Q_1 > 0$ z lázně \mathcal{L}_1 při teplotě T_1 .
2. Systém vykoná práci za cyklus $\Delta W < 0$.
3. Systému odebereme zbytkové teplo $\Delta Q_2 < 0$ a předáme do tepelné lázně \mathcal{L}_2 při teplotě T_2 .

Jelikož nelze veškeré teplo dodané systému využít na vykonanou práci, potom platí

$$-\Delta W < \Delta Q_1 . \quad (2.36)$$

Významnou charakteristikou tepelného stroje je jeho **účinnost**, kterou definujeme jako poměr vykonané práce a dodaného tepla:

$$\eta = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_1} < 1 . \quad (2.37)$$

Neekvivalenci mezi konverzí práce v teplo a obráceně v termodynamických procesech lze matematicky vyjádřit

$$W \rightrightarrows Q , \quad Q \rightrightarrows W . \quad (2.38)$$

2.2.2 Formulace druhého termodynamického zákona

Druhý termodynamický zákon formalizuje a vymezuje míru asymetrie přeměny tepla v práci a naopak. Základ druhému zákonu položil Sadi Carnot (1824), který ve svých pokusech ukázal, že teplo samovolně přechází pouze z teplejšího na studenější těleso. Tento závěr pak obecněji formuloval Clausius (1850) v tomto znění druhého termodynamického zákona:

Tvrzení 2.2.1 (Clausius). *Není možné cyklickým procesem přenášet teplo ze studenějšího tělesa na teplejší bez dodání vnější práce, která se přemění v teplo.*

Toto je historicky první obecná formulace druhého termodynamického zákona. Modifikovaně formuloval druhý termodynamický zákon Thomson (lord Kelvin) (1851)

Tvrzení 2.2.2 (Kelvin). *Není možné cyklickým procesem získávat práci pouze ochlazením okolních těles bez toho, že by část získaného tepla byla předána dalším tělesům, to jest neexistuje perpetuum mobile druhého druhu.*

Perpetuum mobile druhého druhu je tepelný stroj, který je schopen konat práci pouze ochlazením okolních těles bez dodání energie formou vnější práce. *Perpetuum mobile prvního druhu* je pak stroj, který by cyklicky získával práci bez dodání energie. Ve formulaci druhého termodynamického zákona je důležité, že nemožnost získávat teplo ze studenějšího a konvertovat dodané teplo úplně na práci platí pro cyklické procesy. Můžeme pracovnímu systému dodat teplo tím, že mu zvýšíme vnitřní energii, kterou pak využijeme na konání práce změnou jeho vnějších proměnných. Vykonaná práce může být stejná, jako dodané teplo, ale výsledný stav bude jiný, neboť práci jsme museli změnit jeho vnější stavové proměnné.

Snadno lze ukázat, že obě tvrzení jsou ekvivalentní. Mějme dvě tepelné lázně \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s různými teplotami $T_1 > T_2$ mezi nimiž probíhá cyklický proces tepelného stroje. Jestliže neplatí Clausiovo tvrzení, pak můžeme přenést množství tepla ΔQ_1 z rezervoáru \mathcal{L}_2 na rezervoár \mathcal{L}_1 . Tepelný stroj potom odebere z lázně \mathcal{L}_1 dodané teplo ΔQ_1 , vykoná práci ΔW a předá zbytek tepla $|\Delta Q_2| < \Delta Q_1$ lázni \mathcal{L}_2 . Za cyklický proces celkově odebrané teplo rezervoáru \mathcal{L}_2 , $\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = -\Delta W > 0$ se celé přeměnilo na práci. Tudíž ani Kelvinovo tvrzení nemůže platit. Jestliže na druhé straně neplatí Kelvinovo tvrzení, potom odebrané teplo ΔQ_1 z lázně \mathcal{L}_2 můžeme transformovat plně v práci, kterou zase plně převedeme v teplo, které odevzdáme lázni \mathcal{L}_1 . Tímto procesem budeme periodicky

dodávat teplo ze studenějšího tělesa na teplejší bez dodání vnější práce. Nemůže tedy platit ani Clausiovo tvrzení. Obě formulace druhého zákona jsou ekvivalentní.

Původní formulace druhého zákona vycházejí z úvah a výsledků Sadi Carnota týkajících se cyklických termodynamických procesů. Druhý termodynamický zákon lze formulovat i jinak bez užití tepelných strojů a cyklických procesů. Nezávisle na cyklických procesech zformuloval druhý termodynamický zákon Constantin Carathéodory (1909) v matematické, axiomatické termodynamice plně budované na geometrických principech.

Tvrzení 2.2.3 (Carathéodory). *V libovolném okolí rovnovážného stavu existují stavy, do kterých se nelze dostat adiabatickým procesem. Existují adiabaticky nedosažitelné stavy.*

Carathéodoryova formulace dává matematický argument pro existenci nové vnitřní stavové proměnné - **entropie**. Předtím, než zavedeme novou vnitřní proměnnou entropii, ukážeme, že Carathéodoryho formulace je ekvivalentní Kelvinově formulaci druhého termodynamického zákona.

Budeme uvažovat dva rovnovážné stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 . Předpokládejme, že rovnovážným procesem, kterým převedeme stav \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 systému dodáme teplo $\Delta Q > 0$ a systém vykoná práci ΔW . Z prvního termodynamického zákona dostaneme

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W . \quad (2.39)$$

Jestliže libovolné rovnovážné stavy jsou adiabaticky dostupné rovnovážnými procesy, potom je možné jiným procesem převést rovnovážně stav \mathcal{S}_2 zpět do stavu \mathcal{S}_1 aniž by se generovalo teplo. Pro tento zpětný proces potom platí

$$0 = -\Delta U + \Delta W' , \quad (2.40)$$

neboť jsme se vrátili do původního stavu. V takovém cyklickém procesu ale

$$0 < \Delta Q = \Delta W + \Delta W' , \quad (2.41)$$

a veškeré teplo bylo převedeno na vnější práci. Tím bychom dostali perpetuum mobile druhého druhu. Takže existence perpetuum mobile druhého druhu je ekvivalentní adiabatické nedostupnosti rovnovážných stavů rovnovážnými procesy. Cyklický proces s odebraným teplem $\Delta Q < 0$ je realizovatelný a neodporuje druhému termodynamickému zákonu. Jedná se o dodání tepla tělesu na úkor vykonané práce.

2.2.3 Entropie a absolutní teplota

Jelikož existují adiabaticky nedostupné, neekvivalentní rovnovážné stavy, můžeme, stejně jako v případě teploty, zavést *vrstevnice* v prostoru stavů o spojující adiabaticky dostupné stavy. Přitom adiabaticky nedostupné stavy uspořádáme tak, aby stavy s větší vnitřní energií při stejných vnějších parametrech měly větší hodnotu souřadnice vrstevnice, **entropie**. Škála nové proměnné, kterou budeme značit S je zatím nepodstatná. Podstatné ale je, že z nultého zákona plyne, že entropie je jednoznačně určena vnitřní energií, objemem a souborem dalších vnějších parametrů $X_1, \dots, X_r, S(U; V, X_1, \dots, X_r)$.

Entropie je totální diferenciál, neboť je to stavová proměnná. Entropii lze rovněž jednoznačně popsat taky empirickou teplotou jako vnitřním parametrem $S(t; V, X_1, \dots, X_r)$. V tomto případě označíme empirickou teplotu malý písmenem, abychom ji odlišili od absolutní teploty, kterou nyní pomocí entropie zavedeme.

Jelikož změna tepla při rovnovážném procesu je lineárně úměrná změně entropie, potom

$$\delta Q = \lambda(t; V, X_1, \dots, X_r) dS . \quad (2.42)$$

Infinitezimální změna tepla je tedy holonomní Pfaffova forma. Ukážeme nyní, že lze vybrat takový, který závisí pouze na empirické teplotě, $\lambda = \varphi(t)$. Tento “extremální” parametr nazveme **absolutní teplota** definující novou teplotní škálu $T = \varphi(t)$.

Předpokládejme, že máme dva systémy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 v termodynamické rovnováze. Sjednocení obou systémů je stav $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$. Systém \mathcal{S}_1 je posán parametry t, V_1, X_1, \dots, X_r , systém \mathcal{S}_2 pak t, V_2, Y_1, \dots, Y_r , celkový stav \mathcal{S} pak sjednocením parametrů podsystémů $t, V = V_1 \cup V_2, X_1, \dots, X_r, Y_1, \dots, Y_r$. Celkovému systému nyní dodáme rovnovážným procesem množství tepla δQ , z něhož δQ_1 absorbuje systém \mathcal{S}_1 a δQ_2 předáme systému \mathcal{S}_2 . Z rovnice (2.42) plyne

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= \lambda(t; V_1, X_1, \dots, X_r) dS_1 , \\ \delta Q_2 &= \lambda(t; V_2, Y_1, \dots, Y_r) dS_2 , \\ \delta Q &= \lambda(t; V, X_1, \dots, X_r, Y_1, \dots, Y_r) dS . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Jelikož entropie je stavová proměnná, můžeme ve funkci úměrnosti λ nahradit některou její proměnnou entropií. Necht' jsou to první X_1, Y_1 . Pak můžeme alternativně psát

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda(t; V_1, S_1, \dots, X_r) , \\ \lambda_2 &= \lambda(t; V_2, S_2, \dots, Y_r) , \\ \Lambda &= \lambda(t; V, S_1, S_2, X_2, \dots, X_r, Y_2, \dots, Y_r) , \\ S &= S(t; V, S_1, S_2, X_2, \dots, X_r, Y_2, \dots, Y_r) . \end{aligned} \quad (2.44)$$

Z prvního termodynamického zákona (nebyla vykonána žádná práce)

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 \quad (2.45)$$

plyne

$$dS = \frac{\lambda_1}{\Lambda} dS_1 + \frac{\lambda_2}{\Lambda} dS_2 . \quad (2.46)$$

Z druhé strany

$$dS = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \frac{\partial S}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial S}{\partial S_2} dS_2 + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_{i=2}^r \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} dX_i + \frac{\partial S}{\partial Y_i} dY_i \right) . \quad (2.47)$$

Porovnáním rovnic (2.46) a (2.47) dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{S_1, S_2} = \left(\frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{S_1, S_2} = 0 , \quad (2.48)$$

což znamená, že celková entropie závisí na všech proměnných pouze skrze parciální entropie S_1 a S_2 , $S = S(S_1, S_2)$. Totéž platí i o zlomcích λ_1/Λ a λ_2/Λ . Můžeme tedy psát

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \varphi(t)f_1(S_1) , \\ \lambda_2 &= \varphi(t)f_2(S_2) , \\ \Lambda &= \varphi(t)f_{12}(S_1, S_2) .\end{aligned}\tag{2.49}$$

Obecně jsme tedy ukázali

$$\delta Q = \varphi(t)f(S)dS .\tag{2.50}$$

Entropii můžeme ale zvolit tak, aby $f(S) = 1$. Toho snadno docílíme redefinicí entropie, $\bar{S} = \int^S d\sigma f(\sigma)$ pro níž již platí

$$\delta Q = \varphi(t)d\bar{S} .\tag{2.51}$$

Jelikož integrační faktor Pfaffovy formy tepla závisí pouze na funkci empirické teploty. Tato funkce je pouze redefinicí teplotní škály, a proto můžeme tento integrační faktor považovat za novou teplotu. Budeme ji v dalším značit symbolem T . Je to **absolutní teplota**, neboť nezávisí na žádné materiální substanci, které jsou potřebné pro zavedení škály empirické teploty. Pomocí absolutní teploty můžeme psát pro infinitezimální změnu tepla

$$\frac{\delta Q}{T} = dS .\tag{2.52}$$

Integrační podoba této rovnice je **Clausiova identita** pro rovnovážné cyklické procesy

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 ,\tag{2.53}$$

která říká, že entropie definovaná v rovnici (2.52) je stavová proměnná, to jest, její změna podél uzavřené trajektorie ve stavovém prostoru je nulová.

Jelikož integrační faktor tepla nezávisí na jiné proměnné než teplotě, je tedy stejný pro všechny systémy, z rovnice (2.45) dostaneme aditivitu entropie

$$dS = \frac{\delta Q_1}{T} + \frac{\delta Q_2}{T} = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) ,\tag{2.54}$$

a tedy $S = S_1 + S_2$. Jelikož teplo je extenzivní veličina, je i entropie *vnitřní extenzivní stavová proměnná*.

2.2.4 Vztah empirické a absolutní teploty

Ještě před postulováním druhého termodynamického zákona a zavedením entropie jsme definovali empirickou teplotu, jako vlastnost charakterizující termodynamickou rovnováhu. Tato intenzivní veličina byla zavedena jako alternativa k vnitřní energii při fixovaných vnějších extenzivních parametrech. Její škála ovšem závisí na vlastnostech materiálu, který volíme pro určení teplotní stupnice. To znamená, že empirická teplota je závislá na termometrických vlastnostech látek. Druhý termodynamický zákon umožňuje definovat teplotní škálu nezávislou na materiálových vlastnostech látek, které používáme k

měření teploty. Měřitelná experimentálně je pouze empirická teplota. Nyní ukážeme, že škála absolutní teploty je nezávislá na volbě volbě škály empirické teploty.

Předpokládejme, že máme termometrický materiál charakterizovaný vnějším parametrem A k němuž sdružený parametr je a , který používáme k určení empirické teploty t . Vztah mezi empirickou a absolutní teplotou je $T = \varphi(t)$. Z prvního a druhého termodynamického zákona

$$\delta Q = dU + adA, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.55)$$

dostaneme po rozepsání do komponent

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T dA = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a\right] \frac{dA}{T}. \quad (2.56)$$

Porovnáním koeficientů u diferenciálů a ze záměnnosti druhých derivací stavové funkce (entropie)

$$\frac{\partial}{\partial A} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a \right] \right\} \quad (2.57)$$

zjistíme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a = T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \quad (2.58)$$

Jelikož T a A jsou nezávislé proměnné a $T = \varphi(t)$ jsou v jednoznačném přímo úměrném vztahu, potom

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T + a = T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = T \left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A \frac{dt}{dT}, \quad (2.59)$$

Tato diferenciální rovnice určuje závislost absolutní teploty na empirické. Její řešení lze jednoduše najít a má tvar

$$T = T_0 \exp \{l(t, t_0)\}, \quad (2.60)$$

$$l(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A dt}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a}, \quad (2.61)$$

Z tohoto vztahu vidíme, že absolutní teplota nikdy nemění znaménko nezávisle na volbě škály empirické teploty. Znaménko absolutní teploty je dáno volbou referenční teploty T_0 . Znaménko teploty se volí kladné tak, aby teplo samovolně přecházelo z tělesa s vyšší teplotou na to s nižší. To odpovídá volbě empirické teploty tak, aby rostla s vnitřní energií, tepelná kapacita je kladná.

Volbu škály absolutní teploty provedeme následovně. Zvolíme jinou referenční teplotu $T_1 = T_0 \exp \{l(t_0, t_1)\}$ odpovídající empirické teplotě t_1 . Ze znalosti dvou referenčních teplot dostaneme vztah pro absolutní teplotu s referenční teplotní diferencí

$$T = (T_1 - T_0) \frac{\exp \{l(t, t_0)\}}{\exp \{l(t_1, t_0)\} - 1}. \quad (2.62)$$

Dvě referenční empirické teploty volíme v souladu s Celsiovou stupnicí, to jest $t_0 = 0^\circ C$ bod tání ledu za normálního tlaku a $t_1 = 100^\circ C$, bod varu za normálního tlaku. Základní diferenci škály absolutní teploty zvolíme stejně, to jest $T_1 - T_0 = 100K$. Počáteční absolutní teplotu volíme $T_0 = 273,15K$ je bod tání ledu v absolutní teplotní škále. Jednotkou škály absolutní teploty je Kelvin. Jeden Kelvin je identický s jedním stupněm Celsiovy škály. Pro konkrétní převod Celsiovy škály teploty na absolutní teplotu můžeme volit ideální plyn s jediným relevantním vnitřním parametrem, tlakem P . Z teplotní stavové rovnice dostaneme $P = P_0(1/\alpha + t)$, kde $\alpha = 1/273,15$ souvisí s hodnotou nuly absolutní teploty na Celsiově stupnici $0K = -273,15^\circ C$. Jelikož $(\partial U/\partial V)_T = 0$ potom

$$l(t, t_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial P/\partial t)_V dt'}{P} = \int_{t_0}^t \frac{\alpha dt'}{1 + \alpha t'} = \log \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0} \quad (2.63)$$

Jestliže ještě $t - t_0 = 100^\circ C$, potom

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273,15 + t . \quad (2.64)$$

Poslední krok, který musíme učinit je ukázat, že škála absolutní teploty nezávisí na výběru empirické teploty. Jestliže vezmeme jiný termometrický materiál pro určení empirické teploty, kterou označíme τ , pak absolutní teplota bude dána jiným vztahem $T = \psi(\tau)$. Jelikož mezi jednotlivými empirickými teplotami je jednoznačný vztah, díky jejich vztahu k vnitřní energii, potom $t = \eta(\tau)$. Exponent pro absolutní teplotu v nových jednotkách bude

$$l(\tau, \tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial \tau}\right)_A d\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_\tau + a} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial a}{\partial t}\right)_A \frac{d\eta(\tau)}{d\tau} d\tau}{\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_t + a} = l(t, t_0) , \quad (2.65)$$

neboť $dt = (dt/d\tau)d\tau$, když předpokládáme jednoznačnou přímou úměru mezi teplotními škálami. Škála absolutní teploty je tedy nezávislá na výběru empirické teploty.

2.2.5 Základní rovnice termodynamiky pro rovnovážné procesy a její důsledky

Úlohou termodynamiky je nalézt vlastnosti rovnovážných stavů ze znalosti vnějších kontrolovatelných parametrů. Hlavním prostředkem k řešení všech úloh rovnovážné termodynamiky je tak zvaná **základní rovnice termodynamiky**, která je sloučením diferenciálních rovnic vyjadřujících první a druhý termodynamický zákon pro kvazistatické rovnovážné procesy. Pro obecné vnější parametry A_i tato rovnice má tvar

$$TdS = dU + \sum_i a_i dA_i , \quad (2.66)$$

pro jednoduchý systém s jedinou vnější proměnnou objemem,

$$TdS = dU + PdV . \quad (2.67)$$

Samotná základní rovnice termodynamiky nestačí k plnému určení termodynamického stavu a jeho vlastností plně vyjádřených přes vnější měřitelné parametry. K tomu potřebujeme ještě stavové rovnice, jednu kalorickou a tolik termických stavových rovnic, kolik je v termodynamické úloze nezávislých vnitřních parametrů. Základní rovnice termodynamiky nám ale dává omezení na tvar kalorické rovnice, která potom není nezávislá od termických. Toto omezení bude ve tvaru diferenciálních rovnic pro derivace vnitřní energie vzhledem k vnějším parametrům. Ze základní rovnice termodynamiky a záměnnosti druhých derivací entropie dostaneme rovnici (2.58). Pro jednoduchý systém pouze s objemem jako jedinou vnější proměnnou

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2.68)$$

Pravou stranu této rovnice známe z termické stavové rovnice. Základní rovnice termodynamiky tímto způsobem omezuje kalorickou stavovou rovnici, závislost vnitřní energie na vnějších stavových proměnných přes teplotní závislost jejich sdružených vnitřních proměnných. Rovnice (2.59) a (2.68) obecně neurčují vnitřní energii úplně, neboť chybí derivace vnitřní energie podle teploty definující tepelnou kapacitu, která obecně může záviset na teplotě.

Nicméně pro ideální a van der Waalsův plyn odvodíme odpovídající kalorické rovnice (1.26) a (1.27). Ze stavové rovnice ideálního plynu (1.24) dostaneme $(\partial P/\partial T)_V = Nk_B/V$ což ve spojení s rovnicí (1.24) vede na Jouleův zákon $(\partial U/\partial TV)_T = 0$. Kalorická rovnice pro ideální plyn má potom tvar

$$U = C_V T + U_0, \quad (2.69)$$

kde tepelná kapacita C_V nezávisí na teplotě.

Pro stavovou rovnici van der Waalsova plynu

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.70)$$

s $v = V/N$ zjistíme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{k_B}{v - b}, \quad (2.71)$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_V = \frac{a}{v^2}. \quad (2.72)$$

Odtud integrací poslední rovnice dospějeme ke kalorické rovnici van der Waalsova plynu

$$u = \int c_V(T) dT - \frac{a}{v}. \quad (2.73)$$

V případě slabé teplotní závislosti měrného tepla se rovnice (2.73) redukuje na rovnici (1.27).

Základní rovnice termodynamiky umožňuje nalézt taky vztah pro entropii. Její explicitní vyjádření je však možné, pokud známe závislost tlaku na teplotě a objemu objemu (termická stavová rovnice) a tepelné kapacity na teplotě (kalorická stavová rovnice)

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{C_V dT}{T} + \int_1^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \end{aligned} \quad (2.74)$$

kde jsme ještě využili rovnici (2.68). Jestliže použijeme tuto rovnici pro vyčíslení entropie ideálního plynu, dospějeme k výrazu

$$S = N \left\{ c_V \ln \frac{T}{T_0} + k_B \ln \frac{V}{V_0} + s_0 \right\}, \quad (2.75)$$

kde T_0 a V_0 jsou počáteční teplota a objem plynu, kterému odpovídá referenční entropie Ns_0 . Toto vyjádření vede na tak zvaný **Gibbsův paradox**, který vede k nárůstu entropie při smíchání dvou částí stejného plynu, což je nefyzikální. Gibbsův argument pro neúplnost vztahu (2.75) je založen na pomyslném experimentu. Představme si ideální plyn o objemu V v termodynamické rovnováze. Jeho molekuly jsou rovnoměrně a homogenně rozděleny po celém objemu, neboť v termodynamické rovnováze neexistují žádné toky. Představme si, že v jednom okamžiku vložíme do systému adiabatickou stěnu, která rozdělí celý objem na dvě části o objemech V_1 a V_2 , přičemž $V = V_1 + V_2$. Nový rozdělený systém nezmění žádné termodynamické parametry, tudíž celková entropie musí být součtem entropií podsystemů.

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= (N_1 + N_2)k_B \left\{ \frac{c_V}{k_B} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V_1 + V_2}{V_0} + s_0 \right\} \\ &\quad - \left[N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right]. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Výraz v hranaté závorce na druhém řádku pravé strany je tak zvaná **směšovací entropie**. Ta je kladná a vede k nárůstu entropie, ke kterému skutečně dochází, pokud Gibbsův pomyslný experiment obrátíme a dva *různé* plyny smícháme. Jeden plyn difunduje do druhého nevratným způsobem (difúze plynů). V případě Gibbsova experimentu však k žádné difúzi nedochází a po vložení adiabatické stěny k nárůstu entropie nedojde. Řešení tohoto paradoxu nabízí statistická mechanika a kvantový princip nerozlišitelnosti částic.

Dalším důsledkem základní rovnice termodynamiky je určení vztahu mezi dvěma tepelnými kapacitami pouze ze znalosti teplotní stavové rovnice. Obecný vztah mezi tepelnou kapacitou při konstantním tlaku a objemu jsem odvodili v paragrafu 2.1.2, rovnice (2.14). Z rovnice (2.68) vyjádříme derivaci vnitřní energie podle objemu, což vede na obecný vztah

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (2.77)$$

Z rovnice (1.21) a definice koeficientu tepelné roztažnosti α , rovnice (1.17) a izotermické stlačitelnosti β , rovnice (1.18), zjistíme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} . \quad (2.78)$$

Dosazením do rovnice (2.77) a definice tepelné roztažnosti vyjde pro měrná tepla na jednotku objemu

$$c_P - c_V = T \frac{\alpha^2}{\beta} . \quad (2.79)$$

2.2.6 Nerovnovážné procesy a princip maximální práce

Základní rovnice termodynamiky (2.67) platí pouze pro kvazistacionární, rovnovážné procesy. Reálné procesy jsou ale vesměs nestacionární a pouze přibližně vyhovují omezení na rovnovážný průběh procesu. Proto je důležité pro praktické využití termodynamických vztahů v reálných procesech rozšířit základní rovnici termodynamiky na reálné, nerovnovážné procesy.

Uvažujme dva blízké rovnovážné stavy \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_2 a některým nestacionárním procesem převedeme stav \mathcal{S}_1 do stavu \mathcal{S}_2 . Během tohoto nerovnovážného procesu termostat dodá systému teplo δQ_N a systém vykoná práci δW_N . Z prvního termodynamického zákona dostaneme rovnost

$$\delta Q_N = dU + \delta W_N . \quad (2.80)$$

Libovolné dva rovnovážné stavy lze propojit rovnovážným procesem pro který platí první termodynamický zákon s jinými (rovnovážnými) hodnotami tepla a práce

$$\delta Q = dU + \delta W . \quad (2.81)$$

Odečtením těchto rovnic dostaneme

$$\delta Q_N - \delta Q = \delta W_N - \delta W . \quad (2.82)$$

Pokud by tento rozdíl byl nula, znamenalo by to, že nestacionární proces lze obrátit kvazistatickým procesem $\mathcal{S}_2 \rightarrow \mathcal{S}_1$ bez kompenzace, to jest beze změny okolních těles. Tento rozdíl nemůže být ani kladný, neboť potom by veškeré teplo z termostatu $\delta Q_N - \delta Q$ dodané systému bylo transformováno ve vykonanou práci při cyklickém procesu $\mathcal{S}_1 \xrightarrow{\text{Noneq}} \mathcal{S}_2 \xrightarrow{\text{Equiv}} \mathcal{S}_1$, což je vyloučeno druhým termodynamickým zákonem. To znamená, že musí platit

$$\delta Q > \delta Q_N , \quad \delta W > \delta W_N . \quad (2.83)$$

Jelikož pro rovnovážné procesy platí $\delta Q = TdS$ potom ekvivalentně

$$dS > \frac{\delta Q_N}{T} . \quad (2.84)$$

Nerovnost (2.83) vyjadřuje tak zvaný **princip maximální práce**, který slovně říká, že maximální výtěžnost práce při libovolném procesu je získána kvazistatickým, rovnovážným dějem. Z nerovnosti (2.84) potom pro cyklické děje složené z rovnovážných a nerovnovážných procesů platí **Clausiova nerovnost**

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} . \quad (2.85)$$

Rovnice (2.84) má dva důležité důsledky:

1. Jestliže dva rovnovážné stavy lze propojit adiabatickým kvazistatickým dějem $dS = 0$, potom neexistuje žádný nerovnovážný adiabatický děj $\delta Q_N = 0$ propojující tyto stavy a obráceně.
2. Jestliže existuje adiabatický nerovnovážný proces ($\delta Q_N = 0$) propojující dva rovnovážné stavy $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$, potom konečný stav musí mít vyšší entropii, to jest

$$S_2 > S_1 . \quad (2.86)$$

Toto je významný výsledek, který říká, že proces relaxace směřuje k rovnovážnému stavu, který maximalizuje entropii. Analogicky k principu maximální práce jsme dospěli k principu **maxima entropie** v relaxačních procesech.

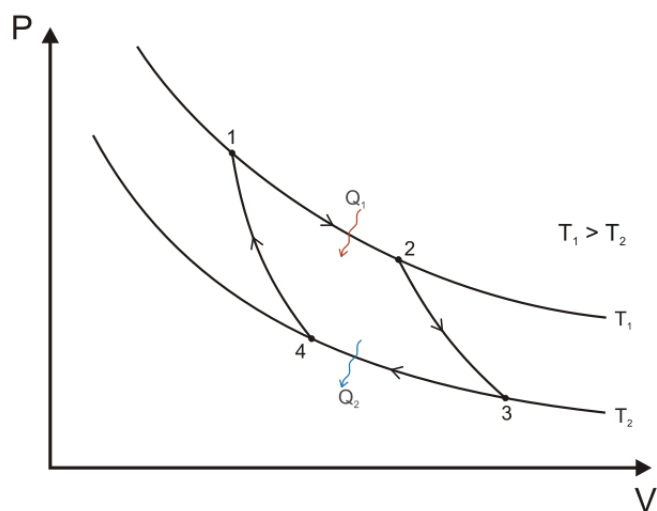
Entropie jako stavová veličina je definována pouze pro rovnovážné procesy. Stejně tak i základní rovnice termodynamiky platí pro kvazistatické procesy. Pro všechny typy procesů, kvazistatické i nestacionární, platí **základní nerovnost termodynamiky**, která pro obecné zobecněné síly má tvar

$$TdS \geq dU + \sum_i a_i dA_i . \quad (2.87)$$

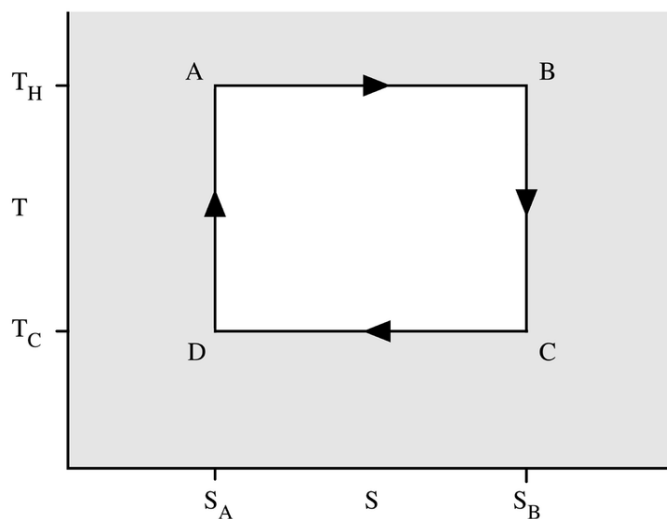
2.2.7 Carnotův cyklus

Cyklické děje v termodynamice hrají důležitou úlohu. Nejvýznamnějším příkladem termodynamického periodického procesu je Carnotův cyklus pracující mezi dvěma tepelnými rezervoáry \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 s teplotami $T_1 > T_2$. Carnotův cyklus má čtyři fáze a prochází čtyřmi rovnovážnými stavy $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_1$. Tyto stavy jsou propojeny následujícími rovnovážnými termodynamickými procesy (obr. 2.2):

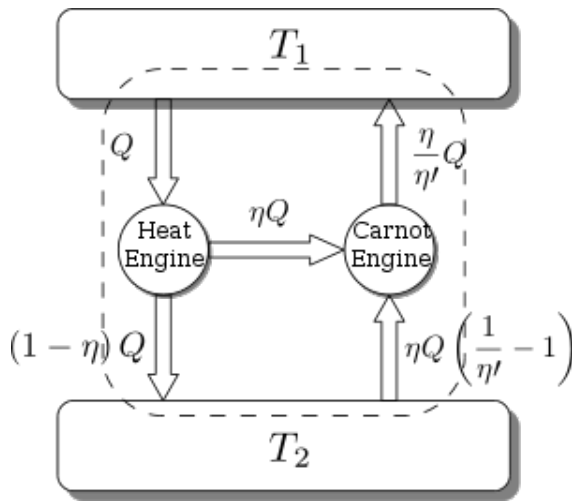
1. Systému ve stavu $\mathcal{S}_1(T_1, P_1, V_1)$ dodáme *izotermickým* procesem teplo $Q_1 > 0$ a převedeme ho do stavu $\mathcal{S}_2(T_1, P_2, V_2)$.
2. Stav $\mathcal{S}_2(T_1, P_2, V_2)$ necháme *adiabaticky* expandovat do stavu $\mathcal{S}_3(T_2, P_3, V_3)$. Při této expanzi koná systém práci $W_1 < 0$.
3. Při stálé teplotě T_2 stlačíme systém do stavu $\mathcal{S}_4(T_2, P_4, V_4)$. Práce vykonaná systémem je převedena na teplo $Q_2 < 0$, které se odevzdalo tepelné lázni \mathcal{L}_2 .



Obrázek 2.2: $P - V$ diagram Carnotova cyklu s během procesů vyznačeným šipkami. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.3: $T - S$ diagram Carnotova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.4: Kombinace libovolného periodického procesu, tepelného stroje s účinností η a Carnotova cyklu s účinností η' pracujících mezi dvěma tepelnými rezervoáry o teplotách $T_1 > T_2$. (Zdroj: Wikipedia)

4. Systém nyní tepelně izolujeme a stlačíme do původního stavu $\mathcal{S}_1(T_1, P_1, V_1)$. Tím jsme mu dodali práci $W_2 > 0$, o kterou se zvýší jeho vnitřní energie a teplota na vstupní hodnoty.

Z prvního termodynamického zákona dostaneme:

$$0 = Q_1 + W_1 + Q_2 + W_2 . \quad (2.88)$$

Celková práce vykonaná Carnotovým strojem je

$$\Delta W = W_1 + W_2 = -\Delta Q = -Q_1 - Q_2 < 0 .$$

Celková dodaná energie do jednoho cyklu je rovna dodanému teplu Q_1 . Účinnost Carnotova tepelného stroje je

$$\eta_C = \frac{-\Delta W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{(S_1 - S_2)(T_1 - T_2)}{(S_1 - S_2)T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} , \quad (2.89)$$

kde S_1 je entropie stavů \mathcal{S}_1 a \mathcal{S}_4 , S_2 potom entropie stavů \mathcal{S}_2 a \mathcal{S}_3 Diagram na obrázku 2.3.

Carnotův cyklus je významný díky dvěma vlastnostem, vyplývajících z Carnotových experimentů:

- Ke každému cyklu pracujícímu mezi dvěma teplotními lázněmi složenému pouze z vratných (rovnovážných) procesů existuje Carnotův cyklus se stejnou účinností. To jest, všechny rovnovážné cyklické děje mají stejnou účinnost danou Carnotovým cyklem.
- Carnotův cyklus má *nejvyšší účinnost* ze všech periodicky pracujících tepelných strojů mezi danými dvěma tepelnými lázněmi. Přitom účinnost Carnotova tepelného stroje je vždy menší než jedna.

Tato dvě Carnotova tvrzení jsou alternativní formulací druhého termodynamického zákona. Uvažujme tedy libovolný (nerovnovážený) cyklický proces pracující mezi dvěma tepelnými lázněmi \mathcal{L}_1 a \mathcal{L}_2 o teplotách $T_1 > T_2$. Tento tepelný stroj odebere teplo Q z termostatu \mathcal{L}_1 a převede ηQ na práci a zbytek tepla $(1 - \eta)Q$ termostatu \mathcal{L}_2 . Do stejné konfigurace zapojíme Carnotův cyklus s účinností η' , ale v obráceném pořadí procesů, který za pomoci vnější práce převádí teplo z termostatu \mathcal{L}_2 na druhý s vyšší teplotou. Přitom veškerou práci z nerovnováženého procesu využijeme v Carnotově cyklu na přeměnu v teplo, obrázek 2.4. Tento propojený cyklus bude periodicky převádět $(\eta/\eta' - 1)Q$ termostatu \mathcal{L}_1 . Jestliže $\eta/\eta' > 1$, potom tento tepelný stroj by cyklicky ohříval teplejší těleso bez vnější kompenzace a dalšími tělesy dodávané vnější práce. Jestliže nerovnovážený tepelný stroj má stejnou účinnost jako Carnotův cyklus, potom je tento propojený systém cyklicky pracující tepelný stroj, tudíž reversibilní. Kdyby tepelný stroj ve spojeném systému s Carnotovým cyklem byl vratný a měl menší účinnost, $\eta < \eta'$, potom procesy v obou strojích obrátíme a dospějeme opět k rozporu s druhým termodynamickým zákonem, neboť bychom bez kompenzace cyklicky převáděli teplo ze studenějšího na teplejší objekt. To znamená, že vratné cykly mají stejnou účinnost.

Uvažujme ještě možnost, že by Carnotův cyklus měl účinnost $\eta = 1$. To by bylo možné pouze, pokud by teplota studenějšího rezervoáru měla nulovou absolutní teplotu. Při nulové teplotě ale předané teplo rezervoáru je $Q_2 = T\Delta S = 0$, a veškeré teplo získané z rezervoáru by bylo přeměněno na práci, což je v rozporu s druhým termodynamickým zákonem. Takže omezení účinnosti Carnotova cyklu $\eta < 1$ je jiným vyjádřením Kelvinovy formulace druhého termodynamického zákona.

2.2.8 Jiné termodynamické cykly a reálné tepelné stroje

Možnost konstrukce tepelných strojů, které získávají práci přeměnou tepla je nejdůležitější aplikací klasické termodynamiky. Carnotův cyklus je ideální reversibilní cyklus přeměňující teplo v práci s nejvyšší účinností, kterou v praxi nikdy není možné dosáhnout. Prakticky využitelné tepelné stroje mají podstatně nižší účinnost. Předně, všechny reálné procesy mají krátké periody cyklu z důvodu trvalé a rychlé přeměny tepla v práci. To znamená, že všechny termodynamické procesy jsou v reálných tepelných strojích nevratné. Jejich teoretický popis se přesto musí omezit na alespoň částečně reversibilní procesy, abychom nějakým způsobem mohli kontrolovat nevratné části cyklu. Navíc, realizace Carnotova cyklu není z praktických důvodů dobře realizovatelná a reálné tepelné stroje pracují s různými způsoby získání tepelné energie. Nejdůležitější modelové cyklické procesy v praxi používaných tepelných strojů zde představíme.

Endoreversibilní cyklus

Hlavní překážka realizovatelnosti Carnotova cyklu je rovnovážný (izotermický) přenos tepla z termostatu na pracovní médium. Rovnováha mezi termostatem a pracovní kapalinou nebo plynem znamená, že látka i termostat mají stejnou teplotu. V rovnováze nedochází k žádným tokům, to jest ani teplo nemůže v konečných časech přecházet z termostatu na pracovní látku. Rovnováha znamená idealizovanou situaci a nekonečnou dobu přenosu tepla, nebo lépe pouze (nekonečně) malé vychýlení teploty termostatu,

které však nenaruší podstatně rovnováhu, nedochází k turbulencím a nekontrolovaným dějům. Relaxační časy při takovém vychýlení z rovnováhy jsou mnohem kratší než v daném procesu makroskopicky relevantní škála. Pokud chceme realističtěji odhadnout účinnost reálně pracujícího tepelného stroje, musíme vzít do úvahy, že teploty rezervoárů a pracovního média nejsou stejné a předávání tepla je makroskopicky nevratný, nerovnovážený proces. Realistická modifikace Carnotova cyklu je oddělit dvě teploty pracovního média od teplot termostatů, předpokládat nerovnovážený přenos tepla z a do termostatu, přičemž adiabatické pracovní procesy považujeme za vratné. Takový reverzibilně pracující cyklus s oddělenými teplotami termostatu a pracovní kapaliny se nazývá **endoreversibilní**.

Endoreversibilní Carnotův cyklus navrhl ruský fyzik I. I. Novikov (1958). Pro jednoduchost uvažoval Carnotův cyklus s vnitřními teplotami $T_{iH} > T_{iC}$ a pouze nerovnováženým procesem dodání tepla pracovní kapalině o teplotě T_{iH} termostatem o teplotě $T_H > T_{iH}$. Předání zbytkového tepla termostatu o teplotě T_C lze bez újmy obecnosti považovat za rovnovážné $T_{iC} = T_C$, obrázek 2.5. V případě nerovnovážených dějů musíme pracovat s výkonem, ne energií, neboť výsledek závisí na době, po kterou nerovnovážený proces probíhal. Předpokládejme, že termostat předá pracovnímu médiu teplo Q_h za čas t . Přitom platí

$$Q_h = \sigma_h(T_H - T_{iH})t, \quad (2.90)$$

kde σ_h je tepelná vodivost, o které předpokládáme, že nezávisí na teplotě. Pracovní výkon z tohoto endoreversibilního Carnotova cyklu je

$$P = \frac{W}{t} = \eta \frac{Q_h}{t} = \sigma_h \left(1 - \frac{T_C}{T_{iH}}\right) (T_H - T_{iH}). \quad (2.91)$$

Tento pracovní výkon budeme optimalizovat volbou teploty T_{iH} , to jest budeme požadovat $dP/dT_{iH} = 0$. Odkud dostaneme $T_{iH} = \sqrt{T_H T_C}$. To znamená, že účinnost endoreversibilního Carnotova cyklu je

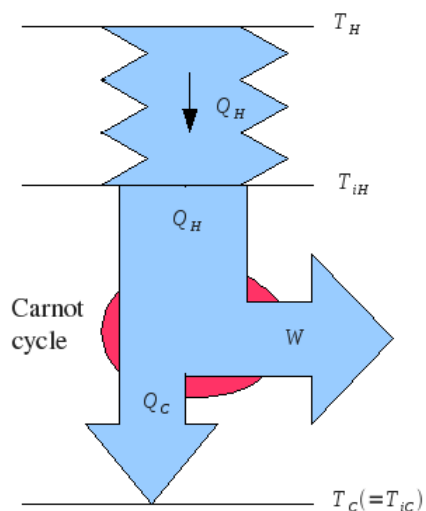
$$\eta_{enr} = 1 - \sqrt{\frac{T_C}{T_H}}. \quad (2.92)$$

Ze získaných se zdá, že účinnost velkých elektráren je blízká účinnosti endoreversibilního cyklu.

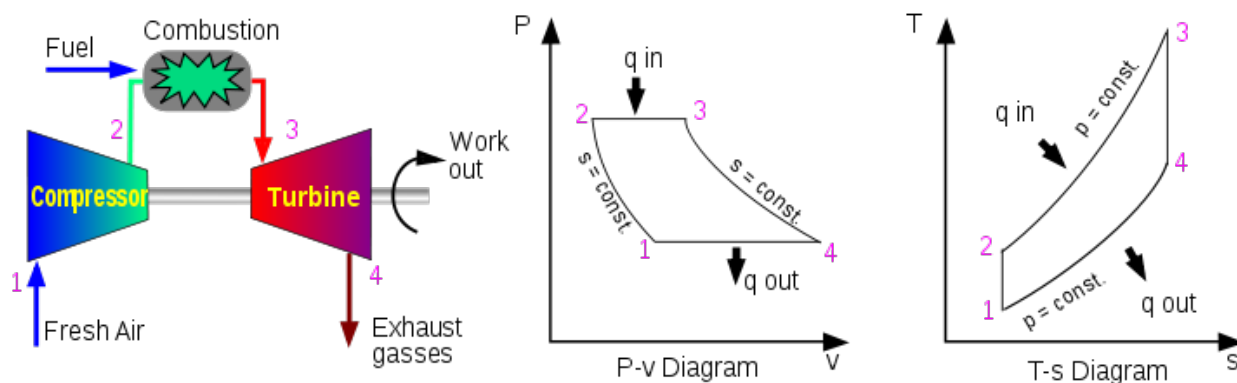
Braytonův-Jouleův cyklus

V roce 1872 G. Brayton patentoval motor založený na Jouleově cyklickém procesu, dnes nazývaném Braytonův-Jouleův cyklus. Tento ideální cyklus pracující se směsí vzduchu a paliva se skládá z těchto rovnovážných procesů:

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, P_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, P_2)$.
2. *Izobarická expanze.* Při konstantním tlaku je směs zapálena a zahřáta do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_3, P_2)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_4, P_1)$. Přitom palivová směs koná práci.



Obrázek 2.5: Schéma Novikovova endorevedsibilního tepelného stroje s Carnotovým cyklem s pracovními teplotami T_{iH} a T_{iC} s nerovnovážným dodáním tepla pracovnímu médium z termostatu o teplotě $T_H > T_{iH}$. (Zdroj: Wikipedia)



Obrázek 2.6: Schéma Braytonova stroje s fázovými diagramy v $P - V$ a $T - S$ rovinách. (Zdroj: Wikipedia)

4. *Izobarická komprese.* V posledním procesu při konstantním tlaku se současně vyhořelá směs vypustí do atmosféry a kompresní komora se naplní novou zápalnou směsí.

V praktickém provedení, obr. 2.6, se Braytonův motor skládá ze dvou komor, kompresoru a turbíny, a poslední proces cyklu pak probíhá vně vlastního stroje. Podstatné pro Braytonův motor je, že pracuje mezi dvěma hodnotami tlaku, které potom určují účinnost tohoto tepelného stroje.

Pro odhad účinnosti Braytonova cyklu budeme předpokládat, že všechny procesy jsou vratné a pracovní médium je ideální plyn. Teplo je dodáváno do cyklu v druhém procesu, izobarické expanzi. Pro ideální plyn platí

$$Q_{in} = C_P(T_3 - T_2) > 0 . \quad (2.93)$$

Během izobarického vypouštění vyhořelé směsi se odevzdá teplo

$$Q_{out} = C_P(T_1 - T_4) < 0 . \quad (2.94)$$

Z prvního termodynamického zákona dostaneme, že práce vykonaná plynem je

$$\Delta W = Q_{in} + Q_{out} > 0 . \quad (2.95)$$

Účinnost obecného tepelného stroje potom je

$$\eta = \frac{Q_{in} + Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} . \quad (2.96)$$

V případě Braytonova cyklu potom dostaneme

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{P_1(V_4 - V_1)}{P_2(V_3 - V_2)} , \quad (2.97)$$

kde jsme ve druhé rovnosti využili termickou stavovou rovnici. Z rovnic adiabaty pro procesy $\mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ a $\mathcal{S}_3 \rightarrow \mathcal{S}_4$ dostaneme

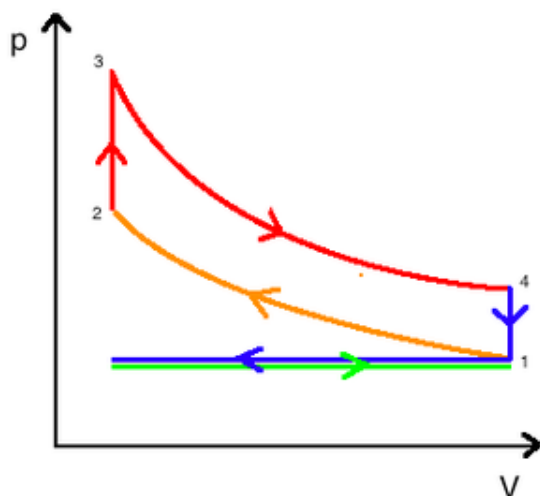
$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma , \quad P_2 V_3^\gamma = P_1 V_4^\gamma . \quad (2.98)$$

Z těchto rovnic pak prepíšeme podíl rozdílu objemů pomocí mocniny poměru tlaků, což vede na výslednou účinnost Braytonova cyklu

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} , \quad (2.99)$$

kde jsme použili $\gamma = C_P/C_V$.

V dnešní době se používá princip Braytonova tepelného stroje v plynových turbínách. Díky tomu, že reálné tepelné stroje tohoto typu nejsou uzavřené systémy, palivo není ideální plyn a procesy jsou daleko od termodynamické rovnováhy, reálná účinnost tohoto Braytonova-Jouleova cyklu není vysoká, kolem 20%.

Obrázek 2.7: $P - V$ diagram Ottova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)

Ottův cyklus

Ottův cyklus je idealizovaný termodynamický cyklus čtyřtaktních zážehových motorů používaných v automobilech na benzínové palivo. Skládá se ze dvou izentropických a dvou izochorických procesů. Nasávání palivové směsi a výfuk spalin je opět děj mimo uzavřený Ottův cyklus. Termodynamický Ottův cyklus má následující čtyři fáze:

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, P_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, P_2)$.
2. *Izochorický ohřev.* Při konstantním objemu je směs elektrickým výbojem a zapálena a přejde do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_2, P_3)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_1, P_4)$. Přitom plyn koná práci.
4. *Izochorické ochlazení.* V posledním procesu při konstantním objemu se současně vyhořelá horká směs vypustí do atmosféry a válec se naplní novou studenou zápalnou směsí.

Jako všechny idealizované tepelné stroje, pracující v rovnovážném, vratném uzavřeném režimu, práce konající procesy jsou izentropické. Účinnost tohoto cyklu opět určíme z poměru dodaného a odevzaného tepla. Dodané teplo je

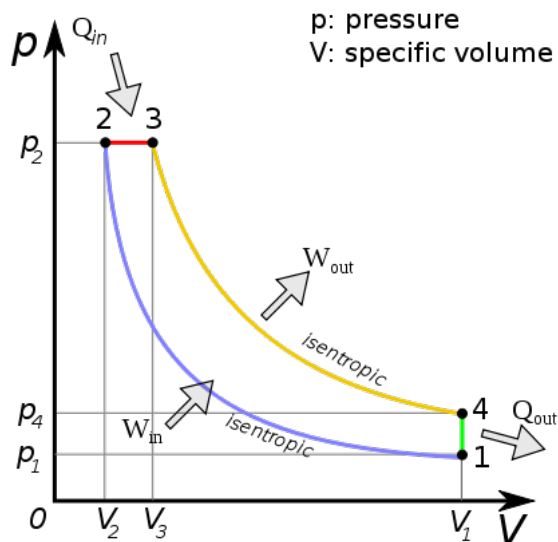
$$Q_{in} = C_V(T_3 - T_2) > 0, \quad (2.100)$$

odevzané teplo potom

$$Q_{out} = C_V(T_1 - T_4) < 0. \quad (2.101)$$

Účinnost Ottova cyklu je

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}. \quad (2.102)$$

Obrázek 2.8: $P - V$ diagram Dieselova cyklu. (Zdroj: Wikipedia)

Stejným způsobem jako v případě Braytonova cyklu použitím stavové rovnice a rovnic adiabaty ideálního plynu získáme mezní účinnost Ottova tepelného stroje

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}. \quad (2.103)$$

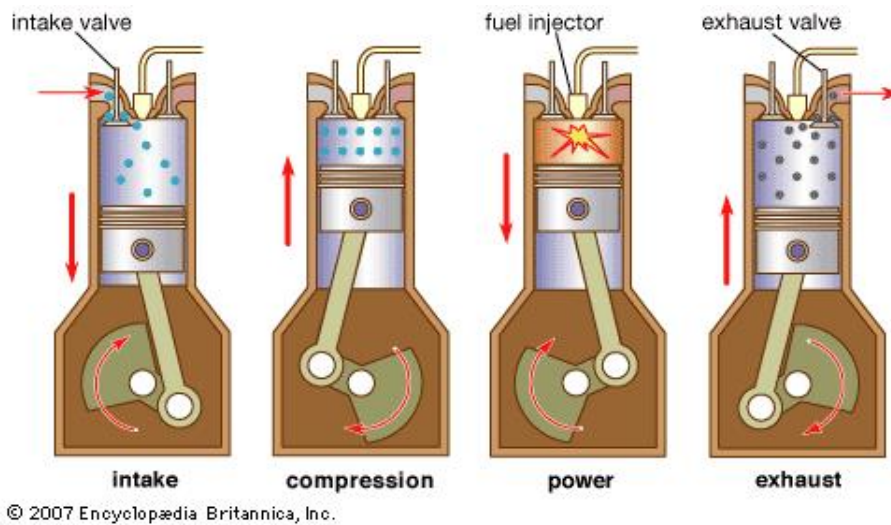
Dieselův cyklus

Kromě benzínových zážehových motorů jsou v automobilovém průmyslu a na železnici, zvláště u vysoko výkonových strojů, používány tak zvané vznětové motory, které nevyužívají elektrický výboj k zažehnutí palivové směsi, ale kompresí vygenerované teplo k samovznícení pracovního plynu. Tomuto typu tepelného stroje odpovídá termodynamický Dieselův cyklus.

1. *Adiabatická komprese.* Směs paliva a vzduchu se adiabaticky stlačí a zahřeje ze stavu $\mathcal{S}_1(T_1, V_1, P_1)$ do stavu $\mathcal{S}_2(T_2, V_2, P_2)$.
2. *Izobarický ohřev.* Při konstantním tlaku dojde ke vznícení vstříknuté palivové směsi a plyn přejde do stavu $\mathcal{S}_3(T_3, V_3, P_3)$.
3. *Adiabatická expanze.* Směs se nechá adiabaticky expandovat do stavu $\mathcal{S}_4(T_4, V_4, P_4)$. Přitom plyn koná práci.
4. *Izochorické ochlazení.* V posledním procesu při konstantním objemu se současně vyhořelá horká směs vypustí do atmosféry a válec se naplní novou studenou zápalnou směsí.

Ze stejných úvah jako v předchozích termodynamických cyklech dostaneme pro účinnost Dieselova cyklu

$$\eta = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{V_1(P_4 - P_1)}{P_2(V_3 - V_2)}, \quad (2.104)$$



Obrázek 2.9: Schéma čtyř cyklů Dieselova motoru. (Zdroj: Encyclopædia Britannica)

kde jsme pět použili stavovou rovnici ideálního plynu. Označíme kompresní poměr $r = V_1/V_2 > 1$ a ořezávací faktor $\alpha = V_3/V_2 > 1$. Účinnost Dieselova cyklu potom můžeme zapsat ve tvaru

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{\alpha^\gamma - 1}{\gamma(\alpha - 1)}. \quad (2.105)$$

2.3 Třetí termodynamický zákon a jeho důsledky

2.3.1 Formulace třetího zákona

Druhý termodynamický zákon nás zbavil nutnosti pracovat s neúplným diferenciálem tepla. Zavedení entropie jako stavové veličiny a k ní sdružené absolutní teploty jsou nejvýznamnějšími výtoky druhého termodynamického zákona. Ukázali jsme, že absolutní teplota nemůže měnit znaménko. Volba znaménka ovšem přímo z termodynamických zákonů nevyplývá. Přirozeně volíme kladnou absolutní teplotu, aby teplota a vnitřní energie byly v přímé úměře. To jest, vyšší teplotě odpovídá větší vnitřní energie při fixovaných vnějších parametrech. To znamená, že tepelné kapacity jsou při této volbě kladné. Systémy v termodynamické rovnováze nemohou vykazovat zápornou tepelnou kapacitu.

Jelikož není možno termodynamickými procesy změnit znaménko absolutní teploty, je možné dosáhnout nuly absolutní teplotní škály? Z druhého termodynamického zákona víme, že například v Carnotově cyklu není možné pracovat periodicky s nulovou teplotou studeného termostatu, neboť bychom tím dosáhli stoprocentní účinnosti cyklu. Toto však není důkaz, že bychom nemohli jiným způsobem nulu absolutní teplotní škály dosáhnout. Obecně, dosažitelnost nulové teploty a chování makroskopických systémů v nízkých teplotách nijakým způsobem nelze z fenomenologické termodynamiky odvodit.

První termodynamický zákon je vyjádřením zákona zachování energie pro tepelné děje. Tento víceméně vyplývá z mechaniky a není tedy ničím principiálně novým. To již není pravda pro druhý termodynamický zákon. Tento zákon o nevratnosti konverze mechanické práce v tepla, to jest, jedné formy energie v druhou, je zcela novým poznatkem termodynamiky, který nelze odvodit z fyziky mechanických systémů, kde všechny druhy energie jsou ekvivalentní.

Základním předpokladem termodynamiky je jen malá závislost makroskopických dějů na mikroskopické dynamice elementárních objektů, molekul a atomů. To platí dobře pro vysoké teploty, pro které byla teorie tepla (termodynamika) v devatenáctém století zavedena. S pozdějším rozvojem experimentálních technik bylo možné provádět experimenty při stále nižších teplotách. Otázka chování makroskopických systémů při velmi nízkých teplotách nabyla na významu. Jelikož považujeme termodynamiku za konsistentní teorii neodporující fyzikálním zákonům, bylo nutné doplnit fenomenologickou termodynamickou teorii o nové poznatky z nízkých teplot. V nízkých teplotách ale korelační délky mikroskopických interakcí se stávají velkými, srovnatelné s rozměry makroskopických objektů. Proto je vliv mikroskopické dynamiky na makroskopické jevy v nízkých teplotách významné. Tento vliv je potřeba do fenomenologické termodynamiky zahrnout některým dalším postulátem. Tímto postulátem je třetí termodynamický zákon, který zohledňuje experimentálně pozorovanou závislost změn entropie na fyzikálních procesech v blízkosti absolutní nuly teploty.

Historicky první tento zákon formuloval W. Nernst (1906).

Tvrzení 2.3.1 (Nernst). *Změna entropie chemicky čistých látek při všech izotermických procesech se snižováním teploty zmenšuje závislost na stavových proměnných. V limitě absolutní nuly se pak entropie stává univerzální konstantou nezávislou na chemickém složení látek, kterou lze položit rovnou nule.*

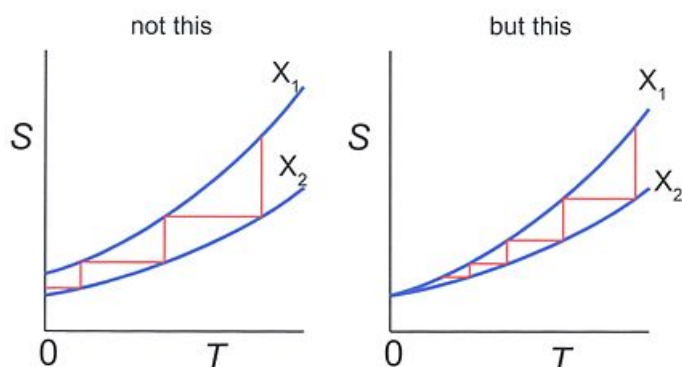
Toto tvrzení Nernsta alternativně formuloval M. Planck.

Tvrzení 2.3.2 (Planck). *Izoterma každé chemicky čisté látky při nulové teplotě splývá s vratnou adiabatou (nulovou izentropou).*

Je jasné, že obě formulace jsou v limitě nulové absolutní teploty ekvivalentní. Z Planckovy formulace ovšem neplyne, že snižováním teploty se v izotermických procesech monotónně snižuje závislost změny entropie na stavových proměnných. Planckova formulace se týká jen výsledného stavu. Třetí termodynamický zákon lze ještě ekvivalentně formulovat jako nedosažitelnost nuly absolutní teplotní škály.

Tvrzení 2.3.3 (Nedostupnost absolutní nuly). *Žádným konečným počtem konečných termodynamických procesů není možné dosáhnout nuly absolutní teplotní škály.*

V první řadě je potřeba si uvědomit, že každé dva termodynamicky rovnovážné stavy lze propojit rovnovážným procesem. Každý rovnovážný proces lze potom složit z adiabatického a izotermického procesu. Rovnovážné předávání tepla probíhá pouze při vyrovnané teplotě mezi termostatem a termodynamickým systémem, tedy izotermicky, a práci konáme v adiabatickém procesu. Tudíž makroskopickou změnu teploty lze dosáhnout rovnovážným způsobem pouze adiabaticky.



Obrázek 2.10: Diagram nedosažitelnosti nulové teploty. Levý diagram porušuje třetí termodynamický zákon. (Zdroj:Wikipedia)

Konečné termodynamické procesy lze tedy složit pouze z adiabatických a izotermických dějů mezi dvěma stavy charakterizovanými různými hodnotami X_1 a X_2 některé stavové proměnné X . Jestliže lze dosáhnout nulové teploty konečným počtem takových procesů, potom musí platit $S(T = 0, X_1) \neq S(T = 0, X_2)$, levý panel obrázku 2.10. Jestliže na druhé straně entropie při nulové teplotě nezávisí na ostatních stavových proměnných, potom se realizuje scénář z pravého panelu obrázku 2.10, a k dosažení nulové teploty budeme potřebovat nekonečně mnoho konečných termodynamických procesů mezi stavy charakterizovanými parametry X_1 a X_2 .

Třetí termodynamický zákon lze matematicky zapsat jako

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, X_1) - S(T, X_2)] = 0, \quad (2.106)$$

nebo jinak

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S(T, X)}{\partial X} \right)_T = 0. \quad (2.107)$$

To znamená, že všechny derivace entropie při konstantní teplotě spojitě klesají k nule v limitě nulové teploty. Toto je matematický zápis nezávislosti entropie na materiálových a jiných termodynamických vlastnostech.

2.3.2 Důsledky třetího termodynamického zákona

Třetí termodynamický zákon a nezávislost entropie na parametrech systému omezují chování některých fyzikálních veličin v nízkých teplotách. Předně jsou to koeficienty teplotní roztažnosti $\alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$ a teplotní tuhosti $\gamma = P^{-1}(\partial P / \partial T)_V$. Vydeme z fundamentální rovnice termodynamiky pro jednoduchý systém

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.108)$$

kteřou přepíšeme na jiný totální diferenciál

$$d(U - TS) = -SdT - PdV. \quad (2.109)$$

Ze záměnnosti druhých derivací funkce na levé straně dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . \quad (2.110)$$

Díky nezávislosti entropie na jakýchkoliv termodynamických parametrech (kromě teploty) v nulové teplotě, rovnice (2.107), dostaneme

$$\lim_{T \rightarrow 0} \gamma(T) = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 . \quad (2.111)$$

Pro koeficient roztažnosti použijeme totální diferenciál získaný z fundamentální rovnice termodynamiky ve tvaru

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP . \quad (2.112)$$

Odkud

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad (2.113)$$

a tedy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 . \quad (2.114)$$

Obecně můžeme pro libovolnou dvojici sdružených parametrů A, a psát

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = 0 . \quad (2.115)$$

Z třetího termodynamického zákona vyplývá, že entropie fyzikálních systémů je nezáporná a s teplotou v chemicky čistých systémech klesá k nule. To dává omezení na chování tepelných kapacit. Z definice obecného měrného tepla

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (2.116)$$

dostaneme pro entropii při konečné teplotě

$$S(T, x) = \int_0^T \frac{C_x(T')}{T'} dT' . \quad (2.117)$$

Jelikož entropie je konečná, musí integrál v rovnici (2.117) být konečný. To vede na omezení závislosti tepelných kapacit na teplotě v limitě nízkých teplot. Integrabilita integrálu s měrným teplem je zaručena, pokud

$$C_x(T) = CT^{1-\alpha} , \quad \alpha < 1 . \quad (2.118)$$

To znamená, že všechny tepelné kapacity, nezávisle na termodynamickém procesu, kterým je tepelná kapacita definována, v nulové teplotě vymizí. Ideální plyn tedy selhává v nízkých teplotách. Správný popis nízkoteplotního chování plynů dává až kvantová statistická mechanika, která zavádí kvantové ideální plyny vybudované na mikroskopické kvantové dynamice.

Kapitola 3

Metody termodynamiky

3.1 Termodynamická homogenita

3.1.1 Eulerovo lemma a Gibbsův-Duhamův vztah

V předchozích kapitolách jsem argumentovali, že rovnovážný termodynamický je úplně popsán vnitřní energií U a souborem vnějších parametrů A_1, \dots, A_r . K těmto veličinám jsme ještě zavedli (absolutní) teplotu T jako parametr vyjadřující termodynamickou rovnováhu. Potom každý rovnovážný stav je jednoznačně popsán vnitřní energií, která je funkcí teploty a vnějších parametrů, to jest $U(T; A_1, \dots, A_r)$. Všechny proměnné vnitřní energie kromě teploty jsou extenzivní veličiny stejně jako vnitřní energie samotná. Závislost vnitřní energie na extenzivních stavových proměnných omezuje Eulerovo lemma.

Lemma 3.1.1 (Euler). *Vnitřní energie rovnovážného stavu je homogenní funkcí prvního řádu všech svých extenzivních proměnných.*

Toto lemma má matematický zápis

$$U(T; \lambda A_1, \dots, \lambda A_r) = \lambda U(T; A_1, \dots, A_r) \quad (3.1)$$

pro libovolný škálovací faktor λ . Nyní zderivujeme obě strany rovnice (3.1) podle parametru λ položíme jej roven jedné. Dostaneme tak integrální Eulerův vztah

$$U(T; A_1, \dots, A_r) = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{T, A_j \neq A_i} A_i. \quad (3.2)$$

Tento obecný Eulerův vztah nemá přímé důsledky pro termodynamické proměnné, neboť v sumě vystupující derivace vnitřní energie podle extenzivních proměnných při konstantní teplotě nemají přímou termodynamickou interpretaci. To jsou až derivace při adiabatických změnách, to jest při konstantní entropii. Z fundamentální termodynamické rovnice

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^r a_i dA_i \quad (3.3)$$

můžeme považovat vnitřní energii za funkci entropie S a vnějších proměnných $U(S; A_1, \dots, A_r)$, to jest pouze extenzivních proměnných. Pro takto definovanou vnitřní energii dostaneme z Eulerova lematu

$$U(S; A_1, \dots, A_r) = TS - \sum_{i=1}^r a_i A_i . \quad (3.4)$$

Jestliže uvažujeme jednoduchý systém a proměnným počtem částic, potom $U(S, V, N)$ splňuje **Gibbsův-Duhemův vztah**

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N . \quad (3.5)$$

Toto je integrální Gibbsův-Duhemův vztah. Existuje ještě jiný diferenciální Gibbsův-Duhemův vztah, který omezuje nezávislost intenzivních parametrů a_i . Tento vztah získáme, jestliže vytvoříme totální diferenciál obou stran rovnice (3.4) a použijeme rozklad diferenciálu vnitřní energie $U(S, A_1, \dots, A_r)$ do jeho proměnných. Výsledkem je

$$SdT - \sum_{i=1}^r A_i da_i = 0 , \quad (3.6)$$

která matematicky vyjadřuje **Gibbsovo-Duhemovo tvrzení**, že termodynamická funkce závislá pouze na intenzivních proměnných je konstanta.

3.1.2 Fundamentální a stavové rovnice

Význam fundamentální rovnice termodynamiky je v tom, že nese veškerou informaci o rovnovážném stavu. Tato rovnice nám totiž umožňuje pracovat s entropií jako stavovou proměnnou vnitřní energie. Pro jednoduchý systém charakterizovaný pouze teplotou, objemem a počtem částic má fundamentální rovnice tvar:

$$dU(S, V, N) = T(S, V, N)dS - P(S, V, N)dV + \mu(S, V, N)dN . \quad (3.7)$$

Řešením této diferenciální rovnice dostaneme všechny termodynamické veličiny jako funkce tří nezávislých extenzivních proměnných, entropie, objemu a počtu částic. Ke každé z těchto extenzivních proměnných existuje sdružená intenzivní proměnná. K entropii je to teplota, k objemu tlak a k počtu částic chemický potenciál. Řešením rovnice (3.7) dostaneme závislost $U(S, V, N)$. Vnitřní intenzivní veličiny jsou potom funkcemi extenzivních proměnných z definičních vztahů:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} , \quad (3.8)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} , \quad (3.9)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} . \quad (3.10)$$

Před tím, než jsme zavedli entropii a fundamentální rovnici termodynamiky jsme hledali řešení termodynamických problémů z prvního termodynamického zákona, kde

jsme potřebovali vyjádřit tepelný tok, jeho neúplný diferenciál, pomocí totálních diferenciálů vnitřní energie a ostatních vnějších extenzivních proměnných. K tomu jsme ale potřebovali vyjádřit vnitřní energii jako funkci teploty T a vnějších parametrů A_1, \dots, A_r (kalorická stavová rovnice) a současně bylo nutné najít závislost všech vnitřních, intenzivních proměnných a_1, \dots, a_r sdružených k nezávislým vnějším stavovým proměnným (termické stavové rovnice). V této, tak zvané *teplotní reprezentaci*, je úplné řešení základní termodynamické úlohy skryto v nalezení řešení $(r + 1)$ stavových rovnic. Nalezení vnitřní energie z kalorické stavové rovnice jako funkci $U(T, A_1, \dots, A_r)$ nestačí k úplnému řešení termodynamické úlohy, neboť z ní nedostaneme závislost vnitřních intenzivních proměnných a_1, \dots, a_r na teplotě a vnějších proměnných.

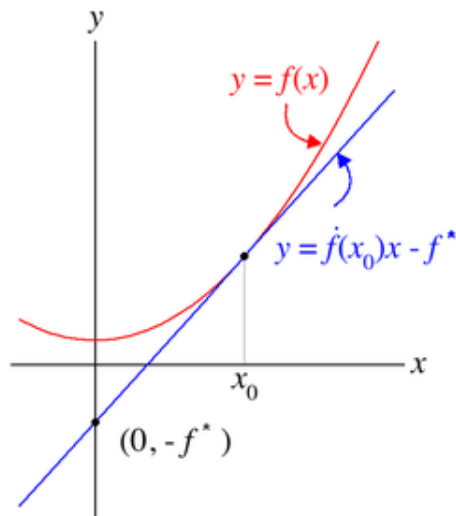
Zcela rozdílná je situace v tak zvané *entropické reprezentaci*, kdy řešení fundamentální rovnice termodynamiky, vnitřní energie $U(S, A_1, \dots, A_r)$ již obsahuje úplnou informaci o termodynamickém systému. Všechny intenzivní proměnné, teplota T a vnitřní parametry a_1, \dots, a_r jsou určeny z parciálních derivací podle sdružených extenzivních proměnných. Jestliže tedy máme r vnitřních proměnných a teplotu, potom těchto rovnic je $r + 1$. Ty nahrazují stavové rovnice z teplotní reprezentace. Nalézt ale vnitřní energii jako funkci entropie a vnějších parametrů je ekvivalentní řešení stavových rovnic. Celá informace o vnitřních stupních volnosti jsou zakódovány v entropii, kterou většinou neznáme. Termodynamická úloha v entropické reprezentaci je formulována, že vstupní data do fundamentální diferenciální rovnice pro vnitřní energii z kalorické a termických stavových rovnic pro jednotlivé parciální derivace podle všech extenzivních proměnných.

3.2 Metoda termodynamických potenciálů

3.2.1 Legendreovy transformace

V první kapitole, kde jsme formulovali základy rovnovážné termodynamiky, jsme postulovali, že jedinou funkcí, která nese informaci o vnitřní, mikroskopické dynamice rovnovážných stavů je vnitřní energie. Mimo vnitřní energii jsme taky zavedli teplotu, jejíž skutečný termodynamický význam se stal zřejmý až zavedením entropie. V minulém oddílu jsme taky argumentovali, že vnitřní energie, kterou známe pouze jako funkci teploty a vnějších parametrů, $U(T; A_1, \dots, A_r)$, neobsahuje úplnou termodynamickou informaci. Ta je obsažena v termických stavových rovnicích. Z fundamentální rovnice termodynamiky ale můžeme nalézt závislost vnitřní energie na entropii, to jest $U(S; A_1, \dots, A_r)$. Vnitřní energie v této fundamentální entropické reprezentaci pak již obsahuje úplnou termodynamickou informaci. Tato reprezentace vnitřní energie je významná v tom, že umožňuje kontrolovat termodynamické procesy. Proměnná entropie kontroluje tepelné toky, kdežto vnější proměnné potom adiabatické změny energie.

V konkrétních termodynamických procesech ovšem není vždy generování tepla odděleno od mechanické práce. Abychom mohli kontrolovat průběh termodynamických procesů, snažíme se zavést takový popis, ve kterém budeme používat nezávislé proměnné, které v daném termodynamickém procesu kontrolujeme vnějšími prostředky. Takže entropická reprezentace pro izotermické procesy není optimální. V takovém případě je lepší



Obrázek 3.1: Idea konstrukce Legendreovy transformace. (Zdroj:Wikipedia)

mít k dispozici veličinu, která má teplotu jako nezávislou proměnnou. Na první pohled by se zdálo, že stačí se vrátit k původní vnitřní energii závislé na teplotě. To však ale není konsistentní, neboť tato vnitřní energie neobsahuje úplnou termodynamickou informaci. Vnitřní energii musíme nahradit jinou veličinou s teplotou jako nezávislou proměnnou, která ale neztratí informaci o termodynamickém stavu. Problém, jakou termodynamickou veličinu zvolit pro popis izotermického děje, řeší tak zvaná **Legendreova transformace**. Obecné Legendreovy transformace zprostředkovávají změnu funkčních proměnných, kdy místo původní proměnné volíme derivaci funkce podle vybrané proměnné.

Uvažujme fundamentální funkci jedné proměnné x :

$$y = f(x) . \quad (3.11)$$

V našem procesu ale nekontrolujeme proměnnou x , ale derivaci

$$P = \frac{df}{dx} . \quad (3.12)$$

Na první pohled by se zdálo, že řešení bude uvažovat $f(x(P))$. V tomto řešení ovšem ztratíme informaci o křivce $f(x)$ v rovině souřadnic x, y . Z hodnoty derivace $P = df(x)/dx$ určíme původní funkci až na aditivní konstantu. Pomocí proměnné známe v každém bodě křivky její derivaci P . Nyní musíme najít jinou proměnnou k této derivaci, která nám umožní původní křivku plně zrekonstruovat. To jest k dané hodnotě derivace funkce f v bodě $x_0, P(x_0)$, najít jiné číslo, které nám umožní přiřadit tuto hodnotu y , kde derivace křivky $f(x)$ má hodnotu P , obr. 3.1. Jestliže k hodnotě derivace P vybereme hodnotu $-f^*$, bod kde tangenta ke křivce $f(x)$ v bodě x_0 protíná osu y . Potom tento bod určíme z rovnice

$$P = \frac{f(x_0) + f^*}{x_0} , \quad (3.13)$$

odkud pak dostaneme výsledný tvar Legendreovy transformace pro libovolné x

$$\phi(P) = -f^* = f(x) - Px . \quad (3.14)$$

Je jednoduché se přesvědčit, že funkce f^* nezávisí na proměnné x . Proměnné x a P jsou legendreovsky sdružené proměnné.

Z této obecné úvahy dostaneme odpověď na otázku, jakou termodynamickou funkci zvolit pro popis izotermického děje bez ztráty informace o termodynamickém stavu, kterou v sobě nese entropie. Jelikož

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} , \quad (3.15)$$

potom z obecné rovnice Legendreovy transformace, rovnice (3.14)

$$F(T) = U(S) - TS . \quad (3.16)$$

Tato nová funkce je závislá na teplotě, ale na rozdíl od vnitřní energie závislé na teplotě, obsahuje stejnou informaci o termodynamickém stavu jako entropie. Tato funkce se nazývá volná energie.

3.2.2 Termodynamická rovnováha a termodynamické potenciály

Popis izotermického děje je celkem přímočarý, neboť víme od začátku, kterou proměnnou daný proces kontrolujeme, to jest, která se během procesu zachovává. Jelikož entropie je termodynamická veličina, která závisí pouze na extenzivních proměnných, Legendreovy transformace mají smysl, pokud vnějšími prostředky systému vnutíme hodnotu některé vnitřní proměnné. V izotermickém procesu to byla teplota. Izotermický proces znamená, že během tohoto děje systém i okolí jsou v termodynamické rovnováze. Již před formulací termodynamických zákonů jsme zavedli empirickou teplotu, která vyjadřovala termodynamickou rovnováhu těles v tepelném kontaktu. Je tomu tak i s absolutní teplotou, nebo lépe, odkud plyne, že při termodynamické rovnováze dvou makroskopických systémů se jejich teploty vyrovnají? Rovnost teplot v rovnováze vyplývá z principu maxima entropie. Tento princip můžeme znovu formulovat v následující podobě

Tvrzení 3.2.1 (Princip maxima entropie). *Každá neomezená stavová proměnná nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá maximu entropie pro fixní hodnotu vnitřní energie.*

Otázka je, jak se projeví tento princip na chování vnitřní energie při pevné hodnotě entropie, neboť i takový popis je termodynamicky ekvivalentní. Tento princip je ekvivalentní principu minima energie, který lze formulovat následově.

Tvrzení 3.2.2 (Princip minima energie). *Každá neomezená stavová proměnná nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu energie pro fixní hodnotu entropie.*

Ekvivalenci obou tvrzení dokážeme pro jednoduchý systém s jedinou vnější proměnnou, objemem. V takovém případě základní rovnice termodynamiky je

$$TdS = dU + PdV . \quad (3.17)$$

Maximu entropie při neměnné vnitřní energii znamená

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_U = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_U < 0 , \quad (3.18)$$

neboť při neměnné vnitřní energii se nemění ani teplota.

Pro derivace vnitřní energie při fixní entropii dostaneme z fundamentální rovnice termodynamiky

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0 , \quad (3.19)$$

za předpokladu, že absolutní teplota je pozitivní. To znamená, že maximum entropie odpovídá minimum energie.

Nyní použijeme princip minima energie na dokázání, že i absolutní teplota se vyrovná při diatermickém kontaktu dvou termodynamických systémů. Mějme tedy dva stavy popsané vnitřními energiemi $U^{(1)}(S^{(1)}; V^{(1)})$ a $U^{(2)}(S^{(2)}; V^{(2)})$ v kontaktu umožňujícím tok tepla mezi systémy. Celková energie je

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}; V^{(1)}) + U^{(2)}(S^{(2)}; V^{(2)}) \quad (3.20)$$

a zachovává se při procesu dosahování termodynamické rovnováhy. Obecně ale z fundamentální rovnice termodynamiky platí v termodynamické rovnováze

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} = 0 , \quad (3.21)$$

pro teploty prvního a druhého systému, $T^{(1)}$ a $T^{(2)}$. Jelikož spojený termodynamický systém je izolovaný, celková entropie se během procesu nemění a entropie je aditivní, $dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$. Odkud

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0 . \quad (3.22)$$

To znamená, že v rovnováze se teploty obou systémů vyrovnají.

Každá z funkcí $U(S, V, N)$ a $S(U, V, N)$ obsahuje v sobě úplnou informaci o termodynamickém stavu s vnějšími extenzivními proměnnými objemem a počtem částic (molárním číslem) V, N . Tyto funkce se liší pouze tím, která z těchto je vybrána jako proměnná a která jako termodynamická funkce. V termodynamice mají speciální význam funkce s fyzikálním rozměrem energie a které obsahují celou termodynamickou informaci, tak zvané **termodynamické potenciály**. Termodynamické potenciály jsou obecně extenzivní funkce nesoucí úplnou informaci o termodynamickém systému. To jest, představují řešení fundamentální rovnice, nebo stavových rovnic. Termodynamické potenciály mohou být různé a kromě vnitřní energie a entropie jsou ještě jiné, které používají jiné

veličiny jako nezávislé proměnné. Tyto potenciály jsou mezi sebou propojeny Legendreovými transformacemi. Pro základní systém je základním potenciálem vnitřní energie $U(S, V, N)$, která má všechny proměnné extenzivní. Pro takový systém rozeznáváme následující základní termodynamické potenciály, které nahrazují některé vnější extenzivní proměnné jejich sdruženými vnitřními intenzivními proměnnými.

1. **(Helmholtzova) volná energie:**

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS .$$

2. **Entalpie:**

$$H(S, P, N) = U(S, V, N) + PV .$$

3. **Gibbsův potenciál:**

$$G(T, P, N) = U(S, V, N) - TS + PV .$$

4. **Velký kanonický potenciál:**

$$\Omega(T, V, \mu) = U(S, V, N) - TS - \mu N .$$

Jak víme z Gibbsova-Duhemova vztahu (3.6), neexistuje termodynamický potenciál, který by měl nezávislé pouze intenzivní proměnné.

Uvedli jsme, že kromě vnitřní energie taky entropie $S(U, V, N)$ nese plnou informaci o termodynamické systému. Taky k této funkci můžeme konstruovat nové termodynamické funkce, které stejně jako entropie nesou plnou informaci o termodynamickém rovnovážném stavu. Tyto funkce nemají ale rozměr energie, takže nejsou v termodynamice tolik rozšířeny, Legendreovy transformace entropie jsou tak zvané **Massieuovy funkce**.

3.3 Princip minima termodynamických potenciálů

Rovnovážný stav termodynamických systémů v kontaktu nastane, jestliže celková vnitřní energie jako funkce entropie dosáhne minima. Tento princip minima lze zobecnit na obecný princip minima termodynamických potenciálů.

Tvrzení 3.3.1 (Princip minima termodynamických potenciálů). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu se systémem tepelných rezervoárů charakterizovaných nezávislými intenzivními parametry a_1, \dots, a_l , nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu termodynamického potenciálu při fixovaných těchto parametrech $\Phi(X, \dots, a_1, \dots, a_l)$.*

Tento obecný princip minima termodynamických potenciálů je zobecněním principu minima vnitřní energie. Systémy v kontaktu s tepelnými rezervoáry, které jsou charakterizovány hodnotami intenzivních parametrů, již nejsou kontrolovatelné pomocí jejich vnějších, extenzivních parametrů, které jsou nezávislými proměnnými vnitřní energie. Tepelné rezervoáry vnucují termodynamickým systémům v rovnováze hodnoty svých charakteristických intenzivních proměnných. Proto je výhodné přejít k popisu termodynamického systému v kontaktu s vnějšími rezervoáry k termodynamickému potenciálu, který má nezávislé proměnné charakteristické intenzivní veličiny rezervoáru.

3.3.1 Helmholtzova volná energie a izotermická práce

Úkolem termodynamického popisu je najít vhodný termodynamický potenciál, který umožní řešit základní termodynamickou úlohu pouze pomocí proměnných zkoumaného systému bez nutnosti uvažovat změny proměnných tepelných rezervoárů. Ty vstupují do termodynamického popisu pouze skrze intenzivní parametry, které termodynamickým systémům v rovnováze vnucuje.

Uvažujme obecně dva termodynamické systémy ve vzájemné interakci vnořené do tepelného rezervoáru, od kterého jsou odděleny vhodnými stěnami. Všechny části jsou pak v termodynamické rovnováze. Interagující systém a rezervoár tvoří dohromady uzavřený systém, a proto jejich celková energie je v rovnovážném stavu minimální. To jest

$$d(U + U^{(r)}) = 0 \quad (3.23)$$

a

$$d^2(U + U^{(r)}) > 0. \quad (3.24)$$

Budeme li ještě předpokládat, že podsystémy jsou odděleny neproniknutelnou pevnou diatermickou stěnou, potom navíc

$$dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0. \quad (3.25)$$

Z izolovanosti termodynamického systému a rezervoáru navíc ještě

$$d(S + S^{(r)}) = 0. \quad (3.26)$$

Z prvního termodynamického zákona potom pro změny energie v těchto podmínkách platí $dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)}$ a $dU^{(r)} = T^{(r)}dS^{(r)}$. Z podmínky minima celkové energie systém + rezervoár, rovnice (3.23) dostaneme

$$T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^{(r)}dS^{(r)} = (T^{(1)} - T^{(r)})dS^{(1)} + (T^{(2)} - T^{(r)})dS^{(2)} = 0. \quad (3.27)$$

Odtud tedy vyplývá, že termostat vnucuje svoji teplotu termodynamickým systémům, které jsou s ním v rovnováze. To znamená, že absolutní teplota plní stejnou roli jako empirická, vyjadřuje termodynamickou rovnováhu makroskopických stavů.

Z rovnic (3.23) a (3.26) dostaneme

$$d(U + U^{(r)}) = d(U + T^{(r)}dS^{(r)}) = d(U - T^{(r)}S) = 0. \quad (3.28)$$

Jelikož $T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(r)}$ jsou konstantní, potom podmínku minima celkové energie, rovnice (3.24) můžeme přepsat do tvaru

$$d^2(U + U^{(r)}) = d^2(U - T^{(r)}S) > 0. \quad (3.29)$$

Tento matematický vztah můžeme formulovat jako

Tvrzení 3.3.2 (Princip minima Helmholtzovy volné energie). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v diatermickém kontaktu s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu Helmholtzovy volné energie $F(T, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu jako termostat, $T = T^{(r)}$.*

Je jasné, že minimum volné energie je ekvivalentní minimu celkové energie systému a termostatu pouze, pokud teplota v nerovnosti (3.29) je konstantní.

Předpokládejme nyní, že systém v diatermickém kontaktu s termostatem bude konat vratným procesem práce. Potom tato práce je konána na úkor změny vnitřní energie systému a termostatu, tudíž

$$\delta W = -d(U + U^{(r)}) = -d(U + T^{(r)}dS^{(r)}) = -d(U - TS) = -dF . \quad (3.30)$$

Práce vykonaná reversibilním procesem systémem v rovnováze s termostatem je rovna snížení Helmholtzovy volné energie tohoto systému. Volná energie tak vyjadřuje získatelnou práci při izotermických dějích.

3.3.2 Entalpie a Jouleův-Thomsonův proces

Entalpie je termodynamický potenciál, který významný pro děje v termodynamických systémech v kontaktu s tlakovým rezervoárem, to jest, systém je od rezervoáru oddělen adiabatickou ale pohyblivou stěnou. Potom

$$dV + dV^{(r)} = 0 , \quad (3.31)$$

a tudíž z rovnice (3.23)

$$d(U + U^{(r)}) = -(P - P^{(r)}) dV = 0 . \quad (3.32)$$

To znamená, že systém má stejný tlak jako tlakový rezervoár. Princip minima termodynamického potenciálu pro kontakt s tlakovým rezervoárem je

Tvrzení 3.3.3 (Princip minima entalpie). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu s tlakovým rezervoárem a tlakem $P^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu entalpie $H(P, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejný tlak jako rezervoár, $P = P^{(r)}$.*

Při vyrovnaném tlaku potom podmínka (3.24) je

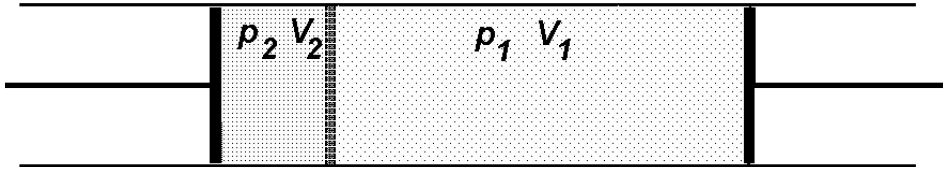
$$d^2(U + U^{(r)}) = d^2(U - P^{(r)}V^{(r)}) = d^2(U + PV) > 0 , \quad (3.33)$$

což je matematické vyjádření principu minima entalpie.

Entalpie je důležitý termodynamický potenciál, který, na rozdíl od vnitřní energie není mírou reversibilní práce, ale dodaného tepla systému při konstantním tlaku a neměnných ostatních nezávislých proměnných. To lze vidět z přepisu fundamentální rovnice termodynamiky do tvaru

$$\delta Q = TdS + VdP - \mu dN = dH . \quad (3.34)$$

V praxi se často využívá tak zvaný **Jouleův-Thomsonův proces** k ochlazení a zkapalňování plynů. V tomto procesu je entalpie veličina, která umožňuje přímý popis tohoto procesu. V tomto procesu, který je obecně nevratný se umožní průchod plynu skrze pórovitý pohyblivý ventil oddělující dvě plynové komory o objemech V_1 a V_2 .



Obrázek 3.2: Konfigurace Jouleova-Thomsonova procesu.

Přítom tlak v levé komoře P_2 je vyšší než tlak v pravé komoře P_1 . Koncové písty vlevo i vpravo udržují tlak v obou komorách konstantní, viz. obr. 3.2. Vnitřní energie plynu v komorách jsou U_1 a U_2 . Píst působící vlevo na komoru s vyšším tlakem P_2 vykoná práci P_2V_2 po protlačení celého objemu plynu do komory s nižším tlakem. Po protlačení plynu do druhé komory vykoná tento plyn práci na uzavíracím ventilu P_1V_1 , aby udržel hodnotu tlaku neměnnou. Jelikož se během procesu do systému nedodává žádné vnější teplo, potom z prvního termodynamického zákona dostaneme energetickou bilanci

$$0 = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = H_2 - H_1 . \quad (3.35)$$

To jest entalpie počátečního stavu H_2 se rovná entalpii koncového stavu H_1 . Tato rovnost vyjadřuje fakt, že veškeré teplo vygenerované anihilací stavu plynu s vnitřní energií U_2 v komoře o objemu V_2 při konstantním tlaku P_2 se předá druhé komoře o objemu V_1 s plynem o vnitřní energii U_1 při konstantním tlaku P_1 .

Reálný Jouleův-Thomsonův proces je nevratný, kde pouze iniciální a koncová entalpie jsou stejné. Nyní si můžeme tento proces zidealizovat a reprezentovat kvazistatickým kontrolovatelným dějem, při kterém entalpie je konstantní. Bude nás zajímat změna teploty plynu při tomto procesu. To jest budeme chtít najít izentalpu definovanou **Jouleovým-Thomsonovým koeficientem**

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H . \quad (3.36)$$

Jestliže budeme považovat entalpii za funkci teploty a tlaku, $H = H(T, P)$, potom z cyklického vztahu (1.21) aplikovaného na veličiny H, T, P dostaneme

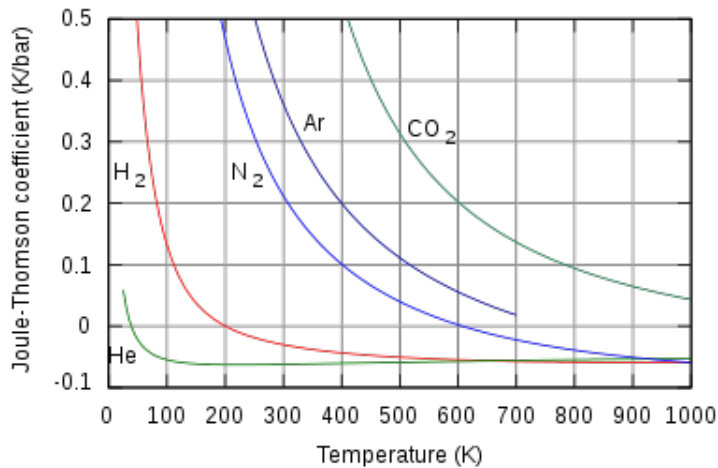
$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T , \quad (3.37)$$

kde jsme ještě využili definice $C_P = (\partial H / \partial T)_P$. Termodynamický potenciál, který je funkcí teploty a tlaku je Gibbsův potenciál $G(T, P) = H(S, P) - TS$. Odtud dostaneme

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T , \quad (3.38)$$

kde jsme využili $V = (\partial G / \partial P)_T$. Ze záměnnosti druhých derivací Gibbsova potenciálu dále

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V , \quad (3.39)$$



Obrázek 3.3: Křivky Jouleova-Thomsonova koeficientu pro vybrané plyny za atmosférického tlaku. (Zdroj: Wikipedia)

kde α je koeficient teplotní roztažnosti. Spojením těchto vztahů dospějeme k vyjádření Jouleova-Thomsonova koeficientu

$$\mu_{JT} = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) . \quad (3.40)$$

Z tohoto vztahu vidíme, že záleží na koeficientu teplotní roztažnosti plynu a teplotě, zda během Jouleova-Thomsonova procesu dochází k ochlazení (při snižování tlaku). To nastane jestliže, $\alpha T > 1$. Mezní teplota $T_{inv} = 1/\alpha$ se nazývá inverzní teplotou. Závislost Jouleova-Thomsonova koeficientu na teplotě pro různé plyny lze vidět na obrázku 3.3. Z tohoto diagramu vyplývá, že účinnost Jouleova-Thomsonova procesu chlazení roste s klesající teplotou.

3.3.3 Gibbsův potenciál a chemické reakce

Systém, který je současně v rovnováze s termostatem a tlakovým rezervoárem minimalizuje Gibbsův potenciál.

Tvrzení 3.3.4 (Princip minima Gibbsova potenciálu). *Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu současně s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ a tlakovým rezervoárem s tlakem $P^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu entalpie $G(T, P, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu $T = T^{(r)}$ jako termostat a stejný tlak jako tlakový rezervoár, $P = P^{(r)}$.*

Gibbsův potenciál je úzce spojen s chemickým potenciálem systému s proměnným počtem částic. Z definice Gibbsova potenciálu a Eulerova vztahu dostaneme přímo

$$G = N\mu . \quad (3.41)$$

To znamená, že chemický potenciál je Gibbsův potenciál na jednu částici. Vyjadřuje tak energii potřebnou na zvýšení počtu částic systému o jednu při dané teplotě a tlaku. Pro

multikomponentní systém potom platí

$$G = N \sum_{i=1} \mu_i \nu_i , \quad (3.42)$$

kde $\nu_i = N_i/N$ jsou molární poměry jednotlivých komponent.

Gibbsův potenciál je obzvláště významný pro chemické reakce, proto taky název chemický potenciál. Chemické reakce obvykle probíhají ve volné atmosféře za atmosferické teploty a atmosferického tlaku. Uvažujme chemickou reakci

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1} \nu_i A_i , \quad (3.43)$$

kde ν_i jsou nyní stechiometrické koeficienty jednotlivých reaktantů A_i , které odpovídají molárním poměrům. Proto můžeme psát pro molární změny jednotlivých reaktantů

$$dN_i = \nu_i d\tilde{N} , \quad (3.44)$$

kde $d\tilde{N}$ je rozsah nebo extenze chemické reakce. Za normální atmosferických podmínek je celková hodnota Gibbsova potenciálu konstantní, a tedy

$$dG = d\tilde{N} \sum_i \nu_i \mu_i = 0 . \quad (3.45)$$

Gibbsův potenciál vyjadřuje rovnováhu chemických reakcí. Při chemických reakcích dochází ke generování tepla (exotermické reakce) nebo absorbování tepla (endotermické reakce). Tepelné poměry chemických reakcí popisuje tepelný potenciál - entalpie. Etento potenciál vyjádříme z Gibbsova

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, \dots} . \quad (3.46)$$

Během chemické reakce nás zajímá diferenciální změna entalpie.

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \left[\frac{dG}{d\tilde{N}} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_1, \dots} \right] d\tilde{N} . \quad (3.47)$$

Jelikož Gibbsův potenciál je konstantní během chemické reakce, spotřebované teplo během chemické reakce je

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)_{P, N_1, \dots} . \quad (3.48)$$

3.3.4 Velký kanonický potenciál - systémy s proměnným počtem částic

V určitých situacích, hlavně v nízkých teplotách, kdy se projevují efekty kvantové dynamiky, může zkoumaný termodynamický být napojen na termostat a na zásobník částic. Jedná se o otevřený systém, který si může vyměňovat s okolím částice. Takový systém je vhodné popsat velkým kanonickým potenciálem, pro který platí následující princip minima.

Tvrzení 3.3.5 (Princip minima velkého kanonického potenciálu). Každá neomezená stavová proměnná X systému v kontaktu současně s termostatem o teplotě $T^{(r)}$ a rezervoárem částic s chemickým potenciálem $\mu^{(r)}$ nabývá v rovnováze hodnotu, která odpovídá minimu velkého kanonického potenciálu $\Omega(T, \mu, X, \dots)$ ze všech stavů, které mají stejnou teplotu $T = T^{(r)}$ jako termostat a stejný chemický potenciál jako rezervoár částic, $\mu = \mu^{(r)}$.

Velký kanonický potenciál je fundamentální v kvantové statistické fyzice, kde jednotlivé částice jsou nerozlišitelné a reálné mnohočásticové systémy jsou popisovány jako otevřené systémy s proměnným počtem částic. Chemický potenciál slouží jako pomocná veličina, kterou určíme z podmínky rovnováhy při daném počtu částic, pokud je chemický potenciál nenulový. Příklad systémů s nulovým chemickým potenciálem jsou obzvláště významné, neboť v takovém případě počet částic je nezachovávaná se veličina. K dodání/odebrání jedné částice do/ze systému není potřebná žádná energie. Rovnovážný počet částic potom závisí na teplotě. Typické objekty s nulovým chemickým potenciálem jsou harmonické excitace fyzikálních polí.

Velký kanonický potenciál lze využít k určení termické stavové rovnice pro tlak. Z definice tohoto potenciálu a Gibbsova-Duhemova vztahu dostaneme

$$\Omega(T, V, \mu) = -PV . \quad (3.49)$$

Pro stavovou rovnici potřebujeme ještě vyloučit závislost tlaku na chemickém potenciálu. K tomu použijeme podmínku termodynamické rovnováhy

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} . \quad (3.50)$$

Tato formulace stavové rovnice propojuje termodynamický popis se statistickou fyzikou.

3.4 Termodynamická stabilita

3.4.1 Princip maxima entropie a stabilita termodynamických systémů

Základem termodynamiky je princip maxima entropie, který v diferenciální podobě má vyjádření

$$d^2 S(U, V, N) < 0 . \quad (3.51)$$

To znamená, že hessián entropie, matice druhých derivací entropie vzhledem k jejich nezávislým proměnným je negativně definitní,

$$\hat{H}(S) = \begin{pmatrix} \partial_{UU}^2 S & \partial_{UV}^2 S & \partial_{UN}^2 S \\ \partial_{VU}^2 S & \partial_{VV}^2 S & \partial_{VN}^2 S \\ \partial_{NU}^2 S & \partial_{NV}^2 S & \partial_{NN}^2 S \end{pmatrix} , \quad (3.52)$$

její vlastní čísla jsou záporná. Použili jsme zkrácené označení pro parciální derivace $\partial_{xy}^2 f = \partial^2 f / \partial x \partial y$. Diferenciální formu maxima entropie lze zobecnit do formy konečných

změn entropie ve fyzikálních procesech

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N + \Delta N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N - \Delta N) \leq 2S(U, V, N) . \quad (3.53)$$

Princip maxima entropie je současně podmínkou na stabilitu termodynamických systémů. Podmínky stability mají důsledky na znaménko fyzikálních veličin, druhých derivací entropie. V klasické (vysokoteplotní) termodynamice fluktuace v počtu částic (otevřené systémy) nemají významné využití, proto je možné zredukovat podmínky maxima entropie na následující. Z podmínky negativity diagonálních členů hessiánu dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \quad (3.54)$$

positivitu měrného tepla. Z druhé derivace podle objemu dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{\varepsilon_T}{TV} < 0 \quad (3.55)$$

pozitivitu izotermického modulu pružnosti ε_T .

Podmínka maxima entropie při variaci entropie a objemu vede na omezení smíšených derivací

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)_N^2 > 0 . \quad (3.56)$$

Jestliže vezmeme do úvahy, že

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)_N = -\frac{P}{T^2 C_V} (1 - \gamma T) \quad (3.57)$$

dostaneme kombinací výše uvedených rovnic další podmínku stability

$$C_V \varepsilon_T T - P^2 V (1 - \gamma T)^2 > 0 . \quad (3.58)$$

Tento vztah ještě pomocí rovnice (1.21) přepsat

$$\gamma C_V T > \alpha P V (1 - \gamma T)^2 . \quad (3.59)$$

3.4.2 Podmínky stability pro termodynamické potenciály

Z principu maxima entropie, jak již víme, plynou princip minima termodynamických potenciálů. Rovnice stability pro konečné změny vnitřní energie lze zapsat

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N + \Delta N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N - \Delta N) \geq 2U(S, V, N) . \quad (3.60)$$

Obecné diferenciální podmínky stability vedou na pozitivní definitnost hessiánu vnitřní energie $\hat{H}(U)$. Pro variace pouze entropie a objemu dostaneme pro diagonální derivace

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} > 0 , \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} > 0 \quad (3.61)$$

a pro smíšené derivace

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_N^2 > 0. \quad (3.62)$$

Podmínky stability rozšíříme na další termodynamické potenciály pomocí obecných vztahů pro Legendreovy transformace. Jestliže obecná Legendreova transformace $\phi(P) = f(x) - Px$, potom platí

$$\frac{dx}{dP} = \frac{1}{\frac{dP}{dx}} = -\frac{d^2\phi}{dP^2} = \frac{1}{\frac{d^2f}{dx^2}}. \quad (3.63)$$

Takže pro jednotlivé termodynamické potenciály dostaneme pro diagonální druhé derivace

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} > 0, \quad (3.64)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} < 0 \quad (3.65)$$

a konečně

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} < 0. \quad (3.66)$$

Z těchto vztahů plyne, že termodynamické potenciály jsou konvexními funkcemi svých extenzivních proměnných a konkávní funkce svých intenzivních proměnných. To, že druhé derivace vzhledem k intenzivním proměnným v termodynamických potenciálech jsou záporné, není v rozporu s principem minima termodynamických potenciálů, neboť ty nabývají minima pouze vzhledem k variacím extenzivních proměnných, při konstantních intenzivních proměnných.

Z podmínek na druhé diagonální derivace entalpie dostaneme

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} = \frac{T}{C_P} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} = -\frac{V}{\epsilon_S} < 0. \quad (3.67)$$

3.4.3 Le Chatelierův-Braunův princip

Le Chatelier a později Braun formulovali podmínku stability termodynamiky z principu minima energie. Tento princip lze slovně vyjádřit jako

Tvrzení 3.4.1 (Le Chatelierův - Braunův princip). *Každá nehomogenita rovnovážného termodynamického stavu vyvolá takovou reakci systému, která se snaží tuto poruchu kompenzovat a systém vrátit do homogenního stavu.*

Toto slovní vyjádření můžeme taky zformulovat matematicky z následující fyzikální úvahy. Nechť na termodynamický stav zapůsobíme (zobecněnou) silou a , která vyvolá změnu (zobecněné) souřadnice A . Systém tak bude vyveden z termodynamické rovnováhy a v reakci na tuto poruchu dojde ke změně jiné zobecněné souřadnice B . Tato

reakce bude probíhat tak dlouho, až se ustaví nová rovnováha při nové hodnotě zobecněné síly b , sdružené proměnné k souřadnici reakce systému B . To znamená, že bez reakce systému na poruchu bude změna termodynamického stavu charakterizována derivací $(\partial A/\partial a)_B$, kdežto v nové rovnováze po reakci systému na poruchu bude změna souřadnice A charakterizována derivací $(\partial A/\partial a)_b$. Le Chatelierův-Braunův princip pak říká, že

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B > \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b . \quad (3.68)$$

Tato podmínka je důsledkem principu minima změny vnitřní energie vyvolané poruchou, zdrojem a . Z prvního termodynamického zákona

$$dU(A, B) = -adA - bdB . \quad (3.69)$$

Legendreovou transformací přejdeme k funkci s proměnnými a a b ,

$$d\tilde{U}(a, b) = Ada + Bdb . \quad (3.70)$$

Z definice Legendreovy transformace a záměnnosti druhých derivací dotaneme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b . \quad (3.71)$$

Jakobián transformace $U \rightarrow \tilde{U}$ je

$$\frac{\partial(A, B)}{\partial(a, b)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b & \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \\ \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b & \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b . \quad (3.72)$$

Dále použijeme transformace jakobiánů

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B &= \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, B)} = \frac{\partial(A, B)}{\partial(a, b)} \frac{\partial(a, b)}{\partial(a, B)} \\ &= \left[\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a \left(\frac{\partial B}{\partial a}\right)_b \right] \left(\frac{\partial b}{\partial B}\right)_a . \end{aligned} \quad (3.73)$$

S využitím vztahů (3.63) a (3.71) získáme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_B = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_b - \left(\frac{\partial A}{\partial b}\right)_a^2 / \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a . \quad (3.74)$$

Z podmínky minima potenciálu $U(A, B)$, který díky vztahu (3.63) přejde na maximum Legendreovy transformace $\tilde{U}(a, b)$, plyne

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial b^2}\right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial b}\right)_a < 0 \quad (3.75)$$

plyne platnost vztahu (3.68).

Z Le Chatelierova-Braunova principu potom dostaneme vztahy mezi termodynamickými parametry počítanými v různých termodynamických procesech. Vztah (3.69) konkretizujeme pro jednoduchý systém

$$dU(S, V) = TdS - PdV . \quad (3.76)$$

Volbou $a = T$, $A = -S$ a $b = P$, $B = V$ dostaneme nerovnost mezi měrnými tepley

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} > -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} . \quad (3.77)$$

Jestliže význam proměnných a , A a b , B zaměníme, potom

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V}{\varepsilon_S} > \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{\varepsilon_T} . \quad (3.78)$$

Tyto nerovnosti mezi měrnými tepley a moduly pružnosti jsme odvodili již dříve.

3.5 Maxwellovy vztahy a redukce derivací termodynamických veličin

Existence různých termodynamických potenciálů, které dávají stejnou informaci o termodynamickém systému, má důsledek, že specifické veličiny lze vyjádřit několika ekvivalentními způsoby. Na druhé straně, existence termodynamických potenciálů generujících všechny termodynamické vztahy vede na vztahy mezi derivacemi stavových proměnných. Pro jednoduchý termodynamický systém jsou to tři dvojice sdružených stavových proměnných: S, T , V, P a N, μ . Jednotlivé termodynamické potenciály mají vždy trojici stavových proměnných, z nichž alespoň jedna musí být extenzivní. Pro tento jednoduchý systém je to sedm možných kombinací stavových proměnných. **Maxwellovy vztahy** mezi derivacemi stavových proměnných plynou ze záměnnosti druhých smíšených derivací jednotlivých termodynamických potenciálů. Pro každý potenciál, volbu nezávislých stavových proměnných, dostaneme tři Maxwellovy vztahy. Pro obecnější systémy s vnějšími poli a $t + 1$ stavových proměnných dostaneme $t(t + 1)/2$ Maxwellových vztahů. Nebudeme explicitně uvádět všechny možné vztahy, ale omezíme se pouze na příklad základních vztahů, kdy nebudeme uvažovat derivace podle počtu částic. To jest omezíme se na dvě dvojice proměnných S, T a V, P . Pro čtyři základní potenciály U, F, H, G dostaneme čtyři Maxwellovy vztahy pro čtyři stavové proměnné S, T, V, P

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S , \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T , \quad (3.80)$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S , \quad (3.81)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T . \quad (3.82)$$

Při všech těchto derivacích byl rovněž počet částic, molární obsah, konstantní. Rozšíření o dvojici proměnných N, μ je přímočaré.

Maxwellovy vztahy mají význam pro redukci a transformaci derivací termodynamických veličin. Jestliže ještě použijeme obecné vztahy mezi derivacemi funkcí více proměnných,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1 / \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \quad (3.83)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \quad (3.84)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = - \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X / \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \quad (3.85)$$

můžeme redukovat a zjednodušit výpočet parciálních derivací tím, že je převedeme na derivace pouze stavových proměnných. Postupujeme podle následujících pravidel:

1. Pokud derivace obsahuje chemický potenciál, potom použijeme Gibbsův-Duhamův vztah

$$d\mu = -s dT + v dP .$$

2. Pokud je termodynamický potenciál konstantní při derivování, použijeme cyklický vztah (3.85), abychom převedli výraz na derivace termodynamického potenciálu. Pokud derivujeme podle některé proměnné konstantního potenciálu, potom využitím fundamentální rovnice převedeme derivaci na jinou s konstantní druhou proměnnou.
3. Pokud derivace obsahuje entropii, potom buďto pomocí Maxwellových stavů tuto proměnnou z derivace odstraníme nebo po převedení entropie na derivovanou veličinu pak vztahem (3.84), kde $W = T$, transformujeme derivaci na měrné teplo C_V nebo C_P .
4. Jestliže v derivaci vystupuje objem, převedeme výraz tak, aby objem byla proměnná, podle které derivujeme.
5. Výsledná derivace je nyní vyjádřitelná jako kombinace tepelných kapacit C_P, C_V , modulu teplotní roztažnosti α a modulu pružnosti ε_T . Navíc jednu z tepelných kapacit vyloučíme ještě ze vztahu

$$C_V = C_P - VT\alpha^2\varepsilon_T .$$

Jako příklad redukce derivací zjednodušíme následující derivaci:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_H = -\frac{S}{N} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H + \frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H , \quad (3.86)$$

kde jsme rovnou vyloučili chemický potenciál. Z cyklického vztahu (3.85) získáme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P / \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = -\frac{T}{V} . \quad (3.87)$$

Dále

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{C_P} - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S . \quad (3.88)$$

Opět použijeme cyklický vztah (3.85) pro

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad (3.89)$$

kde jsme využili Maxwellův vztah (3.82). Výsledkem je vyjádření

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{VNC_P} (SV [1 - \alpha T] - NC_P) . \quad (3.90)$$

Kapitola 4

Užití termodynamických metod

4.1 Fáze, fázová rovnováha a fázové přechody

Zatím jsme uvažovali homogenní jednokomponentní systémy, které byly v kontrolovatelné termodynamické rovnováze s okolím. Podle typu stěn oddělujících termodynamický systém od okolí jsme volili příhodný termodynamický potenciál. Víme, že termodynamický potenciál v sobě zahrnuje úplnou informaci o interakci systému s okolím, o které se dále nemusíme starat. Můžeme se proto zaměřit na termodynamické vlastnosti složitých systémů, které jdou za rámec jednokomponentního homogenního systému.

4.1.1 Fázová rovnováha

Budeme nejdříve uvažovat jednokomponentní (chemicky homogenní) systém, který ale obsahuje dvě fáze, které se liší hodnotami některých svých (fyzikálních) charakteristických vlastností. Bude nás zajímat, jaké podmínky je třeba splnit, aby dvě fáze byly v termodynamické rovnováze. Jelikož již nemusíme uvažovat okolí, můžeme předpokládat že systém složený ze dvou fází je izolovaný. Jestliže S^1 a S^2 jsou entropie odpovídající fázi 1 a 2, potom v rovnováze platí

$$d(S^{(1)} + S^{(2)}) = 0 . \quad (4.1)$$

Jelikož jednotlivé fáze jsou nezávislé platí pro každou z nich samostatně fundamentální rovnice termodynamiky, to jest

$$T^{(1)}dS^{(1)} = dU^{(1)} + P^{(1)}dV^{(1)} - \mu^{(1)}dN^{(1)} \quad (4.2)$$

$$T^{(2)}dS^{(2)} = dU^{(2)} + P^{(2)}dV^{(2)} - \mu^{(2)}dN^{(2)} . \quad (4.3)$$

Z izolovanosti složeného systému potom přirozeně pro extenzivní veličiny

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} , \quad dV^{(1)} = -dV^{(2)} , \quad dN^{(1)} = -dN^{(2)} . \quad (4.4)$$

Entropie vyloučíme z fundamentální rovnic a dosadíme do podmínky rovnováhy (4.1), přičemž použijeme podmínky izolovanosti celé soustavy, rovnice (4.4). Dospějeme k

podmínce termodynamické rovnováhy

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} - \left(\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dN^{(1)} = 0 . \quad (4.5)$$

Řešením této podmínky je rovnost intenzivních parametrů jednotlivých fází

$$T^{(1)} = T^{(2)} , \quad P^{(1)} = P^{(2)} \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)} . \quad (4.6)$$

Rovnost teplot vyjadřuje vyjadřuje termodynamickou rovnováhu, druhá pak mechanickou rovnováhu a třetí chemickou rovnováhu.

Tyto tři podmínky můžeme zapsat ve formě jediné rovnice

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) . \quad (4.7)$$

Tato rovnice vyjadřuje, že v rovnováze dvou fází stejné látky přestávají teplota a tlak být nezávislé proměnné. Tento závěr platí pouze pro homogenní systémy bez působení vnějších sil. V případě vnějších sil je třeba další nezávislé proměnné charakterizující interakci systému s vnějším zdrojem.

Podmínku rovnováhy dvou fází můžeme přímočaře rozšířit na složitější systémy skládající se z více komponent, která každá může být v různých fázích. Je jasné, že rovnováha jednokomponentního vícefázového systému bude charakterizována rovností chemických potenciálů všech fází.

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) = \dots = \mu^{(n)}(T, P) . \quad (4.8)$$

Jestliže budeme zkoumat systém skládající se z k komponent a n fází, pak Gibbsův potenciál takové soustavy je

$$G(T, P, N_1^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, N_1^{(2)}, \dots, N_k^{(n)}) = \sum_{i=1}^n G^{(i)}(T, P, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) . \quad (4.9)$$

Totální diferenciál Gibbsova potenciálu pro jednotlivé fáze má díky termodynamické homogenitě tvar

$$G^{(i)}(T, P, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) = N^{(i)} \sum_j^k \mu_j^{(i)} \left(P, T, c_1^{(i)}, \dots, c_k^{(i)} \right) , \quad (4.10)$$

pro $i = 1, \dots, n$, přičemž jsme označili koncentrace jednotlivých komponent $c_j^{(i)} = N_j^{(i)}/N^{(i)}$, když $N^{(i)} = \sum_{j=1}^k N_j^{(i)}$. To znamená, že chemické potenciály uvnitř každé fáze jsou funkcí pouze koncentrací jednotlivých komponent.

Při hledání minima celkového Gibbsova potenciálu musíme ještě zohlednit zachování počtu částic (molárních obsahů) jednotlivých komponent, to jest, musíme splnit k vedlejších podmínek

$$d \sum_{i=1}^n N_j^{(i)} = 0 . \quad (4.11)$$

pro $j = 1, \dots, k$. Tyto podmínky zahrneme do termodynamického potenciálu pomocí Lagrangeových multiplikátorů

$$G_\lambda = \sum_{i=1}^n G^{(i)}(T, P, N_1^{(i)}, \dots, N_k^{(i)}) + \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^n N_j^{(i)} - N_j \right). \quad (4.12)$$

Podmínka termodynamické rovnováhy z minima rozšířeného Gibbsova potenciálu G_λ má tvar

$$\sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^k \left(\mu_j^{(i)} - \mu_j^{(1)} \right) dN_j^{(i)} = 0. \quad (4.13)$$

Rovnice pro první fázi je identita z podmínky stacionarity vzhledem k variaci Legendreova multiplikátoru λ_j . Dostáváme tak $k(n-1)$ rovnic pro chemické potenciály

$$\mu_j^{(i)}(T, P) = \mu_j^{(1)}(T, P), \quad (4.14)$$

pro $i = 2, \dots, n$ a $j = 1, \dots, k$.

4.1.2 Gibbsovo fázové pravidlo

V termodynamické rovnováze mají všechny fáze všech komponent stejnou teplotu a stejný tlak. To, co určíme z podmínek rovnováhy jsou hodnoty množství, počtu částic (molárních objemů), každé komponenty v jednotlivých fázích. Rovnovážná soustava má $P, T, N_1^{(1)}, \dots, N_k^{(n)}$ proměnných, které definují konkrétní realizaci termodynamického systému. Celkový molární obsah uvnitř jedné fáze nehraje roli pro určení rovnováhy, neboť chemické potenciály závisí pouze na koncentracích jednotlivých komponent, to jest výsledná rovnováha je charakterizována $n(k-1)$ koncentracemi. Podmínky stability představují $k(n-1)$ rovnic pro $2 + n(k-1)$ proměnných, které by měly nabýt hodnot minimalizujících totální termodynamický (Gibbsův) potenciál.

Aby řešení pro tuto úlohu mohlo existovat a termodynamická rovnováha byla dosažitelná, počet volných parametrů musí být větší než počet rovnic. Podmínka na existenci řešení tedy je

$$2 + n(k-1) \geq k(n-1), \quad (4.15)$$

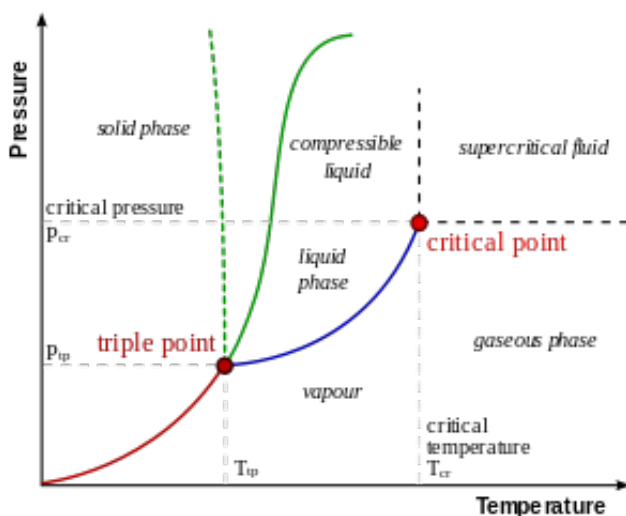
to znamená

$$n \leq k + 2. \quad (4.16)$$

Toto omezení vyjadřuje tak zvané **Gibbsovo fázové pravidlo**, které říká, že v k -komponentním systému nemůže existovat v rovnováze více než $k+2$ různých fází. Rozdíl mezi pravou a levou stranou nerovnosti (4.16) je *počet termodynamických stupňů volnosti* daného systému

$$f = k + 2 - n. \quad (4.17)$$

Počet stupňů volnosti roste s počtem vnějších sil působících na systém. Vztah (4.17) platí pro izolované systémy, na které nepůsobí žádné vnější síly. Jedinou silovou (vnitřní)



Obrázek 4.1: Typický fázový diagram pro jednodokomponentní systém. (Zdroj: Wikipedia)

proměnnou je tlak. Jestliže na systém působí q sil, vnějších nebo vnitřních, potom počet termodynamických stupňů volnosti je

$$f = k + q + 1 - n . \quad (4.18)$$

Gibbsovo pravidlo určuje maximální počet fází, které mohou v termodynamické rovnováze koexistovat. Pro jednodokomponentní systém $f = 3 - n$, to jest, maximálně mohou existovat tři fáze, pokud na systém nepůsobí dodatečné vnější síly. To je samozřejmě známý fakt z praxe. Co můžeme říci o rovnovážné situaci koexistence více fází? Pro jednodokomponentní systém a dvou fázích je počet termodynamických stupňů volnosti $f = 1$. Máme jedinou podmínku rovnováhy (4.20), ze které můžeme vyloučit jednu stavovou proměnnou a vyjádřit ji v závislosti na druhé, která je nezávislá, jeden stupeň volnosti,

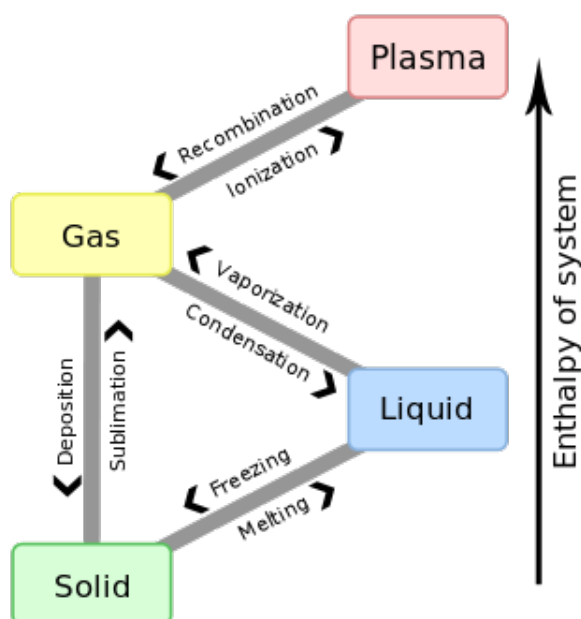
$$P = P(T) . \quad (4.19)$$

Tato křivka ve fázovém PT -diagramu se nazývá *křivka fázové rovnováhy*. Termodynamické stavy s hodnotami tlaku a teploty odpovídající řešení rovnice (4.19) mohou dvě fáze jedné látky koexistovat. Stavy, pro které $P < P(T)$ nebo $P > P(T)$ jsou rovnovážné v jedné nebo druhé fázi. Křivka fázové rovnováhy definuje hraniční hodnoty pro tlak a teplotu pro jednotlivé fáze.

Pro jednodokomponentní systém mohou koexistovat tři fáze, $n = 3$. V tom případě $f = 0$ a takový stav nemá žádný termodynamický stupeň volnosti. Ve fázovém PT -diagramu je to jediný bod, který je řešením dvou rovnic pro dvě proměnné

$$\mu^{(1)}(T, P) = \mu^{(2)}(T, P) = \mu^{(3)}(T, P) . \quad (4.20)$$

Řešení těchto rovnic je **trojný bod** chemicky čisté látky. Trojný bod je průsečíkem tří křivek fázové rovnováhy různých fázových rozhraní, obr. 4.1. Pro vodu je trikritický bod definován $T_c = 0.01^\circ C$ a $P_c = 0.006 \text{ atm}$.



Obrázek 4.2: Schematický fázový diagram pro fáze jedné látky včetně oboustranných přechodů a plazmového stavu v závislosti na dodaném teple. (Zdroj:Wikipedia)

Na začátku přednášky jsme zmiňovali, že kromě tří základních fází existuje ještě čtvrtá fáze hmoty, tak zvané plazma. Plazma je vysoce ionizovaný stav ve vysokých teplotách, kde se atomy rozpadnou na ionty a volné elektrony. Z diagramu je vidět, že všechny čtyři fáze nemohou nikdy koexistovat, neboť čtvrtá fáze je speciální vysokoteplotní a vysokoenergetický stav, který je označován jako nová fáze, neboť se chová jinak než ostatní tři regulární fáze.

Termodynamicky zajímavá je rovnováha dvou fází v binárním systému složeném ze dvou komponent. V tomto případě z Gibbsova pravidla máme dva termodynamické stupně volnosti. Víme z předchozího, že různé komponenty v obou fázích mají v rovnováze stejnou teplotu T jsou vystaveny stejnému tlaku P . Další dvě volné proměnné jsou koncentrace $c_1^{(1)}$ a $c_2^{(1)}$ komponent v první fázi. Tyto čtyři proměnné jsou svázány dvěma rovnicemi

$$\mu_1^{(1)}(T, P, c_1^{(1)}, 1 - c_1^{(1)}) = \mu_1^{(2)}(T, P, c_1^{(2)}, 1 - c_1^{(2)}) , \quad (4.21)$$

$$\mu_2^{(1)}(T, P, c_1^{(1)}, 1 - c_1^{(1)}) = \mu_2^{(2)}(T, P, c_1^{(2)}, 1 - c_1^{(2)}) . \quad (4.22)$$

Rovnice pro fázovou rovnováhu binárního systému se často zapisuje v jiné formě, kde se využívá Gibbsova-Duhemova vztahu. Pro každou fázi platí

$$s^{(1)}dT - v^{(1)}dP + c_1^{(1)}d\mu_1 + c_2^{(1)}d\mu_2 = 0 , \quad (4.23)$$

$$s^{(2)}dT - v^{(2)}dP + c_1^{(2)}d\mu_1 + c_2^{(2)}d\mu_2 = 0 . \quad (4.24)$$

Těmito rovnicemi definujeme vztah mezi rovnovážnými chemickými potenciály a koncentracemi. Takže místo koncentrací můžeme považovat za volné proměnné chemické po-

tenciály. Z těchto rovnic potom vyloučíme chemický potenciál μ_2 patřičným vynásobením rovnic tak, aby po jejich odečtení tato proměnná vypadla. Dostaneme tak fundamentální rovnici fázové rovnováhy pro binární systém

$$\left(s^{(1)}c_2^{(2)} - s^{(2)}c_2^{(1)}\right) dT - \left(v^{(1)}c_2^{(2)} - v^{(2)}c_2^{(1)}\right) dP + \left(c_1^{(1)}c_2^{(2)} - c_1^{(2)}c_2^{(1)}\right) d\mu_1 = 0. \quad (4.25)$$

K této rovnici ještě platí normalizační podmínky

$$c_1^{(1)} + c_2^{(1)} = 1, \quad c_1^{(2)} + c_2^{(2)} = 1, \quad (4.26)$$

kteřé jsou důsledkem závislosti chemických potenciálů pouze na koncentracích. To jest, termodynamická rovnováha nezávisí na celkovém molárním obsahu v jednotlivých fázích. Rovnice (4.25) vyloučí jednu ze tří volných parametrů T, P, μ_1 pro nadplochu rovnovážných stavů binárního systému.

4.1.3 Klasifikace fázových přechodů

Křivka fázové rovnováhy rozděluje dvě fáze jednoho materiálu. Fáze se obecně liší změnami termodynamických parametrů a některými fyzikálními vlastnostmi. Přechod z jedné fáze do druhé se nazývá *fázový přechod*. Existují různé typy fázových přechodů a způsob, jakým jedna termodynamicky rovnovážná fáze může přejít v jinou, taky termodynamicky rovnovážnou fází, je jedním z center studia termodynamiky a statistické fyziky. Z předchozích úvah víme, že teplota, tlak a chemický potenciál se v bodu přechodu vyrovnají, a tedy při přechodu z jedné fáze do druhé se mění spojitě. Jestliže ale se během přechodu mění některé parametry skokem, jako například měrný objem nebo entropie, potom mluvíme o *fázovém přechodu prvního druhu*. Ehrenfest navrhl klasifikaci fázových přechodů podle způsobu, jakým se mění derivace Gibbsova (chemického) potenciálu. Chemický potenciál musí být spojitou funkcí během přechodu a případné nespojitosti během přechodu se mohou objevit pouze v derivacích tohoto potenciálu. Objem a entropie jsou definovány z prvních derivací Gibbsova potenciálu:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (4.27)$$

Během fázového přechodu prvního druhu dochází ke skokové změně prvních derivací Gibbsova potenciálu. Tento typ fázových přechodů nastává při změně skupenství látek a obecně strukturními fázovými přechody v krystalech a je charakterizován latentním teplem spojeným se skokovou změnou entropie $\lambda = T(S^{(1)} - S^{(2)})$.

Tuto charakteristiku Ehrenfest rozšířil tak, že fázový přechod n -tého druhu má nespojitosti v n -tých derivacích Gibbsova potenciálu. Takže podle této klasifikace *fázové přechody druhého druhu* mají spojitě první derivace, ale skoky ve druhých derivacích Gibbsova potenciálu. To jest v některé derivaci

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)_T, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right). \quad (4.28)$$

Fázové přechody druhého druhu by byly přechody se skokovou změnou měrného tepla nebo koeficientu teplotní roztažnosti nebo modulu pružnosti. Tento typ fázového přechodu

je spojen se změnami uspořádání (typicky magnetickým) látky beze změny struktury nebo skupenství. Obecně podle Ehrenfestova schématu by mohly existovat i fázové přechody vyššího druhu, ty ale experimentálně nebyly zjištěny.

Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů není úplná, neboť přehlíží možnost, že některé derivace termodynamického potenciálu mohou být nekonečné v bodě přechodu. To znamená, že některé derivace v bodě přechodu nejsou vůbec definovány. Jestliže toto nastane, pak mluvíme o *kritickém fázovém přechodu*. A jevy v blízkosti takového kritického přechodu se nazývají *kritické jevy*. Například magnetické fázové přechody mohou vykazovat jak skokovou změnu měrného tepla tak divergenci v susceptibilitě, druhé derivaci volné energie podle magnetického pole. Divergence v termodynamických veličinách ale nastávají pouze v limitě nekonečného objemu, tak zvané *termodynamické limitě*. Kritické fázové přechody jsou obecně spojeny se změnou symetrie rovnovážného stavu. Kontrolním parametrem většinou bývá teplota a snižováním teploty dochází při fázovém přechodu ke snížení symetrie volné energie. Toto snížení symetrie je pak popsáno tak zvaným *parametrem uspořádání*, který je nulový ve vysokoteplotní fázi a nenulový v nízkoteplotním rovnovážném stavu. V kritických fázových přechodech se tento parametr mění spojitě, a proto kritické fázové přechody označujeme jako *spojité přechody*. Moderní chápání fázových přechodů modifikuje Ehrenfestovu klasifikaci a rozlišuje pouze dva typy přechodů: nespojitě (prvního druhu) a spojitě (kritické, druhého druhu). V prvním případě jsou přechody charakterizovány, shodně s Ehrenfestovým schématem, nespojitostmi v prvních derivacích termodynamického potenciálu. V druhém pak buďto nespojitostmi nebo divergencemi v druhé a vyšších derivacích.

4.2 Nespojité a spojitě fázové přechody

4.2.1 Fázové přechody prvního druhu - Clapeyronova-Clausiova rovnice

Rovnice rovnováhy dvou fází jednodokomponentního systému přepíšeme do diferenciálního tvaru. Dostaneme tak rovnici kritické izotermy v PT fázovém diagramu. Diferencování rovnice (4.7) dostaneme

$$d\mu^{(1)}(T, P) = d\mu^{(2)}(T, P) . \quad (4.29)$$

Rozepsáním totálního diferenciálu do komponent, diferenciálů nezávislých proměnných

$$\left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(1)}}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu^{(2)}}{\partial P}\right)_T dP \quad (4.30)$$

a sloučením stejných diferenciálů dospějeme k rovnici

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial\mu^{(1)}/\partial T)_P - (\partial\mu^{(2)}/\partial T)_P}{(\partial\mu^{(2)}/\partial P)_T - (\partial\mu^{(1)}/\partial P)_T} . \quad (4.31)$$

Chemický potenciál je Gibbsův potenciál na mol látky, to jest $\mu = G/N$. Z definic derivací Gibbsova potenciálu a zavedení *latentního tepla* $\lambda = T(s^{(2)} - s^{(1)})$, kde $s =$

S/N je měrná entropie na mol (částici), dospějeme ke *Clapeyronově-Clausiově rovnici*

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v^{(2)} - v^{(1)})}{\lambda}, \quad (4.32)$$

pro $v = V/N$.

Clapeyronova-Clausiova rovnice je fundamentální vztah určující křivku rovnováhy dvou fází, kritickou izotermu, při fázovém přechodu prvního druhu, kdy dochází ke skokové změně entropie a měrného objemu (hustoty). Toto jsou typické přechody mezi různými skupenstvími látky. Clapeyronova-Clausiova rovnice určuje závislost teploty skupenského přechodu na tlaku. Ve standardní situaci, například přechod kapalina-pára, je latentní teplo kladné, stejně tak molární objem vzroste při tomto přechodu. Potom teplota varu kapaliny s tlakem roste. V případě tuhnutí však závislost teploty tání pevné látky (ledu) nemusí s tlakem růst. To je způsobeno tím, že u některých látek molární objem při přechodu pevná látka - kapalina klesne. To je situace právě u tání ledu, kdy ze zkušenosti víme, že měrný objem vody je menší než ledu. Teplota tání ledu tedy s tlakem klesá. V případě přechodu led - voda jsou hodnoty měrného objemu při $T = 0^\circ\text{C}$ ledu $v^{(1)} = 1,091 \text{ cm}^3/\text{g}$ a vody $v^{(2)} = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Latentní teplo přechodu při této teplotě je $\lambda = 80 \text{ cal/g}$. S těmito parametry dostaneme tlak potřebný na změnu teploty tání o jeden stupeň

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v^{(2)} - v^{(1)})} = -\frac{80.41,3}{273.0,091} \text{ atm/grad} = -134 \text{ atm/grad} = -135 \times 10^5 \text{ PaK}^{-1}. \quad (4.33)$$

Odtud je vidět, že snížení teploty tání ledu o jeden stupeň vyžaduje také tlak, který led nevydrží v krystalické podobě a bude rozdrčen dříve než roztaje.

4.2.2 Fázové přechody prvního druhu - Maxwellova konstrukce

Fázové přechody prvního druhu se typicky realizují ve skupenských přechodech pevná látka - kapalina - plyn. Třírozměrný fázový PVT diagram je vykreslen na obr. 4.3. Speciální pozornost vyžaduje přechod kapalina - plyn, kde izotermy fázové rovnováhy v projekci diagramu do PV roviny nemají stejný průběh. Ve vysokých teplotách jsou tyto izotermy monotónní, kdežto při nízkých teplotách procházejí minimem a maximem. Takové chování vykazují izotermy van der Waalsovy stavové rovnice

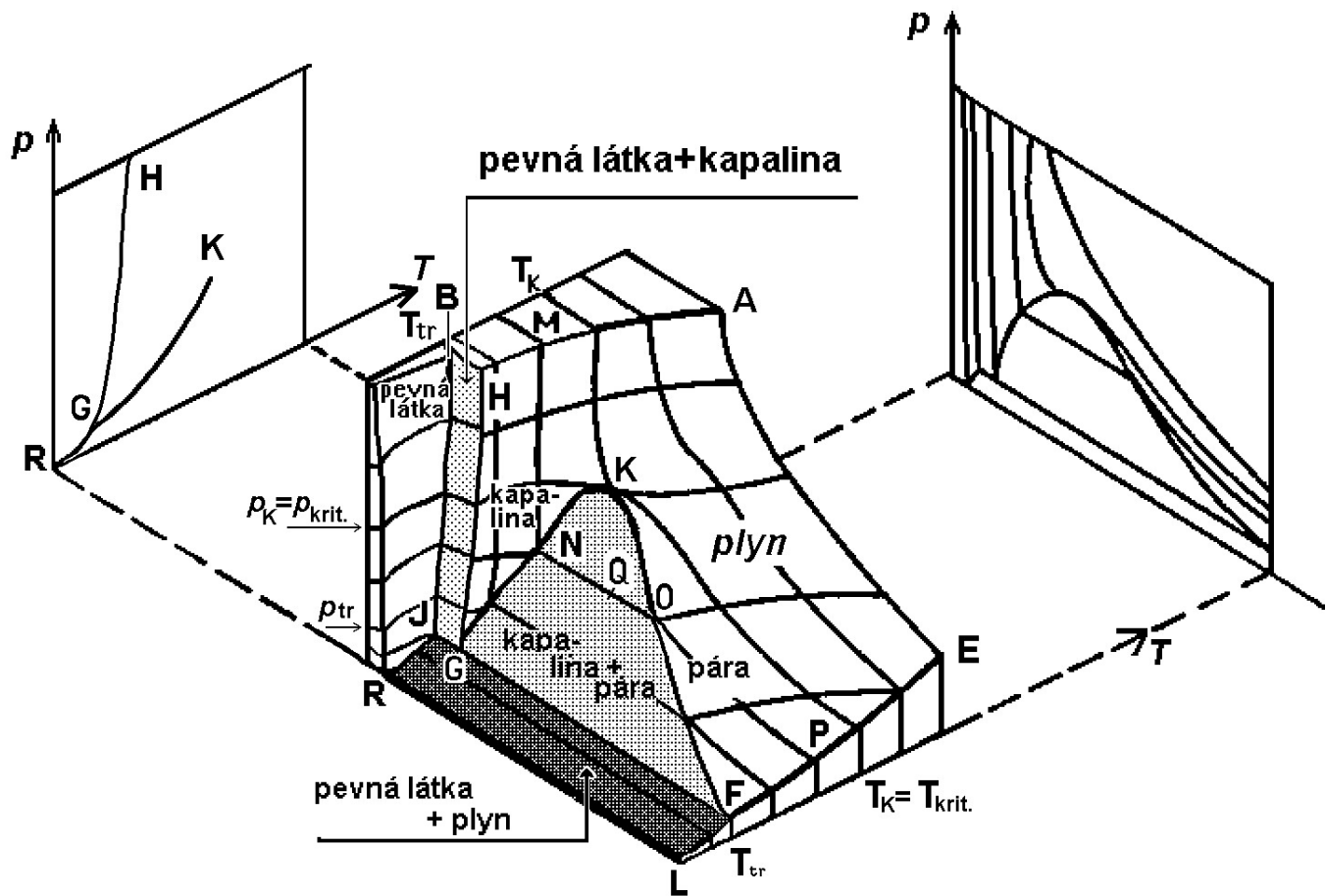
$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (4.34)$$

Nejdříve nalezneme možné extrémy van der Waalsových izoterm. Ty jsou určeny řešením kubické rovnice

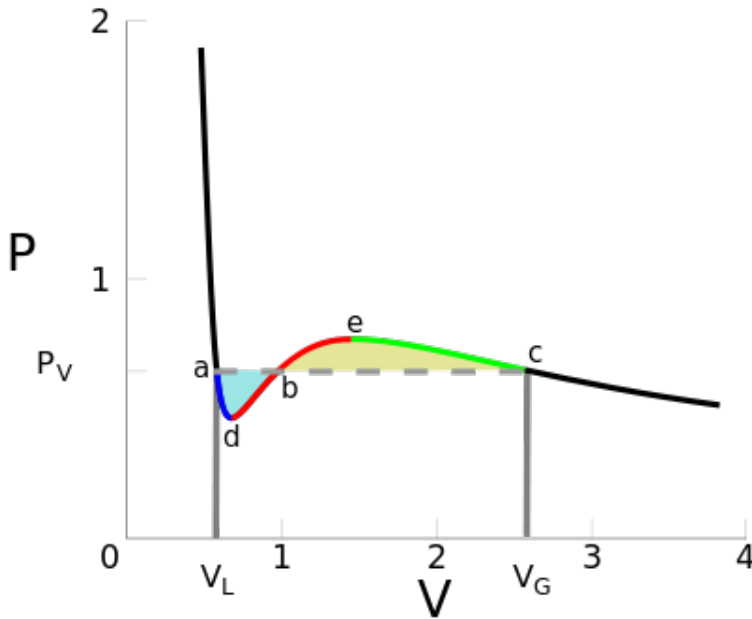
$$\frac{2a}{k_B T_c} = \frac{v^3}{(v - b)^2}. \quad (4.35)$$

Snadno najdeme podmínku na řešitelnost rovnice (4.35). Funkce na pravé straně má minimum pro $v = 3b$. Takže pro

$$k_B T > \frac{8a}{27b} \quad (4.36)$$



Obrázek 4.3: Typický skupenský fázový diagram s kritickým bodem K , trojným bodem G a oblastí koexistence kapaliny a plynu (páry), pevné látky a kapaliny a pevné látky a plynu. (Zdroj: J. Obdržálek)



Obrázek 4.4: Grafické znázornění Maxwellovy konstrukce stabilní izotermu v redukovaných proměnných při fázových přechodech prvního duhu. (Zdroj: Wikipedia)

izotermu van der Waalovy rovnice jsou monotónní a nevykazují žádný extrém. Pro nižší teploty potom van der Waalovy izotermu v PV diagramu vykazují minimum, sedlový bod a maximum, která odpovídají třem kořenům rovnice (4.35), viz obr. 4.4. Hodnota

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad (4.37)$$

definuje kritickou teplotu, ke které ze stavové rovnice dostaneme kritický objem a kritický tlak

$$v_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.38)$$

Van der Waalova stavová rovnice se často zapisuje v takzvaných redukovaných bezrozměrných proměnných $T_R = T/T_c, P_R P/P_R, v_R = v/v_R$

$$\left(P_R + \frac{3}{v_R^2}\right)(3v_R - 1) = 8T_R. \quad (4.39)$$

Toto je univerzální rovnice pro popis fázových přechodů prvního druhu.

Izotermu $P(v)$, které nejsou monotónně klesající funkcí neodpovídají v celém rozsahu stabilním stavům. Z podmínky stability rovnovážného stavu, minima volné energie, dostaneme omezení na závislost tlaku na objemu

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T < 0. \quad (4.40)$$

To znamená, že část izotermu fázové rovnováhy na obr. 4.4 mezi body $e - d$ je termodynamicky nestabilní. Přitom pod křivkou očekáváme, že stabilní je kapalná fáze

a nad křivkou potom plynná. Na úseku $e - d$ ovšem izoterma neodpovídá stabilním rovnovážným stavům. Stabilní rovnováha mezi kapalinou a plynem je charakterizována pouze částmi nalevo od bodu d a napravo od bodu e . Z obrázku ale vidíme, že danému tlaku mezi hodnotami P_d a P_e existují dva rovnovážné objemy. Jeden pro objem $v < v_d$ a druhý $v > v_e$. Takže závislost $P(v)$ není invertovatelná na funkci $v(P)$ mezi hodnotami tlaku P_d a P_e . Na tomto intervalu ke každé hodnotě tlaku existují tři hodnoty objemu, z nichž obě krajní hodnoty jsou fyzikálně přijatelné. Toto je typická situace pro fázové přechody prvního druhu. Rovnovážný stav musí ale být pouze jeden. Bude to ten, který bude minimalizovat Gibbsův potenciál pro dané hodnoty tlaku a teploty. Metodu, jak nalézt správný termodynamicky rovnovážný stav pro fázové přechody prvního druhu navrhl J. C. Maxwell, a proto se nazývá *Maxwellova konstrukce stabilní izotermy*.

Termodynamicky rovnovážný stav mezi tlaky P_d a P_e najdeme hodnoty Gibbsova potenciálu, nebo chemického potenciálu $\mu(T, P) = G(T, P)/N$. Pro libovolnou hodnotu tlaku $P \in [P_d, P_e]$ spočteme přírůstek chemického potenciálu podél spočtené izotermy od jednoho stabilního řešení do druhého. Jestliže zvolíme $P = P_v$ a začneme s řešením s objemem v_L , potom přírůstek chemického potenciálu podél křivky $adbec$ bude vyjádřen křivkovým integrálem

$$\Delta_{ac}\mu(T, P_v) = \oint_{adbec} v(P)dP = \int_{P_d}^{P_v} (-v_{ad}(P) + v_{db}(P)) dP + \int_{P_v}^{P_e} (v_{be}(P) - v_{ec}(P)) dP . \quad (4.41)$$

Minus znaménko díky orientaci integrační cesty, od vyšší hodnoty k nižší. Geometricky integrál vyjadřuje rozdíl plochy vymezené body izotermy adb a úsečkou ab a plochy vymezené izotermou bec a úsečkou ce . Jestliže

$$\Delta_{ac}\mu > 0 , \quad (4.42)$$

chemický potenciál podél izotermy vzroste, a tedy počáteční stav (P_v, v_L) je rovnovážný. V opačném případě je to koncový stav s hodnotou objemu v_G .

Významná je hodnota tlaku, při kterém $\Delta_{ac}\mu = 0$ a rozdíl ploch je nulový. V takovém případě mají oba krajní body izotermy stejnou hodnotu chemického potenciálu, a jsou tedy v rovnováze. Přechod z jednoho stavu do druhého nestojí žádnou energii, chemický potenciál je konstantní. Izochora ac se v takovém případě stává *stabilní izotermou*. Úsek izotermy $adbec$ odpovídající řešení van der Waalovy rovnice je nestabilní větví zvolené izotermy a stavy odpovídající těmto bodům jsou nestabilní nebo metastabilní. Metastabilní jsou v úsecích ad a ce .

Z průběhu izotermy taky vidíme, že skok v objemu a entropii během fázového přechodu je

$$\Delta_{ac}v = v_G - v_L , \quad \Delta_{ac}s = - \left(\frac{\partial \Delta_{ac}\mu}{\partial T} \right)_P . \quad (4.43)$$

V bodech zlomu stabilní izotermy dochází ke skokové změně kompresibility. V intervalu, kde izoterma splývá s izochorou je kompresibilita nekonečná. To znamená, že stavy na úsečce ac mohou být libovolně stlačeny mezi krajními hodnotami objemu v_L a v_G . Krajní body jsou potom dvě různé čisté fáze, kapalina (L) a plyn (G). Stavy mezi jsou směsí těchto dvou fází. Libovolný stav na této větvi izotermy je termodynamicky rovnovážný a stabilní.

Kritické hodnoty teploty, objemu a tlaku z rovnic (4.37) a (4.38) jsou koncovým bodem křivky fázové rovnováhy přechodů prvního druhu. V tomto bodě se při přechodu z jedné fáze do druhé nemění ani objem ani entropie, úsečka *ac* se redukuje na bod. Fázový přechod je v tomto bodě druhého druhu. Z této analýzy plyne taky obecný závěr, že křivka fázových přechodů prvního druhu musí končit v kritických bodech odpovídající fázovému přechodu druhého nebo vyššího druhu. Podobnou analýzu můžeme provést i na přechod pevná látka - plyn, pevná látka - kapalina. V trojném bodě splývají koncové body všech tří křivek fázové rovnováhy.

4.2.3 Fázové přechody druhého druhu - Ehrenfestovy rovnice

Nespojité fázové přechody a křivka fázové rovnováhy jsou charakterizovány Clapeyronovou-Clausiovou rovnicí. Fázové přechody druhého druhu nevykazují skok ani v měrném objemu ani v entropii. Můžeme z nich ale odvodit jiné, *Ehrenfestovy rovnice*, které charakterizují nespojité změny v druhých derivacích chemického potenciálu. K odvození těchto rovnic aplikujeme L'Hopitalovo pravidlo na Clapeyronovou-Clausiovou rovnici. Můžeme použít libovolnou derivaci podle stavové proměnné chemického potenciálu. Z derivací podle teploty dostaneme

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial s^{(2)}/\partial T)_P - (\partial s^{(1)}/\partial T)_P}{(\partial v^{(1)}/\partial T)_P - (\partial v^{(2)}/\partial T)_P} = \frac{\Delta C_P}{vT\Delta\alpha}. \quad (4.44)$$

Z derivace podle tlaku a použitím Maxwellova vztahu (3.82) získáme jiné vyjádření

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial s^{(2)}/\partial P)_T - (\partial s^{(1)}/\partial P)_T}{(\partial v^{(1)}/\partial P)_T - (\partial v^{(2)}/\partial P)_T} = -\frac{\Delta(\partial v/\partial T)_P}{\Delta(\partial v/\partial P)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}. \quad (4.45)$$

Kombinací těchto vztahů dostaneme *Ehrenfestovy rovnice*

$$\Delta C_P = Tv \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta\beta, \quad \Delta\alpha = \left(\frac{dP}{dT} \right) \Delta\beta, \quad (4.46)$$

kde jsme ještě použili definici koeficientu teplotní roztažnosti $\alpha = v^{-1}(\partial v/\partial T)_P$ a izotermické stlačitelnosti $\beta = -v^{-1}(\partial v/\partial P)_T$. Z těchto rovnic vidíme, že skok v tepelné kapacitě a skok v koeficientu teplotní roztažnosti jsou přímo úměrné skoku v koeficientu izotermické stlačitelnosti.

Předpokladem Ehrenfestových rovnic je existence skoku v druhých derivacích chemického potenciálu. V obecných spojitých fázových přechodech ale druhé derivace mohou divergovat v kritickém bodě. V takovém případě Ehrenfestovy rovnice nelze použít k popisu spojitého fázového přechodu s kritickým chováním. Konsistentní popis kritických jevů v termodynamických systémech je jedním z nejtěžších úkolů moderní statistické fyziky. Neboť pro studium kritických jevů je důležité pracovat s elementárními modely, podobně jako je van der Waalsova rovnice pro fázové přechody prvního druhu.

4.3 Chemická rovnováha nasycených par a roztoků

Budeme nyní hledat rovnováhu v systémech s více komponentami, jako jsou směsi a roztoky v plynné, kapalně a eventuálně pevné fázi. Budeme předpokládat že obě plynná i kapalná fáze jsou v rovnováze, to jest budeme uvažovat pouze *nasycené páry*, abychom zákonitosti odvozené pro plyny mohli aplikovat současně na kapalně, případně pevné roztoky. Abychom získali kvantitativní výsledky, budeme předpokládat, že jednotlivé komponenty jsou ideální plyny a jejich kondenzáty. To nám umožní použít explicitní vyjádření chemického potenciálu $\mu(T, P)$. Pro ideální plyn platí

$$\mu(T, P) = k_B T \ln \frac{P}{P_0} + \mu_0(T) , \quad (4.47)$$

kde jsme vydělili chemický potenciál při normálním tlaku P_0 , který už závisí pouze na teplotě

$$\mu_0(T) = c_P T \left(1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - T s_0 + u_0 . \quad (4.48)$$

Referenční entropie s_0 a vnitřní energie u_0 jsou hodnoty při teplotě T_0 .

4.3.1 Zákon působících hmot

Uvažujme směs n plynů v rovnováze. Nechť $c_i = N_i / \sum_j N_j$ je koncentrace i -té komponenty. Potom parciální tlaky pro jednotlivé komponenty jsou

$$P_i = c_i P , \quad (4.49)$$

kde P je celkový tlak směsi plynů. Chemický potenciál i -té komponenty směsi ideálních plynů je

$$\mu_i = k_B T \ln \frac{c_i P}{P_0} + \mu_{0i}(T) . \quad (4.50)$$

Podmínka chemické rovnováhy, rovnice (3.45), má v tomto případě explicitní vyjádření

$$\sum_i \nu_i \left[k_B T \ln \frac{P_i}{P_0} + \mu_{0i}(T) \right] = 0 , \quad (4.51)$$

kde ν_i jsou stechiometrické koeficienty. Tuto rovnici ještě přepíšeme ještě do jiné podoby, která obsahuje chemický potenciál čisté látky s korekcí díky směšovací entropii pomocí koncentrací jednotlivých složek

$$k_B T \sum_i \nu_i \ln c_i + k_B T \ln \frac{P}{P_0} \left(\sum_i \nu_i \right) + \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) = 0 . \quad (4.52)$$

Zavedeme-li ještě *konstantu rovnováhy* chemické reakce

$$K(T) = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i \mu_{0i}(T) \right\} . \quad (4.53)$$

dostaneme **Guldbergův-Waagův zákon** působících hmot

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\sum_i \nu_i} K(T) . \quad (4.54)$$

Tento výraz lze taky zapsat pomocí parciálních tlaků

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = P_0^{\sum_i \nu_i} K(T) . \quad (4.55)$$

V případě $\sum_i \nu_i = 0$, to jest počet vstupujících a vystupujících složek je stejný, dostaneme

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = \frac{\prod_j c_j^{\nu_j^+}}{\prod_l c_l^{\nu_l^-}} = K(T) , \quad (4.56)$$

kde ν_j^+ jsou stechiometrické koeficienty vstupujících komponent do chemické reakce a ν_j^- koeficienty látek z reakce vystupujících.

Zákon působících hmot využijeme při určení termodynamické rovnováhy zředěných elektrolytů. Elektrolyt je roztok aktivní látky v rozpouštědle. Můžeme uvažovat nejjednodušší případ roztoku kuchyňské soli NaCl ve vodě. V roztoku se přitom část molekul soli rozpadne na ionty Na^+ , Cl^- a nastává tak zvaná *disociace*. Proces disociace není ale jednosměrný a stejně jako probíhá v elektrolytu disociace, dochází současně i k *asociaci*, to jest, navázání iontů do neutrálních molekul. V ustáleném termodynamickém stavu jsou oba procesy v rovnováze. Budeme předpokládat, že počet molů rozpouštědla je N_0 . Počet molů aktivní látky je N a počet molů kladných (záporných) iontů je n . *Stupeň disociace* se nazývá poměr $\alpha = n/N$.

Koncentrace aktivní látky je $c = N/N_0$, koncentrace kladných a záporných iontů je $c_{\pm} = n/N_0$ a koncentrace neutrálních molekul je $c_0 = (N - n)/N_0$. Chemická reakce v elektrolytu je



odkud dostaneme stechiometrické koeficienty vstupujících a vystupujících složek do zákona působících hmot. Ten v tomto specifickém případě má tvar

$$\frac{c_+ c_-}{c_0} = K , \quad (4.58)$$

kde K se nazývá disociační konstanta. Jestliže tento výraz přepíšeme pomocí stupně disociace α dostaneme **Ostwaldův zákon** disociační aktivity

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c = K . \quad (4.59)$$

Z tohoto zákona vyplývá, že stupeň disociace roste $\alpha \rightarrow 1$ se zředěním elektrolytu $c \rightarrow 0$ při konstantní teplotě.

Zákon působících hmot je možné zobecnit i na neideální plyny, např. van der Waalsův. V obecném (neideálním) případě je třeba modifikovat vztah (4.47) na

$$\mu(T, P) = k_B T \ln f(T, P) + \mu_0(T) , \quad (4.60)$$

kde $f(T, P)$ je *těkavost* neideálního plynu, která pro van der Waalsův plyn má explicitní vyjádření

$$f(T, P) = \left(P + \frac{a}{v^2} \right) e^{-\frac{2a}{v} - \frac{k_B T}{v-b}} . \quad (4.61)$$

Jiná forma zápisu chemického potenciálu neideálních směsí a roztoků je pomocí *aktivity*. Tato se značí a_i a je mírou odchylky chemického potenciálu komponenty ve směsi vůči chemickému potenciálu čisté látky, to jest

$$\mu_i(T, P) = k_B T \ln a_i(T, P) + \mu_i^0(T, P) , \quad (4.62)$$

kde první člen je na pravé straně je pokles chemického potenciálu díky směšovací entropii ($a_i < 1$) a druhý je entropie čisté látky za stejných termodynamických podmínek. Jelikož aktivita závisí ještě na koncentraci látky ve směsi, zavádí se normalizovaný *koeficient aktivity*

$$\gamma_i(T, P) = \frac{a_i(T, P)}{c_i} , \quad (4.63)$$

kde c_i je koncentrace i -té komponenty. Zákon působících hmot ve stechiometrické rovnováze pro neideální plyn má potom tvar

$$\prod_i (P_i \gamma_i)^{\nu_i} = K_c(T, P) . \quad (4.64)$$

Pro ideální plyn $\gamma_i = 1$.

4.3.2 Osmotický tlak

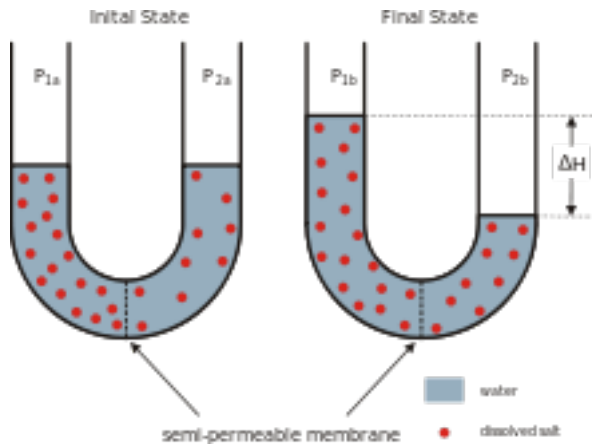
V živých organismech, buňkách v lidském těle nastává situace, kdy roztok v tkáni, buňce je ohraničen polopropustnou stěnou od okolní tkáně tak, že pouze rozpouštědlo (voda) může procházet stěnou. Stěna je nepropustná pro rozpuštěnou látku. Uvažujme situace, kdy roztok v polopropustné slupce je obklopen pouze rozpouštědlem. V termodynamické rovnováze se vyrovnají tlaky rozpouštědla, ale na straně roztoku bude navíc působit tak zvaný *osmotický tlak* rozpuštěné látky, která stěnou nemůže procházet, obr. 4.5. Osmotický tlak označíme Π .

Podmínka termodynamické rovnováhy mezi roztokem a rozpouštědlem je

$$\mu_s(T, P + \Pi, c_s) = \mu_s(T, P) , \quad (4.65)$$

kde $\mu_s(T, P) = \mu_s(T, P, 1)$ je chemický potenciál čistého rozpouštědla. Chemický potenciál roztoku obsahuje dodatečný člen díky směšovací entropii, který pro obecný (neideální) plyn je

$$\mu_s(T, P, c_s) = k_B T \ln [\gamma_s(T, P, c_s) c_s] + \mu_s(T, P) , \quad (4.66)$$



Obrázek 4.5: Laboratorní mechanická realizace osmotického tlaku s polopropustnou membránou mezi dvěma různě koncentrovanými roztoky. Vlevo počáteční stav, vpravo koncový rovnovážný stav. (Zdroj: Wikipedia)

Konečný rovnovážný stav s polopropustnou stěnou docílíme taky tak, že v nejdříve obě komory na obr. 4.5 naplníme rozpouštědlem a pak do jedné z nich (levé) dodáme rozpouštěnou látku, přísadu. Tlak v komoře s rozpouštědlem vzroste o osmotický tlak. Z řešení rovnováhy při osmóze musíme ještě najít, jak se změní chemický potenciál rozpouštědla při změně tlaku. Při izotermickém procesu, který nás zajímá, je to

$$\mu_s(T, P + \Pi) = \mu_s(T, P) + \int_P^{P+\Pi} v(P') dP' . \quad (4.67)$$

Dosazení rovnic (4.66) a (4.67) do rovnice rovnováhy (4.65) dostaneme obecné vyjádření pro osmotický tlak

$$k_B T \ln [\gamma_s(T, P, c_s) c_s] = - \int_P^{P+\Pi} v(P') dP' . \quad (4.68)$$

Jestliže rozpouštědlo je ideální, nestlačitelná kapalina a $\gamma_i = 1$, potom explicitně

$$\Pi v = -k_B T \ln c_s . \quad (4.69)$$

Osmotický tlak je nula, jestliže roztok přejde v čisté rozpouštědlo, $c_s = 1$. Pro slabě zředěný roztok kdy $c_i = 1 - c_s \ll 1$ dostaneme

$$\Pi = k_B T c_i / v . \quad (4.70)$$

4.4 Termodynamika rozhraní a objemových látek

4.4.1 Povrchové jevy

Při popisu rovnováhy dvou fází jsme uvažovali pouze objemové příspěvky do volné energie. Reálně ale rozhraní mezi dvěma fázemi přispívají do energetické bilance a ovlivňují

ustavení termodynamické rovnováhy více fází. Typicky budeme uvažovat přechod kapalina-plyn, kdy formování kapek kapaliny v plynu je ovlivněno povrchovým napětím mezi kapalinou a plynem. Existence povrchového napětí je patrná z toho, že nová fáze nevzniká homogenně v celém objemu, ale v zárodkách, kondenzačních centrech. Povrch kondenzačních jader je zakřivený tak, aby se minimalizovala povrchová energie.

Změna volné energie systému s konečným objemem V a zakřiveným povrchem Σ je

$$dF = -SdT - PdV + \sigma d\Sigma , \quad (4.71)$$

kde σ je *povrchové napětí*. Kladná hodnota znamená, že systém se snaží minimalizovat hraniční povrch. Předpokládejme, že zárodky kapalně fáze mohou vznikat v plynné fázi. Přitom nechť $\mu^{(2)}$, $T^{(2)}$ a $P^{(2)}$ jsou hodnoty chemického potenciálu, teploty a tlaku kapaliny, $\mu^{(1)}$, $T^{(1)}$ a $P^{(1)}$ stejné veličiny pro plyn. V termodynamické rovnováze se vyrovnají teploty i chemické potenciály. Tlaky, díky příspěvku povrchového napětí, nebudou stejné v obou fázích. Rovnováhu mezi tlaky v obou fázích najdeme z minima volné objemové a povrchové energie. Při stejných chemických potenciálech a teplotách v obou fázích platí

$$dF = -P^{(1)}dV^{(1)} - P^{(2)}dV^{(2)} + \sigma d\Sigma . \quad (4.72)$$

Systém kapalina - plyn je uzavřený, proto $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$. Mechanická rovnováha se tedy ustaví pro

$$P^{(2)} = P^{(1)} + \sigma \frac{d\Sigma}{dV^{(2)}} . \quad (4.73)$$

Jestliže zárodky nové fáze jsou ve formě koulí o poloměru r , objem s nejmenším povrchem, potom tlak uvnitř kapek kapaliny v plynu v termodynamické rovnováze je

$$P^{(2)} = P^{(1)} + \frac{2\sigma}{r} . \quad (4.74)$$

Rozdíl tlaků mezi zárodky nové fáze a staré dominantní fáze se nazývá *povrchový Laplaceův tlak*.

U fázových přechodů prvního druhu jsme uvedli, že jedna fáze může existovat v metastabilním stavu i v případě, že chemický potenciál nově vznikající fáze je menší než existující. Povrchová energie nám pomůže odhadnout, kdy existující fáze je stále stabilní, třebaže má větší chemický potenciál než vznikající. Budeme předpokládat, že zárodky nové fáze mají formu koulí. Jestliže označíme N počet molekul plynu (staré fáze), které přejdou do nové (kapalné) fáze, potom dojde ke změně volné energie

$$\Delta F = (\mu^{(2)}(T, P) - \mu^{(1)}(T, P)) N + \sigma \Sigma , \quad (4.75)$$

když jsme předpokládali, že povrchové napětí nezáleží na velikosti povrchu. Opět budeme předpokládat, že nová fáze má tvar koule, potom

$$\Sigma = 4\pi R^2 , \quad Nv^{(2)} = \frac{4\pi}{3} R^3 , \quad (4.76)$$

kde $v^{(2)}$ je měrný objem na jednu částici ve vznikající kapalně fázi. Změna volné energie se vznikem nové fáze potom je

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} (\mu^{(2)} - \mu^{(1)}) \frac{R^3}{v^{(2)}} + 4\pi R^2 \sigma . \quad (4.77)$$

Z tohoto vztahu můžeme najít velikost poloměru R nové fáze $\mu^{(2)} < \mu^{(1)}$, pro který dojde k lavinovému přechodu do nové fáze. Z minimalizace změny volné energie (4.77) dostaneme

$$R_c = \frac{2\sigma v^{(2)}}{\mu^{(1)} - \mu^{(2)}} . \quad (4.78)$$

Hodnotu kritického poloměru nové fáze můžeme najít ještě jinak. V okamžiku, kdy se stará fáze stane nestabilní, se vyrovnají chemické potenciály obou fází

$$\mu^{(2)}(T, P^{(2)}) = \mu^{(1)}(T, P^{(1)}) . \quad (4.79)$$

Pro malý rozdíl tlaků použijeme Taylorův rozvoj $\mu^{(2)}(T, P^{(2)}) = \mu^{(2)}(T, P^{(1)}) + v^{(2)}(P^{(2)} - P^{(1)})$ a dostaneme kritický poloměr ve tvaru

$$R_c = \frac{2\sigma}{P^{(2)} - P^{(1)}} . \quad (4.80)$$

Tento vztah je v souladu s rovnicí (4.74) pro rozdíl tlaků v kapalině a plynu v termodynamické rovnováze.

Povrchové napětí má taky za následek proces **adsorpce**, to jest kumulace atomů na povrchu, rozhraní mezi fázemi. Díky povrchovému napětí je hustota částic na povrchu vyšší než v objemu. Jestliže n_i^s je povrchová hustota i -té složky (fáze), potom změna volné energie při konstantní teplotě a objemu se změnou plochy povrchu Σ

$$dF(\Sigma, n_i^s) = \sigma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s \Sigma . \quad (4.81)$$

Povrchové napětí σ a plocha povrchu Σ jsou Legendreovy sdružené proměnné, které vstupují to termodynamických funkcí. S těmito proměnnými Eulerův vztah termodynamické homogenity v povrchové vrstvě má tvar

$$\sum_i \mu_i n_i^s \Sigma = U - TS - \Sigma \sigma . \quad (4.82)$$

Toto je stejný vztah jako u objemových materiálů, kde pouze objem se nahradí plochou povrchu a tlak záporným povrchovým napětí. Záporným z toho důvodu, že kladné povrchové napětí vede ke kontrakci plochy povrchu. Analogicky k Eulerovu vztahu na povrchu dostaneme Gibbsův-Duhemův vztah pro povrchové termodynamické proměnné

$$\sum_i n_i^s d\mu_i = -\frac{S}{\Sigma} dT - d\sigma . \quad (4.83)$$

V tepelné rovnováze navíc $dT = 0$. Z Gibbsovy-Duhemovy relace potom přímo vyplývá **Gibbsův vztah** pro povrchovou hustotu

$$n_i^s = -\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} . \quad (4.84)$$

Pro směsi ideálních plynů a kapalin můžeme ještě použít vyjádření (4.50) pro chemický potenciál a Gibbsův vztah přepíšeme na závislost povrchového napětí na koncentraci c_i složek

$$n_i^s = -\frac{c_i}{k_B T} \frac{\partial \sigma}{\partial c_i} . \quad (4.85)$$

4.4.2 Termodynamika dielektrik a magnetik

Dosud jsme uvažovali pouze jednoduché systémy, na které nepůsobila žádná vnější síla. Působením vnějších sil se ale mění termodynamické poměry makroskopické látky. První důsledek je zvýšení počtu fází, které mohou v termodynamické rovnováze existovat. Nové fáze díky působení vnějších sil mohou vzniknout interakcí komponent systému s vnějším polem vedoucí na uspořádání celku nebo částí systému, tak aby se minimalizovala vnitřní nebo volná energie termodynamického systému. Jako příklad vnějšího působení budeme uvažovat elektrické pole v dielektriku a magnetické pole v magnetiku. Je jasné, že aby pole vnější pole vedlo na změnu termodynamických poměrů, je nutné aby, systém byl aktivní ve smyslu, že některé jeho extenzivní proměnné jsou legendreovsky sdružené k působícímu poli. K elektrickému poli \mathbf{E} je sdružená proměnná elektrická indukce \mathbf{D} a k magnetickému poli \mathbf{H} je sdružená proměnná magnetická indukce \mathbf{B} . Práce vykonaná elektrickým/magnetickým polem v látce je

$$\delta W = \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} , \quad \delta W = \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} . \quad (4.86)$$

Volná energie termodynamického systému v elektrickém/magnetickém pole potom je

$$dF(T, V, \mathbf{D}) = -SdT - PdV + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} , \quad (4.87)$$

$$dF(T, V, \mathbf{B}) = -SdT - PdV + \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} , \quad (4.88)$$

Abychom termodynamickou úlohu mohli vyřešit i s účinky elektrického/magnetického pole, musíme ještě znát stavovou rovnici svazující vnitřní proměnnou (pole) a vnější (indukce). Tuto rovnici získáme z teorie elektro-magnetismu zavedením tenzorů permitivity ϵ a permeability μ .

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j , \quad B_i = \sum_j \mu_{ij} H_j . \quad (4.89)$$

Obě veličiny, permitivita a permeabilita jsou materiálové parametry, které závisí na odezvě systému na působení vnějšího elektrického/magnetického pole. Pro jednoduchost budeme uvažovat izotropní situaci, kdy tenzor odezvy je diagonální, $\epsilon_{ij} = V\epsilon\delta_{ij}$, $\mu_{ij} = V\mu\delta_{ij}$. Elektrická a magnetická indukce jsou závislé na vnějším poli a na reakci elektrických (dipólových) a magnetických momentů systému. Ty mají tendenci uspořádat se. Uspořádací tendence materiálu se vyjadřují pomocí vektoru elektrické polarizace \mathbf{P} a magnetického momentu \mathbf{M}

$$\delta\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\delta\mathbf{P} , \quad \delta\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\delta\mathbf{M} , \quad (4.90)$$

kde $\delta\mathbf{D}$ a $\delta\mathbf{B}$ jsou změnou nábojové hustoty v systému vyvolané objemové hustoty elektrické a magnetické indukce, to jest, $d\mathbf{D} = \delta\mathbf{D}dV$, $d\mathbf{B} = \delta\mathbf{B}dV$. Z materiálového hlediska nás zajímá změna termodynamického potenciálu indukovaná reakcí systému na působení vnějšího elektrického pole, to jest nezajímá nás změna energie samotným elektrickým polem. Proto se zavádí vlastní hustota vnitřní energie dielektrika (magnetika)

$$dU_c = TdS - PdV + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} , \quad dU_c = TdS - PdV + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} , \quad (4.91)$$

kde $U_c = U - U^2/8\pi$ je vnitřní energie dielektrika bez energie elektrického pole ve vakuu.

Vnitřní energii aktivního materiálu zapíšeme ještě ve formě Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice

$$U_c(T, V, \mathbf{P}) = F_c(T, V, \mathbf{P}) - T \left(\frac{\partial F_c}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{P}}, \quad (4.92)$$

kde jsme zavedli vlastní volnou energii dielektrika $F_c(T, V, \mathbf{P}) = F(T, V, \mathbf{P}) + V(\epsilon - 1)E^2/8\pi$. Přitom jsme předpokládali, že dielektrická konstanta ϵ nezávisí na působícím elektrickém poli E . Analogicky pro magnetika platí

$$U_c(T, V, \mathbf{M}) = F_c(T, V, \mathbf{M}) - T \left(\frac{\partial F_c}{\partial T} \right)_{V, \mathbf{M}}, \quad (4.93)$$

a $F_c(T, V, \mathbf{M}) = F(T, V, \mathbf{M}) + V\chi H^2/2$. Místo permeability μ jsme zavedli *magnetickou susceptibilitu* ze vztahu $\mathbf{M} = V\chi_m \mathbf{H}$ platného pro slabá magnetická pole.

Od volné energie můžeme ještě přejít ke Gibbsovu potenciálu s nezávislými proměnnými T, P a \mathbf{E}/\mathbf{H}

$$dG(T, P, \mathbf{E}) = -SdT + VdP - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}, \quad (4.94)$$

$$dG(T, P, \mathbf{H}) = -SdT + VdP - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}. \quad (4.95)$$

Termodynamika dielektrik a magnetik je důležitá pro zkoumání elektro/magneto-mechanických vlastností, případně elektrických/magnetických kalorických jevů. Typickým elektro/magneto-mechanickým jevem je **elektro/magnetostrikce**. Při tomto procesu dochází k objemové deformaci objemového dielektrika, magnetika působením vnějšího elektrického/magnetického pole. Za předpokladu, že vnější pole je slabé, a dielektrikum-/magnetikum je izotropní, můžeme považovat polarizaci/magnetizaci za lineárně závislou na vnějším poli, to jest, susceptibilita nezávisí na poli. Změna volné energie, Gibbsova potenciálu díky slabé izotermické změně elektrického/magnetického pole je

$$\Delta G(P, \mathbf{E}) = -\frac{1}{2}V\chi_e E^2, \quad \Delta G(P, \mathbf{H}) = -\frac{1}{2}V\chi_m H^2. \quad (4.96)$$

Objemová změna indukovaná vnějším elektrickým polem potom je

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{E}} = -\frac{1}{2}E^2 \frac{\partial}{\partial P} (V\chi_e)_T = \frac{1}{2}E^2 V \left[\beta\chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P} \right)_T \right], \quad (4.97)$$

kde β je koeficient izotermické stlačitelnosti. Analogicky pro objemovou deformaci slabým magnetickým polem

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{H}} = -\frac{1}{2}H^2 \frac{\partial}{\partial P} (V\chi_m)_T = \frac{1}{2}H^2 V \left[\beta\chi_m - \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial P} \right)_T \right]. \quad (4.98)$$

Tato vnějším polem indukovaná objemová změna dielektrika/magnetika je magnetostrikční jev. Znaménko změny závisí nam elektro/magneto-strikčním parametru

$$\Delta_e = \beta\chi_e - \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial P} \right)_T, \quad \Delta_m = \beta\chi_m - \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial P} \right)_T. \quad (4.99)$$

Susceptibility jsou materiálové parametry, které určíme buďto ze stavové rovnice nebo z Gibbsova potenciálu, Gibbsovy volné energie

$$\chi_e = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_T, \quad \chi_m = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T. \quad (4.100)$$

Z fundamentální rovnice (4.94)/(4.95) pro Gibbsov potenciál dostaneme tak zvaný **piezoelektrický/piezomagnetický jev**. Ze záměnnosti druhých derivací dostaneme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial P_i}{\partial P} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial H_i} \right)_T = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial P} \right)_T. \quad (4.101)$$

Piezoelektrický jev, elastické deformace krystalu způsobené tlakem indukovanou změnou elektrické polarizace, nachází široké využití radiotechnice a elektroakustice.

Prakticky významným magnetokalorickým jevem je **Debyeova metoda magnetického chlazení**. Tato metoda využívá možnost snižování teploty magnetických látek jejich demagnetizací, to jest redukcí magnetizace v slabém magnetickém poli. Magnetizací látky působením vnějšího magnetického pole se vygeneruje teplo, které můžeme zapsat ve tvaru

$$\Delta Q = \int T dS = T \Delta S. \quad (4.102)$$

Entropii určíme ze změny entalpie během magnetizování materiálu,

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{2} H^2 \frac{\partial}{\partial T} (\chi_m V)_P. \quad (4.103)$$

Teplo vygenerované při izotermicko-izobarické magnetizaci je

$$\Delta Q = \frac{1}{2} T H^2 V \vartheta, \quad (4.104)$$

kde jsme označili

$$\vartheta = \chi_m \alpha + \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_P, \quad (4.105)$$

kde $\alpha = V^{-1} (\partial V / \partial T)_P$ je koeficient objemové roztažnosti. V nízkých teplotách můžeme zanedbat koeficient objemové roztažnosti a pro paramagnetické materiály můžeme využít *Curieův zákon* pro teplotní závislost magnetické susceptibility

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (4.106)$$

kde C Curieova konstanta úměrná kvadrátu velikosti lokálního magnetického momentu. Magnetizační teplo při izotermicko-izochorické změně magnetického pole dH potom v nízkých teplotách je

$$dQ = -\frac{HVC}{T} \sum_i dH_i. \quad (4.107)$$

To znamená, že při magnetizaci paramagnetického vzorku ($dH_i > 0$) dochází k vylučování tepla ($dQ < 0$) a pro demagnetizaci paramagnetika ($dH_i < 0$) je teplo naopak potřeba dodat.

K ochlazování pomocí demagnetizace se využije adiabatický děj. Systém adiabaticky izolujeme, tudíž nebude systému při demagnetizaci dodáváno vnější teplo a teplota se bude nutně snižovat. Pro odhad snížení teploty při adiabatické demagnetizaci dostaneme z fundamentální rovnice pro entalpii

$$dH = TdS + VdP - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} . \quad (4.108)$$

Odkud ze záměnnosti druhých derivací

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H_i} \right)_{S,P} = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial S} \right)_{P,\mathbf{H}} = - \left(\frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{P,\mathbf{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P,\mathbf{H}} = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{P,\mathbf{H}} , \quad (4.109)$$

kde C_H je tepelná kapacita při konstantním magnetickém poli. S použitím Curieova zákona pak

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H_i} \right)_{S,P} = \frac{CH}{TC_H} > 0 . \quad (4.110)$$

Při adiabatické demagnetizaci ($dH_i < 0$) dochází k ochlazování paramagnetika. Tato metoda ochlazování funguje pouze pro paramagnetické látky, pro které platí, že magnetizace s rostoucí teplotou klesá. Dolní mezí aplikovatelnosti potom je kritická teplota přechodu látky do feromagnetického stavu, kdy se magnetické momenty uspořádají ve směru pole a zůstanou spořádané i po vypnutí magnetického pole. U látek jejichž magnetický moment je dán magnetickými momenty atomů lze dosáhnout teplot kolem $10^{-3}K$. Nižších teplot je potom možné dosáhnout pro látky, jejichž magnetické chování je důsledkem existence a interakce jaderných spinových (magnetických) momentů, pro něž jsou kritické teploty mnohonásobně nižší než u atomových magnetických momentů.

Kapitola 5

Základy statistického popisu termodynamiky

5.1 Základní teoretické pojmy a formalismus statistické mechaniky

Cílem termodynamiky je popis a pochopení chování makroskopických systémů, které jsou v rovnováze s tepelným rezervoárem. Termodynamika sama o sobě nemůže zdůvodnit, odkud se berou základní zákonitosti a zda jsou v souladu s mikroskopickou dynamikou elementárních objektů, ze kterých se makroskopické objekty, jako základní elementy termodynamického popisu, skládají. První termodynamický zákon je samozřejmě přímým důsledkem zákona zachování energie v makroskopických podmínkách. K jeho přijetí nepotřebujeme bližší znalost mikroskopické dynamiky. Přijetí druhého termodynamického zákona a nevratnosti v termodynamice je méně přímočaré.

Podstatné pro termodynamický popis je to, že relevantní časová škála, na které pozorujeme makroskopické děje, je mnohem větší než časové škály mikroskopických procesů elementárních objektů, ze kterých se makroskopická tělesa skládají. Takže makroskopicky rovnovážný stav neznamena vymizení mikroskopické dynamiky, ale pouze nezávislost makroskopických parametrů na dynamických fluktuacích mikroskopických veličin. Termodynamická rovnováha z mikroskopického hlediska je tedy kvazistacionární stav, kde jsou mikroskopické dynamické fluktuace efektivně vystředovány. To znamená, že časový vývoj v termodynamice již není časovým vývojem mikroskopických objektů, ale vývojem veličin vystředovaných přes mikroskopické fluktuace. Takže v termodynamice nelze ani očekávat, že odvodíme z prvních mikroskopických principů dynamiku termodynamických stavů. Nicméně i tak je důležité zjistit, do jaké míry jsou důsledky nevratnosti z druhého termodynamického zákona v souladu s mikroskopickou dynamikou.

Třetí termodynamický zákon je v termodynamice čistě empirická záležitost a k jeho hlubšímu pochopení potřebujeme znát detaily mikroskopické dynamiky, hlavně pak makroskopickými důsledky rozdílu mezi klasickou a kvantovou mikroskopickou dynamikou.

V neposlední řadě k úplnému termodynamickému popisu potřebujeme znát stavové rovnice. Bez mikroskopického základu tyto rovnice lze pouze postulovat z expe-

rimentálních pozorování. Abychom omezili závislost termodynamického popisu na empirických a fenomenologických vstupních parametrech, pokusíme se dospět k termodynamickým zákonům a termodynamickému popisu z mikroskopické dynamiky. Tento postu rozdělíme do dvou částí. Nejdříve se pokusíme vybudovat termodynamiku v rámci klasické dynamiky částic a později pak termodynamiku kvantových systémů. První krok je jednodušší a je dostatečný pro vysokoteplotní děje. Kdežto druhý, úplnější postup je nezbytný pro správný nízkoteplotní popis termodynamické rovnováhy.

Základní reprezentační prostory pro klasickou a kvantovou mechaniku jsou různé. V prvním postupu budeme vycházet z klasické hamiltonovské mechaniky a z ní vyplývajícího statistického popisu ne plně mikroskopicky charakterizovatelného souboru mnoha částic. Tak vytvoříme rámec **klasické statistické mechaniky**. Jejím cílem je vytvořit mikroskopické modely pro stavové rovnice termodynamického popisu.

5.1.1 Fázový prostor, mikroskopické a makroskopické stavy

Statistická mechanika (fyzika) se zabývá popisem souboru N hmotných částic, jejichž dynamika se řídí zákony buďto klasické nebo kvantové mechaniky. I když kvantová mechanika je obecnější než mechanika klasická, přesto z pedagogických důvodů nejdříve rozebereme statistický popis klasických částic.

N klasických částic je popsáno $3N$ souřadnicemi (x_1, y_1, z_1, \dots) a $3N$ hybnostmi $(p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots)$. Tzn. že stavu N částic odpovídá bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru. Obecně tento bod označíme $X = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \in \mathbb{R}^{6N}$. Pohybové rovnice pro tento bod jsou Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (5.1)$$

Jelikož Hamiltonovy rovnice jsou diferenciálními rovnicemi 1. řádu, potom pohyb hmotného bodu X v čase t je plně určen počáteční hodnotou X^0 v čase $t = 0$. Fázový prostor je tedy geometrickým prostorem transformujícím vývoj N -částicového systému do geometrické trajektorie. Ve statistické fyzice se budeme zabývat pouze hamiltoniány, které vedou na jednoznačné trajektorie (vyloučeny tedy jsou tzv. bifurkace dynamických trajektorií).

Nejjednodušším příkladem fázového prostoru je fázová rovina (qp) . Typickými trajektoriemi zde jsou harmonický oscilátor popsaný elipsami případně pohyb částice v potenciálové jámě (pravoúhelník).

Bodem v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru budeme nazývat *mikroskopickým stavem*. Tento stav je jednoznačně určen $6N$ souřadnicemi ve fázovém prostoru. V praxi je však nemožné určit všech $6N$ parametrů jednoznačně definující evoluci N -částicového systému. Jelikož jsme schopni experimentálně určit pouze některé charakteristiky systému (globální integrály pohybu jako je např. energie), potom nemáme dostatečný počet proměnných, pomocí kterých bychom rozlišili jednotlivé mikroskopické stavy. Proto ne jednotlivé mikroskopické stavy jsou pro nás důležité, ale spíše soubory mikroskopických stavů, které vyhovují určitým makroskopickým podmínkám (např. mají stejnou energii, atd.) a které nazýváme *makroskopické stavy*. Úkolem fyzikální teorie je ze zadaných experimentálních faktů zkonstruovat dynamické rovnice pro fundamentální objekty daného

problému. Fundamentálními objekty jsou takové veličiny, které se dají dostupnými (experimentálními) prostředky rozlišit.

Jelikož v systémech s mnoha částicemi jsme schopni rozlišovat pouze makroskopické veličiny, jsou fundamentální objekty statistické mechaniky makroskopické stavy.

5.1.2 Statistický popis, fázová kapalina, Liouvilleův teorém

Mechanika, kde elementárními objekty jsou makroskopické stavy, se stává statistickou teorií, statistickou mechanikou. Makroskopickými stavy totiž do mechaniky vstupuje teorie pravděpodobnosti, neboť všechny mikroskopické stavy, které odpovídají jedinému makroskopickému stavu, jsou z hlediska statistické mechaniky ekvivalentní, a tedy nerozlišitelné. Tzn. statistický popis má v mechanice za cíl popsat vývoj neúplně určeného mechanického systému.

Předpokládejme nyní, že makroskopický stav je popsán souborem makroskopických veličin, funkcí na $6N$ -rozměrném prostoru $F_1(x), \dots, F_n(x)$, přičemž $n \ll N$. Potom makroskopickým stavem $\Phi = (f_1, \dots, f_n)$ je část *fázového objemu* Γ_Φ daná vzorem bodu $\Phi \in R^n$, tj.

$$\Gamma_\Phi = \{F_1^{-1}(f_1) \cap F_2^{-1}(f_2) \dots F_n^{-1}(f_n)\} \quad (5.2)$$

Tzn. makroskopický stav neurčuje mikroskopické souřadnice ve fázovém prostoru jednoznačně. Souřadnice ve fázovém prostoru X jsou náhodné veličiny a musíme přejít na statistický popis.

Od každé fyzikální teorie očekáváme, že je schopna determinovat vývoj elementárních objektů. Tak i statistická mechanika, jakožto fyzikální teorie, musí nalézt dynamickou rovnici pro makroskopické stavy nebo funkci na makroskopických stavech. Touto rovnicí je *Liouvilleova rovnice*, která je dynamickou rovnicí pro *fázovou kapalinu*. Jak jsme viděli, tak makroskopické veličiny jsou náhodnými proměnnými. Jevy jsou jednotlivé mikroskopické stavy, body fázového prostoru. Makroskopickému stavu odpovídá část (souvislá nebo nesouvislá) fázového objemu. Proto zavedeme *distribuční, rozdělovací funkci* (z teorie pravděpodobnosti) neboli fázovou hustotu pravděpodobnosti rozložení mikroskopických stavů odpovídajících danému makrostavu Φ . Označíme tuto hustotu $w(x, t)$. Liouvilleova rovnice je dynamickou rovnicí popisující časový vývoj funkce $w(x, t)$. Funkce $w(x, t)$ popisuje geometricky časový vývoj fázové kapaliny s hustotou $w(x, t)$. Ukážeme, že v důsledku Hamiltonových rovnic je fázová kapalina *nestlačitelná*. Vzhledem k makroskopickým stavům vyjadřuje $w(x, t)$ pravděpodobnost, že mikroskopický stav X v čase t realizuje makroskopický stav Φ .

Liouvilleova rovnice je přímým důsledkem Hamiltonových rovnic 5.1. Platí

$$\frac{dw(x, t)}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dH}{dp_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dH}{dq_i} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \{w, H\} + \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (5.3)$$

kde $\{ \}$ označuje Poissonovy závorky. V dalším kroku využijeme nestlačitelnosti fázové kapaliny. Tj.

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma_0} \frac{\partial X^t}{\partial X_0} dX^0 = 0, \quad (5.4)$$

kde $\frac{\partial X^t}{\partial X^0} = \det\left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}\right) = D(t)$ je jakobián kanonické transformace z času $t_0 \rightarrow t$. Předpokládáme, že jednotlivé fázové trajektorie se neprotínají, tj. kanonická transformace je jednoznačná. Označíme

$$a_{ij} = \frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}; \quad \frac{\partial D}{\partial a_{ij}} = D_{ij}.$$

Z vlastností determinantu víme, že $\sum_k D_{ik} a_{jk} = \delta_{ij} D$. Platí tedy

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= \sum_{i,k}^{6N} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_k^0} \right) = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^0} = \sum_{i,k,l}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} \frac{\partial X_l^t}{\partial X_k^0} \\ &= \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} a_{jk} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} = D \sum_l^{6N} \frac{\partial \dot{X}_l^t}{\partial X_l^t}. \end{aligned}$$

Z pohybových rovnic získáme

$$\sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_j}{\partial X_j} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0.$$

S použitím těchto vztahů dostaneme

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} D(t) dX^0 = 0.$$

Vztah (5.4) se někdy nazývá *Liouvilleův teorém* o nestlačitelnosti fázové kapaliny. Hustota na fázovém prostoru $w(x, t)$ musí být normována na jednotku.

$$1 = \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = 0$$

Poslední rovnici můžeme ještě upravit

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} (w(X^t, t) D(t)) dX^0 = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} w(X^t, t) D(t) dX^0.$$

Jelikož fázový objem Γ_0 může být libovolně malý, potom $\frac{d}{dt} w(X^t, t) = 0$. Dostáváme tak **Liouvilleovu rovnici** charakterizující dynamiku fázové kapaliny

$$\frac{\partial}{\partial t} w(X^t, t) = \{H, w\}. \quad (5.5)$$

5.2 Matematická statistika a teorie pravděpodobnosti

Jestliže popisujeme systém, který se skládá z velkého počtu elementárních objektů, potom je zapotřebí tyto objekty nějakým způsobem započítávat a klasifikovat. Jelikož, jak uvidíme později, makroskopické veličiny nezávisí na konkrétní realizaci mikrostavu, tj. okamžitých poloh a rychlostí jednotlivých částic, je nutné zavést pojmy jako jsou pravděpodobnost, permutace, kombinace, stochastická proměnná atd. Těmito elementárními jevy se budeme zabývat v této kapitole.

5.2.1 Permutace, kombinace, pravděpodobnost

Jestliže popisujeme systém s velkým počtem objektů, tak je mnohdy potřeba z tohoto systému vybrat podsystem s určitými vlastnostmi, které splňuje jen část z celkového počtu objektů. K tomuto účelu je dobré zavést kombinatorické pojmy jako jsou *permutace* a *kombinace*.

Permutace je libovolný, uspořádaný výběr objektů.

Kombinace je libovolný výběr objektů bez zohlednění uspořádání.

Tzv. permutace a kombinace jsou specifická omezení výběru z dané množiny prvků. Co nás bude zajímat je *počet možných výběrů* nebo počet realizací určitého typu výběru.

Příklad 5.2.1. Počet permutací N prvků

$$P_N = N(N - 1) \dots 2 = N!.$$

Příklad 5.2.2. Počet různých permutací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$P_n^N = N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!}.$$

Příklad 5.2.3. Počet různých kombinací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$C_n^N = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N - n)!}.$$

Třebaže pojmy permutace a kombinace jsou jednoznačně definovány, nemusí být v praxi mnohdy zcela jasné, zda-li se jedná o kombinatorický či permutační výběr.

Ve fyzice, a nejen tam, nás zajímá spíše než celkový počet možných realizací, poměr mezi možnými a všemi realizacemi, tj. dostáváme se k pojmu *kombinatorické pravděpodobnosti* (existuje ještě také množinová, čili axiomatická pravděpodobnost). Mnohdy také mluvíme o *poměrné četnosti výskytu* daného jevu. Např. házíme-li kostkou, pravděpodobnost, že padne některé číslo (poměrná četnost jednotlivých čísel) je $1/6$.

Pravděpodobnost je číslo vyjadřující poměr mezi počtem realizací určitého jevu a celkovým počtem možných realizací.

To znamená, že pravděpodobnost lze chápat jako nezápornou funkci $P(A)$ na jevovém poli \mathcal{A} ($\ni A$), splňující následující vlastnosti:

1. $\mathcal{A} \ni A \longrightarrow P(A) \in [0, 1]$
2. Pravděpodobnost jistého jevu se rovná jedné a pravděpodobnost prázdného jevu se rovná nule.

$$P(I) = 1 \quad \wedge \quad P(\emptyset) = 0.$$

3. Jestliže se dva jevy vylučují, tzn. jeden jev nemůže nastat současně s druhým, pak je pravděpodobnost výskytu jednoho nebo druhého jevu rovna součtu pravděpodobností jednotlivých jevů.

$$AB = 0 \Rightarrow P(A + B) = P(A) + P(B).$$

4. Jestliže se zajímáme o poměrnou četnost jevu A při současné realizaci jevu B $P(AB)$, potom mluvíme o podmíněné pravděpodobnosti jevu A jevem B a platí pro ni

$$P(A|B) = \frac{P(AB)}{P(B)}.$$

5. Jestliže jevy A, B jsou *nezávislé*, pak platí

$$P(AB) = P(A)P(B).$$

Mnohdy je užitečné použít množinovou charakterizaci jevů, tzn. *sjednocení jevů*: $A + B \iff A \cup B$ a *průnik jevů*: $AB \iff A \cap B$.

Často se tedy píše $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$ a $P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$.

Tyto pravděpodobnostní pojmy budeme ilustrovat na několika příkladech.

Příklad 5.2.4. Dokažte, že $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$.

Můžeme psát $A \cup B = A \cup (\bar{A} \cap B)$, přičemž $\bar{A} = I \setminus A$ je doplněk množiny A (jevu A). Tedy $A \cap \bar{A}B = 0$ a $P(A \cup B) = P(A) + P(\bar{A}B)$. Současně $P(B) = P(A \cap B) + P(\bar{A} \cap B)$. Vzájemným odečtením dostaneme $P(A \cup B) - P(B) = P(A) - P(A \cap B)$.

Příklad 5.2.5. Máme n koulí, které máme rozdělit do N krabic. Je třeba najít pravděpodobnost, že v jedné libovolné krabici bude k koulí za předpokladu, že

- koule jsou neekvivalentní (Maxwell-Boltzmann),
- koule jsou ekvivalentní (Bose-Einstein),
- koule jsou ekvivalentní, ale v jedné krabici smí být maximálně jedna koule (Fermi-Dirac).

Nejdříve spočítáme počet všech realizací rozdělení n koulí do N krabic:

- Pro každou kouli máme N možností, tj. $Z_{MB} = N^n$.
- Jelikož jsou koule nerozlišitelné, potom počet možných rozmístění získáme tak, že mezi n koulí vkládáme $N - 1$ dělítek. Přičemž do první krabice dáme všechny koule, které jsou před prvním dělítkem, atd. Celkem tedy máme $Z_B = \binom{n+N-1}{n}$.

c) Jestliže $n > N$, potom $Z_{FD} = 0$, jestliže $n < N$, tak počet realizací je dán počtem možných výběrů n krabic (obsazených) z celkového počtu N , tj. $Z_{FD} = \binom{N}{n}$.

V dalším kroku je potřeba najít pravděpodobnost, že ve vybrané krabici je k koulí.

- Máme $\binom{n}{k}$ možností vybrat k koulí z n . Zbýlých $n - k$ koulí je potřeba rozdělit do $N - 1$ krabic.

$$P_{MB}(k; n, N) = \binom{n}{k} (N - 1)^{n-k} \frac{1}{N^n} = \binom{n}{k} \left(\frac{1}{N}\right)^k \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{n-k}$$

b) Jelikož koule jsou ekvivalentní, tak stačí uvažovat pouze počet možností, kterými lze rozdělit $n - k$ koulí do $N - 1$ krabic. Tj.

$$P_{BE}(k; n, N) = \frac{\binom{n-k+N-2}{n-k}}{\binom{n+N-1}{n}}$$

c) V krabici může být maximálně jedna koule ($k \leq 1$) a $n \leq N$. Potom analogicky k předchozímu případu získáme

$$P_{FD}(1; n, N) = \frac{\binom{N-1}{n-1}}{\binom{N-1}{n}} = \frac{n}{N}$$

5.2.2 Stochastické (náhodné) proměnné a distribuční funkce

V předchozím příkladě jsme viděli elementární aplikaci fyzikálních rozdělání (distribučních funkcí). Abychom pochopili lépe význam distribučních funkcí, je třeba zavést pojem stochastické (náhodné) proměnné.

Náhodná proměnná je zobrazení z jevové množiny \mathcal{A} do reálných čísel

$$X : \mathcal{A} \ni A \longrightarrow R_1, X = \{x_1, x_2, \dots\},$$

přičemž inverzní zobrazení přiřazuje každému intervalu nějaký jev z \mathcal{A} .

Náhodné proměnné mohou být buďto diskrétní, kdy hodnoty náhodné proměnné X jsou diskrétní čísla x_1, x_2, \dots nebo spojitý interval.

Distribuční funkce Nezáporná funkce f definovaná na hodnotách náhodných proměnných s vlastností úplnosti:

$$\sum_i f(x_i) = 1 \text{ případně } \int dx f(x) = 1 \quad (5.6)$$

se nazývá pravděpodobnostní distribuční funkce.

Momenty distribučních funkcí V dalším bude výhodné definovat momenty distribuční funkce, neboť většinou ty jsme schopni určit, na rozdíl od distribuční funkce jako takové.

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i) \text{ případně } \langle X^n \rangle = \int x^n f(x) dx \quad (5.7)$$

Přičemž velkými písmeny označujeme náhodné proměnné, malými její hodnoty.

Znalost všech momentů náhodné proměnné dává úplnou informaci o náhodném procesu nebo distribuční funkci.

Variance (rozptyl) náhodné proměnné je

$$\sigma(X) = [\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2]^{1/2} \quad (5.8)$$

Charakteristická funkce může být vhodnější pro popis problému než distribuční funkce. Jedná se o Fourierův obraz distribuční funkce.

$$\Phi(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int d\mu(x) e^{ikx} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (5.9)$$

kde míra $\mu(x)$ je buďto bodová pro diskrétní náhodné proměnné nebo Lebesguova pro spojitě.

Kumulantní rozvoj

$$\Phi(k) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(x) \right\},$$

kde $C_n(x)$ je n -tý kumulant charakteristické funkce.

$$C_1(x) = \langle x \rangle, C_2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Jestliže máme dvě náhodné proměnné X, Y , potom lze X x Y opět chápat jako náhodnou proměnnou, přičemž společná distribuční funkce bude $f(x, y)$. Můžeme definovat několik veličin

Kovariance

$$\text{cov}(X, Y) = \int d\mu(X) d\mu(Y) f(x, y) (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (5.10)$$

přičemž $f_x(x) = \int d\mu(y) f(x, y)$ a $f_y(y) = \int d\mu(x) f(x, y)$.

Korelace je dalším významným pojmem, definovaný následovně

$$\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma(x)\sigma(y)} = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{[(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)(\langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2)]^{1/2}} \quad (5.11)$$

Korelace tedy určuje míru závislosti mezi veličinami X a Y , přičemž $\text{cor}(X, X) = 1$ a naopak, jestliže $\text{cor}(X, Y) = 1 \Rightarrow X = Y$.

Binomické rozdělení

Představme si, že máme sérii N statisticky nezávislých pokusů s dvěma možnými výsledky. Těm přiřadíme náhodnou proměnnou X s hodnotami ± 1 . Přičemž nechť pravděpodobnost, že při jednom získáme výsledek 1 je p a výsledek -1 získáme s pravděpodobností $q = 1 - p$. Zajímá nás nyní pravděpodobnost, že z N pokusů získáme právě n výsledků +1. Jelikož s jedná o nezávislé pravděpodobnosti, potom hledané číslo je

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (5.12)$$

Celková pravděpodobnost výsledku N pokusů musí být 1, tedy

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

Snadno určíme momenty binomického rozdělení:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!n}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{d}{dp} \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = p \frac{d}{dp} (p+q)^N = Np$$

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) = \left(p \frac{d}{dp} \right)^2 \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = (Np)^2 + Npq$$

Rozptyl tedy je

$$\sigma_N^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq.$$

Stirlingova formule

V limitě velkých čísel, velkého počtu realizací $N \rightarrow \infty$ potřebujeme analyticky vyjádřit faktoriály a kombinatorická čísla. Takové potřebné analytické vyjádření nabízí **Stirlingova formule**

$$N! \doteq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (5.13)$$

která platí asymptoticky v limitě $N \rightarrow \infty$. Jednoduché odvození vedoucího řádu závislosti faktoriálu na mocnině N lze dostat z následujícího vyjádření:

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_1^N dm \ln m = N \ln N - N + 1$$

což vede na závislost $N! \approx (N/e)^N$.

Přesnější odvození asymptotického chování faktoriálu získáme z integrální reprezentace gamma funkce. Platí

$$n! = \int_0^{\infty} dt t^n e^{-t} = \int_0^{\infty} dt e^{f(t)}$$

kde jsme označili $f(t) = n \ln t - t$. V limitě velkého n je hlavní příspěvek do integrálu koncentrován kolem sedlového bodu odpovídajícího minimu funkce $f(t)$. Snadno zjistíme, že sedlový bod je pro $t = n$. Zavedeme nyní proměnnou $\xi = t - n$. V této proměnné rozvineme exponent kolem sedlového bodu.

$$f(n + \xi) - f(n) = -\frac{\xi^2}{n} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(\xi/n)^m}{m+2} = -\eta^2 + g\left(\eta\sqrt{\frac{2}{n}}\right),$$

když jsem označili $\eta = \xi/\sqrt{2n}$. Tudíž

$$n! = e^{f(n)} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left\{-\eta^2 + g\left(\sqrt{\frac{2}{n}}\eta\right)\right\} = \sqrt{2n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\eta e^{-\eta^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{g\left(\eta\sqrt{\frac{2}{n}}\right)^m}{m!}.$$

První člen tohoto rozvoje je Stirlingovo asymptotické vyjádření faktoriálu.

Výpočet asymptotických integrálů metodou největšího spádu

Užitečná metoda výpočtu asymptotických hodnot integrálů analytických funkcí je tak zvaná metoda největšího spádu. Tato metoda dává předpis asymptotického chování integrálu typu $\int_0^{\infty} dt \exp\{-xh(t)\}$ v limitě $x \rightarrow \infty$ pro funkce $h(t) \geq 0$. Obecně platí následující tvrzení

Tvrzení 5.2.1. *Nechť $g(t)$ je omezená a spojitá funkce pro $0 \leq t < \infty$ a $g(0) \neq 0$. Nechť dále $h(t)$ je reálná a spojitá funkce na intervalu $[0, \infty)$, přičemž $h(t) < h(0)$ pro všechna $t > 0$. Jestliže derivace $h'(t)$ existuje na intervalu $[0, \delta]$ pro některé δ , přičemž $h'(0) = 0$ a existují druhá derivace v počátku $h''(0) > 0$ a integrál $\int_0^{\infty} \exp\{zh(t)\} dt$ pro $\Re z > 0$, potom v limitě $z \rightarrow \infty$*

$$\int_0^{\infty} g(t) e^{zh(t)} dt \sim g(0) \sqrt{\frac{\pi}{-2zh''(0)}} e^{zh(0)}, \quad (5.14)$$

pro $|\arg z| \leq \pi/2 - \alpha$ a $0 < \alpha < \pi/2$.

Z podmínek $h(t) < h(0)$ a $h'(0) = 0$ plyne, že $h''(0) < 0$. Z věty o střední hodnotě pro spojitě funkce reálné proměnné pro každé $\epsilon > 0$ najdeme $\delta > 0$ takové, že

$$|h(t) - h(0) - \frac{1}{2}h''(0)t^2| \leq \epsilon t^2$$

pro všechna $t \leq \delta$. Z této nerovnosti dostaneme dolní a horní mez pro integrál na intervalu $[0, \delta]$

$$\int_0^{\delta} e^{z(h(0)+1/2t^2h''(0)-\epsilon t^2)} dt < \int_0^{\delta} e^{zh(t)} dt < \int_0^{\delta} e^{z(h(0)+1/2t^2h''(0)+\epsilon t^2)} dt.$$

Dále platí

$$\int_{\delta}^{\infty} e^{zh(t)} dt = \int_{\delta}^{\infty} e^{(z-1)h(t)} e^{h(t)} dt < e^{(z-1)h(\delta)} \int_{\delta}^{\infty} e^{h(t)} dt \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0.$$

To znamená, že v limitě $z \rightarrow \infty$ do integrálu přispívá pouze integrand z blízkosti maxima integrandu. Toto platí taky pro horní a dolní mez, které pak můžeme explicitně spočítat

$$\int_0^\infty e^{z(h(0)+1/2t^2h''\pm\epsilon t^2)} dt = \sqrt{\frac{\pi}{-2z[h''(0) \pm \epsilon]}}$$

pro $\Re z > 0$ a odmocnina je brána z levé komplexní poloroviny. Jelikož ϵ je libovolné obě meze v limitě $z \rightarrow \infty$ splynou a definují výslednou hodnotu hledaného integrálu.

Metoda největšího spádu funguje pro integrály na kladné poloose. V komplexní rovině potom metoda největšího spádu přechází v metodu *sedlového bodu*, kterou později použijeme pro odvození nejpravděpodobnějšího statistického rozdělení v oddílu sec:Darwin.

5.2.3 Zákon velkých čísel a centrální limitní věta

Ve statistické fyzice se zajímáme o systémy s velkým počtem částic, a tedy s velkým počtem možných stavů (jevů). Proto nás zajímají v první řadě pravděpodobnost distribuční funkce v limitě velkých počtů pokusů $N \rightarrow \infty$. V této limitě budeme využívat dvou teorémů.

Tvrzení 5.2.2 (Zákon velkých čísel (Bernoulli)). *Jestliže pravděpodobnost výskytu daného jevu A je $P(A) = p, 0 < p < 1$ a $h_A(N)$ je poměrná četnost jevu A v posloupnosti N nezávislých pokusů. Potom*

$$\lim_{N \rightarrow \infty} h_A(N) = p. \quad (5.15)$$

Důkaz. Platí

$$P(|h_A(N) - p| < \epsilon) = \sum_{k: |k - Np| < N\epsilon} \binom{N}{k} p^k q^{N-k},$$

neboť se jedná o nezávislé pokusy. Jelikož z binomického rozdělení víme, že

$$\sum_{k=0}^N (k - Np)^2 \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = Npq$$

potom

$$\begin{aligned} Npq &\geq \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} (k - Np)^2 \geq \epsilon^2 N^2 \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \\ \sum_{|k - Np| \leq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} &= 1 - \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \geq 1 - \frac{pq}{\epsilon^2 N} \end{aligned}$$

V limitě $N \rightarrow \infty$ tedy $P(|h_A(N) - p| < \epsilon) \rightarrow 1$, tudíž $h_A(N) \rightarrow p$. \square

Tvrzení 5.2.3 (Centrální limitní věta). *Jestliže náhodná proměnná X je charakterizována distribuční funkcí $f(x)$, potom nová náhodná proměnná $Y_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i - \langle x \rangle$ (x_i mají stejnou distribuční funkci, N je počet realizací proměnné Y) je v limitě $N \rightarrow \infty$ charakterizována gaussovskou distribuční funkcí*

$$f(y_N) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}} e^{-Ny_N^2/2\sigma^2}, \quad (5.16)$$

kde $\langle X \rangle = \int d\mu(x)xf(x)$ a $\langle \sigma^2 \rangle = \int d\mu(x)x^2f(x) - [\int d\mu(x)xf(x)]^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

Důkaz. Charakteristická funkce náhodné proměnné y_N je

$$\begin{aligned} \Phi_{Y_N} &= \int d\mu(x_1) \dots d\mu(x_N) f(x_1) \dots f(x_N) e^{ik \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)} = \left[\phi_X \left(\frac{k}{N} \right) \right]^N = \\ &= \left[1 - \frac{k^2}{2N^2} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \right]^N = e^{-\frac{k\sigma^2}{2N}}. \end{aligned}$$

zpětnou Fourierovou transformací získáme výsledek. \square

Příklad 5.2.6 (Přiblížení binomického rozdělení gaussovým). Použijeme Stirlingovu formuli, která pro $n \rightarrow \infty$ aproximuje faktoriál

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad (5.17)$$

Tato formule nám umožní převést kombinatorická čísla na analytické funkce. Použijeme tedy Stirlingovu formuli ve vztahu pro binomické rozdělení a dostaneme

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} \left(\frac{n}{N} \right)^{-n-1/2} \left(\frac{N-n}{N} \right)^{n-N-1/2} p^n (1-p)^{N-n}$$

což přepíšeme do exponenciálního tvaru

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} e^{-(n+1/2)\ln \frac{n}{N} - (N-n+1/2)\ln(1-\frac{n}{N}) + n \ln p + (N-n)\ln 1-p}. \quad (5.18)$$

Nyní rozvineme tento vztah kolem střední hodnoty $\langle n \rangle = Np$. Potom

$$P_N(n) = P_N(\langle n \rangle) e^{\frac{1}{2}B_2\epsilon^2 + \frac{1}{6}B_3\epsilon^3 + \dots},$$

kde $\epsilon = n - \langle n \rangle$ a $B_k = \left[\frac{d^k \ln \sqrt{2\pi N} P_N(n)}{dn^k} \right]_{n=\langle n \rangle}$.

Snadno se přesvědčíme, že platí

$$B_2 = -\frac{1}{Npq}, \quad B_3 = \frac{1}{N^2 p^2 q^2} (q^2 - p^2).$$

Pak v případě $Npq \gg 1$ (limita velkých čísel)

$$P_N(n) \sim \frac{1}{\sigma_N \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(n - \langle n \rangle)^2}{\sigma_N^2} \right\}, \quad (5.19)$$

kde $\sigma_N = \sqrt{Npq} \gg 1$. Tzn. pro velká N můžeme binomické rozdělení velice dobře přiblížit normálním (gaussovským) rozdělením. Přičemž N , kde normální rozdělení dobře aproximuje binomické, má hodnotu $N \sim 10$.

Gaussovské rozdělení je limitou rozdělení při velkém počtu realizací, pokud p je konečné a tedy $Np \rightarrow \infty$. Pokud platí $n \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ a zároveň $Np = a$, pak je výsledkem pro $n \ll N$ je Poissonovo rozdělení

$$P_N(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}. \quad (5.20)$$

5.3 Termodynamika na fázovém prostoru – statistický popis ideálního plynu

Termodynamicky rovnovážný stav odpovídá řešení Liouvillevy rovnice, která na makroskopických časových škálách nemění makroskopické parametry systému. Celková energie se zachovává a jelikož vnitřní energie je jediný vnitřní parametr termodynamicky rovnovážného stavu, můžeme předpokládat, že celková energie je jediným makroskopickým parametrem rovnovážného stavu. Systém je z mikroskopického hlediska neurčen, jeho mikroskopická realizace je tedy náhodná veličina. Musíme se tedy uchýlit ke statistickému popisu rovnovážných stavů. Statistický popis ovšem nikterak neřeší problém jakým způsobem a zda vůbec trajektorie Liouvillevy rovnice může dosáhnout rovnovážného stavu. To musíme, stejně jako v termodynamice, předpokládat.

V tomto oddílu ukážeme, jak je možné dospět k termodynamickým veličinám na fázovém prostoru částic, které splňují zákony klasické mechaniky. Samozřejmě takto vybudovaná teorie nemůže být úplná a bezesporně platná, neboť neklasická, ale kvantová mechanika musí být základem úplné statistické mechaniky. Jednak z historických ale i pedagogických důvodů volíme cestu přes klasickou statistickou mechaniku k úplné kvantové statistické mechanice. Matematické a obecnější základy statistického popisu termodynamických dějů, které jsou cílem statistické mechaniky vyložíme až v následující kapitole.

5.3.1 Izolovaný systém – postulát stejných pravděpodobností

Jak jsme již uvedli, statistická mechanika nemá za cíl určit jednoznačně a úplně stav $N \approx 10^{23}$ částic statistického souboru. Vzhledem k možnostem experimentálního rozlišení se naše znalost statistického souboru redukuje na několik makroskopických veličin jako jsou počet částic, energie, objem atd. Tzn. jednomu makrostavu odpovídá celý soubor mikrostavů a fyzikální, měřitelné veličiny se stávají náhodnými proměnnými. Statistická mechanika má k dispozici neúplnou informaci o mikroskopické realizaci makroskopického stavu. Tento nedostatek je třeba ke konzistentnímu popisu nahradit novým postulátem o rozložení pravděpodobnosti realizace daného makroskopického stavu. Tento

postulát nemůže být chápán jako nový fundamentální fyzikální zákon. Je to spíše odraz naší zkušenosti se statistickými soubory. Jediným motivem zavedení tohoto postulátu je umožnit kvantitativně popsat s dostupným počtem měřitelných veličin statistické soubory, jejichž mikroskopické realizace se řídí výhradně buďto klasickou nebo kvantovou mechanikou. Jediným kritériem pro přijetí nebo odmítnutí postulátu statistické mechaniky je souhlas nebo rozpor s pozorovanými přírodními jevy.

Statistická mechanika je teorie, která se zabývá idealizovanými izolovanými systémy v rovnováze. Statistická mechanika nezkoumá, jakým způsobem se systémy do rovnováhy dostanou a zda se vůbec do rovnováhy mohou dostat. Statistická mechanika pouze určuje, jaké vlastnosti má rovnovážný stav daného systému.

Ve statistické formulaci na fázovém prostoru potom rovnovážný stav odpovídá rozdělení pravděpodobností, které nezávisí explicitně na čase. Tj. z Liouvilleovy rovnice platí pro rovnovážný stav

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \{H, w\} = 0. \quad (5.21)$$

To znamená, že rozdělovací funkce $w(X)$ na fázovém prostoru je integrálem pohybu, respektive funkcí pouze integrálů pohybu.

Postulát stejných pravděpodobností *Jestliže je makroskopický, izolovaný systém v termodynamické rovnováze, potom všechny jeho mikroskopické realizace, které vyhovují podmínkám charakterizujícím daný makroskopický stav, jsou stejně pravděpodobné.*

Standardně ve statistické mechanice volíme jako makroskopické parametry N – počet částic tvořících makroskopický soubor, V – objem, který tyto částice zaujímají a E – celková energie systému. Tzn. zabýváme se pouze ergodickými systémy. Pro tyto systémy je prakticky postulát stejných pravděpodobností přímým důsledkem ergodičnosti, tj. předpokladu, že existuje pouze jediný izolující integrál pohybu, totiž energie. N, V, E jsou extenzivní veličiny, tj. úměrné N .

Z postulátu stejných pravděpodobností plyne, že izolovaný systém v termodynamické rovnováze je tzv. *mikrokanonickým souborem*. Takový soubor je definován pravděpodobností $w(X)$ vztahem

$$w(x) = \begin{cases} \text{konst} & \text{jestliže } E < H(X) < E + \Delta \\ 0 & \text{v jiných případech} \end{cases}, \quad (5.22)$$

kde $X := (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, $\Delta \ll E$ je jednotka energetické škály (nezávislé na N). Vztah (5.22) vypovídá, že v mikrokanonickém souboru jsou všechny stavy v energetické slupce $E' \in (E, E + \Delta)$ stejně pravděpodobné a stavy s energií mimo tento interval nepřispívají do mikrokanonického souboru vůbec.

Jelikož rozdělovací funkce mikrokanonického souboru $w(x)$ nezávisí na definici energetické škály, lze tuto funkci zapsat ve tvaru

$$w(X) = \frac{1}{\sum(E)} \delta(E - H(X)), \quad (5.23)$$

přičemž $\Sigma(E) = d\Omega(E)/E$, $\Omega(E) = \int_{H(x) < E} dX$; tj $\Sigma(E)$ je plocha energetické nadplochy ve fázovém prostoru, $\Omega(E)$ je fázový objem. Budeme ještě používat značení $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E). \quad (5.24)$$

Jelikož statistická mechanika je mikroskopickou teorií fenomenologické termodynamiky, musíme najít veličinu, která nám zprostředkuje spojení mezi termodynamickými veličinami a fázovým prostorem. Touto veličinou je *entropie*. Entropii na fázovém prostoru definujeme následujícím způsobem

$$S(E, V) \equiv k_B \ln(\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (5.25)$$

kde $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem a k je Boltzmannova konstanta (univerzální) $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$.

Entropie je tedy mírou nebo počtem realizací daného makroskopického stavu s danou energií (určenou s přesností Δ) a daným objemem. Obecně můžeme entropii definovat v libovolně velkém fázovém prostoru, ovšem vlastnosti termodynamické entropie má entropie pouze v limitě velkého počtu částic. Obecně to dokážeme později. V tomto okamžiku z uvedené definice entropie můžeme odvodit termodynamiku klasického ideálního plynu.

5.4 Ideální plyn – řešení Gibbsova paradoxu

Ideální plyn se skládá z N neinteragujících částic, jejichž dynamika je popsána sumou jednočásticových hamiltoniánů

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (5.26)$$

Nyní vypočteme fázový objem plynu, který je uzavřen v objemu V . Abychom však mohli definovat entropii, musíme zavést fyzikální konstantu h , která má rozměr [hybnost] \times [vzdálenost]. Její význam vyplyne později z kvantové statistické mechaniky. Tedy

$$\Omega(E) = \int \frac{d^3q_1 \dots d^3q_N d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} \quad (5.27)$$

Jelikož $E = \frac{p^2}{2m}$, potom se výpočet fázového objemu redukuje na výpočet objemu $3N$ -rozměrné koule K_{3N} , s poloměrem $R = \sqrt{2mE}$. Napíšeme

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N K_{3N}(R), \quad (5.28)$$

kde

$$K_{3N}(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Je jasné, že $K_{3N}(R) = C_{3N} R^{3N}$. K určení konstanty C_{3N} využijeme následujících vztahů

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} = \pi^{3N/2},$$

$$S_{3N}(R) = \frac{\partial}{\partial R} K_{3N}(R)$$

a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} &= \int_0^{\infty} dR S_{3N}(R) e^{-R^2} = 3N C_{3N} \int_0^{\infty} dR R^{3N} e^{-R^2} = \\ &= \frac{3N}{2} C_{3N} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{3N}{2}-1} e^{-t} = \frac{3N}{2} C_{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right). \end{aligned}$$

Odtud pak

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \sim \frac{\pi^{3N/2}}{\sqrt{3\pi N} \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2}}.$$

Fázový objem tedy je

$$\Omega(E) = \sqrt{\frac{1}{3\pi N}} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E e}{3N} \right)^{3/2} \right]^N \quad (5.29)$$

Z rovnice (6.25) dostaneme vyjádření pro entropii ideálního plynu

$$S(E, V) = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (5.30)$$

Uvědomme si, že E/N je konečná veličina v termodynamické limitě. Vnitřní energie je

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left\{ \frac{2S}{3k_B N} - 1 \right\}. \quad (5.31)$$

Absolutní teplota

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2U}{3Nk_B}, \quad (5.32)$$

měrné teplo

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B, \quad (5.33)$$

nakonec ještě termická a kalorická stavová rovnice

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2U}{3V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (5.34)$$

Mikrokanonický soubor nemá velký praktický význam pro statistickou mechaniku, neboť ideální plyn je prakticky jediný systém, pro který lze odvodit všechny termodynamické veličiny. Význam mikrokanonického souboru spočívá v jeho roli při koncepčním odvození teoretických konceptů statistické mechaniky.

Entropii ideálního plynu v mikrokanonickém souboru lze tedy zapsat ve tvaru

$$S = Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (5.35)$$

kde $u = E/N$ a $s_0 = \frac{3k_B}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$ jsou energie a entropie vztahené na jednu částici. Nyní si představme, že máme dva plyny s N_1 a N_2 částicemi uzavřenými odděleně v objemech V_1 a V_2 při stejné teplotě a hustotě. Nyní uvedeme oba plyny do kontaktu a objemy obou plynů sjednotíme, tj $V = V_1 + V_2$. Jelikož se mícháním teplota nezmění, potom hustota energie se nezmění a entropie směsi bude

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = N_1 k_B \ln(V_1 u^{3/2}) + N_2 k_B \ln(V_2 u^{3/2}) + N s_0 = \\ &= N k_B \ln(V u^{3/2}) + N s_0 + N_1 k_B \ln \frac{V_1}{V} + N_2 k_B \ln \frac{V_2}{V}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Vztahy 5.35 a 5.36 pro entropii ideálního plynu a směsi ideálních plynů se od sebe liší. To by samo o sobě nebylo nic zvláštního, pokud by se jednalo o směsi různorodých (rozlišitelných) plynů. Formule 5.36 však platí i pro stejné (nerozlišitelné) plyny. Jelikož však libovolný plyn uzavřený v objemu V si lze představit jako směs plynu s objemy V_1 a $V - V_1$, potom dospějeme ke *Gibbsovu paradoxu*. Totiž definice entropie (5.35) nemůže být fyzikálně správná, neboť odporuje myšlenkovému experimentu s dělením na směs plynů s menšími objemy. Rovněž nevyhovuje Eulerovu lemmatu o lineární homogenitě termodynamických funkcí. Situace není zase až tak zlá. Entropie je, jak víme, definována až na aditivní konstantu. Toho využil J. W. Gibbs a našel empiricky východisko z tohoto paradoxu. Gibbs navrhnul, aby se fázový objem příslušející N -částicovým stavům s energií menší než E , $\Omega_N(E)$ normoval s konstantou $N!$, tj. $\Omega_N(E) \rightarrow (N!)^{-1} \Omega_N(E)$. Logiku tohoto kroku lze pochopit z toho, že v plynu složeném ze stejných částic všechny permutace jednotlivých částic beze změny fyzikálních parametrů jsou ekvivalentní, neboť se stav systému se nemění ani na mikroskopické úrovni. Tzn. plyn složený z velkého počtu částic musí být považován za plyn nerozlišitelných částic, což snižuje počet realizací mikroskopických stavů o počet všech permutací. Jestliže použijeme Stirlingův vzorec, potom pro opravenou entropii dostaneme

$$S = N k_B \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (5.37)$$

Tento vzorec se ukázal experimentálně správný, když za konstantu h se dosadí Planckova konstanta $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js. Formule (5.37) se nazývá Sackurova-Tetrodova rovnice. Vážená sumace s $(N!)^{-1}$ se nazývá správné Boltzmannovo započítávání mikroskopických stavů. Jak již víme, základem dynamiky částic není klasická, nýbrž kvantová mechanika. Jak uvidíme později, správné Boltzmannovo započítávání vychází jako správná klasická limita kvantové statistické mechaniky.

5.4.1 Tepelný rezervoár – kanonické statistické rozdělení

Izolovaný systém je ve skutečnosti "mechanickým", který zachovává energii. Skutečná termodynamika se dostává ke slovu až u systémů, které interagují s okolím, tepelnou lázní, se kterou si vyměňují energii. To jsou však prakticky všechny reálné systémy. Energie vlastního systému je vzhledem k okamžitým měřením náhodná veličina. Pravděpodobnostní, nebo termodynamický efekt vstupuje do hry tím, že nás stav a změny tepelné

lázně nezajímají. Zajímáme se výhradně o stav námi zkoumaného systému v termodynamické rovnováze s okolím.

Při popisu situace, kdy si zkoumaný systém vyměňuje energii s okolím, musíme nejdříve vyjít z většího systému složeného ze zkoumaného systému popsaného hamiltoniánem $H_1(x_1)$ a tepelnou lázní s hamiltoniánem $H_2(x_2)$. Budeme předpokládat nesouměřitelnost obou systémů, tj. $N_2 \gg N_1$, $E_2 \gg E_1$. Tento složený systém můžeme chápat jako izolovaný, tudíž můžeme ho popsat mikrokanonickým rozdělením v celkovém fázovém prostoru. Pro celkovou energii můžeme tedy psát

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta.$$

Systémy 1 a 2 když jsou v kontaktu si budou vyměňovat energii, nepředpokládáme zatím, že by si vyměňovaly také částice. V termodynamické limitě, jak víme, hrají roli pouze energie \bar{E}_1 a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$, které jsou určeny z principu maxima entropie (6.24). Platí pro náš speciální případ $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Fázový objem obou subsystémů bude $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$. Jelikož pouze energie \bar{E}_1 je důležitá a $\bar{E}_1 \ll E$ můžeme zavést malý parametr \bar{E}_1/E . Bude nás zajímat, s jakou pravděpodobností se bude systém 1 nacházet v některém ze stavů s energií E_1 . Tato pravděpodobnost (nenormalizovaná) je úměrná $\Gamma_2(E - E_1)$. Nyní

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \dots$$

Jelikož systémy 1 a 2 jsou v termodynamické rovnováze, $T_1 = T_2$, potom

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \quad (5.38)$$

odkud

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx e^{\frac{1}{k_B} S_2(E)} e^{-\beta E_1}, \quad (5.39)$$

kde jsme označili $\beta = (k_B T)^{-1}$. Z (5.39) dostaneme rozdělení energií pro systém 1, jestliže použijeme $E_1 = H_1(x)$. Potom

$$w_1(x) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_1(x)}, \quad (5.40)$$

kde Z je normalizační hustota. Tato normalizační hustota se nazývá *partiční suma* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(x)}, \quad (5.41)$$

kde $dX = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$ a $N!$ je faktor správného započtení ekvivalence částic a h je normalizační konstanta. Zavedeme ještě termodynamický potenciál Helmholtzovy volné energie $F(V, T)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)}. \quad (5.42)$$

Pomocí tohoto potenciálu zapíšeme ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(x)$

$$w(X) = e^{\beta(F(T,V)-H(X))}. \quad (5.43)$$

Podobným způsobem můžeme odvodit i velké kanonické rozdělení pro otevřený systém, který si s okolím vyměňuje nejen energii, ale i částice. Tento krok však provedeme v detailu až v následující kapitole, kde budeme studovat obecné termodynamické vlastnosti statistických souborů. Na závěr pouze ještě ukážeme, jak lze popis klasického ideálního plynu redukovat na statistický popis jedné částice.

5.4.2 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

Ideální plyn je systém identických neinteragujících částic. To jest, hamiltonián systému N částic je sumou stejných jednočásticových hamiltoniánů. Není tedy nutné pracovat v celém N -částicovém prostoru, ale místo trajektorie N -částicového mikrostavu, je možné redukovat popis ideálního plynu na pravděpodobnostní popis jedné částice v jednočásticovém fázovém prostoru. Zde již ale nemůžeme pracovat s trajektoriemi, ale pouze pravděpodobností nalezení částice v daném místě a stavu. Takové pravděpodobnostní rozdělení, které se nazývá Maxwellovo-Boltzmannovo, nyní zkonstruujeme.

Budeme obecně uvažovat ideální plyn v potenciálovém poli (např. gravitačním), potom

$$H(x) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\mathbf{q}_k), \quad (5.44)$$

potom rozdělovací funkce uzavřeného plynu v termodynamické rovnováze má tvar

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \exp \left\{ \beta \left[F - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + U(\mathbf{q}_k) \right) \right] \right\}. \quad (5.45)$$

Jelikož se jedná o plyn vzájemně neinteragujících částic, lze distribuci na celém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru napsat jako součin "jednočásticových" distribucí:

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \prod_{i=1}^N W(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i), \quad (5.46)$$

kde

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left\{ \beta \left[f - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

O funkci $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ se někdy mluví jako o rozdělovací funkci v tzv. μ -prostoru (6-rozměrném), který vystihuje rozložení pravděpodobností jednočásticových stavů. Na rozdíl od rozdělovací funkce w na $6N$ -rozměrném Γ -prostoru, není rozdělovací funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ na μ -prostoru vázána na celkovou energii, a proto normalizační konstanta tohoto rozdělení je

$$e^{-\beta f} = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

Ze znalosti funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ potom určíme střední hustotu částic se souřadnicí \mathbf{q} a hybností \mathbf{p} v ideálním plynu

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = NW(\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

neboli

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{N}{VJ} \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}, \quad (5.47)$$

$$J = \frac{1}{V} \int d^3q e^{-\beta U(\mathbf{q})}.$$

Rozdělení $\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ z (5.47) je hledané **Maxwellovo-Boltzmannovo** rozdělení. Určuje hustotu částic v jednočásticovém fázovém prostoru. V situacích, kdy fyzika nezávisí na prostorových souřadnicích \mathbf{q} můžeme přes ně integrovat a dostaneme *Maxwellovo rozdělení rychlostí*, pokud ještě použijeme vztahu $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$\varphi(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right\}. \quad (5.48)$$

Toto je zcela univerzální rozdělení rychlostí v klasické statistické mechanice a platí i pro neideální plyny, pokud interakce nezávisí na rychlostech.

V nehomogenním ideálním plynu potom dostaneme *Boltzmannovo rozdělení hustoty částic* v přímém prostoru

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \frac{\exp \{-\beta U(\mathbf{q})\}}{J}. \quad (5.49)$$

Kapitola 6

Statistické soubory a termodynamika

6.1 Rovnovážné stavy a nástin ergodické teorie

V minulé kapitole jsme ukázali, jak lze zavést koncept entropie na fázovém prostoru a jak lze formálně dospět ke statistickému popisu termodynamiky ideálního plynu. Nyní položíme hlubší teoretické základy statistické mechaniky a konceptu statistického popisu termodynamických jevů. První krok, který musíme učinit je zohlednit vlastnosti makroskopických měření, která probíhají na škálách nesrovnatelně větších, než jsou časy relevantní pro mikroskopické dynamické děje. Abychom formálně zavedené termodynamické veličiny ve statistickém popisu mohli považovat za ty, které charakterizují termodynamické děje, musíme prokázat, že mají skutečně ty vlastnosti, které od nich v termodynamice očekáváme.

6.1.1 Časová střední hodnota – ergodická hypotéza

Nemožnost určení úplného systému okrajových a počátečních podmínek stavu s N elementárními objekty, molekulami, hmotnými body, vede na nemožnost přesného určení fázové trajektorie mikroskopického stavu. Místo toho na makroskopické úrovni jsme schopni sledovat pouze vývoj fázové kapaliny. Výběr jednoho mikroskopického stavu odpovídajícího daným makroskopickým podmínkám je náhodný proces. Mikroskopická souřadnice X je náhodná proměnná. Statistický popis tedy dovoluje pouze určení rovnovážného, statického rozdělení pravděpodobností, se kterou daný mikroskopický stav při realizaci konkrétní situace nastane. Fundamentálním objektem statistické mechaniky je tedy *rozdělovací funkce*. O ní předpokládáme, že souřadnice mikroskopických realizací rovnovážného makroskopického stavu do ní vstupují pouze přes hamiltonián. To jest, $w(X) = w(H(X))$. Toto je předpoklad odpovídající nultému termodynamickému zákonu a nelze jej hlouběji z mikroskopických principů prokázat. Závislost rozdělovací funkce na hamiltoniánu může být různá a liší se podle způsobu interakce systému s okolím. Zákonitosti, které je statistická mechanika schopna formulovat a dokázat, se týkají výhradně středních hodnot měřitelných veličin s odpovídající rozdělovací funkcí.

Jestliže $F(X)$ je některá fyzikální veličina definovaná na $6N$ -rozměrném fázovém prostoru, potom statistická mechanika dává informaci o středních hodnotách typu

$$\langle F^n \rangle = \int_{\Gamma} dX w(H(X)) F^n(X) . \quad (6.1)$$

Hodnota rozdělovací funkce $w(X)$ říká, s jakou pravděpodobností okamžitým měřením najdeme rovnovážný stav odpovídající souřadnici X . Statistická střední hodnota na fázovém prostoru odpovídá hodnotě, ke které bude konvergovat hodnota veličiny F^n po velkém počtu měření. Což určitě není informace, kterou bychom požadovali. Zajímá nás hodnota jednoho konkrétního *makroskopického měření*.

Pokud tedy statistická mechanika popisuje pouze statistické soubory (fázové kapaliny), potom je oprávněné se ptát, co tato teorie může říct k výsledkům měření na jednom vzorku, který je realizován jedním fázovým bodem, případně fázovou trajektorií. Vztahy mezi veličinami definovanými na jedné fázové trajektorii a souborem stavů na fázovém prostoru se zabývá *ergodická teorie*. Ta má zároveň za cíl vysvětlit vznik makroskopické nevratnosti z vratné dynamiky mikroskopických stavů. Ergodická teorie je rozsáhlá a obtížná matematická disciplína, ze které použijeme pouze základní Birkhoffův ergodický teorém.

Nejdříve definujeme pojem *ergodického toku* ve fázovém prostoru. Jestliže máme $6N$ -rozměrný fázový prostor, potom fázová trajektorie je definována $6N - 1$ integrály pohybu. Ergodická teorie rozlišuje tzv. *izolující* a *neizolující* integrály pohybu. Izolující integrály definují souvislou nadplochu ve fázovém prostoru, kdežto neizolující nikoliv. Z pohledu statistické mechaniky (termodynamiky) jsou důležité pouze izolující integrály. Je těžké určit počet izolujících integrálů z mikroskopických principů. Ergodická teorie a také statistická mechanika vycházejí z postulátů, že existuje pouze jeden izolující integrál – energie! V takovém případě je významná energetická $(6N - 1)$ -rozměrná nadplocha S_E pro stavy fázového prostoru s danou energií. Ergodickým tokem nazýváme potom takový tok $\mathcal{X}(X_0, t), t \in \langle 0, \infty \rangle$, pro který téměř všechny body X_0 z energetické nadplochy projdou libovolně blízko každého bodu této nadplochy.

Můžeme uvést jednoduchý příklad ergodického toku v kompaktním dvourozměrném fázovém prostoru pro $0 < q < 1$ a stejně $0 < p < 1$ s periodickými hraničními podmínkami. Přičemž dynamické Hamiltonovy rovnice zvolíme ve tvaru

$$\dot{q} = 1 , \quad (6.2)$$

$$\dot{p} = \alpha . \quad (6.3)$$

Fázová trajektorie pro tyto rovnice je

$$p = p_0 + \alpha(q - q_0) . \quad (6.4)$$

Jestliže $\alpha = m/n$ je racionální číslo, potom fázová trajektorie je periodická s periodou $t = n$. Jestliže ale α je iracionální, potom fázová trajektorie nebude periodická a v dlouhém časovém intervalu vyplní skoro všude jednotkový čtverec vymezený pro pohyb částice. V tom případě je fázová trajektorie ergodickým tokem.

Pro ergodické toky dokázal G. Birkhoff v roce 1931 ergodickou větu vztahující statistické středování s časovým.

Tvrzení 6.1.1 (Ergodická věta). *Jestliže S_E je energetická nadplocha ergodického systému jejíž "plocha" je $\Sigma(E) = \int_{S_E} dS_E$, potom označíme statistickou střední hodnotu libovolné integrovatelné fázové funkce $f(X)$*

$$\langle f \rangle_S = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X) dS_E = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{\Gamma} \delta(H(X) - E) f(X) dX. \quad (6.5)$$

Pro ergodický systém potom existuje časová střední hodnota

$$\langle f \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(X(t)) dt \quad (6.6)$$

pro skoro všechna počáteční $X = X(t_0)$. Jestliže existuje, pak je rovna statistické střední hodnotě.

Přesný důkaz této věty zde nebudeme uvádět, pouze uvedeme, že za předpokladu existence jediného izolujícího integrálu (energie) plyne, že ergodický tok vyplní skoro všude celou nadplochu S_E . Netriviální je pak dokázat, že jestliže τ_R je doba, kterou ergodický tok stráví v oblasti R_E , potom

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_R}{T} = \frac{\Sigma(R_E)}{\Sigma(E)}. \quad (6.7)$$

Odtud plyne, že během dlouhého času stráví ergodický systém v každé oblasti energetické nadplochy stejnou dobu. Tudíž všechny body energetické nadplochy jsou stejně pravděpodobné v běhu ergodického toku. Tzn. fyzikálně, že opakovaná měření na jednom vzorku vedou statisticky na stejný výsledek jako jedno měření na různých vzorcích se stejnými makroskopickými vlastnostmi. To ovšem není to podstatné, co plyne z ergodického teorému 6.1.1. Makroskopické měření jednoho vzorku probíhá totiž na časové škále, která je "nekonečně velká" vůči relevantním mikroskopickým časům. Tudíž, makroskopické měření je časová střední hodnota podél mikroskopické fázové trajektorie. A ta je podle ergodické věty ekvivalentní statistické střední hodnotě. Tím je statistické fyzice dána potřebná reprodukovatelnost výsledků.

Uvedeme ještě pro budoucí aplikace užitečnou reprezentaci invariantní míry na energetické nadploše dS_E . Z rovnice (6.5) plyne

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int_{S_E} dS_E = \int_{S_E} \frac{dA_E}{|\nabla_X H(X)|_{H(X)=E}}, \quad (6.8)$$

kde dA_E je projekce dX na energetickou nadplochu $H = E$.

Platnost ergodické věty ukážeme na výše uvedeném jednoduchém příkladu ergodické trajektorie na jednotkovém čtverci ve dvourozměrném fázovém prostoru. Libovolnou integrovatelnou funkci na kompaktním prostoru lze rozložit do Fourierovy řady

$$f(q, p) = \sum_{l, n=-\infty}^{\infty} A_{l, n} e^{2\pi i(lq + np)}. \quad (6.9)$$

Tento Fourierův rozklad použije pro důkaz rovnosti časové a statistické střední hodnoty.

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_T &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt \sum_{l,n=-\infty}^{\infty} A_{l,n} e^{2\pi i[l(q_0+t)+n(p_0+\alpha t)]} = A_{0,0} \\ &+ \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{l,n \neq 0} A_{l,n} \exp \{2\pi i[l(q_0 + t_0) + n(p_0 + \alpha t_0)]\} \left(\frac{e^{2\pi i(l+n)T} - 1}{2\pi i(l + \alpha n)} \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Jelikož pro iracionální α jmenovatel ve zlomku výrazu (6.10) není nikdy nula a jmenovatel pro každé celé l a n je nula potom

$$\langle f \rangle_T = A_{0,0}. \quad (6.11)$$

Z druhé strany statistická střední hodnota je

$$\langle f \rangle_S = \int_0^1 \int_0^1 dq dp f(q, p) = A_{0,0}. \quad (6.12)$$

Z uvedeného příkladu taky vidíme, že fázové trajektorie jsou s mírou jedna ergodické toky. To je závěr, který je silnou podporou víry, že fázové trajektorie reálných makroskopických systémů jsou ergodické a ergodická věta má tedy obecnou platnost.

Mixující toky

Ergodické toky jsou dobré k popisu rovnovážných stavů, statických řešení Liouvilleovy rovnice. Nijak však nevysvětlují, jak se systém z počáteční podmínky dostane do rovnovážného stavu, to jest zapomene svoje počáteční podmínky. Jestliže vycházíme z předpokladu, že reálné systémy relaxují směrem k rovnovážnému stavu, potom musí se jejich fázové trajektorie, řešení Liouvilleovy rovnice, přibližovat stacionárnímu stavu. Taková možnost ale neexistuje v prostorově omezených systémech s konečnou energií. To zakazuje tak zvané *Poincarého-Zermelovo lemma*.

Tvrzení 6.1.2 (Poincaré-Zermelo). *Systém s konečnou energií omezený v konečném objemu se po dostatečně dlouhé době vrátí do libovolné blízkosti téměř každého počátečního bodu ve fázovém prostoru.*

Důkaz. Necht' systém v čase t zaujímá část fázového prostoru Γ_t . Potom necht' Γ je sjednocení $\Gamma = \bigcup_{t \geq 0} \Gamma_t$. Jelikož je daný systém uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, musí mít konečný objem. Vybereme libovolnou malou část $g \subset \Gamma$. Označme g' tu část g , která z g uniká za jednotku času a nevrátí se zpět do g . Rychlost úniku fázového objemu nezávisí na čase a závisí pouze na souřadnicích (díky tomu, že rychlost nezávisí explicitně na čase). Potom velikost objemu, který unikne z g za čas T a nevrátí se zpět je Tg' . Platí

$$Tg' < \Gamma \Rightarrow T\omega' < \Omega < \infty, \quad (6.13)$$

kde ω a Ω jsou příslušné fázové objemy. Z 6.13 plyne, že $\omega' \rightarrow 0$, tudíž g' má míru nula. \square

Pro toto tvrzení je ovšem podstatné, že fázový objem je konečný, kdežto čas návratu do blízkosti výchozího stavu může růst nad vše meze. Doba, za kterou se stav vrátí zpět do stavu blízkého svého výchozího stavu se nazývá *Poincarého cyklus*. Hrubý odhad pro periodu Poincarého cyklu pro N částic je $T_N \sim e^N$ a je tedy extrémně dlouhý. Takže v době života vesmíru nelze očekávat, že se 10^{23} částic někdy přiblíží svému výchozímu stavu. Takže pozorovaná nevratnost je omezena časovou škálou Poincarého cyklu.

Důsledkem Poincarého-Zermelova lemmatu je, že případná nevratnost je možná pouze pokud a) s časovou škálou roste i fázový objem. Trajektorie ve fázovém prostoru, které mají vlastnost, že se asymptoticky blíží některému stacionárnímu stavu se nazývají **mixující toky**. Tyto lze matematicky definovat tak, že pro všechny kvadraticky integrovatelné funkce $f(X)$ a $g(X)$ na energetické nadploše platí

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X)g(X(t))dS_E = \frac{\int_{S_E} f(X)dS_E \int_{S_E} g(X)dS_E}{\Sigma(E)^2}, \quad (6.14)$$

kde $X(t)$ je fázová trajektorie Liouvilleovy rovnice. Jestliže $g(X) = w(X)$ je statistická (rovnovážná) rozdělovací funkce, potom

$$\langle f(t) \rangle_S = \int_{S_E} f(X)w(X(t))dS_E \xrightarrow{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X)dS_E, \quad (6.15)$$

neboť rozdělovací funkce je normována na jednotku. To znamená, že hodnota funkce $f(t)$, na hrubé škále ve fázovém prostoru, konverguje ke statistické střední hodnotě se stacionárním rozdělením stejných pravděpodobností $w_{st}(X) = 1/\Sigma(E)$. Z Liouvilleovy věty ale plyne, že rozdělovací funkce nemůže na mikroskopické škále záviset na čase. Mixující toky jsou ergodické, ale ergodické toky nemusí být mixující. Mixující systému mohou existovat pouze na hrubé škále, kde jsou mikroskopické fluktuace prostorově vystředovány. Jelikož zkušenost nám říká, že reálné systémy relaxují na makroskopických škálách, vycházíme z toho, že jsou mixujícími toky.

6.1.2 Statistická a termodynamická entropie – termodynamická limita

Ergodická věta má fundamentální důsledky pro platnost výsledků statistické mechaniky. Mikroskopický stav izolovaného ergodického systému během dlouhé doby projde okolím libovolného stavu na energetické nadploše. To znamená, že makroskopická měření, která získávají informace v časově vystředovaném intervalu odpovídají tedy statistickým středním hodnotám. Statistická fyzika může tedy předpovídat chování makroskopických systémů a výsledky pro jednotlivá časově vystředovaná měření. Ergodická hypotéze je potom ekvivalentní postulátu stejných pravděpodobností.

Veličina, která propojuje mechanický popis na fázovém prostoru s termodynamikou je entropie. Tu jsme definovali ve vztahu (5.25)

$$S(E, V) \equiv k_B \ln (\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (6.16)$$

kde

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E) \quad (6.17)$$

a $\Omega(E) = \int_{H(X) < E} dX$ je fázový objem, Δ je minimální energetická škála rozlišitelná makroskopickými prostředky a $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem, aby argument logaritmu bylo bezrozměrné číslo.

Funkce $S(E, V)$ nazýváme entropií teorie pravděpodobnosti rovnou logaritmu počtu realizovatelných makroskopicky rozlišitelných stavů. Abychom ji mohli chápat jako termodynamickou entropii, musíme ukázat, že $S(E, V)$ z rovnice (6.16) splňuje následující fundamentální vlastnosti:

1. $S(E, V)$ je extenzivní a aditivní veličina
2. $S(E, V)$ vyhovuje podmínce maximality z druhého termodynamického zákona.

Ukážeme nyní, že tyto podmínky jsou splněny pro dostatečně velké soubory, přesněji jestliže $N \rightarrow \infty$. Tato limita má fundamentální význam pro nalezení spojitosti mezi statistickou fyzikou a termodynamikou a nazývá se **termodynamická limita**.

Uvažujme dva velké izolované systémy $S_1 = (N_1, V_1, E'_1)$ a $S_2 = (N_2, V_2, E'_2)$, přičemž $E'_1 \in \langle E_1, E_1 + \Delta \rangle$ a $E'_2 \in \langle E_2, E_2 + \Delta \rangle$. Potom z definice entropie (6.16) platí

$$S_1(E'_1, V_1) = k_B \ln \Gamma_1(E_1) / \Delta\Gamma$$

$$S_2(E'_2, V_2) = k_B \ln \Gamma_2(E_2) / \Delta\Gamma.$$

Sloučením těchto podsystemů získáme nový systém $S(N_1 + N_2, V_1 \cup V_2, E')$, přičemž nová energie systému E' splňuje nerovnosti

$$E_1 + E_2 < E' < E_1 + E_2 + 2\Delta. \quad (6.18)$$

Vnitřní stavy podsystemů se však díky vzájemné interakci změní, energie může plynout jak ze systému S_1 do systému S_2 , tak obráceně. Pouze celková energie musí zůstat zachována. Jestliže systém S_1 má energii E'_1 a systém S_2 energii E'_2 , potom díky vzájemné nezávislosti bude fázový objem stavů s energií $E \in \langle E_1 + E_2, E_1 + E_2 + 2\Delta \rangle$ součinem

$$\Gamma_1(E'_1)\Gamma_2(E'_2).$$

Dále, jestliže Δ je jednotka (nejmenší makroskopicky rozlišitelná) energie, potom fázový objem pro možné stavy vzniklé sloučením systémů S_1 a S_2 bude

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i), \quad (6.19)$$

když předpokládáme, že systémy S_1 i S_2 mají zdola omezenou energii $E_{\min} = 0$. Stavy v sumě (6.19) jsou všechny možné a rozlišitelné stavy podsystemů S_1 a S_2 ve vzájemné interakci. Entropie sloučení systémů S_1 a S_2 potom z rovnic (6.16) a (6.19) je

$$S(E, V) = k_B \ln \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) / \Delta\Gamma^2. \quad (6.20)$$

Nyní ukážeme, že v limitě velkých čísel $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ do entropie $S(E, V)$ přispívá pouze člen $\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, který je maximem ze sčítanců v (6.20). Platí následující nerovnosti

$$\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta}\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2),$$

což pro entropii znamená

$$k_B \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E) \leq k_B \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k_B \ln \frac{E}{\Delta}. \quad (6.21)$$

Platí následující úměrnosti

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\propto l_1^{N_1} \Rightarrow \ln \Gamma_1 \propto N_1 & (l_1 = V_1 E_1^{3/2}), \\ \Gamma_2 &\propto l_2^{N_2} \Rightarrow \ln \Gamma_2 \propto N_2 & (l_2 = V_2 E_2^{3/2}), \\ E &\propto N_1 + N_2, \end{aligned} \quad (6.22)$$

odkud odvodíme princip aditivity entropie

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\ln N). \quad (6.23)$$

Podmínku na určení energií \bar{E}_1 a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ dostaneme z maximality součinu $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$, tj.

$$\delta [\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)]_{E_1=\bar{E}_1} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2}, \quad (6.24)$$

což vyjadřuje princip maxima entropie při smíchání dvou makroskopických systémů.

Ukázali jsme obecně, že v termodynamické limitě statistická entropie má skutečně vlastnosti termodynamické entropie. Ze znalosti závislosti entropie na energii můžeme definovat další fundamentální termodynamickou veličinu a tou je **absolutní teplota** T . Je to parametr, který charakterizuje rovnováhu mezi dvěma systémy a je definován vztahem

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \quad (6.25)$$

který známe z termodynamiky. Takže dva rovnovážné systémy, které jsou ve vzájemném kontaktu, si vyměňují energii tak dlouho, až se jejich teploty vzájemně vyrovnají. Tzn. rovnovážný stav dvou systémů v kontaktu znamená

$$T_1 = T_2. \quad (6.26)$$

Existence a vlastnosti termodynamické limity

Termodynamická limita je důležitý koncept v konstrukci termodynamiky ze statistického popisu. Statistické veličiny dostanou termodynamický význam pouze v této limitě. Existence a jednoznačnost této limity však vyžadují určité předpoklady ohledně chování termodynamických proměnných. Ve statistickém popisu makroskopických systémů máme

dvě fundamentální proměnné. Jsou to objem V a počet elementárních objektů, mikroskopických částic N .

Jak víme z termodynamiky, tak rozlišujeme *extenzivní* a *intenzivní* termodynamické proměnné. Extenzivní proměnné rostou bez omezení se zvětšováním objemu a počtu částic, kdežto intenzivní proměnné závisí na objemu a počtu částic pouze omezeným způsobem a zůstávají konečné i limitě nekonečného objemu a nekonečného počtu částic. Aby termodynamická limita reprodukovala termodynamické vlastnosti musí splňovat následující předpoklady

Postulát 6.1.1.

1. *Makroskopicky měřitelné veličiny v termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ nezávisí na tvaru objemu a na hodnotách těchto veličin a jejich derivací na hranici objemu.*
2. *Termodynamická limita je fixním bodem jednoparametrické škálovací transformace, kde existuje jediná nezávislá extenzivní škála. Ostatní extenzivní veličiny jsou konečnými násobky této škály. Tyto násobky jsou obecně intenzivními proměnnými.*

Z první části postulátu 6.1.1 plyne, že termodynamické veličiny v termodynamické limitě závisí pouze na objemových hustotách svých extenzivních proměnných, což jsou typické intenzivní proměnné. Z druhého tvrzení postulátu 6.1.1 potom plyne, že termodynamická limita je charakterizována pouze jedinou “nekonečnou” škálou. Tuto škálu standardně volíme buďto V nebo N .

Postulát 6.1.1 ještě ovšem nezaručuje existenci termodynamické limity. Ta existuje pouze, pokud všechny intenzivní veličiny konvergují. To jest, existuje dobře definovaná hodnota

$$\lim_{V \rightarrow \infty} f(V, N, X_1, \dots, X_n) = f(\rho, x_1, \dots, x_n) \quad (6.27)$$

pro libovolnou makroskopicky *měřitelnou* intenzivní proměnnou $f(V, N, X_1, \dots, X_n)$. Přičemž limitní hodnota již nezávisí na žádné extenzivní veličině, ale pouze na objemových hustotách $\rho = \lim_{V \rightarrow \infty}(N/V)$ $x_i = \lim_{V \rightarrow \infty}(X_i/V)$. Existence termodynamické limity potom zaručuje *termodynamickou homogenitu* a platnost Eulerova lemmatu. Pro entropii S totiž v termodynamické limitě platí

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S(E, V, N, X_1, \dots, X_n)}{V} = s(u, \rho, x_1, \dots, x_n), \quad (6.28)$$

kde $u = \lim_{V \rightarrow \infty}(E/V)$. Z pohledu ergodické teorie termodynamická limita existuje, jestliže systém je ergodický, to jest, fázová trajektorie mikroskopické realizace makroskopického stavu v nekonečném čase homogenně pokryje skoro všude celý dostupný fázový prostor nezávisle na počátečním stavu. Homogenní pokrytí dostupného fázového prostoru ergodickým tokem vede tedy na termodynamickou homogenitu.

6.2 Termodynamické veličiny ze statistické mechaniky

6.2.1 Vztah termodynamiky a statistické fyziky

Tím, že jsme definovali entropii $S(E, V)$ a absolutní teplotu T pomocí charakteristik fázového prostoru, tj. statistické mechaniky, otevřeli jsme cestu k odvození termodynamických zákonů z postulátů statistické mechaniky. Je třeba si uvědomit, že statistická entropie $S(E, V)$ koresponduje s termodynamickou entropií pouze v limitě velkých souborů ($N \rightarrow \infty$), kdy platí princip aditivnosti a princip maximality. Jenom tehdy jsme totiž schopni zavést pojem absolutní teplota, která je parametrem určujícím rovnováhu mezi částmi izolovaného systému. Jenom v limitě $N \rightarrow \infty$ lze zanedbat členy $\ln N$, které narušují principy aditivnosti a extremality entropie vyjádřené vztahy (6.23) a (6.24). Limita $N \rightarrow \infty$, která se z výše uvedených důvodů nazývá **termodynamická limita**, umožňuje však různé ekvivalentní definice entropie. Např. následující definice jsou termodynamicky ekvivalentní, tj. liší se maximálně členy typu $\mathcal{O}(\ln N)$. Definice pomocí energetické vrstvy

$$S = k_B \ln \Gamma(E) / \Delta \Gamma ,$$

pomocí energetické nadplochy

$$S = k_B \ln \Sigma(E) / \Delta \Sigma ,$$

kde $\Delta \Sigma = \Delta \Gamma / \Delta$ nebo pomocí fázového objemu

$$S = k_B \ln \Omega(E) / \Delta \Gamma .$$

Důkaz ekvivalence všech těchto definic využívá stejných kroků, jako jsme užili při odvození aditivity entropie, to jest, významný je pouze příspěvek s maximální hodnotou, která ve vysokodimenzionálním prostoru je soustředěna kolem povrchu.

Pro definice entropie je ještě navíc podstatné, že takto definovaná entropie je neklesající funkcí objemu. Neboť jen tak může vyhovět druhému termodynamickému zákonu, že entropie konečného stavu rovnovážného procesu nemůže být menší než entropie počátečního stavu. V minulém paragrafu jsme ukázali, že entropie je neklesající funkcí při interakci dvou systémů. Jestliže uvažujeme jediný izolovaný systém, potom kvazistatická termodynamická změna může vést pouze k objemové expanzi, tj. k nárůstu fázového objemu. Jelikož ale s narůstajícím objemem změna entropie z diferenciální rovnice

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV, \quad (6.29)$$

a definice tlaku

$$P := T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E > 0 \quad (6.30)$$

v izolovaném systému, $dE = 0$, je kladná. Takže i druhý termodynamický zákon je splněn, jestliže tlak v systému je kladný. Kladný tlak vyplývá z přímé závislosti fázového

objemu na objemu. Pro jednoduchost jsme předpokládali, že $dN = 0$, stejně tak i pro ostatní extenzivní veličiny.

S využitím definice tlaku, (6.30), přepíšeme vztah (6.29) do známého tvaru prvního termodynamického zákona pro uzavřený systém

$$dE = TdS - PdV = \delta Q - PdV. \quad (6.31)$$

Z předchozích argumentů můžeme zapsat i druhý termodynamický zákon pro kvazistatické procesy

$$dS \geq 0 \quad \text{nebo} \quad TdS \geq dE + PdV. \quad (6.32)$$

Příčemž kvazistatickým procesem rozumíme pozvolnou změnu energie a objemu daného systému díky interakci s tepelnou lázní, během kterého systém zůstává v každém okamžiku v termodynamické rovnováze. Reversibilní proces je potom takový kvazistatický proces, ve kterém nedochází k nárůstu entropie ($dS = 0$).

6.2.2 Konstrukce termodynamických funkcí ve statistické mechanice

Zavedením entropie a absolutní teploty jsme otevřeli cestu vybudovat celý aparát termodynamiky v rámci statistické mechaniky. Formálně postupujeme následovně pro izolovaný mechanický systém.

1. Najdi hustotu stavů $\Sigma(E)$ na energetické nadploše S_E daného hamiltoniánu.
2. Definuj entropii (až na aditivní konstantu) ze vztahu $S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E)/\Delta\Gamma$
3. Z této rovnice najdi energii E jako funkci S a V . Výsledná funkce je vnitřní energie systému $U(S, V) := E(S, V)$
4. Ostatní termodynamické funkce a relace se určí z následujících vztahů:

<i>absolutní teplota</i>	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
<i>tlak</i>	$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
<i>fundamentální rovnice termodynamiky</i>	$dU = TdS - PdV$
<i>volná (Helmholtzova) energie</i>	$F = U - TS$
<i>Gibbsův potenciál</i>	$G = U + PV - TS = F + PV$
<i>tepelná kapacita</i>	$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
<i>termická stavová rovnice</i>	$P(T, V) = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}\right)_T$
<i>kalorická stavová rovnice</i>	$U(T, V) = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}\right)_V$

Ze znalosti fundamentální rovnice termodynamiky a termodynamických potenciálů potom odvodíme ostatní potřebné termodynamické veličiny.

6.3 Statistická partiční suma – mikrokanonické, kanonické a velké kanonické statistické rozdělení

Fázový prostor N částic je fundamentálním reprezentačním prostorem statistické mechaniky. Pojítka mezi mechanikou, to jest izolovanými systémy bez interakce s okolím, a termodynamikou je veličina entropie. Tu jsme definovali na fázovém prostoru jako velikost fázového objemu, který zabírá makroskopický stav vymezený makroskopickými okrajovými podmínkami. V případě izolovaného systému je to energetická nadplocha, nebo energetická vrstva kolem nadplochy s danou energií vymezenou nejmenší makroskopicky zjistitelnou energií Δ . Ukázali jsme, že statistická entropie na fázovém prostoru má vlastnosti termodynamické entropie, jestliže počet částic N se asymptoticky blíží nekonečnu, to jest, jeho velikost je nesrovnatelně větší, než všechna relevantní čísla v makroskopickém popisu. S entropií, která má termodynamické vlastnosti je pak možné vybudovat celý formální aparát termodynamiky.

Entropie jako pojítka mezi fázovým prostorem a termodynamikou není nejvhodnější volba. Funguje dobře prakticky pouze pro izolované, tedy mechanické, systémy. Skutečná termodynamika je ale o interakci systému s okolím a redukci vlivu okolí a jeho kvantifikaci při zkoumání vlastností vybraného makroskopického stavu, který je v daném časovém rozmezí v termodynamické rovnováze se svým okolím. Proto se zavádí jiná veličina na fázovém prostoru, ze které lze odvodit všechny termodynamické vlastnosti rovnovážného makroskopického stavu. Touto veličinou je partiční suma.

Partiční suma je obecně vázána na některý termodynamický potenciál, který je pak logaritmem partiční sumy nebo někdy nazývané partiční funkce. Jinak lze taky partiční sumu chápat jako sumu nebo integrál nenormalizované rozdělovací funkce. Statistická rozdělovací funkce je nejúplnější informací o makroskopickém stavu v rovnováze. Různé rozdělovací funkce definují různé statistické soubory, ze kterých můžeme vybudovat termodynamiku.

Nejjednodušší statistické rozdělení mikrostavů je pro *izolovaný systém*, který je oddělen pevnými adiabatickými stěnami od svého okolí. Rozdělovací funkcí takového souboru s pevnou energií E , který se nazývá **mikrokanonický soubor**, lze psát

$$w(E; X) = \frac{1}{Z_{mic}} \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)) , \quad (6.33)$$

kde jsme zavedli partiční sumu mikrokanonického statistického rozdělení

$$Z_{mic} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dX \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)) = \frac{\Gamma(E)}{\Delta\Gamma} .$$

Označili jsme $X \in \mathbb{R}^{6N}$ souřadnici (mikroskopický stav) v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru a $\Delta\Gamma = h^{3N}$ je minimální fázový objem odpovídající nejmenší makroskopicky rozlišitelné veličině.

Vidíme, že v mikrokanonickém souboru je partiční suma počet makroskopicky rozlišitelných stavů s danou energií E . Termodynamická funkce odpovídající mikrokanonické partiční sumě je entropie, která je pak definována

$$Z_{mic} = e^{S(E,V)/k_B} , \quad (6.34)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Roli termodynamického potenciálu pak v mikrokanonickém souboru hraje entropie, která je úměrná logaritmu mikrokanonické partiční sumy

$$S(E, V) = k_B \ln Z_{mic} . \quad (6.35)$$

Entropii ve statistické mechanice lze zavést ještě jiným způsobem pomocí (pravděpodobnostní) rozdělovací funkce. Jestliže definujeme

$$S(E, V) = -\frac{k_B}{N! h^{3N}} \int dX w(X) \ln w(X) , \quad (6.36)$$

potom mluvíme o *pravděpodobnostní entropii*. Z definice rozdělovací funkce, vztah (6.33), snadno zjistíme, že statistická a pravděpodobnostní entropie, vztahy (6.35) a (6.36), jsou zcela ekvivalentní.

Mikrokanonický soubor a jemu odpovídající mikrokanonické rozdělení je přechodovým krokem mezi mechanikou a termodynamikou, neboť popisují izolovaný systém. Termodynamika, jak víme, je o interakci systému s okolím, termální lázní. Jestliže tedy zkoumaný systém je v rovnováze s nesrovnatelně větším okolím, potom změny zkoumaného systému neovlivňují rezervoár a při hledání rovnováhy mezi systémem a rezervoárem rovnice

$$\left. \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T} \quad (6.37)$$

nemá jednoznačné řešení pro energii systému \bar{E} , maximalizující celkovou entropii systému a rezervoáru, při zadané teplotě T , která je teplotou rezervoáru. Degenerace v rovnici (6.37) je způsobena tím, že zkoumaný systém je zanedbatelně malý ve srovnání s rezervoárem. Energie systému může tedy na mikroskopických škálách fluktuovat. Pokud zkoumáme *uzavřený systém*, to jest, nedochází k výměně částic s okolím, jak jsme ukázali v paragrafu 5.4.1, rozdělení energií, které vyhovují maximu celkové entropie, má tvar

$$w(\beta; X) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(X)} , \quad (6.38)$$

kde jsme označili $\beta = 1/k_B T$ a Z_N je normalizační konstanta. Tato normalizační konstanta je *partiční suma kanonického rozdělení* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(X)} . \quad (6.39)$$

Vztah (6.38) definuje **kanonického rozdělení** energií v termodynamickém souboru v rovnováze s tepelným rezervoárem o teplotě $T = k_B/\beta$. Z partiční sumy definujeme termodynamický potenciál, který v případě kanonického souboru je Helmholtzova volná energie $F(T, V)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)} . \quad (6.40)$$

Pomocí tohoto potenciálu lze ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(X)$ zapsat

$$w(\beta; X) = e^{\beta(F(T, V) - H(X))} . \quad (6.41)$$

V naší úvaze o kontaktu fyzikálního systému s tepelnou lázní jsme předpokládali, že systém a lázeň si nevyměňují částice. Nyní si představme, že máme *otevřený systém*, kterému umožníme nejen výměnu energie mezi systémem a lázní, ale i výměnu částic. Třebaže se může jevit že výměna energie systému s tepelnou lázní je přirozená, je výměna částic se systémem méně pravděpodobná a méně realistická. Jestliže však nepřipustíme výměnu částic s rezervoárem, musíme vycházet z toho, že počet částic systému je přesný a pro srovnání experimentů tedy neměnný. Což ovšem už reálně zaručit nemůžeme, a proto umožňujeme fluktuace i v počtu částic. Takový systém potom nazýváme **velkým kanonickým souborem**, na rozdíl od kanonického souboru, kde fluktuuje pouze energie.

V případě velkého kanonického souboru je třeba považovat fázový objem Γ za explicitní funkci energie E , objemu V a počtu částic N , tj. $\Gamma(E, V, N)$. Opět nás nebude zajímat stav tepelné lázně, nýbrž výhradně vnitřní stav zkoumaného systému. Úplný soubor složený ze systému \mathcal{S}_1 a rezervoáru a \mathcal{S}_2 je opět mikrokanonický a tedy rozdělovací funkci na úplném prostoru lze psát

$$w(E; X) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)). \quad (6.42)$$

Z této funkce chceme odvodit rozdělovací funkci pro zkoumaný systém se souřadnicemi X_1 . Tudíž přes souřadnice X_2 přintegrujeme. Jestliže se systém \mathcal{S}_1 obsahuje N_1 částic, potom

$$w_{N_1}(E_1; X_1) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma(E-E_1, V, N-N_1)} d\mu_{N-N_1}(X_2) \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)), \quad (6.43)$$

kde jsme označili míru na N -částicovém fázovém prostoru $d\mu_N = dX/N!h^{3N}$. Jestliže ještě energie systému \mathcal{S}_1 je E_1 , potom rozdělovací funkce velkého kanonického souboru

$$w_{N_1}(E_1; X) \propto \frac{\Gamma(E - E_1, V, N - N_1)}{\Gamma(E, V, N)}. \quad (6.44)$$

Nyní rozvineme ve dvou nezávislých proměnných E_1 a N_1 logaritmus pravé strany. Budeme předpokládat nesouměřitelnost rezervoáru a systému, takže změny zkoumaného systému nemění fázový prostor rezervoáru.

$$k_B \ln \Gamma(E - E_1, N - N_1) = S(E, N) - E_1 \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_N - N_1 \left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_E = S(E, N) - \frac{E_1}{T} + N_1 \frac{\mu}{T}, \quad (6.45)$$

kde jsme zavedli chemický potenciál

$$\left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_E = -\frac{\mu}{T}. \quad (6.46)$$

Dosazením do rovnice (6.43) a substitucí $E_1 = H(X)$ dostaneme rozdělovací funkci velkého kanonického souboru:

$$w(\beta, \mu; X) = \frac{1}{Z_{grand}} e^{-\beta(H(X) - \mu N)}. \quad (6.47)$$

Normalizační konstanta Z_{grand} je *velká kanonická (grandkanonická) partiční suma*. Tuto sumu získáme sčítáním přes všechny částicové realizace N a integrací přes všechny mikrostavy N -částicového systému. To jest

$$Z_{grand} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_N} dX e^{-\beta(H(X) - \mu N)}. \quad (6.48)$$

Jestliže ještě zavedeme *únikový koeficient* (“fugacity”)

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (6.49)$$

potom lze velkou kanonickou partiční sumu zapsat ve tvaru

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V), \quad (6.50)$$

kde $Z_N(T, V)$ je kanonická partiční suma.

Termodynamickým potenciálem pro velký kanonický soubor je *velký kanonický potenciál* $\Omega(T, V, \mu)$ definovaný z grankanonické partiční sumy

$$Z = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)}. \quad (6.51)$$

Rozdělovací funkci velkého kanonického souboru lze zapsat pomocí odpovídajícího termodynamického potenciálu

$$w(\beta, \mu; X) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{\beta(\Omega(T, V, \mu) - H_N(x))}. \quad (6.52)$$

6.3.1 Vztahy mezi termodynamickými potenciály

Podobně jako v termodynamice jsme zavedli různé statistické soubory, které nejlépe popisují výměnu zkoumaného systému s tepelným rezervoárem. Podle toho, jaká probíhá výměna mezi systémem a okolím, volíme typ statistického souboru. Přičemž v každém statistickém souboru jsme zavedli jeden termodynamický potenciál definovaný jako normalizační funkce odpovídajícího statistického rozdělení. Ze znalosti jednoho termodynamického potenciálu, případně termodynamické funkce jako je entropie, můžeme pomocí standardních termodynamických vztahů odvodit ostatní termodynamické veličiny. To ale znamená, že máme různé možnosti odvození jedné termodynamické veličiny z různých statistických souborů. Jelikož ale existuje pouze jediná termodynamika, je nezbytné, aby mezi jednotlivými potenciály odvozených z různých statistických rozdělení platily vztahy, které známe z termodynamiky. Tj. aby jednotlivé potenciály nezávisely

na konkrétním statistickém souboru, ve kterém byly vypočteny. Tzn. jednotlivé statistické soubory musí být ekvivalentní a vést na jedinou termodynamiku. Ukážeme, že to platí právě v termodynamické limitě. V tomto paragrafu ukážeme, že fyzikální veličiny v termodynamické limitě jsou nezávislé od výběru statistického rozdělení.

Označme střední hodnotu libovolné funkce $f(x)$ na fázovém prostoru s rozdělovací funkcí $w(X)$:

$$\langle f \rangle = \int d\mu_N(X) w(X) f(X), \quad (6.53)$$

když jsme použili definici invariantní míry $d\mu_N(X) = dX/N!h^{3N}$ na N -částicovém fázovém prostoru. Přičemž $w(x)$ je rozdělovací funkce statistického souboru. Nezávislost určení statistické střední hodnoty na rozdělovací funkci znamená, že střední hodnoty všech mocnin funkce $f(x)$ jsou stejné ve všech souborech.

Pro nalezení vztahu mezi generujícími termodynamickými funkcemi S , F a Ω z mikrokanonického, kanonického a velkého kanonického rozdělení vyjdeme ze vztahu (6.39) pro kanonickou partiční sumu. Můžeme psát

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int d\mu_N(X) e^{-\beta H(X)} = \int dE \int d\mu_N(X) \delta(H(X) - E) e^{-\beta H(X)} \\ &= \int_0^\infty dE Z_{mic}(E) e^{-\beta E} = V \int_0^\infty du e^{-\beta V(u - Ts(u, \rho))}, \end{aligned} \quad (6.54)$$

kde jsme zavedli hustotu energie $u = E/V$, částic $\rho = N/V$ a entropie $s = S/V$. Současně jsme využili homogenity termodynamických funkcí v termodynamické limitě. V termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ lze k výpočtu integrálu ve vztahu (6.54) využít metodu největšího spádu. To jest, do integrálu přispívá pouze člen, který minimalizuje výraz v exponentu, tj. pro hustotu energie $u(\rho, s)$, která splňuje rovnici

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s(u, \rho)}{\partial u} \right)_{u=\bar{u}}.$$

Jestliže použijeme tento závěr a srovnáme výsledek s definičním vztahem pro volnou energii v kanonickém souboru, (6.41), potom dostaneme pro volnou energii z kanonického souboru závislost na entropii z mikrokanonického souboru

$$f(T, \rho) = \bar{u} - Ts_{mic}(\bar{u}, \rho) \quad (6.55)$$

při dané teplotě T .

To znamená, že potenciál $F(T, V, N) = Vf(T, \rho)$ z (6.41) je skutečně Helmholtzova volná energie získaná z entropie mikrokanonického rozdělení. Termodynamické veličiny odvozené z mikrokanonického a kanonického rozdělení jsou stejné.

Analogicky pro velký kanonický soubor platí

$$Z(T, V, \mu) = V \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^\infty du e^{-\beta V(u - Ts(u, \rho_N) - \mu \rho_N)}, \quad (6.56)$$

kde jsme označili $\rho_N = N/V$. V termodynamické limitě opět využijeme metodu největšího spádu vůči proměnným u a ρ_N pro výpočet integrálu a sumy ve výrazu (6.56). Extrém integrandu nastává pro

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial \rho_N} \right)_u, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_\rho, \quad (6.57)$$

což vede na velký kanonický potenciál

$$\Omega(T, V, \mu) = V (\bar{u} - T s_{mic}(\bar{u}, \bar{\rho}) - \mu \bar{\rho}), \quad (6.58)$$

přičemž opět veličiny $s_{mic}, \bar{u}, \bar{\rho}$ mají hodnoty z mikrokannického souboru. Stejně jako v kanonickém souboru nabývá velký kanonický potenciál minima v termodynamické rovnováze. Využijeme-li ještě dalšího definičního vztahu

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{N, S}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad (6.59)$$

dostaneme termodynamické potenciály v diferenciálním tvaru

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + Nd\mu. \end{aligned} \quad (6.60)$$

V termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, kdy do termodynamické partiční sumy přispívají pouze sedlové body (maxima nebo minima termodynamických potenciálů) jsou termodynamické potenciály jednotlivých statistických souborů na sebe převeditelné standardními termodynamickými vztahy. Tzn. termodynamické veličiny jsou nezávislé na volbě souboru, a tudíž všechny tři statistické popisy vedou na jedinou termodynamiku. Jednotlivé termodynamické potenciály jsou svázány Legendreovými transformacemi souvisejícími se změnou nezávislých proměnných v jednotlivých potenciálech.

Pro určení partičních sum jednotlivých statistických souborů jsme použili pro výpočet integrálu metodu největšího spádu, což je ekvivalentní metodě sedlového bodu pro komplexní proměnné. Mlčky jsme vždy předpokládali, že získané rovnice sedlového bodu vedou na odpovídající extrém, minimum termodynamického potenciálu, což je ekvivalentní maximum entropie. Ukážeme, že entropie nabývá v sedlovém bodě skutečně maximum, jestliže tepelná kapacita C_V byla kladná. Z definice tepelné kapacity dostaneme

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N, V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (6.61)$$

a tedy entropie nabývá maxima jestliže

$$0 > \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)^{-1},$$

tzn.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0. \quad (6.62)$$

Odtud získáme význam tepelné kapacity pro stabilitu termodynamiky popsané aparaturou statistické mechaniky. Jestliže entropie nabývá maxima, potom volná energie a velký kanonický potenciál nabývají minima v sedlovém bodě. Navíc, aby velký kanonický potenciál nabýval ve sedlovém bodě minima vůči fluktuacím počtu částic, je nutné, aby objemová stlačitelnost byla kladná. Platí totiž

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} = -\frac{1}{T\rho^2\kappa_T} < 0, \quad (6.63)$$

kde $\kappa_T = -v^{-1}\partial P/\partial v$ je izotermická stlačitelnost a $v = V/N = 1/\rho$. Toto obecně dokážeme v následující kapitole, kde budeme studovat fluktuace fyzikálních veličin v různých statistických souborech.

6.4 Užití klasických statistických rozdělání

Na příkladech budeme demonstrovat využití statistických rozdělání k odvození některých obecných vztahů a zákonitostí termodynamiky a klasické statistické fyziky.

6.4.1 Ekvipartiční a viriálový teorém

Nejdříve odvodíme obecný vztah střední hodnoty součinu kanonické proměnné s derivací hamiltoniánu a teploty.

Uvažujme následující střední hodnotu na fázovém prostoru ($X_i = q_i$ nebo p_i , $i = 1, \dots, 3N$) v mikrokanonickém souboru

$$\left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H(X) < E+\Delta} dX X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j},$$

kde jsme převedli integraci po nadploše na integrál po fázovém objemu. Jelikož E je konstanta, potom $\partial E/\partial X_j = 0$ a můžeme psát

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX X_i \frac{\partial}{\partial X_j} (H(X) - E) = \\ & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX \frac{\partial}{\partial X_j} [X_i (H(X) - E)] - \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX \delta_{ij} (H(X) - E). \end{aligned}$$

Přítom první integrál je nula pro hamiltoniány, které jsou sudou funkcí svých proměnných, neboť jej lze převést na povrchový integrál s $H(X) = E$. Do střední hodnoty přispívá tedy pouze druhý integrál, tj.

$$\begin{aligned} \left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} \right\rangle &= \frac{\Delta \delta_{ij}}{\Gamma(E)} \int_{H(X) < E} dX = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \right)^{-1} \Omega(E) = \\ & \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right]^{-1} = \frac{k_B \delta_{ij}}{\left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)} = \delta_{ij} k_B T. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Toto je zobecněný *ekvipartiční teorém*, který se týká systémů popsaných kvadratickým hamiltoniánem

$$H(x) = \sum_{i=1}^{f/2} [A_i q_i^2 + B_i p_i^2] .$$

Pro tyto hamiltoniány totiž platí

$$\sum_{i=1}^f \left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_i} \right\rangle = 2 \langle H(X) \rangle ,$$

kde f je počet harmonických stupňů volnosti. Ve spojení se vztahem (6.64) dostaneme

$$\langle H(X) \rangle = \frac{1}{2} f k_B T , \quad (6.65)$$

což je **ekvipartiční teorém**, který říká, že energie je rozložena stejnoměrně mezi všechny stupně volnosti harmonického systému. Na každý stupeň volnosti připadne energie $1/2 kT$. Pro tepelnou kapacitu to znamená, že

$$\frac{c_v}{k_B} = \frac{f}{2} . \quad (6.66)$$

Tepelná kapacita systému je v přímé úměře s počtem stupňů volnosti systému. Ve vztahu (6.66) je opět skryt paradox klasické mechaniky, která předpokládá neomezené škálování a kde neexistuje nejmenší kvantum energie. V klasické mechanice můžeme totiž zjemňovat dělení energie až do nekonečna a tudíž dospějeme v každém makroskopickém systému ke spojitému rozložení nekonečného počtu stupňů volnosti. Vztah (6.66) je tedy experimentálně platný pouze pro vysoké teploty, kdy diskrétní kvantová teorie přechází na spojitou klasickou.

Ze vztahu (6.64) můžeme odvodit i **virialový teorém**. K tomuto účelu použijeme Hamiltonovy rovnice (5.1) s jejichž pomocí z (6.64) získáme:

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i(x) \rangle = - \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -3N k_B T , \quad (6.67)$$

kde F_i je zobecněná síla. Z klasické mechaniky víme, že $q_i F_i$ je tzv. viriál.

Ekvipartiční teorém použijeme k odvození dvou fyzikálních zákonů týkajících se termodynamiky harmonických systémů.

Měrné teplo pevných látek

Atomy v pevné látce se nacházejí v uzlech mřížky a jejich pohyb je omezen pouze na kmity kolem svých rovnovážných poloh. Hamiltonián krystalu můžeme potom v harmonické aproximaci zapsat

$$H = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m_k} + 1/2 \sum_{i,k} a_{ik} (q_i - q_i^0)(q_k - q_k^0), \quad (6.68)$$

když q_i^0 je rovnovážná poloha atomu (jeho souřadnice). Tento hamiltonián ještě zdiagonalizujeme přechodem do normálních souřadnic přičemž dostaneme nový tvar

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} [P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2].$$

Z ekvipartičního teorému potom dostaneme, že střední energie je násobkem teploty a měrné teplo tedy nezávisí na teplotě.

$$\bar{E} = 3Nk_B T \quad \Rightarrow \quad C_v = 3Nk_B = 3R, \quad (6.69)$$

Toto je *Petitův-Dulongův* zákon pro měrné teplo pevných látek, který dobře platí ve vyšších teplotách.

Rayleighův-Jeansův zákon

Budeme uvažovat elektromagnetické pole uzavřené ve vakuu ohraničeném dokonalým vodičem ve tvaru krychle o hraně L . Jelikož stěny krychle jsou dokonalý vodiče, jedná se o černé těleso, které nevyzařuje vně žádnou energii uzavřeného elektromagnetického pole. Platí okrajové podmínky pro elektrické pole $\vec{n} \times \vec{E} = 0$ a magnetické pole $\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$ na vnitřních stěnách krychle.

Z Maxwellových rovnic ve vakuu

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0,$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0,$$

dostaneme vlnové rovnice pro elektrické a magnetické pole

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad \nabla^2 \vec{H} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (6.70)$$

Řešení vlnových rovnic můžeme napsat ve tvaru:

$$E_x = A_x \cos(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z,$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z,$$

$$E_z = A_z \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \sin k_y y \cos k_z z,$$

$$H_x = B_x \sin(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \cos k_z z,$$

$$H_y = B_y \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \cos k_z z,$$

$$H_z = B_z \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \cos k_y y \sin k_z z,$$

kde \vec{A} , \vec{B} , \vec{k} jsou vzájemně ortogonální vektory a $k_x = l\pi/L$, $k_y = m\pi/L$, $k_z = n\pi/L$. Přičemž l, m, n jsou libovolná celá čísla a frekvence ω splňuje disperzní relaci

$$\omega = \omega_{lmn} = c \frac{\pi}{L} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}. \quad (6.71)$$

Bez újmy na obecnosti můžeme vektory \vec{k} , \vec{E} a \vec{H} zvolit tak, že $\vec{k} = (0, 0, k)$, $\vec{E} = (E, 0, 0)$ a $\vec{H} = (0, H, 0)$. Energie takto uzavřeného pole je:

$$E = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} [(\partial_t E_n)^2 + c^2 k_n^2 E_n^2 + (\partial_t H_n)^2 + c^2 k_n^2 H_n^2], \quad (6.72)$$

což je opět soubor harmonických oscilátorů, $\omega_n = ck_n = cn \pi/L$. Střední hodnota energie pro jeden stupeň volnosti je z ekvipartičního teorému $\bar{E} = kT/2$. Elektromagnetické pole pro jednu hodnotu hybnosti má čtyři nezávislé harmonické komponenty, takže hustota energie potom je

$$\bar{E}(\omega)d\omega = 2k_B T dN(\omega), \quad (6.73)$$

kde $N(\omega)$ je počet oscilátorů s energií $E < \omega$. Přičemž $E = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ a počet stavů se určuje pouze z kladných hodnot hybností. Jeden oscilátor zaujímá objem $(c\pi/L)^3$. Tudíž

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4\pi\omega^3/3}{(c\pi/L)^3} = \frac{\omega^3 V}{6\pi^2 c^3},$$

kde V je objem, ve kterém je pole uzavřeno. Pro hustotu energie z (6.69) můžeme psát

$$u(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 k_B T}{\pi^2 c^3} d\omega, \quad (6.74)$$

což je *Rayleighův-Jeansův zákon* pro rozdělení energie elektromagnetického záření na frekvence při zadané teplotě. Dobře platí pro malé frekvence, kdežto pro vysoké frekvence hustota energie neomezeně roste, což vede na tak zvanou *ultrafialovou divergenci*. Tento závěr nesouhlasí s experimentálním pozorováním. Nefyzikální chování Rayleighova-Jeansova zákona pro vysokofrekvenční elektromagnetická pole byl vyřešen Planckovou kvantovou hypotézou, která stála na počátku kvantové teorie.

6.4.2 Klasický homogenní ideální plyn - kinetická teorie

Problém kinetické teorie je popsat chování ideálního (zředěným) plynu v homogenním prostředí omezeném v objemu V a teplotě T . *Kinetická teorie plynů* je historicky předchůdcem moderní statistické mechaniky. Cílem kinetické teorie je statistický popis plynu molekul, aniž bychom zkoumali pohyb jednotlivých molekul. V kinetické teorii plynů nás zajímá rozdělovací funkce

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d^3r d^3p$$

která definuje počet částic, které v čase t jsou v objemovém elementu d^3r kolem souřadnice \mathbf{r} a mají hybnosti v oblasti d^3p kolem vybrané hodnoty \mathbf{p} . Celkový počet molekul v plynu je pak dán normalizační podmínkou

$$\int f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d^3p = N.$$

V případě homogenního plynu potom hustota částic ve fázovém prostoru nezávisí na souřadnici a můžeme přímo vyintegrovat přes objem

$$\int f(\mathbf{p}^N, t) d^3p = \frac{N}{V} .$$

V rovnovážném stavu pak ještě statistické rozdělení nezávisí na čase t . Z předchozí kapitoly víme, že při zadané teplotě plynu, bude rovnovážné rozdělení Maxwelllovo-Boltzmannovo

$$f(\mathbf{p}^N) = \frac{\exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}}{\int d^3p \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}} , \quad (6.75)$$

což lze zapsat jako součin jednočásticových funkcí

$$f(\mathbf{p}^N) = \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \right]^N .$$

Jelikož měřitelné jsou rychlosti a ne hybnosti, potom přejdeme k pravděpodobnostnímu rozdělení v jednočásticovém prostoru rychlostí

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m \mathbf{v}^2 / 2} , \quad (6.76)$$

což je *Maxwellovo rozdělení rychlostí* v homogenním ideálním plynu.

Maxwellovo rozdělení použijeme k určení tlaku plynu a stavové rovnice. Vybereme malou plošku dS na hranici objemu uzavírajícího plyn. Za časový interval dt částice s rychlostí v_n , normálová komponenta rychlosti k ploše dS , zaujme objem válce $v_n dt dS$. Potom počet částic, které za tento časový úsek narazí na vybraný element plochy dS je

$$dn(\mathbf{v}) = \rho f(\mathbf{v}) v_n d\mathbf{v} dt dS ,$$

kde $\rho = N/V$ je objemová hustota plynu. Tlak těchto částic na stěnu během této doby je roven změně hybnosti za jednotku času při pružném nárazu na stěnu

$$dP(\mathbf{v}) = (2m v_n) v_n \rho f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} .$$

V izotropním případě můžeme přímo vyintegrovat přes objemový úhel $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$, přičemž $v_n = v \cos \theta$ a dostaneme

$$dP(\mathbf{v}) = \frac{1}{3} m v^2 \rho f(\mathbf{v}) dv .$$

S využitím vztahu (6.76) dostaneme výraz pro celkový tlak plynu

$$P = \frac{1}{3} \rho m \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{1}{3} \rho m \langle v^2 \rangle , \quad (6.77)$$

příčemž stření hodnota kvadrátu rychlosti je

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} . \quad (6.78)$$

Kombinací těchto dvou rovnic dostaneme termickou rovnici ideálního plynu

$$PV = Nk_B T . \quad (6.79)$$

Ze střední hodnoty kvadrátu rychlostí dostaneme vyjádření pro vnitřní energii idálního plynu, kalorickou stavovou rovnici,

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T . \quad (6.80)$$

Kinetická teorie plynu je teorií ideálního homogenního plynu.

6.4.3 Stavová rovnice pro nehomogenní Maxwellův-Boltzmannův plyn

Kinetická teorie již není dostatečná k odvození stavové rovnice pro nehomogenní ideální plyn, to jest pro plyn ve vnějším potenciálu, například gravitačním poli. Pro obecný hamiltonián ideálního nehomogenního plynu

$$H(X) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\mathbf{q}_k), \quad (6.81)$$

můžeme odvodit stavovou rovnici některým z následujících způsobů z hustoty termodynamických potenciálů.

Pro slabé vnější pole použijeme Gibbsovu-Duhemovu rovnici v malých objemových elementech ΔV . Příčemž pracujeme v kanonickém rozdělení a s Helmholtzovou volnou energií. Jestliže využijeme vztahu

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Delta N} \right)_{T, \Delta V} = \mu,$$

Potom stavová rovnice z Gibbsova-Duhemova vztahu je

$$P \Delta V = \left(\frac{\partial F(T, \Delta V, \Delta N)}{\partial \Delta N} \right)_{T, \Delta V} \Delta N - F(T, \Delta V, \Delta N).$$

Pokud ovšem je plyn umístěn v silném vnějším poli, pak na makroskopické oblasti ΔV tlak není na makroskopické škále homogenní a nelze jej takto z globální Gibbsovy-Duhemovy rovnice určit. Jediná možnost zavedení tlaku v nehomogenním prostředí je zavedení tlaku v infinitezimálním objemu kolem souřadnice polohy v prostoru. Objemová závislost se redukuje pouze na ty proměnné, které nevystupují explicitně v potenciálu. Z definiční rovnice pro hustotu volné energie Maxwelllova-Boltzmannova plynu

$$f = \frac{F}{N} = -kT \ln \int_V d^3q \exp \{ -\beta U(\mathbf{q}) \}$$

tlak v malém objemu kolem souřadnice \mathbf{q}

$$P(\mathbf{q}) = -\frac{\delta f}{\delta v(\mathbf{q})} = \frac{kT e^{-\beta U(\mathbf{q})}}{\int_V d^3q e^{-\beta U(\mathbf{q})}},$$

kde $v(\mathbf{q})$ je infinitezimální objem kolem souřadnice \mathbf{q} .

Alternativně a nejobecněji odvodíme stavovou rovnici ideálního plynu v nehomogenním potenciálu přímo z velkého kanonického potenciálu. Nejdříve si rozdělíme celý objem na miniobjemy ΔV_i , uvnitř kterých je vnější potenciál konstantní, to jest, $U(\mathbf{q}) = U_i$, $\mathbf{q} \in \Delta V_i$. Tím rozbijeme celý systém na soubor podsystémů v termodynamické rovnováze. Tyto subsystémy si mohou mezi sebou vyměňovat energii i částice. Tj. jako celek musí být popsány velkým kanonickým souborem se stejným chemickým potenciálem a stejnou teplotou. Z Gibbsovy-Duhemovy relace pro jeden element celého systému platí

$$\begin{aligned} P_i \Delta V_i &= k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! h^{3N}} \left[\int d^3q d^3p e^{-\beta(p^2/2m + U_i)} \right]^N \\ &= k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{\Delta V_i}{\lambda^3} \right)^N e^{-\beta N U_i}, \end{aligned} \quad (6.82)$$

kde jsme zavedli *de Broglieovu teplotní vlnovou délku* $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$.

$$P_i \Delta V_i = k_B T e^{\beta(\mu - U_i)} \frac{\Delta V_i}{\lambda^3}.$$

Abychom uzavřeli stavovou rovnici musíme ještě vyloučit chemický potenciál pomocí počtu částic. Z definice

$$N_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{\Delta V_i}{\lambda^3} e^{\beta(\mu - U_i)}.$$

Celkový počet částic potom je

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i = e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i} \\ &= e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \int d^3q e^{-\beta U_i}. \end{aligned}$$

Dosažením této rovnice do rovnice pro tlak dostaneme

$$P_i = k_B T \frac{N e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Analogicky dostaneme Boltzmannův vztah pro rozdělení částic

$$N_i = N \frac{\Delta V_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Barometrická formule

Uvažujme ideální plyn v gravitačním poli s gravitačním zrychlením g . Chceme znát závislost tlaku na výšce nad zemským povrchem. Jestliže uvažujeme plyn v tenké vrstvě e výšce h , potom jeho potenciální energie bude

$$U(h) = mgh ,$$

kde m je hmota částic plynu. Plyn ve uvažované vrstvě můžeme považovat za homogenní, to jest, je v ní dobře definován globální tlak. Jestliže objemová hustota plynu ve této vrstvě je $\rho(h)$, můžeme pro plyn psát stavovou rovnici

$$P(h) = \rho(h)k_B T .$$

Rozložení hustoty plynu v gravitačním poli je popsáno Boltzmannovým předpisem

$$\rho(h) = \rho(0) \exp\{-\beta mgh\} .$$

Dosazením do stavové rovnice dotabeme *barometrickou formuli*

$$P(h) = P(0) \exp\{-\beta mgh\} . \tag{6.83}$$

Kapitola 7

Teorie fluktuací a obecné vlastnosti statistických sum

V oddílu 6.3 jsme ukázali, že termodynamické potenciály odvozené z různých statistických souborů jsou v termodynamické limitě stejné, tj. že existuje pouze jediná rovnovážná termodynamika odvozená ze statistické mechaniky. Tímto postupem jsme však nedokázali úplnou ekvivalenci statistických souborů, neboť jsme dosud nemluvili o *fluktuacích* fyzikálních veličin v jednotlivých souborech. Např. energie je pevně dána v mikrokanonickém souboru, kdežto je neurčena v kanonickém rozdělení. Dosud víme, že nejpravděpodobnější energie kanonického rozdělení je energie mikrokanonického rozdělení. K úplné ekvivalenci různých statistických souborů potřebujeme ukázat, že fluktuace fyzikálních veličin jsou zanedbatelné v termodynamické limitě. Navíc při odvození kanonického a velkého kanonického souboru z mikrokanonického jsme vycházeli z konečné energie tepelné lázně E_L , přesto však jsme v rozdělení energií kanonického souboru integrovali i přes energie $E > E_L$. Totéž platí o počtu částic ve velkém kanonickém souboru. Tyto příspěvky jsou však stejně zanedbatelné jako fluktuace těchto veličin pro dostatečně velký počet částic.

V této kapitole ukážeme, jak bez dalších výpočtů na velkém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru lze odvodit kvadratické fluktuace fyzikálních veličin ve statistických souborech přímo z termodynamických veličin. Současně tímto najdeme kriteria stability termodynamiky, to jest, kdy rovnovážné stavy splňují princip maxima entropie.

7.1 Gibbsova metoda výpočtu kvadratických fluktuací

Mírou fluktuací veličin ve statistických souborech jsou *korelační momenty*, případně *korelační funkce*. Korelace jsme definovali v oddílu 5.1. Obecně korelační momenty funkcí náhodných proměnných lze definovat

$$\chi(F_1^{k_1}, \dots, F_n^{k_n}) = \langle (F_1 - \langle F_1 \rangle)^{k_1} \dots (F_n - \langle F_n \rangle)^{k_n} \rangle, \quad (7.1)$$

kde úhlové závorky znamenají středování přes mikroskopické realizace se statistickou vahou danou statistickým rozdělením,

$$\langle F \rangle = \int d\mu(X) w(X) F(X) .$$

Nás budou nejvíce zajímat *kvadratické korelace* ($k_i = 2$) popisující fluktuace fyzikálních veličin. Pro libovolnou fyzikální veličinu označíme

$$\Delta F = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle^{1/2}, \quad (7.2)$$

což je variance veličiny F . Relativní fluktuace potom je

$$\Delta_{rel} F = \frac{\Delta F}{\langle F^2 \rangle^{1/2}}. \quad (7.3)$$

Fyzikální veličiny nezávisí na výběru statistického souboru, pokud jejich střední hodnoty jsou stejné a relativní fluktuace zanedbatelné. Jestli toto platí pro všechny fyzikální veličiny, potom statistické soubory a jejich rozdělení ekvivalentní.

Budeme uvažovat kanonické rozdělení s hamiltoniánem $H(X)$. Budou nás zajímat fluktuace fyzikálních veličin $A_k(x)$, $k = 1, \dots, n$. Z tohoto důvodu rozšíříme původní hamiltonián o tyto "zobecněné síly" a_k , legendreovsky sdružené s veličinami A_k . Tyto síly chápeme jako poruchu rovnovážného stavu, která je slabá a systém radikálně nemění, všechny změny probíhají kvazistaticky.

$$dH(X; a) = dH(X) + \sum_k A_k(X) da_k . \quad (7.4)$$

Volná energie s tímto novým Hamiltoniánem potom je:

$$-\beta F(N, T, V; a) = \ln \int d\mu(X) e^{-\beta H(X; a)} . \quad (7.5)$$

Nyní snadno zjistíme, že

$$\langle A_k \rangle = \frac{\partial F(N, T, V; a)}{\partial a_k} = \left\langle \frac{\partial H(X; a)}{\partial a_k} \right\rangle . \quad (7.6)$$

Za předpokladu, že veličiny A_k *nezávisí na* $\{a_l\}$, potom

$$\text{cov}(A_k, A_l) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F(N, T, V; a)}{\partial a_k \partial a_l} . \quad (7.7)$$

Zcela obecně platí následující **Gibbsova lemmata**:

$$1. \text{ lemma: } \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial \beta} = -\langle (\phi - \langle \phi \rangle)(H - \langle H \rangle) \rangle , \quad (7.8)$$

$$2. \text{ lemma: } \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial a} \right\rangle = -\beta \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \right) (\phi - \langle \phi \rangle) \right\rangle . \quad (7.9)$$

Obě lemmata získáme přímým derivováním středované veličiny $\langle \phi \rangle$. Druhé lemma (7.9) je zobecněním vztahu (7.7). Tato lemmata můžeme využít na výpočet fluktuací fyzikálních veličin. Výpočet korelací a fluktuací pomocí derivací a vztahů (7.7)-(7.9) se nazývá *Gibbsova metoda* a je ekvivalentem výpočtu momentů distribuční funkce z generujícího funkcionálu.

Gibbsova lemmata využijeme k výpočtu fluktuací energie a částic. Z prvního lemmatu, vztah (7.8), snadno vypočteme fluktuace energie v kanonickém rozdělení:

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= -\frac{dU(N, S, V)}{d\beta} = -\left(\frac{dU}{dS}\right)_{N,V} \left(\frac{dS}{d\beta}\right)_{N,V} \\ &= -T(k_B T^2) \left(\frac{dS}{dT}\right)_{N,V} = k_B T^2 C_V = N k_B T^2 c_V. \end{aligned}$$

Tudíž relativní fluktuace energie je

$$\Delta_{rel} E = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{k_B T^2}{u^2} c_V}. \quad (7.10)$$

Tzn. že energie v kanonickém souboru podléhá *normálnímu rozdělení* se středem $E = \langle H \rangle = U$ a šířkou rozdělení $\Delta E = \sqrt{2N k_B T^2 c_V}$.

Volná energie kanonického souboru je pak dána $F \approx U - TS - 1/2 k_B T \ln(N c_V)$, kde S je entropie mikrokanonického souboru. Poslední člen je úměrný pouze $\ln N$, kdežto první dva jsou úměrné N . Tzn., že příspěvek od fluktuací volné energie je zanedbatelný.

Analogicky odvodíme fluktuace počtu částic ve velkém kanonickém rozdělení. Z druhého Gibbsova lemmatu (7.9) a z vlastnosti $\left\langle \frac{\partial N}{\partial \mu} \right\rangle = 0$ dostaneme

$$(N - \langle N \rangle)^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = -k_B T V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}, \quad (7.11)$$

když jsme ještě použili integrální Gibbsův-Duhamův vztah (3.5). Nyní od proměnné μ přejdeme k proměnné $v = V/N$. Platí následující vztahy

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = f(v) - v \frac{\partial f(v)}{\partial v},$$

kde $f = F/N$, $P = -(\partial f / \partial v)_{T,N}$. Odtud potom dostaneme

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial P}{\partial v} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)^{-1} \frac{\partial P}{\partial v} = v^{-1}.$$

Dále ještě

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{v}\right) = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)^{-1} = \frac{1}{v^3} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)^{-1}.$$

Označíme izotermickou kompresibilitu (stlačitelnost):

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(\frac{d^2 f}{dv^2}\right)^{-1} = -\frac{1}{v} \left(\frac{dP}{dv}\right)_{T,N}^{-1}, \quad (7.12)$$

kteřá pro fluktuační částice hraje stejnou roli jako měrné teplo na částici pro fluktuační energie. Vztah (7.11) můžeme pomocí rovnosti (7.12) zapsat jako $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle k_B T \kappa_T / V$, což znamená, že

$$\Delta_{rel} N = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sqrt{k_B T \frac{\kappa_T}{v}} . \quad (7.13)$$

Veličina $\beta v = \kappa_T^0$ je kompresibilita ideálního plynu. Stejným způsobem jako v případě kanonického souboru jsou fluktuační počty částic ve velkém kanonickém souboru v termodynamické limitě zanedbatelné a korekce k termodynamickým potenciálům a měřitelným veličinám vymizí jako $N^{-1/2}$ vůči jejich středním hodnotám.

Již dříve jsme uvedli, že princip maximality entropie (minimality volné energie) vyžaduje, aby $C_V > 0$ a $\kappa_T > 0$. Obdobně při existenci dalších zobecněných sil (magnetické pole atd.) musí být odpovídající druhé derivace (susceptibility) *kladné*, aby výsledná rovnovážná termodynamika odpovídala *stabilnímu řešení*!

7.2 Einsteinova teorie fluktuační

Alternativní způsob výpočtu kvadratických fluktuační z derivací termodynamických potenciálů úpochází od Einsteina. V této metodě, která byla Einsteinem zavedena pro termodynamiku, se využívá vlastností entropie a jejímu vztahu ke statistickému rozdělení.

Nechť extenzivní veličiny $A_1(X), \dots, A_n(X)$ charakterizují makroskopický stav, to znamená, že jejich změny se projevují ve změně rovnovážného stavu. Entropie takového makroskopického stavu je

$$S(E; A_1, \dots, A_n) = k_B \ln \Gamma(E; A_1, \dots, A_n) , \quad (7.14)$$

kde $\Gamma(E; A_1, \dots, A_n)$ je objem fázového podprostoru odpovídajícího stavu s danými hodnotami A_1, \dots, A_n veličin $A_1(X), \dots, A_n(X)$. Označíme $\Gamma(E)$ fázový objem odpovídající rovnovážnému stavu, který odpovídá maximu entropie. Toto maximum nastane pro hodnoty A_1^0, \dots, A_n^0 . Potom pravděpodobnost nalezení systému ve stavu s hodnotami A_1, \dots, A_n je

$$f(E; A_1, \dots, A_n) = \frac{\Gamma(E; A_1, \dots, A_n)}{\Gamma(E)} = \frac{\exp \left\{ \frac{1}{k_B} S(E; A_1, \dots, A_n) \right\}}{\Gamma(E)} . \quad (7.15)$$

Nalezení systému ve stavu s hodnotami extenzivních proměnných A_1, \dots, A_n je náhodný proces, a tudíž veličiny $A_1(X), \dots, A_n(X)$ jsou náhodné proměnné. Jejich odchylky od rovnovážné hodnoty označíme $\alpha_i = A_i - A_i^0$ a použijeme je jako malé parametry rozvoje entropie kolem rovnovážné hodnoty. Díky maximalitě entropie v rovnovážném stavu dostaneme cedoucí odchylku

$$S(E; A_1, \dots, A_n) = S(E) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i=A_i^0} \alpha_i \alpha_j . \quad (7.16)$$

Označíme matici druhých derivací

$$g_{ij} = - \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i=A_i^0} . \quad (7.17)$$

Matrice g_{ij} je pozitivně definitní, neboť entropie v rovnováze nabývá maxima. Jestliže ještě označíme $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, potom pravděpodobnostní rozložení fluktuací veličin A_1, \dots, A_n kolem svých rovnovážných hodnot je ze vztahu (7.15) kvadratické, gaussovské

$$f(\alpha) = C \exp \left\{ - \frac{1}{2k_B} \alpha \cdot \mathbf{g} \cdot \alpha \right\} , \quad (7.18)$$

kde jsme označili normalizační konstantu

$$C = \left[\frac{\det \mathbf{g}}{(2\pi k_B)^n} \right]^{1/2} . \quad (7.19)$$

Střední hodnoty kvadratických fluktuací (korelace) jsou přímo určeny z matice druhých derivací entropie v rovnovážném stavu

$$\langle \alpha_i \alpha_j \rangle = k_B (\mathbf{g}^{-1})_{i,j} . \quad (7.20)$$

Pro jedinou proměnnou potom dostaneme skalární vztah

$$\langle (A - A^0)^2 \rangle = -k_B \left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right)_{A=A^0}^{-1} . \quad (7.21)$$

Tento vztah pro kvadratické fluktuace, třebaže byl odvozen pro extenzivní veličiny, lze rozšířit na libovolné termodynamické proměnné.

7.3 Darwinova - Fowlerova metoda nejpravděpodobnějšího rozdělení

V oddílu 7.1 jsme dokázali matematickou ekvivalenci statistických souborů v termodynamické limitě pomocí Gibbsovy metody fluktuací. V tomto oddílu ukážeme, že ať klasické či kvantové statistické rozdělení (kanonické) lze odvodit zcela obecně tzv. *Darwinovou - Fowlerovou metodou* z nejpravděpodobnějšího rozdělení energií s vedlejšími podmínkami, aniž bychom užili metody Lagrangeových multiplikátorů a Stirlingovy formule. Toto odvození nám v trochu jiném světle objasní pravděpodobnostní charakter rovnovážné statistické mechaniky a význam termodynamické limity, která vede na tzv. metodu sedlového bodu pro analytické funkce.

Předpokládejme tedy, že máme M ekvivalentních, ale rozlišitelných souborů, z nichž každý se může nacházet v nějakém z energetických stavů $E_0, E_1, \dots, E_k, \dots$. Budeme vycházet z toho, že $E_0 = 0$ a E_k jsou přirozená čísla bez společného dělitele. Toho je možné dosáhnout jestliže máme konečný systém na vhodné energetické škále. Potom je

naším úkolem najít *nejpravděpodobnější* rozdělení $\{m_k\}$ nezáporných celých čísel, která udávají četnost obsazení energetické hladiny E_k , přičemž máme splnit:

$$\sum_{k=0}^{\infty} m_k = M, \quad (7.22)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} E_k m_k = MU, \quad (7.23)$$

kde jak M , tak U jsou přirozená čísla. Počet realizací jednoho rozdělení je

$$W\{m_k\} = \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} \quad (7.24)$$

a střední hodnota obsazení energie E_k je

$$\langle m_k \rangle \equiv \frac{\sum'_{\{m_i\}} m_k W\{m_k\}}{\sum'_{\{m_i\}} W\{m_k\}},$$

přičemž $\sum'_{\{m_i\}}$ označuje odpovídající sumaci přes rozdělení $\{m_i\}$ s vedlejšími podmínkami (7.22) a (7.23). Nejpravděpodobnější rozdělení odpovídá maximu rozdělovací funkce $W\{m_k\}$ s vedlejšími podmínkami (7.22) a (7.23). Bude nás zajímat pouze limita $M \rightarrow \infty$, tudíž budeme zanedbávat členy řádu $1/M$. V této limitě potom téměř všechny konfigurace mají hodnotu nejpravděpodobnějšího rozdělení obsazovacích čísel jednotlivých energetických hladin \bar{m}_k .

Naším cílem je zbavit se vedlejších podmínek pro určení nejpravděpodobnějšího rozdělení. Nejprve zobecníme rozdělení $W\{m_k\}$ na novou funkci

$$W\{m_k, g_k\} = M! \frac{g_0^{m_0} g_1^{m_1}}{m_0! m_1!} \dots \quad (7.25)$$

tak, abychom dostali *vytvorující funkci*

$$\Gamma(M, U) = M! \sum'_{\{m_i\}} W\{m_k, g_k\}, \quad (7.26)$$

která umožňuje kontrolovat obsazení jednotlivých energetických hladin.

Střední hodnoty součinů proměnných m_k potom jsou

$$\langle m_{i_1} \dots m_{i_l} \rangle = g_{i_1} \frac{\partial}{\partial g_{i_1}} \dots g_{i_l} \frac{\partial}{\partial g_{i_l}} \Gamma(M, U) \Big|_{g_i=1}, \quad (7.27)$$

o čemž se snadno přesvědčíme ze vztahů (7.25) a (7.26). Co je pro výpočet vytvorující funkce obtížné, jsou omezující podmínky (7.22) a (7.23). Proto přejdeme k nové funkci

$$G(M, z) = \sum_{U=0}^{\infty} z^{MU} \Gamma(M, U), \quad (7.28)$$

kde U je nezáporné celé číslo a $z \in \mathcal{C}$ je obecně komplexní.

Jestliže vyjádříme $G(M, z)$ pomocí sumací přes konfigurace, potom

$$G(M, z) = \sum_{m_0, m_1, \dots}^{\sum m_i = M} \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} [(g_0 z^{E_0})^{m_0} (g_1 z^{E_1})^{m_1} \dots] = \left(\sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k} \right)^M.$$

Omezení na celkovou energii je identicky splněno a neomezuje sumace přes obsazovací čísla. Označme dále

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k}. \quad (7.29)$$

Z Laurentovy věty komplexní analýzy dostaneme zpětnou transformaci od $G(M, z)$ ke $\Gamma(M, U)$

$$\Gamma(M, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{[f(z)]^M}{z^{MU+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint dz I(z), \quad (7.30)$$

přičemž integrační křivka obepíná $z = 0$ a leží v oblasti analyticity integrandu $I(z)$, $|z| < R$. Pro $z = x \in \mathcal{R}^1$ je $f(x)$ monotónně rostoucí a x^{-MU-1} je monotónně klesající. Proto na intervalu $(0, R)$ má integrand $I(x)$ *minimum*. Jestliže uvažujeme $I(z)$, $z \in \mathcal{C}$ v okolí x_0 , kde $I(x)$ má minimum, potom zjistíme, že $I(z)$ je analytická funkce, tj. $dI(z)/dz^* = 0$. Odtud získáme Cauchyho - Riemannových podmínek $d^2 I(z)/dz dz^* = 0$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) I(z) = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} I(x_0) > 0 \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} I(x_0) < 0, \quad (7.31)$$

neboť $I(x)$ nabývá v x_0 minima. Tudíž $z = x_0$ je pro integrand $I(z)$ *sedlový bod*. Zavedeme ještě funkci $g(z)$:

$$I(z) = e^{Mg(z)},$$

tj.

$$g(z) = \ln f(z) - U \ln z, \quad (7.32)$$

když jsme zanedbali členy úměrné $1/M$, neboť nás zajímá pouze termodynamická limita $M \rightarrow \infty$. Sedlový bod x_0 je řešením rovnice

$$g'(x_0) = 0 \quad \implies \quad \frac{\sum_k E_k x_0^{E_k}}{\sum_k x_0^{E_k}} = U. \quad (7.33)$$

Navíc v limitě $M \rightarrow \infty$

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} \right)_{x \rightarrow x_0} = M g''(x_0) \exp\{Mg(x_0)\} \xrightarrow{M \rightarrow \infty} \infty,$$

neboť $g(x_0) > 0$ a $g''(x_0) > 0$. Vzhledem k analytičnosti funkce $g(z)$ v okolí bodu $z = x_0$ můžeme ji rozvinout do mocninné řady $g(z) = g(x_0) + 1/2(z - x_0)^2 g''(x_0) + \dots$. Vyšší

členy můžeme zanedbat, neboť v případě $M \rightarrow \infty$ funkce $g(z)$ nabývá v x_0 nekonečně ostré minimum podél reálné osy. Vytvořující funkce $\Gamma(M, U)$ potom je

$$\begin{aligned}\Gamma(M, U) &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{2\pi i} \oint dz \exp\left\{\frac{1}{2}Mg''(x_0)(z - x_0)^2\right\} \\ &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left\{-\frac{1}{2}Mg''(x_0)(y)^2\right\},\end{aligned}$$

kde jsme zdeformovali integrační křivku na imaginární osu $z - x_0 = iy$. Tzn.

$$\boxed{\Gamma(M, U) = \frac{e^{Mg(x_0)}}{\sqrt{2\pi M g''(x_0)}}} \quad (7.34)$$

a $1/M \ln \Gamma(M, U) \approx g(x_0) - 1/(2M) \ln[2\pi M g''(x_0)]$, z čehož vyplývá, že v limitě $M \rightarrow \infty$ se vytvořující funkcionál exaktně redukuje na $g(x_0)$. Platí

$$\begin{aligned}g(x_0) &= \ln f(x_0) - U \ln x_0, \\ g''(x_0) &= \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{U(U-1)}{x_0^2}.\end{aligned}$$

Jestliže označíme $x_0 = e^{-\beta}$, potom

$$\begin{aligned}g(x_0) &= \ln \left[\sum_k g_k e^{-\beta E_k} \right] + \beta U, \\ g''(x_0) &= e^{2\beta} \langle (E - U)^2 \rangle.\end{aligned} \quad (7.35)$$

Pro střední hodnotu rozdělení a její fluktuace dostaneme ($g_k = 1$)

$$\begin{aligned}\frac{\langle m_k \rangle}{M} &= \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}, \\ \frac{\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2}{M^2} &= \frac{1}{M} \frac{\langle m_k \rangle}{M} \left\{ 1 - \frac{\langle m_k \rangle}{M} - \frac{\langle m_k \rangle}{M} \frac{(E_k - U)^2}{\langle (E_k - U)^2 \rangle} \right\}.\end{aligned}$$

Tudíž nejpravděpodobnější rozdělení \bar{m}_k je rovno statistické střední hodnotě $\langle m_k \rangle$ v termodynamické limitě $M \rightarrow \infty$.

Darwinova-Fowlerova metoda odvození nejpravděpodobnější distribuce odvozuje exaktně kanonické rozdělení včetně fluktuací z metody sedlového bodu v komplexní rovině *bez použití přibližné Stirlingovy formule*. Darwinova - Fowlerova metoda není omezena na klasickou nebo kvantovou statistiku a platí zcela obecně.

Kapitola 8

Kvantová statistická mechanika

8.1 Postulát kvantové statistické mechaniky a matice hustoty

Odvození zákonů kvantové statistické mechaniky je trochu odlišné od postupu v případě klasické dynamiky. Důvodem je jednak jiný reprezentační prostor, který již není fázový prostor s klasickými souřadnicemi a hybnostmi. Jak víme z kvantové mechaniky, souřadnice a hybnosti nejsou souměřitelné. Reprezentačním prostorem kvantové dynamiky je Hilbertův prostor vlnových funkcí. Navíc, kvantové částice jsou nerozlišitelné, tudíž pojem částice není vhodným elementárním objektem. V neposlední řadě ergodická teorie a pojem ergodického toku je v kvantové dynamice komplikovanější než v klasické. Nejjednodušší cesta ke kvantové statistice je přes zobecnění postulátu stejných pravděpodobností z oddílu 5.3 na reprezentační prostor kvantových stavů.

Každý systém v kvantové mechanice se nachází v nějakém stavu $|\Psi\rangle$, který je vektorem ze stavového Hilbertova prostoru. Tomuto stavu odpovídá vlnová funkce $\Psi(q) = \langle q|\Psi\rangle$, kde q je zobecněná souřadnice. Jestliže $|\Phi_n\rangle$ je úplný ortonormální systém na stavovém prostoru, potom lze $|\Psi\rangle$ vyjádřit

$$\Psi = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle,$$

kde c_n jsou *časově závislé konstanty*, které určíme z řešení odpovídající Schrödingerovy rovnice. Fyzikálním, měřitelným veličinám potom odpovídají *samosdružené operátory* \hat{O} na stavovém prostoru. Jestliže provádíme laboratorní měření, potom neměříme okamžitou hodnotu, ale časově vystředovanou, tj.

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\overline{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_m \rangle}{\sum_n \overline{c_n, c_n}}, \quad (8.1)$$

přičemž časová střední hodnota je brána přes čas mnohem menší, než je rozlišovací čas měřícího aparátu, ale mnohem delší, než typické časy molekulárních procesů.

Každému kvantovému stavu přiřadíme soubor projekcí $\{c_n\}$, které úplně popisují daný stav a jeho časový vývoj. Proto fázový prostor klasické mechaniky nahradíme

stavovým prostorem \mathcal{H} , kde souřadnicemi jednotlivých stavů jsou právě koeficienty $\{c_n\}$. Jelikož se statistická mechanika zabývá soubory s 10^{23} částic, musíme i v kvantové mechanice zformulovat postulát o rozložení pravděpodobnosti izolované soustavy. Lze jej shrnout do dvou předpokladů:

Postulát stejných pravděpodobností

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} konst. , & \text{pro } (E < E_n < E + \Delta) \\ 0 , & \text{jindy ,} \end{cases} \quad (8.2)$$

kde Δ minimální makroskopicky rozlišitelná energie.

Postulát náhodných fází

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad \text{pro } n \neq m. \quad (8.3)$$

Stavy Φ_n jsme vybrali jako vlastní stavy odpovídajícího hamiltoniánu \hat{H} , který je samosdruženým operátorem. To znamená, že kvantové statistické soubory lze popsat *nekoherentní směsí* vlastních stavů operátoru hamiltoniánu. Střední hodnoty operátorů měřitelných veličin 8.1 potom lze zapsat

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n |c_n|^2 \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n |c_n|^2}. \quad (8.4)$$

Kvantové stavy odpovídající statistickým souborům lze výhodně zapsat v invariantní formě, tj. nezávisle na výběru ortonormálního systému $\{|\Phi_n\rangle\}$, pomocí operátoru matice hustoty $\hat{\rho}$. **Operátor matice hustoty** je definován v ortonormálním systému vlastních stavů hamiltoniánu

$$\hat{\rho} = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|. \quad (8.5)$$

Pomocí tohoto operátoru lze zapsat střední hodnoty měřitelných veličin vztahem

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} | \Phi_n \rangle} = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho} \hat{O}]}{\text{Tr} \hat{\rho}}. \quad (8.6)$$

V analogii s klasickou statistickou mechanikou lze definovat statistický operátor zobecňující rozdělovací funkci $w(x)$ na fázovém prostoru

$$\hat{w} = \frac{1}{\text{Tr} \hat{\rho}} \hat{\rho}. \quad (8.7)$$

Stejně tak jako klasická rozdělovací funkce splňuje Liouvilleovu rovnici, tak kvantový operátor hustoty splňuje *von Neumannovu rovnici*

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (8.8)$$

která je důsledkem Schrödingerovy rovnice. Kvantová statistická mechanika popisuje tzv. *smíšené stavy*, které jsou nekoherentní superpozicí *čistých stavů*, neboli vlastních

stavů úplného systému měřitelných veličin. Tj. čisté stavy jsou charakterizovány operátorem hustoty s projekcí do jediného stavu, tj.

$$\hat{\rho}_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (8.9)$$

kdežto smíšený stav je popsán maticí hustoty s projekcemi do více než jednoho stavu. Jestliže změníme bázi stavů $\{|\Phi_n\rangle\}$ na jinou, např. $\{|\chi_n\rangle\}$, potom matice hustoty již nemá diagonální tvar

$$\hat{\rho} = \sum_{m,n} c_{n,m} |\chi_n\rangle\langle\chi_m|. \quad (8.10)$$

Čistý stav se pozná podle faktorizace $c_{n,m} = c_n^* c_m$.

8.2 Kvantové statistické soubory a třetí termodynamický zákon

Stejně jako v klasické statistické mechanice definujeme i v kvantové mechanice statistické soubory. Vyjdeme nejdříve z izolovaného systému, tj. mikrokanonického souboru. Jestliže se zkoumaný systém nachází v konečném objemu, vlastní energie hamiltoniánu jsou diskrétní.

Platí

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Phi_n\rangle &= E_n|\Phi_n\rangle, \\ \langle\Phi_n|\Phi_m\rangle &= \delta_{nm}, \\ \langle\Phi_n|\hat{H}|\Phi_m\rangle &= E_n\delta_{nm}. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Víme, že operátor matice hustoty je diagonální v energetické reprezentaci, tj. $\langle\Phi_n|\hat{\rho}|\Phi_m\rangle \sim \delta_{nm}$, neboli

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \quad (8.12)$$

Z postulátu stejných pravděpodobností dostaneme $p_m = \text{konst}$ pro $E < E_m < E_m + \Delta$. Přičemž tuto konstantu určíme z normalizace, kterou na operátor matice hustoty naložíme, tj.

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_m p_m = 1, \quad (8.13)$$

kde $p_m \geq 0$ jsou pravděpodobnosti.

Označíme "fázový objem"

$$\Delta\Phi(E) = \text{Tr} \left(\sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m| \right) = \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} 1 = \begin{array}{l} \text{počet stavů s energií} \\ \text{mezi } E \text{ a } E + \Delta \end{array} \quad (8.14)$$

Ze vztahů (8.12) a (8.14) dostaneme

$$\hat{\rho}_{\text{mic}} = \frac{1}{\Delta\Phi(E)} \sum_m^{E < E_m < E + \Delta} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \quad (8.15)$$

Pomocí této matice hustoty můžeme opět definovat termodynamické funkce. Kvantová partiční suma a entropie jsou

$$Z_{\text{mic}}(E) = \Delta\Phi(E), \quad (8.16)$$

$$S(E) = k_B \ln \Delta\Phi(E). \quad (8.17)$$

Entropii v termodynamické limitě můžeme ještě definovat ekvivalentním způsobem pomocí hustoty stavů $D(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta\Phi(E)}{\Delta}$

$$S(E) = k_B \ln D(E), \quad (8.18)$$

$$Z_{\text{micro}} = D(E)\epsilon_0, \quad (8.19)$$

kde ϵ_0 je jednotka energie.

Entropii také můžeme definovat pomocí počtu stavů s energií menší než E , $\Phi(E)$, tedy

$$S(E) = k_B \ln \Phi(E). \quad (8.20)$$

Jestliže statistický soubor není úplně izolován a je v termodynamické rovnováze s tepelnou lázní, potom je operátor hustoty determinován *kanonickým rozdělením*, tj.

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\text{Tr} e^{-\beta\hat{H}}} e^{-\beta\hat{H}}. \quad (8.21)$$

Tento vztah můžeme odvodit úplně analogicky jako v klasické statistické mechanice.

Jestliže ještě připustíme výměnu částic mezi zkoumaným systémem a lázní, potom je potřeba rozšířit stavový prostor s N částicemi na direktní sumu stavových prostorů s libovolným počtem částic. Na tomto prostoru zavedeme ještě operátor počtu částic \hat{N} a statistický operátor *velkého kanonického souboru* je

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}. \quad (8.22)$$

Pro termodynamické potenciály a veličiny platí potom v kvantové statistické mechanice úplně stejné relace jako v klasické teorii (paragraf 3.6).

Na závěr tohoto paragrafu ještě analyzujeme chování entropie kvantového systému v limitě nulových teplot. Sice neodvodíme třetí fundamentální zákon termodynamiky, oddíl 2.3, ale ukážeme, za jakých podmínek platí.

Systém při nulové teplotě se nachází ve stavu s nejnižší energií, protože pro $\beta \rightarrow \infty$ je $\hat{\rho} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$. Pokud má systém diskrétní energie, tak

$$S(E, T = 0) = k_B \ln 1 = 0$$

a třetí zákon je explicitně splněn. Potíže nastávají v systémech s degenerovaným základním stavem a v systémech se spojitým spektrem. Tam již žádný rigorózní argument není možné použít. Zde má již třetí termodynamický zákon empirický charakter z extrapolace existujících systémů. Podstatné zde je, že degenerace základního stavu má asymptotiku $g \equiv N^\alpha$, tj.

$$S(E, T = 0) = k_B \ln g = \alpha k_B \ln N \ll N \quad (8.23)$$

a opět hustota entropie je opět rovna nule. Jediné možné narušení třetího termodynamického zákona by byla degenerace $g \equiv e^N$, která zatím nebyla v přírodě pozorována.

8.3 Kvantové ideální plyny, Boseho-Einsteinovo a Fermiho-Diracovo rozdělení

V kvantové statistické mechanice stavový prostor nahrazuje fázový prostor. Fázový objem je nahrazen počtem kvantových stavů. Jednotlivé kvantové stavy se rozlišují pomocí úplného systému komutujících operátorů. Jestliže zkoumaný kvantový systém je uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, potom možné kvantové stavy jsou nedegenerované a jsou charakterizovány diskrétními kvantovými čísly. Označme soubor kvantových čísel popisujících jednočásticové stavy jako $\alpha_i = (E, n, l, m_l, m_s, \dots)$. Jednočásticová Schrödingerova rovnice na vlastní stavy má tvar

$$\widehat{H}^{(i)}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_i}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle. \quad (8.24)$$

Uvažujeme-li nyní ideální plyn, tj. systém neinteragujících částic, potom celkový hamiltonián je

$$\widehat{H}_N = \sum_{i=1}^N \widehat{H}^{(i)}, \quad (8.25)$$

kde $\widehat{H}^{(i)}$ je jednočásticový hamiltonián i -té částice plynu.

N -částicové stavy jsou direktním produktem jednočásticových stavů

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle. \quad (8.26)$$

Takto zkonstruovaný N -částicový stav ovšem nebere do úvahy nerozlišitelnost částic. Tzn. $|\varphi_N\rangle$ odpovídá stav N rozlišitelných částic. Kvantová dynamika však není schopna sledovat "trajektorie" jednotlivých částic, ale pouze vnímat částice jako nerozlišitelné objekty. Správným kvantově mechanickým stavem N částic musí být vektor nerozlišujících pořadí v direktním součinu. Vytvoříme tedy dvě možné permutace v direktním součinu (8.26)

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \mathcal{P} (|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle) \quad (8.27)$$

kde \mathcal{P} je permutace činitelů v direktním součinu, $\mathcal{P} : (1, 2, \dots, N) \rightarrow (i_1, i_2, \dots, i_N)$ a p je řád permutace. Symetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(+)}\rangle$ popisují tzv. *bosony*, kdežto antisymetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ *fermiony*. Z definice (8.27) ihned plyne *Pauliho princip*, totiž že identické fermiony se nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu, tj. kdy $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = |\varphi_{\alpha_j}^{(j)}\rangle$. Potom $|\varphi_N^{(-)}\rangle = 0$. Pauli odvodil z principu unitarity a kauzality větu o vztahu spinu a statistiky. Platí, že částice s celočíselným spinem jsou bosony a řídí se Bose-Einsteinovou statistikou. Částice s poločíselným spinem jsou fermiony a řídí se Fermiho-Diracovou statistikou. Mezi bosony patří fotony, fonony, intermediální bosony a složené částice (α -částice). Mezi fermiony patří elektrony a nukleony.

Kvantové mnohočásticové stavy je vhodné reprezentovat na tzv. *Fockově prostoru*. Formálně lze napsat, že

$$\mathcal{H}_{\text{Fock}} = \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathcal{H}_N, \quad (8.28)$$

kde \mathcal{H}_N jsou N -částicové stavové prostory. Stavů ve Fockově prostoru jsou tzv. Slaterovy determinanty, které lze zapsat v následujícím tvaru:

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}. \quad (8.29)$$

Jednotlivé N -částicové stavy lze charakterizovat pomocí tzv. obsazovacích čísel n_{α_i} vyjadřující počet částic v daném kvantovém stavu α_i , tj.

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \rightarrow |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} (|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots), \quad (8.30)$$

kde výraz $|\varphi_{\alpha_i}^{(N_i)}\rangle$ se na pravé straně vyskytuje n_{α_i} -krát.

Normalizační konstanta C_{\pm} je určena počtem ekvivalentních výběrů částic s daným počtem obsazovacích čísel, tj.

$$C_{\pm} = \left(\prod_{i=1}^N n_i! \right)^{-1/2}. \quad (8.31)$$

Tato konstanta je vybrána tak, aby stavy $|N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}$ byly ortonormální, což neplatí pro Slaterovy determinanty s násobně obsazenými stavy. To jest

$$\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | N'; \dots, n'_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)} = \delta_{N,N'} \prod_i \delta_{n_{\alpha_i} n'_{\alpha_i}}. \quad (8.32)$$

Význačnou charakteristikou Fockova prostoru je tzv. *cyklický vektor*. Tento cyklický vektor je něco jako počátek souřadnic v klasické mechanice a je to stav bez částic, neboli vakuum. Uvědomme si, že v kvantové mechanice i vakuum obsahuje tzv. nulové kmity a tedy jakousi zbytkovou energii, takže vlastně i vakuum je netriviálním stavem. Zvláště pak v interagujících systémech. ortonormální bázi Fockova prostoru lze generovat pomocí tzv. kreačních operátorů, který je definován pro bosony

$$a_{\alpha_i}^{\dagger} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(+)} \quad (8.33)$$

a pro fermiony

$$c_{\alpha_i}^{\dagger} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 0} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(-)}, \quad (8.34)$$

přičemž $n_{\alpha_i} = 0, 1$ a $N_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_{\alpha_j}$. Hermitovsky sdružené operátory k nim se nazývají anihilační operátory a platí pro ně

$$a_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i}} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(+)}, \quad (8.35)$$

$$c_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(-)}. \quad (8.36)$$

Jestliže $|0\rangle$ je Fockovo vakuum, tak definitivně

$$a_{\alpha_i} |0\rangle = c_{\alpha_i} |0\rangle = 0. \quad (8.37)$$

Pro tyto kreační a anihilační operátory platí fundamentální komutační relace

$$\begin{aligned} [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}] &= [a_{\alpha_r}^\dagger, a_{\alpha_s}^\dagger] = 0 & [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}^\dagger] &= \delta_{rs} \\ \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}\} &= \{c_{\alpha_r}^\dagger, c_{\alpha_s}^\dagger\} = 0 & \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}^\dagger\} &= \delta_{rs}, \end{aligned} \quad (8.38)$$

kde $\{a, b\} = ab + ba$ je antikomutátor.

Zápis stavů na Fockově prostoru pomocí obsazovacích čísel a kreačních a anihilačních operátorů se nazývá **druhé kvantování** a je fundamentálním teoretickým prostředkem popisu kvantové statistiky mnoha částic. Kvantová statistika (druhé kvantování) popisuje stavy pomocí slaterových determinantů a měřitelné veličiny pomocí operátorů složených výlučně z kreačních a anihilačních operátorů. Např. operátor počtu částic je

$$\hat{N}_{(\pm)} = \sum_i \begin{cases} a_{\alpha_i}^\dagger a_{\alpha_i} \\ c_{\alpha_i}^\dagger c_{\alpha_i} \end{cases}, \quad (8.39)$$

kinetická energie

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \begin{cases} a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}\alpha} \\ c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha} \end{cases}. \quad (8.40)$$

Fockův prostor je fundamentálním stavovým prostorem kvantové statistické mechaniky. Explicitně vychází z proměnného počtu částic a proto fundamentálním kvantovým statistickým souborem je *velký kanonický soubor*. Partiční suma na Fockově prostoru potom je

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})}. \quad (8.41)$$

V případě ideálního plynu máme

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)}, \quad \hat{H}_1^{(i)} = \epsilon_i \hat{n}_i, \quad (8.42)$$

$$\text{kde } \hat{n}_i = \begin{cases} a_i^\dagger a_i \\ c_i^\dagger c_i \end{cases}.$$

Tudíž

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\{n_i\}}^{\sum n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \\ &= \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \right). \end{aligned} \quad (8.43)$$

Nyní dostaneme rozdílné výsledky pro bosony $n_i = 1, 2, \dots, \infty$

$$Z^{(+)}(T, V, \mu) = \prod_i \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \right] \quad (8.44)$$

a fermiony $n_i = 0, 1$

$$Z^{(-)}(T, V, \mu) = \prod_i [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (8.45)$$

Odpovídající velké kanonické potenciály jsou:

$$\Omega^{(+)}(T, V, \mu) = +k_B T \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}], \quad (8.46)$$

$$\Omega^{(-)}(T, V, \mu) = -k_B T \sum_i \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (8.47)$$

Z velkého kanonického potenciálu získáme střední počet částic

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle^{(+)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(+)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}, \\ \langle \hat{N} \rangle^{(-)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(-)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (8.48)$$

Z těchto rovnic nalezneme μ jako funkci $\langle \hat{N} \rangle$ a dostaneme stavovou rovnici ideálního kvantového plynu:

$$PV = k_B T \ln Z^{(\pm)}(T(\langle V \rangle), \mu(T, V, \langle N \rangle^{\pm})). \quad (8.49)$$

Stejně jako v klasické statistické mechanice bylo možné přejít u ideálních plynů od N -částicového fázového prostoru k "střednímu" jednočásticovému, je i kvantové statistické mechanice možné ideální plyny popisovat pomocí *středního obsazovacího čísla* jednočásticových kvantových stavů α_r s energií ϵ_r . Z 8.48 dostaneme

$$\langle \hat{N} \rangle^{(\pm)} = \sum_r \nu_r^{\pm},$$

kde

$$\nu_r^{(\pm)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1}. \quad (8.50)$$

Veličina $\nu_r^{(+)}$ je tzv. *Boseho-Einsteinovo rozdělení*, kdežto $\nu_r^{(-)}$ je *Fermiho-Diracovo rozdělení*. V případě velkých energií ($\epsilon_r - \mu \gg k_B T$) se obě kvantová rozdělení redukuje na Boltzmannovo rozdělení. Rozdíly mezi klasickou a kvantovou mechanikou se stávají patrnými teprve až při nízkých teplotách a malých energiích ($\epsilon_r - \mu \sim k_B T$). Z (8.50) rovněž plyne, že pokud $\epsilon_r \geq 0$, potom $\mu \leq 0$, abychom dostali konzistentní pravděpodobnostní rozdělení. Kritický bod $\mu = 0$ odpovídá *Boseho-Einsteinově kondenzaci*, kterou se budeme zabývat v kapitole 9.

8.4 Klasická limita partiční funkce

Dosud jsme odděleně vyšetřovali případy klasické a kvantové statistické mechaniky. Jak ale víme, kvantová statistická mechanika je fundamentální a klasická z ní musí být odvozena z principu korespondence. Proto nyní ukažme, že kvantová statistická mechanika přechází v klasickou (Boltzmannovu) v limitě vysokých teplot. Z důvodu

přehlednosti provedeme toto odvození pouze pro ideální plyn. Zobecnění na interagující částice lze najít v knize K. Huanga.

Operátor hamiltoniánu pro ideální (homogenní) plyn má tvar

$$\hat{H}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N).$$

Partiční suma kvantového ideálního plynu je

$$Z(N, T, V) = \sum_n \langle \phi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \phi_n \rangle = \sum_n \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N |\langle X_N | \phi_n \rangle|^2 \exp\{-\beta E_n\}, \quad (8.51)$$

kde sčítáme přes všechny vlastní vektory hamiltoniánu \hat{H} , $|\phi_n\rangle$ s vlastní hodnotou E_n . Souřadnicové vektory v N -částicovém prostoru jsou $|X_N\rangle = |\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N\rangle$.

Jestliže je plyn uzavřen v konečném objemu $V = L^3$, potom hybnosti \mathbf{p}_i mohou nabývat pouze diskrétní hodnoty $\mathbf{p}_i = 2\pi\hbar\mathbf{n}/L$, kde \mathbf{n} je vektor s celočíselnými souřadnicemi. Hamiltonián \hat{H} diagonalizujeme pomocí Slaterova determinantu složeného z jednočásticových funkcí

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}\right\}, \quad (8.52)$$

tzn.

$$\langle X_N | \phi_p \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\mathbf{p}_N}(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_{\mathbf{p}_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}, \quad (8.53)$$

přičemž $\hat{H}|\phi_p\rangle = \left(1/(2m) \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2\right) |\phi_p\rangle$.

Partiční funkci $Z(N, T, V)$ z 8.51 vypočteme pomocí funkcí 8.53 v termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, tj. $V \rightarrow \infty$ platí

$$\sum_{\mathbf{p}} \longrightarrow \frac{V}{\hbar^3} \int d^3 p, \quad \sum_{\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}} \longrightarrow \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\hbar^3} \int d^3 p \right]^N,$$

kde $2\pi\hbar = h$. Tedy

$$\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q |\phi_p(q)|^2 e^{-\beta \hat{H}(p)}. \quad (8.54)$$

Na souřadnicích q závisí pouze norma Slaterových determinantů

$$|\phi_p(q)|^2 = \sum_P (\pm 1)^{P'} \varphi_{\mathbf{p}_1}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{P_{\mathbf{p}_1}}(\mathbf{q}_1) \dots \varphi_{\mathbf{p}_N}^*(\mathbf{q}_N) \varphi_{P_{\mathbf{p}_N}}(\mathbf{q}_N).$$

kde P a P' jsou permutace souřadnic částic. Dosadíme vyjádření 8.52 a dostaneme

$$|\phi_p(q)|^2 = \frac{1}{V^N} \sum_P (\pm 1)^P \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_1(\mathbf{q}_1 - P\mathbf{q}_1) + \dots + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_N(\mathbf{q}_N - P\mathbf{q}_N)\right\}.$$

Dosadíme toto vyjádření do (8.54) a dostaneme

$$\begin{aligned}
\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} &= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N} q \left[d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - P\mathbf{q})} \right]^N \\
&= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \frac{(\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2)}{2m}} \left[\frac{\int d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - P\mathbf{q})}}{\int d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m}} \right]^N \quad (8.55) \\
&= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^N q d^N p \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\} \sum_P (\pm 1)^{|P|} f(\mathbf{q}_1 - P\mathbf{q}_1) \dots f(\mathbf{q}_N - P\mathbf{q}_N).
\end{aligned}$$

Přičemž funkce $f(\mathbf{q})$ je definována:

$$f(\mathbf{q}) = e^{-\pi q^2 / \lambda^2}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}}. \quad (8.56)$$

Konstanta λ je de Broglieova *teplotní vlnová délka*, která vznikne integrací v posledním řádku v 8.55. Jelikož nyní $T \rightarrow \infty$, potom $\lambda \rightarrow 0$ a $f(\mathbf{q}) \sim 1$ pro $\mathbf{q} = 0$ a $f(\mathbf{q}) = 0$ pro $|\mathbf{q}| \gg \lambda$, tj. $\mathbf{q} \neq 0$. Tzn. z úplné sumy přežívá v klasické limitě pouze "diagonální" element $P\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i$ a partiční suma je

$$\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} \sim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}, \quad (8.57)$$

což je dříve odvozený vztah pro partiční funkci klasického ideálního plynu.

Na závěr ještě určíme první kvantovou korekci ke klasické partiční sumě. Tj. jestliže $\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j \gg \lambda$, ale λ je konečné, potom z úplné sumy do kvantové partiční sumy zůstanou první dva členy

$$1 \pm \sum_{Kj} f_{ij}^2 \approx \prod_{Kj} (1 \pm f_{ij}^2) = \exp \left\{ -\beta \sum_{Kj} \tilde{v}_{ij} \right\}, \quad (8.58)$$

kde \tilde{v}_{ij} je efektivní dvoučásticová interakce

$$\tilde{v}_{ij} \equiv -k_B T \ln(1 \pm f_{ij}^2) = -k_B T \ln \left[1 \pm e^{\frac{2\pi |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2}{\lambda^2}} \right]. \quad (8.59)$$

Tzn. první kvantová korekce ke klasické partiční sumě má za efekt vznik efektivní dvoučásticové interakce a je tedy ekvivalentní klasické teorii s dvoučásticovou interakcí. Tato je přitažlivá pro bosony a odpudivá pro fermiony. *Kvantová dynamika vede na efektivní klasickou interakci.*

Kapitola 9

Ideální kvantové plyny - Boseho systémy

V kapitole 8, vztahy (8.48) a (8.49), jsme formálně zapsali stavovou rovnici ideálních kvantových plynů. Nyní v této a následující kapitole se budeme věnovat důsledkům těchto rovnic v konkrétních situacích Boseho a Fermiho plynu.

9.1 Chemický potenciál a Boseho-Einsteinova kondenzace

Uvažujme nejdříve Boseho plyn hmotných nerelativistických částic. Energie částic je dána kinetickou energií, tj.

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (9.1)$$

přičemž sumace přes možné stavy je sumace přes možné hybnosti pro plyn uzavřený v objemu $V = L^3$. V termodynamické limitě nahradíme sumaci integrací

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2), \quad (9.2)$$

neboť energie nezávisí na směru hybnosti. Platí

$$\frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2) e^{-\beta p^2/2m} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

De Broglieova vlnová délka je $\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}$. Grandkanonický potenciál ideálního Boseho plynu je

$$\Omega^{(+)} = \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - z e^{-\beta p^2/2m} \right), \quad (9.3)$$

$z = e^{\beta\mu}$. Objemová hustota částic potom je

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1}. \quad (9.4)$$

Z rovnice (9.4) určíme chemický potenciál μ jako funkci hustoty částic n . Z důvodu konzistence musí být chemický potenciál záporný. Jak víme z Gibbsovy-Duhemovy relace (3.5), chemický potenciál odpovídá energii jedné částice při daném tlaku a teplotě. Jestliže je chemický potenciál záporný, pak jeho absolutní hodnota udává energii, kterou je třeba systému dodat, abychom při daném tlaku a teplotě počet částic zvýšili o jednu. Jestliže je chemický potenciál roven nule, potom se počet částic v systému nemusí zachovávat, neboť bez ztráty energie mohou částice přecházet z lázně do systému a naopak. Toto je situace typická pro "nehmotné" bosony, fotony a fonony.

V případě hmotných částic určíme chemický potenciál μ z rovnic (9.4). Z této rovnice je taky zřejmé, že v limitě nízkých teplot $\beta \rightarrow \infty$ musí $\mu \rightarrow 0$, abychom rovnici (9.4) mohli splnit. Musí dokonce platit $\beta|\mu| \ll 1$, tzn., že počet částic v základním stavu $\epsilon = 0$ je

$$n_0 \approx \frac{1}{\beta|\mu|} \approx \gamma N \gg 1. \quad (9.5)$$

Tzn. při nízkých teplotách bude základní stav makroskopicky obsazen, přestože jeho "míra" v partiční sumě (9.3) je nula. V případě nízkých teplot je tedy třeba výrazy (9.3) a (9.4) korigovat tak, že základnímu stavu připíšeme makroskopickou váhu. Budeme psát

$$\begin{aligned} \Omega^{(+)} &= \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - z e^{-\beta p^2/2m} \right) + k_B T \ln(1 - z), \\ n &= \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}. \end{aligned} \quad (9.6)$$

V nízkých teplotách přechází stále více váhy na dodatečný příspěvek ze základního stavu, kam "zkondenzují" všechny částice při teplotě absolutní nuly, $\beta = \infty$.

Z rovnice (9.6) můžeme nyní odvodit stavovou rovnici ideálního Boseho plynu. K tomu účelu rozvineme logaritmus do mocninné řady a integrujeme člen po členu. Označíme ještě $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$, $p = \hbar k$ a použijeme Gibbsovu-Duhemovu relaci (3.5)

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= -\frac{4}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 - z e^{-x^2} \right) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^\infty dx e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \end{aligned}$$

To znamená, že stavová rovnice ideálního Boseho plynu má tvar

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z), \quad (9.7)$$

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \right] = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

Funkce $g(z)$ je tabelovaná funkce se známým chováním v komplexní rovině. Nyní si speciálně všimneme druhé rovnice v (9.7). Proměnná $z = e^{\beta\mu} \in \langle 0, 1 \rangle$, aby hustota částic zůstala pozitivní. Dále $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \rightarrow \infty$ pro $T \rightarrow 0$. Funkce $g_{3/2}(z)$ je však na intervalu $\langle 0, 1 \rangle$ omezená, přičemž

$$g_{3/2}(z) \underset{z \sim 0}{\sim} z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

$$g_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = \zeta(3/2) \approx 2.612 \dots$$

kde $\zeta(z)$ je Riemannova ζ -funkce. Tudíž graficky lze $g_{3/2}(x)$ schématicky znázornit

Třebaže $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, derivace $g_{3/2}$ v krajním bodě $x = 1$ diverguje.

V dalším kroku označíme $N_0 = \frac{z}{1-z}$ bude počet částic, které se nacházejí v základním stavu. Potom lze psát

$$\lambda^3 \frac{N_0}{V} = \lambda^3 \frac{N}{V} - g_{3/2}(z). \quad (9.8)$$

Odtud vidíme, že počet částic v základním stavu bude nenulový, jestliže $\lambda^3 \frac{N}{V} > \max g_{3/2}(z) = g_{3/2}(1)$. Jelikož $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, tento případ nastane při konečné teplotě. Tato teplota je definována

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(v g_{3/2}(1))^{2/3}}, \quad (9.9)$$

kde $v = V/N = 1/n$. Tato teplota se nazývá Boseho-Einsteinovou a proces makroskopické kondenzace částic do základního stavu se nazývá *Boseho-Einsteinova kondenzace*. Tato kondenzace je prvním případem fázového přechodu, se kterým se ve statistické fyzice setkáváme. Tento přechod je indukován kvantovými fluktuacemi a realizuje se i pro ideální, neinteragující plyny. V následujícím rozebereme vlastnosti Boseho plynu pod kritickou teplotou. Z podmínky (9.9) na kritickou teplotu dostaneme podmínku na kritický objem

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}, \quad (9.10)$$

která nám říká, že částice Boseho plynu začnou kondenzovat, když tepelná vlnová délka dosáhne řádově velikosti střední vzdálenosti mezi částicemi ($d \sim v^{1/3}$). V kritické teplotě dochází ke zlomu v teplotní závislosti chemického potenciálu

$$\mu = \begin{cases} \text{řešení rovnice } \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(e^{\beta\mu}) \\ 0 \end{cases}, \quad (9.11)$$

což lze graficky znázornit

V oblasti pod kritickou teplotou přestává chemický potenciál hrát roli. Jeho roli prakticky přebírá počet částic kondenzovaných v základním stavu. V blízkosti kritické teploty se tento "parametr uspořádání" chová

$$\frac{N_0}{N} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (9.12)$$

Opět grafické znázornění vývoje parametru N_0 je

Jelikož chemický potenciál a tedy i proměnná z jsou bezvýznamné pro $T < T_c$, potom je třeba i nově definovat stavovou rovnici pro Boseho ideální plyn. Platí

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & T > T_c (v > v_c) \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c (v < v_c) \end{cases}, \quad (9.13)$$

přičemž $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1.342 \dots$. Ze stavové rovnice 9.13 vidíme, že tlak plynu nezávisí na objemu pro $T < T_c (v < v_c)$.

Typické izotermy Boseho plynu mají tvar

kde jsme kritické hodnoty tlaku určili z kritického objemu přes tepelnou délku λ .

Oblast konstantního tlaku můžeme interpretovat stejně jako v případě přechodu kapalina \rightarrow pára, tj. že systém se nachází ve smíšeném stavu s fází B (plyn) a fází A (kapalina) s jednotkovými objemy v_c a 0. Změna objemu mezi kapalinou a plynem je s $v = v_c$ a latentní teplo z Clapeyronovy rovnice

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{5}{2} \frac{k_B g_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \frac{1}{T v_c} \left[\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right] = \frac{l}{T v_c}$$

je

$$l = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{5}{2} k_B T. \quad (9.14)$$

Vnitřní energie bosonového plynu je

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega(z, T, V)) \Big|_{z, V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[V \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \beta \right)^{-3/2} g_{5/2}(z) \right] = \frac{3}{2} V \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} p V.$$

Toto je kalorická stavová rovnice.

Ze stavové rovnice (9.13) můžeme spočítat další termodynamické veličiny. Zajímavé jsou hlavně měrné teplo a kompresibilita.

$$\frac{c_V}{N k_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \end{cases}, \quad (9.15)$$

Kompresibilita je definována

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T.$$

a má následující chování ve vysokoteplotní a nízkoteplotní fázi

$$\kappa_T = \begin{cases} v \frac{g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)} & T > T_c \\ v \frac{g_{1/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \infty & T \leq T_c \end{cases} . \quad (9.16)$$

Graficky lze tyto funkce znázornit

Tzn. že v kritickém bodě Bose-Einsteinovy kondenzace izotermická kompresibilita diverguje a měrné teplo vykazuje ostrý peak v T_c . Na závěr je dobré ještě připomenout, že Boseho-Einsteinova kondenzace je atributem pouze hmotných částic, jejichž počet se zachovává. Nehmotné bosony jako fonony a fotony se chovají jinak.

9.2 Fonony a tepelná kapacita pevných látek

Jak víme jsou atomy v pevné látce pravidelně rozmístěny v některé z tzv. *Bravaisových mřížek*, přičemž díky interakci s okolím tyto atomy oscilují kolem svých rovnovážných poloh. Ukazuje se, že dobrým popisem těchto oscilací je tzv. *harmonická aproximace*, která popisuje okamžité výchylky atomů jako harmonické oscilátory. Jestliže $\mathbf{u}_i = \mathbf{X}_i(t) - \mathbf{R}_i$ je okamžitá výchylka souřadnice i -tého atomu z rovnovážné polohy \mathbf{R}_i , potom

$$H = \frac{1}{2}M \sum_{i,\alpha} \dot{u}_{i\alpha}^2(t) + \sum_{i,\alpha} \varphi_{i\alpha} U_{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} + \mathcal{O}(u^3). \quad (9.17)$$

Přejdeme-li ještě od souřadnic mřížkových bodů \mathbf{R}_i k Brillouinovým hybnostem \mathbf{q} pomocí Fourierovy transformace a v následném kroku provedeme transformaci k tzv. *normálním módům*, dostaneme diagonální reprezentaci hamiltoniánu harmonické aproximace

$$H = \frac{1}{2}M \sum_{\mathbf{q},r} \left[\dot{Q}_r^*(\mathbf{q}, t) \dot{Q}_r(\mathbf{q}, t) + \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r^*(\mathbf{q}, t) Q_r(\mathbf{q}, t) \right]. \quad (9.18)$$

Vnitřní indexy r označují jednotlivé oscilační módy. Tyto módy jsou dány jednak směrem oscilace, ale taky počtem oscilujících atomů v elementární cele; tj. v nejmenší oblasti mřížky, která se periodicky opakuje. U fononů rozlišujeme dva typy frekvenční závislosti, *disperzní relace* $\omega_r(\mathbf{q})$, tj. závislost charakteristické frekvence na hybnosti. Jednak jsou to *akustické fonony*, které jsou charakterizovány $\omega_r(\mathbf{q}) \sim \alpha|\mathbf{q}|$ pro $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$. *Optické fonony* mají nenulovou frekvenci pro $\mathbf{q} = 0$. Jestliže je v elementární cele p atomů, potom z $3p$ nezávislých módů vždy jsou vždy 3 akustické a $3(p-1)$ optické fonony.

Fonony jsou kvantové stavy harmonického oscilátoru s charakteristickou frekvencí a disperzní relací $\omega_r(\mathbf{q})$. Proto je výhodné v reprezentaci hamiltoniánu 9.18 přejít ke kreačním a anihilačním operátorům. Definujme

$$\begin{aligned} \hat{Q}_r(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_r(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}r} + b_{\mathbf{q}r}^+), \\ \hat{P}_r(\mathbf{q}) &= -i\sqrt{\frac{1}{2}M\hbar\omega_r(\mathbf{q})} (b_{\mathbf{q}r} - b_{\mathbf{q}r}^+), \end{aligned} \quad (9.19)$$

přičemž

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}, r} \hbar\omega_r(\mathbf{q})(b_{\mathbf{q}r}^+ b_{\mathbf{q}r} + \frac{1}{2}). \quad (9.20)$$

Termodynamika atomových oscilátorů v pevné látce je tedy popsána fononovým plynem, tj. plynem bosonů s nulovou klidovou hmotou, tj. $\mu = 0$, a velký kanonický potenciál takového plynu je

$$\Omega(T, V) = k_B T \sum_{\mathbf{q}, r} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r(\mathbf{q})}). \quad (9.21)$$

Jelikož pouze energie jsou významné pro 9.21, lze od sumace přes \mathbf{q} přejít na sumaci (integraci) přes energii. Z kapitoly 3 víme, že toto lze provést pomocí invariantní míry na energetické nadploše, tedy

$$\Omega(T, V) = k_B T \sum_r \int dE D_r(E) \ln(1 - e^{-\beta E}),$$

kde $D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{konst}} \frac{dS_E}{|\nabla_{\mathbf{q}}^{(r)} E|}$ je *hustota stavů* a $\nabla_{\mathbf{q}}^{(r)} E = \hbar\mathbf{v}_g$ je *grupová rychlost šíření vln* v pevné látce. Tzn. hustota stavů $D(E)$ je rozhodující pro termodynamiku atomových oscilací. K získání konkrétních výsledků je třeba tuto funkci specifikovat.

Debye vycházel ve své představě z nízkoteplotní limity a předpokládal existenci pouze akustických fononů s izotropní grupovou rychlostí pro každý mód. Tzn.

$$E(\mathbf{q}) = \hbar\omega_r(\mathbf{q}) = \hbar v_g^{(r)} |\mathbf{q}|. \quad (9.22)$$

V takovém případě je hustota stavů dána vztahem

$$D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\hbar v_g^{(r)}} q(E)^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{E^2}{(\hbar v_g^{(r)})^3}. \quad (9.23)$$

Nyní máme dva transverzální módy a jeden longitudinální. Zavedeme izotropní grupovou rychlost

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}.$$

S touto definicí získáme uzavřený vztah pro celkový počet atomů v pevné látce jako funkci Debyeovy frekvence

$$3N = \int_0^{\hbar\omega_D} (D_l(E) + 2D_t(E)) dE = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} (\hbar\omega_D)^3, \quad (9.24)$$

odkud dostaneme vyjádření pro tzv. *Debyeovu frekvenci*

$$\omega_D = (6\pi^2 v^3 \frac{N}{V})^{1/3}, \quad (9.25)$$

která je charakteristikou pevných látek, která souvisí s grupovou rychlostí zvuku v pevné látce. Pro *Debyeův model* můžeme psát:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{9N}{\hbar^3 \omega_D^3} E^2 & \text{pro } 0 \leq E \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{jinak} \end{cases}. \quad (9.26)$$

Velký kanonický potenciál pro Debyeův model potom je

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar)^3} k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} dE E^2 \ln(1 - e^{-\beta E}). \quad (9.27)$$

Při výpočtu termodynamických veličin v Debyeově modelu vystupují následující integrály

$$\begin{aligned} D(y) &= \int_0^y dx \frac{x^3}{e^x - 1}, & J(y) &= \int_0^y dx x^2 \ln(1 - e^{-x}), \\ & \int_0^\infty dx \frac{x^3}{(e^x - 1)} = \frac{\pi^4}{15}, & & \\ & \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha)\zeta(\alpha), & & \\ \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90}, & \zeta(6) &= \frac{\pi^6}{945}. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Velký kanonický potenciál potom lze zapsat

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 J\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (9.29)$$

kde $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ je Debyeova teplota. Další veličiny lze zapsat

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\frac{9Nk_B}{(\hbar\omega)^3} (k_B T)^3 \left[J\left(\frac{T_D}{T}\right) - D\left(\frac{T_D}{T}\right) \right], \\ U = \Omega + TS &= \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 D\left(\frac{T_D}{T}\right) \\ C_V(T, V) &= 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

Z rovnice (9.31) dostáváme v limitě nízkých teplot *Debyeův zákon*

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (9.31)$$

který říká, že fononový příspěvek do měrného tepla pevných látek v nízkých teplotách je úměrný T^3 , což je podstatná odchylka od klasického Petitova-Dulongova zákona platného pro $T \gg T_D$. Tehdy totiž platí

$$C_V \approx 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \dots \right]. \quad (9.32)$$

9.3 Fotonový plyn a záření černého tělesa

Fotony jsou stejně jako fonony kvanta vlnového pole, tj. nehmotné bosony se spinem $s = 1$. Fotony se řídí lineárním disperzním zákonem s grupovou rychlostí rovnající se rychlosti světla. To jest,

$$E(\mathbf{k}) = \hbar c |\mathbf{k}|. \quad (9.33)$$

Jestliže je elektromagnetické pole ideálně uzavřeno v konečném, nezářícím objemu (černé těleso), potom jednotlivé stavy jsou popsány systémem harmonických oscilátorů. Velký kanonický potenciál fotonového plynu je stejně jako u fononů determinován odpovídající hustotou stavů. My již víme z kapitoly 6 (viz vztah (6.74)), že

$$D(E) = \begin{cases} \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} E^2 & E \geq 0 \\ 0 & E < 0 \end{cases}. \quad (9.34)$$

Tzn. liší se pouze faktorem 2 za počet transverzálních módů od fononového výrazu (9.23). Navíc nemáme zde omezení na Debyeovu frekvenci. Velký kanonický potenciál má explicitní vyjádření,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= 2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}) = \frac{V}{\pi^2} k_B T (\beta \hbar c)^{-3} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} (k_B T)^4 J(\infty). \end{aligned} \quad (9.35)$$

Integrál $J(\infty)$ se dá ještě spočítat pomocí integrace per partes explicitně, $J(\infty) = -\frac{\pi^4}{45}$. Máme tedy explicitně

$$\Omega(T, V) = -\frac{\pi^2 V}{45 (\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (9.36)$$

Pro tlak fotonového plynu z 9.36 dostaneme

$$P = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} \approx 7.578 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}, \quad (9.37)$$

kde α je Stefanova-Boltzmannova konstanta. Střední počet fotonů v černém tělese je

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) b(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) (e^{\beta E} - 1)^{-1} = \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{E^2}{e^{\beta E} - 1} = \frac{V}{\pi^2 (\beta \hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (9.38)$$

Poslední integrál lze provést explicitně s použitím Riemannovy ζ -funkce

$$N = \frac{2V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \zeta(3), \quad (9.39)$$

kde $\zeta(3) \sim 1,202$.

Analogicky můžeme spočítat entropii a vnitřní energii fotonového plynu

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{4}{3} \alpha V T^3, \\ U(T, V) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) E b(E) = \alpha V T^4. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Stejně jako tlak, tak i hustota energie

$$\epsilon(T) = \frac{U(T, V)}{V} = \alpha T^4 \quad (9.41)$$

závisí pouze na teplotě. Vztah (9.41) nazýváme *Stefanův-Boltzmannův zákon*. Pro fotonový (ultrarelativistický) plyn platí vztah mezi tlakem a energií

$$P(T) = \frac{1}{3}\epsilon(T). \quad (9.42)$$

Jestliže ještě za energii E ve vztahu (9.40) dosadíme frekvenci ze vztahu $E = \hbar\omega$, dostaneme *Planckovu formuli* pro spektrum záření absolutně černého tělesa

$$U = V \int_0^{\infty} \epsilon(\omega, T) d\omega, \quad (9.43)$$

kde

$$\epsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (9.44)$$

Z této formule plynou limitní Rayleighův-Jeansův ($\hbar\omega \ll k_B T$) i Wienův zákon ($\hbar\omega \gg k_B T$).

Kapitola 10

Ideální kvantové plyny - Fermiho systémy

10.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Podobně jako v případě ideálního Boseho plynu i zde budeme vycházet z formální stavové rovnice (8.49) a (8.50). Pro homogenní systém přejdeme od sumace k integrálu přes hybnosti a dostaneme (pro systémy bez vnitřních stupňů volnosti) následující rovnice

$$\Omega^{(-)} = -\frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}) \quad (10.1)$$

a

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\frac{\beta p^2}{2m}} + 1}. \quad (10.2)$$

Na rozdíl od bosonů, chemický potenciál μ , $z = e^{\beta\mu}$ může nabývat libovolné hodnoty z reálné osy. V rovnicích (10.1) a (10.2) přejdeme k bezrozměrným proměnným $x = p\sqrt{\frac{\beta}{2m}}$ a dostaneme

$$-\frac{PV}{k_B T} = \frac{\Omega^{(-)}}{k_B T} = -\frac{4V}{\lambda^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}), \quad (10.3)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} + 1}. \quad (10.4)$$

Obě pravé strany rozvineme do Taylorovy řady v mocninách z . Potom

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) &= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int_0^\infty dx x^2 e^{-nx^2} = \\ \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^\infty dx e^{-nx^2} &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{4} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Stejně tak jako funkce $g_n(z)$ z bosonového plynu, tak i $f_n(z)$ je funkce se známým analytickým chováním v komplexní rovině. Analogicky pro hustotu částic dostaneme

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Omega^{(-)} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z).$$

Stavová rovnice ideálního Fermiho plynu má tedy tvar

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (10.5)$$

$$n = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \quad (10.6)$$

přičemž $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$, $z = e^{\mu/k_B T}$. K rovnicím (10.6) je třeba poznamenat, že platí pouze pro bezspinové částice, tj. pro částice, které kromě hybnosti nemají žádné jiné vnitřní stupně volnosti. Jelikož díky větě o spinu a statistice víme, že fermiony musí mít poločíslný spin, tj. nenulový, je třeba rovnice (10.6) modifikovat vůči spinové proměnné. Počet stavů s danou velikostí spinu s je $(2s+1)$. Tzn. obecně platí

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (10.7)$$

$$n = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (10.8)$$

Z této teplotní stavové rovnice můžeme odvodit ještě kalorickou stavovou rovnicí udávající vztah mezi tlakem a vnitřní energií

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega^{(-)}(z, T, V)) \Big|_{z, V}, \quad (10.9)$$

odkud dostaneme

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} P V. \quad (10.10)$$

V případě Fermiho plynu, pro který platí Pauliho vylučovací princip, nemůže nastat Boseho-Einsteinova kondenzace. Při nízkých teplotách bude chemický potenciál kladný, tj. bude ležet nade dnem energetického spektra. V případě nulové teploty hraje pak chemický potenciál významnou roli, totiž určuje tzv. *Fermiho energii* oddělující obsazené energetické stavy od neobsazených.

Hodnota Fermiho energie je dána počtem fermionů v systému. K určení velikosti Fermiho energie musíme nejdříve najít asymptotiku funkce $f_{3/2}(z)$ v limitě $z \rightarrow \infty$. K tomu účelu použijeme vyjádření (10.2), odkud dostaneme v limitě $\beta \rightarrow \infty$

$$n = g \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = g \frac{4\pi}{3h^3} p_F^3 \Rightarrow p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3},$$

kde p_F je Fermiho hybnost. Fermiho energie je

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3}, \quad (10.11)$$

kde jsme označili $g = 2s + 1$. Tzn. že při nulové teplotě jsou všechny energetické stavy obsazeny fermiony až do Fermiho energie (10.11).

Řádový odhad Fermiho energie elektronů

$$\begin{array}{ll}
 \hbar \doteq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{Js} & \\
 m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg} & \\
 g = 2 & \\
 \epsilon_F \propto 10^{-37} n^{2/3} (\text{J}) \propto 10^{-18} n^{2/3} (\text{eV}) & \\
 \text{pro plyn} \quad n \sim 10^{23} & \epsilon_F \sim 10^{-2} \text{eV} \\
 \text{pro kovy} \quad m \sim (10 - 100)m_e & \epsilon_F \sim 1 \text{eV}
 \end{array}$$

10.2 Teorie elektronů v kovech a Sommerfeldův rozvoj

Vlastnosti pevných látek jsou určovány nejen ionty a jejich dynamikou, ale hlavně dynamikou elektronového plynu vytvořeného z valenčních elektronů. Např. jak elektrická, tak i tepelná vodivost, magnetismus jsou odrazem elektronových vlastností pevných látek. Jestliže jsou elektrony v pevné látce dostatečně zředěny, $n_e \sim 10^{17} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, potom je lze považovat díky stínění za téměř volné. Jelikož nás zajímají hlavně nízkoteplotní vlastnosti pevných látek, elektronový plyn je vysoce degenerován. V tomto případě je plyn podstatně ovlivněn Pauliho vylučovacím principem způsobujícím odchylky od klasické teorie plynů. V tomto paragrafu budeme chtít odhadnout chování degenerovaného Fermiho plynu, které je charakterizováno chováním funkcí v blízkosti Fermiho energie. Prakticky nás budou zajímat pouze integrály a funkce závislé na energii, tj.

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) g(E) f(E), \quad (10.12)$$

kde $\nu(E)$ je hustota energetických stavů, $f(E) = (z^{-1}e^{\beta E} + 1)^{-1}$ je Fermiho rozdělovací funkce a $g(E)$ je některá fyzikální veličina, jejíž termodynamickou hodnotu chceme určit. K výpočtům integrálů typu (10.12) potřebujeme ještě určit hustotu stavů $\nu(E)$. Pro volné elektrony máme

$$\nu(E) = \frac{gV}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (10.13)$$

odkud

$$\nu(E) = \begin{cases} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} & \text{pro } E > 0 \\ 0 & \text{v ostatních případech} \end{cases}. \quad (10.14)$$

Je třeba si ale uvědomit, že obecně vyjádření (10.14) pro hustotu stavů elektronů v pevných látkách má jen omezenou platnost. Je to díky tomu, že elektrony jsou tam

v prostředí *periodické krystalické mřížky*. V případě kovů, kdy $\nu(E_F) > 0$, ovšem lze (10.14) považovat za relativně dobré přiblížení pro malé energie E , tj. pro malé hodnoty Fermiho energie E_F .

V dalším budeme předpokládat, že $\nu(E_F)g(E_F) \neq 0$. Naším cílem je získat rozvoj integrálu $I_g(T)$ v nízkoteplotní limitě $T \rightarrow 0$, neboli tzv. *Sommerfeldův rozvoj*. Označíme součin $G(E) = \nu(E)g(E)$ a budeme dále předpokládat

1. $G(E) \rightarrow 0$ pro $E \rightarrow -\infty$,
2. $G(E) \sim E^\alpha$ pro $E \rightarrow \infty$,
3. $G(E)$ je hladká funkce v okolí Fermiho energie.

Označíme $\Gamma(E) = \int_{-\infty}^E dx G(x)$, což nám umožní přepsat integrál (10.12) integrací per partes na výraz

$$I_g(T) = \Gamma(E)f(E)\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dE \Gamma(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}. \quad (10.15)$$

Díky podmínkám 1. a 2. je první len na pravé straně rovnice (10.15) nula. Jelikož nyní derivace Fermiho funkce v nízkých teplotách je koncentrována kolem Fermiho energie, rozvineme $\Gamma(E)$ do Taylorovy řady v bodě $E = \mu$.

$$\Gamma(E) = \Gamma(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \frac{d^n}{dE^n} \Gamma(E) \Big|_{E=\mu}. \quad (10.16)$$

Jelikož

$$\frac{\partial f}{\partial E} = -\beta \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \frac{-\beta}{4 \cosh^2(\frac{1}{2}\beta(E - \mu))}$$

je sudá funkce proměnné $(E - \mu)$, potom v rozvoji (10.16) přispívají pouze sudé členy. Můžeme tedy psát

$$I_g(T) = I_g^{(0)}(T, \mu) + \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} G(E) \right)_{E=\mu} I_g^{(2n)}(T, \mu), \quad (10.17)$$

kde

$$\begin{aligned} I_g^{(2n)}(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^{2n} \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \beta^{-2n-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \\ &= \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{e^{\alpha x} + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha^{-2n} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{4n}{\beta^{2n+1}} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1}. \end{aligned}$$

Dále ještě využijeme integrální reprezentace Riemannovy ζ -funkce

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} = \frac{1}{(1 - 2^{1-n})\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1}, \quad (10.18)$$

to znamená, že pro $n \geq 1$ dostaneme

$$I_g^{2n}(T, \mu) = 2(1 - 2^{1-2n})\beta^{-(2n+1)}(2n)!\zeta(2n). \quad (10.19)$$

Příspěvek od členu $n = 0$ spočteme přímo

$$I_g^{(0)}(T, \mu) = -\Gamma(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f}{\partial E} = \Gamma(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} dx G(x). \quad (10.20)$$

Po dosazení těchto výrazů do integrálu $I_g(T)$ dostaneme

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E)g(E) + \sum_{n=1}^{\infty} (1-2^{1-2n})\zeta(2n)(k_B T)^{2n} \left[\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} \nu(E)g(E) \right]_{E=\mu}, \quad (10.21)$$

což je **Sommerfeldův rozvoj** v nejobecnějším tvaru.

Význam Sommerfeldova rozvoje spočívá v přiblíženích a možnosti použití jen prvních několika členů rozvoje. Například pro $g(E) = 1$ lze psát

$$\frac{d^n}{dE^n} \nu(E)g(E) \Big|_{E=\mu} \sim \frac{g(\mu)}{\mu^n} \nu(\mu).$$

Pro výpočet asymptotických výrazů termodynamických veličin v limitě $T \rightarrow 0$ bude významných pouze prvních pár členů rozvoje

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE G(E)f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE G(E) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 G'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 G'''(\mu) \dots \quad (10.22)$$

Pro jejich explicitní vyjádření nejdříve najdeme závislost chemického potenciálu na teplotě.

$$Vn = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E)f(E) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\mu)(k_B T)^2 \quad (10.23)$$

S použitím rovnic (10.14) a (10.11) dostaneme

$$\begin{aligned} n &\approx \frac{2}{3} \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\mu^{1/2}} = \\ &= n \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

S uvážením, že $\mu/E_F - 1 \ll 1$, tj. $(\mu/E_F)^{3/2} \sim 1 + \frac{3}{2} \frac{\mu - E_F}{E_F}$ získáme

$$\mu \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (10.24)$$

Vnitřní energii získáme z výrazu

$$\begin{aligned}
 U(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) E f(E) \approx \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E) E + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \nu'(\mu) + \nu(\mu)) = \\
 &= \frac{2}{5} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{1/2} = \\
 &= \frac{3}{5} N E_F \left[\left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{1/2} \right] = \\
 &= U(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \tag{10.25}
 \end{aligned}$$

Odtud potom získáme tepelnou

$$C_V(T) = \gamma T, \quad \gamma = \frac{1}{3} \pi k_B^2 \nu(E_F) \tag{10.26}$$

Vztah (10.26) je univerzálním zákonem pro chování měrného tepla kovů při nízkých teplotách. Různé kovy se odlišují prakticky pouze koeficientem úměrnosti γ . Spojením tohoto výsledku s příspěvkem od fononů dostáváme ve vedoucím řádu

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3. \tag{10.27}$$

Na závěr tohoto paragrafu můžeme ještě uvést stavovou rovnici degenerovaného Fermiho plynu

$$PV \approx \frac{2}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right], \tag{10.28}$$

kterou jsme snadno získali z kalorické stavové rovnice $PV = \frac{2}{3} U$.

10.3 Spin a magnetismus

Magnetismus je vlastnost látek, která má čistě kvantovou povahu. Jestliže bychom uvažovali pouze klasickou teorii, potom partiční sumu s elektromagnetickým polem lze zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} (\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j))^2 + V(\mathbf{q}) \right] \right\}, \tag{10.29}$$

což lze ještě substitucí $\mathbf{u}_j = \mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j)$ zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^N V(\mathbf{q}_j) \right\} \int d^{3N} u \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} \mathbf{u}_j^2 \right\}. \tag{10.30}$$

Nyní magnetizace látky je dána

$$\langle \mathbf{m} \rangle = k_B T \nabla_H \ln Z_N(T, V, \mathbf{H}) = 0, \tag{10.31}$$

neboť $Z_N(T, V, \mathbf{H})$ nezávisí explicitně na elektromagnetickém potenciálu (magnetickém poli). Reprezentace (10.31) je vyjádřením tzv. *Bohrova-van Leeuwenova teoremu* o neexistenci makroskopického magnetismu v klasické teorii. Tzn. projevy magnetismu a spontánního magnetického uspořádání látek jsou důsledkem kvantové teorie.

Magnetismus může být způsoben buďto *orbitálním momentem* nebo *spinem elektronů* v látce. V případě orbitálního magnetismu, tj. magnetického pole generovaného orbitálním pohybem elektronů kolem jádra, se nazývá *Landauův diamagnetismus*. V případě spinového magnetismu mluvíme buďto o *Langevinově* či *van Vleckově paramagnetismu* podle toho, zda se jedná o neinteragující nebo interagující *lokální magnetické momenty* a o *Pauliho paramagnetismu*, pokud jsou magnetické vlastnosti způsobeny spinem elektronů degenerovaného Fermiho plynu. Tam je zdrojem magnetismu Pauliho princip.

V tomto paragrafu určíme nízkoteplotní příspěvek Pauliho paramagnetu. Z Diracovy teorie elektronu plyne, že se spinem je spojen trvalý magnetický moment

$$\mu_s = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{S}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (10.32)$$

kde μ_B je Bohrův magneton, $g = 2s + 1$ je gyroskopický faktor a m je klidová hmota částice (elektronu). Magnetická energie spinu ve vnějším magnetickém poli je

$$H_m = -\sum_{i=1}^N \mu_S^{(i)} \cdot \mathbf{B}_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (10.33)$$

když magnetická indukce $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ působí ve směru \hat{e}_z .

Jestliže nyní použijeme druhé kvantování, potom lze celkový hamiltonián zapsat pro elektrony ($S = \hbar/2$)

$$H_m = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} + z_{\sigma} \mu_B B_0) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (10.34)$$

kde $z_{\sigma} = \pm 1$. Je dobré si všimnout, že magnetický moment je obráceně orientován než vektor spinu, viz znaménko v rovnici (10.32), to znamená, že spin je antiparalelní magnetickému poli.

Paramagnetismus vyjadřuje odezvu nezmagnetizovaného systému (tj. celková magnetizace je nula) na změnu magnetického pole \mathbf{H} . Mírou odezvy je *magnetická susceptibilita* definovaná vztahem

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T. \quad (10.35)$$

Vyjádríme velký kanonický potenciál Fermiho plynu ve vnějším magnetickém poli vázaném pouze na spin elektron

$$\Omega(\mu, T, V, H) = -k_B T \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dE \nu_{\sigma}(E) \ln(1 + e^{\beta(\mu-E)} e^{-\beta z_{\sigma} \mu_B B_0}). \quad (10.36)$$

Přitom $\nu_{\sigma}(E) = \nu(E)/2 = V (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}/4\pi^2$. Počet částic se spinem σ je potom dán výrazem

$$N_{\sigma} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) f(E + z_{\sigma} \mu_B B_0). \quad (10.37)$$

Jelikož dále $\mu_B \approx 0,579 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$ a $B_0 \sim 10^0 - 10^1 \text{ T}$, potom celková magnetická energie je $\sim 10^{-2} \text{ eV}$, a tudíž ji lze chápat jako poruchu vůči kinetické energii určené Fermiho energií $E_F \sim 10^0 - 10^1 \text{ eV}$. Takže

$$N_\sigma \approx \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \left(f(y) + z_\sigma \mu_B B_0 \frac{\partial f}{\partial y} \right) D(y).$$

Magnetizace je potom rozdíl

$$M = \mu_B (N_\downarrow - N_\uparrow) = -\mu_B^2 B_0 \int_0^\infty dy \frac{\partial f}{\partial y} D(y).$$

Paramagnetická susceptibilita tedy je

$$\chi_p = -\frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \int_0^\infty dy \frac{\partial f(y)}{\partial y} D(y). \quad (10.38)$$

Na výpočet tohoto integrálu použijeme Sommerfeldův rozvoj, (10.22),

$$\chi_p \approx \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \left[\int_0^u dy D'(y) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) \right], \quad (10.39)$$

což po dosazení za hustotu stavů vede na vztah

$$\chi_p(T) = \frac{3N}{2V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (10.40)$$

Susceptibilita χ_p z 10.40 je *Pauliho paramagnetická susceptibilita*, ve které má hlavní příspěvek $\chi_p(0) = \mu_0 \mu_B^2 \nu(E_F)/V$. První teplotní korekce je úměrná až T^2 , což je typické pro Fermiho plyn.

10.4 Relativistický Fermiho plyn, bílí trpaslíci

Klasická astrofyzika používá empirické pravidlo pro vztah *jasnosti* hvězdy a její *barvy* (dominantní vlnové délky vyzařovaného světla), který vede na téměř univerzální konstantu úměrnosti pro všechny hvězdy. Z této "klasické řady" (Hertzsprungův-Russelův zákon) se vymykají útvary, které nevyhovují klasickému zákonu buď to, že odchylky díky Einsteinově gravitaci nebo kvantové mechanice jsou význačné. Jedním z takových objektů jsou *bílí trpaslíci*, jejichž jas je mnohem menší, než by podle klasického zákona odpovídalo barvě světla. U těchto hvězd hraje význačnou roli kvantová teorie degenerovaného Fermiho plynu elektronů.

Jádro bílých trpaslíků je tvořeno převážně heliovými jádry, která jsou hlavním zdrojem gravitační síly hvězdy. Tyto ionty jsou "vnořeny" do degenerovaného Fermiho plynu elektronů. Typické hodnoty jsou

$$\begin{aligned} \text{Hustota } \rho &\approx 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 10^7 \rho_{\odot} \\ \text{Hmota } M &\approx 10^{33} \text{ g} \approx M_{\odot} \\ \text{Vnitřní teplota } T &\approx 10^7 \text{ K} \approx T_{\odot} \quad (\sim 10^3 \text{ eV}) \end{aligned} \quad (10.41)$$

Toto jsou hodnoty, které se týkají heliového jádra hvězdy. Elektronové plazma je charakterizováno hustotou elektronů 10^{30} cm^{-3} , což odpovídá Fermiho energii (teplotě)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{v^{2/3}} \approx 20 \text{ MeV} (10^{11} \text{ K}).$$

Odtud plyne, že $T_F \gg T$, tj. bílý trpaslík lze dobře aproximovat relativistickým Fermiho plynem při nízkých teplotách (v ideálním případě $T = 0$). Disperzní relace relativistického plynu je

$$\epsilon_{\mathbf{p}s} = \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}. \quad (10.42)$$

Celková energie (volíme $T = 0$) je

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{p}| < p_F} \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} dp 4\pi p^2 \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}.$$

Fermiho hybnost je dána počtem elektronů

$$2 \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 = N \quad \Rightarrow \quad p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}.$$

Celková energie je

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} v f(x_F), \quad (10.43)$$

kde $x_F = \frac{p_F}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}$ a

$$f(x_F) = \int_0^{x_F} dx x^2 \sqrt{1+x^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} x_F^3 (1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots) & x_F \ll 1 \\ \frac{1}{4} x_F^4 (1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots) & x_F \gg 1 \end{cases}$$

Jestliže celková hmota bílého trpaslíka je M a poloměr je R , potom

$$M \approx 2m_p N, \quad R = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \Rightarrow v = \frac{8\pi}{3} \frac{m_p R^3}{M}$$

a bezrozměrná Fermiho mez

$$x_F = \frac{\hbar}{m_e c} \frac{1}{R} \left(\frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p} \right)^{1/3} = \frac{\bar{M}^{1/3}}{R},$$

kde jsme označili: $\bar{M} = \frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p}$, $\bar{R} = \frac{R}{\hbar/m_e c}$. Tlak Fermiho plynu potom je

$$P_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[-f(x_F) - \frac{\partial f}{\partial x_F} v \frac{\partial x_F}{\partial v} \right] = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{1}{3} x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - f(x_F) \right]. \quad (10.44)$$

Tento výraz lze zjednodušit v nerelativistické limitě $x_F \ll 1$

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3} \right) x_F^5 = \frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} \quad (10.45)$$

a v ultrarelativistické limitě ($x_F \gg 1$)

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3} \right) (x_F^4 - x_F^2) = K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right), \quad (10.46)$$

kde jsme ještě označili konstantu $K = \frac{m_e c^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^3$.

Bílý trpaslík je v rovnováze, jestliže tlaková energie Fermiho plynu elektronů je kompenzována gravitační energií heliových jader. Tlaková energie je

$$E_{\text{tlak}} = \int_R^\infty P_0 4\pi r^2 dr \quad (10.47)$$

a Newtonova gravitační energie je

$$E_g = -\frac{\alpha \gamma M^2}{R}, \quad (10.48)$$

kde γ je gravitační konstanta a α parametr závisující na vnitřní struktuře hvězdy a je úměrná jednotce. Rovnovážnou hodnotu poloměru hvězdy získáme z minimalizace celkové energie, to jest

$$0 = \frac{\partial}{\partial R} \left[\int_\infty^R P_0 4\pi r^2 dr + \frac{\alpha \gamma}{R} M^2 \right],$$

tzn.

$$P_0 = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\gamma M^2}{R^4} = \frac{\alpha}{4\pi} \gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4} \quad (10.49)$$

K určení poloměru R musíme za levou stranu dosadit z rovnice (10.44) obecně a v nerelativistické a ultrarelativistické limitě potom z rovnic (10.45) a (10.46) dostaneme hodnotu poloměru jako funkci hmoty hvězdy. Tuto závislost lze ještě explicitně vyjádřit v obou krajních limitách.

V případě řídkého Fermiho plynu ($x_F \ll 1$)

$$\frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

odkud

$$\bar{M}^{1/3} \bar{R} = \frac{4}{5} \frac{K}{K'}. \quad (10.50)$$

V případě ultrarelativistické limity dostaneme

$$K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right) = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

což lze přepsat do tvaru

$$\bar{R} = \bar{M}^{2/3} \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0} \right)^{2/3}}, \quad (10.51)$$

kde

$$\bar{M}_0 = \left(\frac{K}{K'} \right)^{3/2} = \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar c}{\gamma m_p^2} \right)^{5/2}.$$

Fermiho relativistický plyn dává tedy horní omezení (*Chandrasekharova mez*) na hmotu bílých trpaslíků, která je přibližně hmota slunce $M_0 \approx 1.4M_\odot$.

Kapitola 11

Užití metod statistické fyziky

Formalismus statistické mechaniky jsme dosud budovali v rámci neinteragujících klasických a kvantových systémů, které jsou idealizací reálných plynů a látek. Skutečné fyzikální problémy jsou ale spojeny s interakcemi, vzájemným silovým působením jednotlivých elementárních objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají. V této kapitole uvedeme několik příkladů, jak lze obecné metody statistické mechaniky využít při zkoumání vlastností makroskopických systémů s interagujícími částicemi.

11.1 Interagující klasický plyn - klusterové rozvoje

Prvním podstatným krokem statistické mechaniky je redukce úplného $6N$ -rozměrného fázového prostoru na jednodušší, buďto jednočásticový se statistickým popisem, nebo prostor charakterizovaný makroskopickými (měřitelnými) parametry. V případě interagujících částic řídicích se klasickou Hamiltonovou dynamikou již není možné obecně redukovat statistický popis na jednočásticový prostor. Je ale možné vybudovat poruchový rozvoj, ve kterém vzájemná interakce částic je poruchou ke kinetickým energiím jednotlivých částic. Tento postup není jednoduchý a vyžaduje vybudování systematického aparátu.

11.1.1 Klasický grupový rozvoj

Budeme uvažovat hamiltonián homogenního systému klasických interagujících částic

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v_{ij} , \quad (11.1)$$

kde člen $v_{ij} = v(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$ je vzájemná interakce mezi částicemi se souřadnicemi \mathbf{q}_i a \mathbf{q}_j .

Partiční suma kanonického rozdělení pro tento interagující systém je

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} v_{ij} \right\} . \quad (11.2)$$

V této partiční sumě můžeme explicitně integrovat přes hybnosti, čímž výraz zjednodušíme pouze na mnohonásobný integrál přes souřadnice,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} q \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} v_{ij} \right\} = \frac{Q_N(T, V)}{N! \lambda^{3N}}, \quad (11.3)$$

kde λ je de Broglieova tepelná vlnová délka, vztah (8.56).

Vzájemná interakce závisí pouze na vzájemné vzdálenosti částic $v(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$. Třebaže fundamentálním rozdělením klasické statistické mechaniky je kanonické, naším cílem je získat korekce k termické stavové rovnici ideálního plynu, pro kterou je potřeba vyčíslit velkou kanonickou partiční sumu. Jestliže označíme $z = \exp\{\beta\mu\}$, kde μ je chemický potenciál, potom

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^N \frac{Q_N(T, V)}{N!}. \quad (11.4)$$

V případě ideálního plynu se funkce $Q_N(T, V)$ redukuje na prostou mocninu objemu V^N . Zavedeme novou funkci, korekci jednotky v integrandu na pravé straně rovnice (11.3),

$$e^{-\beta v_{ij}} = 1 + f_{ij}.$$

V případě Lennardova-Jonesova potenciálu $v(r) = a_1/r^{12} - a_2/r^6$, má funkce $f(r)$ ostré maximum pro konečnou hodnotu vzdálenosti r_0 , která ohraničuje oblast netriviálního příspěvku do interakční části partiční sumy. Tuto nyní můžeme přepsat do tvaru

$$Q_N(T, V) = \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots], \quad (11.5)$$

kde sčítáme přes jednoduché dvojice indexů ij , pak součiny různých dvojic, trojic atd. Přičemž dvojice indexů je různá, pokud se liší alespoň v jednom indexu.

Integrace přes souřadnice v interakční partiční sumě Q_N se redukuje na pouhý násobek objemu, pokud částice, přes jejíž souřadnici integrujeme, se interakce neúčastní. Proto si jednotlivé částice rozdělíme na dvě skupiny v každém členu rozkladu, poruchového rozvoje, interakční partiční funkce. První skupinu tvoří částice, které se *alespoň jednou* objevují v interakčním faktoru f_{ij} v mocninném rozvoji (11.5). Druhou skupinu potom tvoří částice, jejichž souřadnice v daném integrálu vůbec nevystupují, momentálně neinteragující částice. Obecně budeme tedy počítat výrazy typu

$$\int d^3 q_1 \dots d^3 q_N f_{\alpha_1} f_{\alpha_2} \dots f_{\alpha_r}, \quad (11.6)$$

kde $\alpha \neq \alpha_j$, jestliže $i \neq j$ označují různé dvojice částic účastnících se interakce v počítaném výrazu.

Jedním ze základních prostředků výpočtu efektů interakce jak v klasické tak kvantové fyzice jsou diagramatické reprezentace poruchových rozvoje. Grafické reprezentace, z nichž nejznámější jsou Feynmanovy diagramy kvantové teorie pole, jsou výhodné

hlavně tím, že umožňují reprezentovat jedním diagramem celou třídu příspěvků do poruchového rozvoje. Tak je tomu i při výpočtu interakční partiční funkce $Q_N(T, V)$. Integrál součinu několika faktorů f lze reprezentovat diagramem s vrcholy, souřadnicemi částic účastnících se interakce, linie odpovídá propojení částic indukovaném vzájemnou interakcí v .

Typické elementární příspěvky s jejich diagramatickou reprezentací jsou:

$$\frac{1}{V} \int d^3 q_{12} f_{12} \longrightarrow \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad (11.7)$$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3 q_{12} d^3 q_{13} f_{12} f_{13} \longrightarrow \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \quad (11.8)$$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3 q_{12} d^3 q_{34} f_{12} f_{34} \longrightarrow \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \text{---} \textcircled{4} \quad (11.9)$$

Diagramy tedy reprezentují příspěvek do partiční sumy normalizovaný na jednotku v případě neinteragujících částic.

V dalším kroku budeme diagramy klasifikovat tak, abychom jejich příspěvky mohli výhodně počítat, minimálně ty, které budeme schopni vyčíslit. Prvním krokem klasifikace grafické reprezentace příspěvků do partiční sumy je rozlišení neidentických diagramů. Diagramy budeme považovat za identické, jestliže množina dvojic indexů $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r\}$ a $\{\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_r\}$ je identická, to jest, jestliže počet párů je stejný a jednotlivé páry, až na pořadí, jsou stejné. Připomínáme, že dvojice vrcholů $(ij) = (ji)$, nezávisí na jejich pořadí uvnitř páru. Různost diagramů ještě neznamená různost číselných příspěvků do partiční sumy. Například diagramy

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \quad \begin{array}{c} \textcircled{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{3} \quad \textcircled{1} \end{array} \quad (11.10)$$

jsou různé, ale jejich příspěvek do partiční sumy je stejný. Jako příklad složeného diagramu uvedeme reprezentaci následujícího výrazu

$$\int d^{3N} q f_{12} f_{37} f_{45} f_{68} f_{48} f_{56} , \quad (11.11)$$

kterému odpovídá následující grafická reprezentace

$$\begin{array}{cccc} \textcircled{1} & \textcircled{3} & \textcircled{4} & \textcircled{6} \\ | & | & \diagdown \quad \diagup & \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} & \textcircled{7} & \textcircled{5} & \textcircled{8} \end{array} . \quad (11.12)$$

Definujeme *souvislý diagram* jako diagram, jehož každý vrchol je propojen alespoň jednou spojnicí (může být složená přes několik vrcholů) s *libovolným* jiným vrcholem diagramu. Diagramu přiřadíme řád l , jestliže se skládá právě z l různých vrcholů, částic participujících ve vzájemné interakci. **Grupový integrál** řádu l je suma příspěvků od

všech *souvislých* diagramů řádu $(l + 1)$ násobených normalizačním faktorem $V^l/(l + 1)!\lambda^{3l}$. Grupový integrál řádu l budeme značit $b_l(T, V)$. Grupové integrály řádu 1 a 2 jsou:

$$b_1 = \frac{V}{2!\lambda^3} \left[\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \right] = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} = \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3 q_{12} f_{12} \quad (11.13)$$

$$b_2 = \frac{V^2}{3!\lambda^6} \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} \right] \quad (11.14)$$

$$= \frac{1}{2\lambda^6} \int d^3 q_{12} d^3 q_{23} f_{12} f_{23} + \frac{1}{6\lambda^6 V} \int d^3 q_{12} d^3 q_{13} d^3 q_{23} f_{12} f_{13} f_{23} . \quad (11.15)$$

Z výrazu pro grupový integrál b_2 je vidět, že se obecně grupové integrály skládají z příspěvků s různým počtem nezávislých integrací. Tohoto faktu využijeme později.

Nyní využijeme grupové integrály k vyjádření velké partiční sumy. Funkce $Q_N(T, V)$ je sumou všech, i nesouvislých, diagramů řádu $l \leq (N - 1)$. Přitom nesouvislé diagramy jsou součiny jejich souvislých komponent. Nechť m_l je četnost grupového integrálu b_l ve výrazu pro $Z(T, V, N)$. Potom platí ($b_0 = 0$ a $b_l \propto V^l/\lambda^{3l}(l + 1)!$)

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=0}^{N-1} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l} , \quad (11.16)$$

kde suma probíhá přes všechny možné výběry četností m_l splňujících podmínku

$$\sum_{l=0}^{N-1} (l + 1)m_l = N . \quad (11.17)$$

Na pravé straně výrazu (11.16) jsme ještě započítali počet realizací daného rozkladu do klastrů $1, 2, \dots, N - 1$ s četnostmi m_1, m_2, \dots, m_{N-1} , která je

$$N! \prod_{l=0}^{N-1} \frac{1}{m_l!} \left[\frac{1}{(l + 1)!} \right]^{m_l} ,$$

neboť vybrat m_l klastrů o počtu $(l + 1)$ vrcholů z množiny o velikosti n je

$$\frac{n!}{m_l! [(l + 1)!]^{m_l}} .$$

Omezující podmínka na četnosti m_l bude sejmuta, pokud od kanonické partiční sumy přejdeme k velké kanonické partiční funkci

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{m_0=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \left[\frac{1}{m_0!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z \right)^{m_0} \frac{1}{m_1!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z^2 b_1 \right)^{m_1} \dots \right] , \quad (11.18)$$

kde jsme označili $z = \exp\{\beta\mu\}$ a taky zahrnuli členy bez částicové interakce (grupový integrál nultého řádu). Velký kanonický potenciál lze potom zapsat v kompaktním tvaru

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} b_l z^{l+1}. \quad (11.19)$$

Z Gibbsovy-Duhemovy relace potom dostaneme stavovou rovnici interagujícího plynu klasických částic

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{z}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} b_l z^l \quad (11.20)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{z}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) b_l z^l. \quad (11.21)$$

Druhá rovnice je potřebná k tomu, abychom vyloučili proměnnou z a nahradili ji hustotou částic $1/v$, a tím uzavřeli stavovou rovnici.

11.1.2 Zředěný plyn - viriálový rozvoj

Rovnice (11.20) a (11.21) vypovídají, že stavová rovnice pro plyn interagujících částic je stejně jako v případě ideálních kvantových plynů implicitním vztahem, ze kterého je potřeba vyloučit chemický potenciál μ , nebo únikový koeficient $z = \exp\{\beta\mu\}$ a nahradit je hustotou nebo poměrným objemem v . V případě zředěného plynu, kdy $v \gg \lambda^3$, můžeme rovnici (11.21) řešit poruchově rozvojem únikového koeficientu z do mocnin λ^3/v , což můžeme považovat za malý parametr. Tímto způsobem získáme korekce ke stavové rovnici ideálního plynu v případě zředěných nebo slabě interagujících plynů.

Únikový koeficient rozvineme do řady s neurčenými koeficienty

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^n. \quad (11.22)$$

Tyto koeficienty určíme z rovnice (11.21). Takto zkonstruovaný rozvoj, řešení pro únikový koeficient $z(\lambda^3/v)$ dosadíme do rovnice (11.20) a dostaneme tak **viriálový rozvoj** stavové rovnice interagujícího plynu

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l. \quad (11.23)$$

Koeficienty $a_l(T)$ v termodynamické limitě závisí pouze na teplotě a nazývají *viriálové koeficienty*.

První člen rozvoje na pravé straně rovnice (11.23) je příspěvek ideálního plynu, a je tedy roven jednotce. První viriálový koeficient je tedy roven jedné. První netriviální viriálový koeficient je až druhý, který značíme a_1 . Vyčíslíme explicitně první dva netriviální viriálové koeficienty a_1 a a_2 . Označíme $x = \lambda^3/v$. Pro získání prvních l netriviálních viriálových koeficientů, musíme rozvinout únikový koeficient do řádu $(l+1)$. Z rovnice

$$z = x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3 \quad (11.24)$$

snadno dostaneme z rovnice (11.21) s přesností $O(x^3)$ vyjádření koeficientů α_n pomocí grupových integrálů

$$\alpha_2 = -2b_1, \quad (11.25)$$

$$\alpha_3 = 8b_1^2 - 3b_2. \quad (11.26)$$

Stavová rovnice v tomto řádu rozvoje je

$$\frac{Pv}{k_B T} = (1 + \alpha_2 x + \alpha_3 x^2) [1 + b_1 x(1 + \alpha_2 x) + b_2 x^2]. \quad (11.27)$$

Explicitním rozvojem do mocnin x dostaneme viriálové koeficienty

$$a_1 = \alpha_2 + b_1 = -b_1, \quad (11.28)$$

$$a_2 = \alpha_3 + 2b_1\alpha_2 + b_2 = 4b_1^2 - 2b_2. \quad (11.29)$$

Stejně jako grupový rozvoj pro velkou kanonickou sumu můžeme i viriálový rozvoj, respektive jeho koeficienty, graficky reprezentovat. Jak jsme uvedli v minulém oddílu, různé grafy mohou mít stejný příspěvek do termodynamických veličin. Například platí rovnost

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} = \frac{2}{3} \left(\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \right)^2. \quad (11.30)$$

S využitím této rovnosti dostaneme pro první dva netriviální viriálové koeficienty

$$\alpha_2 = -\frac{V}{\lambda^3} \left(\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \right) = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d^3q f(\mathbf{q}), \quad (11.31)$$

$$\alpha_3 = -\frac{2V^2}{\lambda^6} \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \end{array} \right) = -\frac{1}{3\lambda^6} \int d^3q_1 d^3q_2 f(\mathbf{q}_1) f(\mathbf{q}_2) f(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \quad (11.32)$$

Viriálové koeficienty, jak vidíme v nejnižších řádech, jsou reprezentovány ireducibilními diagramy, které obsahují stejný počet interakčních linií a nejsou složeny z jednodušších nižšího řádu.

V limitě malých koncentrací je dominantní pouze druhý (první netriviální) viriálový koeficient a_1 . Představuje hlavní příspěvek do korekce tlaku ideálního plynu ve zředěných systémech jak jej známe z van der Waalsovy stavové rovnice. Tento koeficient explicitně vypočteme v případě Lennardova-Jonesova molekulárního izotropního potenciálu

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (11.33)$$

Pro tento tvar částicové interakce můžeme explicitně provést integrace přes vzdálenosti mezi částicemi. Po úpravách a s využitím integrální reprezentace Γ -funkce dospějeme k explicitnímu vyjádření druhého viriálového koeficientu

$$a_1(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[\left(\frac{4\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/4} \Gamma \left(\frac{3}{4} \right) - \left(\frac{4\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/2} \Gamma \left(\frac{1}{2} \right) \right]. \quad (11.34)$$

Tento koeficient je záporný v nízkých teplotách, to jest vede na snížení tlaku díky přitažlivému charakteru interakce na velkých vzdálenostech. Při tak zvané Boyleově teplotě T_B projde druhý viriálový koeficient nulou a při vysokých teplotách dominuje odpudivá interakce na krátkých vzdálenostech a plyn se chová jako systém tuhých koulí.

11.2 Spojité fázové přechody a kritické jevy

11.2.1 Fázové přechody a singularity ve statistické sumě

Fázové přechody jsou kolektivní jevy v látkách, které se projevují singularitami v termodynamických funkcích jako je např. tlak v případě přechodu plyn-kapalina nebo spontánní magnetizace ve feromagnetu. Vzniká přirozená otázka, jak vůbec se mohou singularity v partiční sumě objevit, která je analytickou funkcí svých proměnných. Platí, že partiční suma pro systémů uzavřených v *konečném objemu* a obsahující pouze *konečný počet částic* je *analytickou funkcí* s póly v komplexní rovině svých argumentů ležícími mimo reálnou osu. Pouze termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ při fixní hustotě částic se mohou tyto singularity limitně dostat na reálnou osu, neboť limita analytických funkcí již nemusí být analytickou na hranici analytičnosti. V termodynamice jsme vyšetřovali přechod kapalina-plyn, který je fázovým přechodem prvního druhu neanalytičností v první derivaci Gibbsova potenciálu. Dalším fázovým přechodem, který jsme diskutovali je Boseho-Einsteinova kondenzace, která se vymyká klasické Ehrenfestově klasifikaci, neboť je indukována výměnnými silami díky principu nerozlišitelnosti částic. Obecně platí, že neanalytičnosti ve termodynamických funkcích jsou způsobeny kolektivním působením vzájemných sil.

Vznik možných singularit a neanalytičností v partiční sumě je omezen *Yangovými-Leeovými* teorémy. Jejich platnost lze ukázat na jednoduchém, ale obecném modelu (Lee-Yang). Budeme uvažovat klasický nebo kvantový systém skládající se z N interagujících částic uzavřených v objemu V . Podstatným, ale reálným, předpokladem tohoto modelu je, že každá částice zaujímá konečný objem, který může být stlačen pouze na nenulovou nejmenší hodnotu. Z tohoto předpokladu potom vyplývá, že v daném objemu může být uzavřen pouze konečný počet částic. Maximální počet částic v objemu V označíme $M(V)$. Platí tedy následující omezení pro kanonickou partiční sumu

$$Z_N(V) = 0, \quad \text{pro } N > M(V), \quad (11.35)$$

jelikož v systému nemůže být více než M částic. Grandkanonická partiční suma je potom polynom stupně M v proměnné $z = \exp\{\beta\mu\}$

$$Z_{grand}(V, z) = 1 + zQ_1(V) + \dots + z^M Q_M(V), \quad (11.36)$$

kde $Q_N(V)$ je kanonická partiční suma N částic. To znamená, že $Q_N \geq 0$ a polynom $Z_{grand}(V, z)$ nemůže mít kladné kořeny. Stavová rovnice

$$\frac{P}{k_B T} = V^{-1} \ln Z_{grand}(V, z), \quad (11.37)$$

$$\frac{N}{V} = V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{grand}(V, z) \quad (11.38)$$

neobsahuje žádné singularity díky tomu, že logaritmus na kladné poloose je analytickou funkcí. Tlak a hustota částic jsou analytickými funkcemi proměnné z . Zajímavá je teprve termodynamická limita $V \rightarrow \infty$, kdy počet interagujících částic může být nekonečný a konečný polynom velké partiční sumy je nekonečnou řadou.

V termodynamické limitě platí následující dva **Leeovy-Yangovy** teorémy.

Tvrzení 11.2.1. *Velký kanonický potenciál v termodynamické limitě*

$$F_\infty(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_{grand}(V, z) \quad (11.39)$$

existuje pro všechna $z > 0$ a je spojitou neklesající funkcí z . Tato limita je nezávislá na tvaru objemu V za předpokladu, že povrch neroste rychleji než $V^{2/3}$.

Tvrzení 11.2.2. *Jestliže oblast R v rovině komplexní proměnné z obsahuje segment reálné osy s žádnými póly velké kanonické partiční sumy, potom na této oblasti $V^{-1} \ln Z_{grand}(V, z)$ konverguje stejnoměrně v limitě $V \rightarrow \infty$ a výsledná limita je analytickou funkcí v otevřené oblasti R .*

Důkazy těchto tvrzení jdou za rámec základní přednášky statistické fyziky a nebudeme je předvádět.

Význam Leeových-Yangových tvrzení spočívá v omezení forem neanalytičnosti termodynamických funkcí, které můžeme v termodynamické limitě získat. Předně, z tvrzení 11.2.1 plyne, že partiční suma v termodynamické limitě je spojitou, pozitivní a neklesající funkcí proměnné z . To znamená, že nespojitosti se mohou projevit teprve až v derivacích termodynamického potenciálu. Z tvrzení 11.2.2 potom plyne, že kořeny partiční funkce oddělují oblasti analytičnosti velkého kanonického potenciálu na reálné ose, které pak reprezentují různé *fáze* statistického souboru v termodynamické limitě. Kořeny (nuly) partiční funkce jsou *kritické body* oddělující oblasti analytičnosti, jednotlivé fáze makroskopického systému. Původní Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů podle nespojitostí derivací Gibbsova potenciálu moderní statistická fyzika nahradila dělením fázových přechodů na *nespojité fázové přechody*, což jsou fázové přechody prvního druhu Ehrenfestiovy klasifikace, a *spojité, kritické fázové přechody*, které jsou charakterizovány kritickým, neanalytickým chováním v bodě přechodu, fázové přechody druhého a vyššího druhu.

11.2.2 Parametr uspořádání, korelační funkce a kritické exponenty

Dále budeme studovat pouze kritické fázové přechody se spojitou změnou fázových charakteristik. Jednotlivé fáze systému lze charakterizovat pomocí symetrií buďto hamiltoniánu nebo některých termodynamických veličin. Parametrem kontrolujícím fázový přechod bývá obvykle teplota, ale hlavně v kvantové teorii to mohou být i jiné parametry, jako hustota, koncentrace síla interakce a jiné. Nejjednodušší fází je taková, která sdílí všechny symetrie hamiltoniánu. To je typická situace pro vysokoteplotní stav, kde se neprojevuje žádná preference ve výběru významného směru nebo uspořádání. V magnetických materiálech je to paramagnetická fáze bez působení vnějšího magnetického

pole. Feromagnetické látky se potom pod kritickou teplotou, zvanou *Curieova teplota*, zůstávají zmagnetizované i po vypnutí magnetického pole. Vzniká tak zvaná spontánní magnetizace, která míří ve směru magnetického pole, které magnetizaci vyvolalo. Rovnovážný stav již není izotropní, neboť magnetizace definuje význačný směr. K popisu nové fáze se spontánní magnetizací je potřeba zavést *parametr uspořádání*, který novou uspořádanou fázi charakterizuje. V případě Boseho-Einsteinovy kondenzace to bylo makroskopické uspořádání základního stavu.

Obecně parametr uspořádání není součástí hamiltoniánu, který popisuje reálnou situaci, například feromagnetický stav bez působení vnějšího magnetického pole. Bez magnetického pole jsou všechny směry pro zmagnetování stejně pravděpodobné a systém je izotropní. Abychom ale mohli popsat feromagnetický stav, musíme nejdříve narušit směrovou symetrii hamiltoniánu. To učiníme pomocí magnetického pole, neboť po jeho vypnutí feromagnetická látka zůstane uspořádána ve směru tohoto pole. Obecně platí, že každý parametr uspořádání, který popisuje danou fázi a je vnitřní vlastností systému, vstupuje do hamiltoniánu v součinu s jeho Legendreovou sdruženou proměnnou, tak zvaným *polem narušujícím symetrii* hamiltoniánu. Poruchy rovnováhy vnějšími poli jsou zpravidla velmi slabé ve srovnání s celkovou energií makroskopického systému, takže ji lze popisovat poruchově. Změna energie (hamiltoniánu) díky působení magnetického pole v magneticky aktivní látce je

$$dW = \mathbf{H}d\mathbf{M} . \quad (11.40)$$

Parametr \mathbf{M} je extenzivní veličina, kdežto magnetické pole \mathbf{H} je intenzivní. Jestliže magnetickým polem narušíme izotropii fázového prostoru, magneticky aktivní materiál bude reagovat uspořádáním magnetických momentů do směru pole a kritický bod z termodynamického potenciálu vymizí. Systém v nenulové magnetickém poli bude v jedné (vysokoteplotní) fázi pro všechny teploty. Z tohoto příkladu plyne, že kritické body jsou spojeny se spontánním narušením symetrie hamiltoniánu. V kvantové teorii narušení symetrie může být dokonce spojeno i s narušením fáze vlnové funkce nebo Greenových funkcí.

Na příkladu feromagnetické látky, kritickém přechodu paramagnet-feromagnet ukážeme, jak efektivně kritické chování v blízkosti fázového přechodu popsat. Nejdříve rozšíříme hamiltonián systému o působení vnějšího magnetického pole integrací poruchy ze vztahu (11.40) pro něž určíme Gibbsovu volnou energii

$$G(T, H) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}(H)} . \quad (11.41)$$

Magnetizace pro tento systém potom je

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} , \quad (11.42)$$

kde jsme směr magnetického pole zvolili podél osy z . Další důležité termodynamické veličiny jsou susceptibilita

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} , \quad (11.43)$$

vnitřní energie

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad (11.44)$$

a tepelná kapacita

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = T^2 \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} . \quad (11.45)$$

V limitě $H \rightarrow 0$ tyto veličiny v kritickém bodu přechodu do stavu se spontánní magnetizací (feromagnet) vykazují neanalytické chování.

Neanalytické chování termodynamických veličin v kritické oblasti spjitého fázového přechodu na jedné straně kvantitativní popis komplikuje, neboť nelze jednoduše používat poruchové rozvoje, na druhé straně umožňuje využít určitých zjednodušení díky možnosti separace neanalytického chování a volbě jeho příhodného matematického popisu. Popisem neanalytičnosti ve statistické fyzice se zabývá *teorie kritických jevů*.

Nejpřímějším způsobem vyšetřování fázových přechodů s narušením symetrie hamiltoniánu se zdá zavedení symetrie narušujícího pole a zkoumat, kdy po vypnutí pole parametr uspořádání zůstane nenulový a dojde ke spontánnímu uspořádání. To ovšem není nejrychlejší a nejspolehlivější metoda. Výhodnější a jednodušší je zkoumat fluktuace systému a jejich korelace bez působení vnějšího pole. Parametr uspořádání je objemovým integrálem lokálních hodnot tohoto parametru. Můžeme psát

$$M = \int d^3r \langle m(\mathbf{r}) \rangle , \quad (11.46)$$

kde $\langle m(r) \rangle$ je termodynamická střední hodnota lokálního parametru uspořádání, lokální magnetizace v obecně nehomogenním systému. Tyto lokální magnetizace jsou stále obecně nenulové pouze v nenulovém vnějším (nehomogenním) poli. Definujeme nyní **korelační funkci**

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{0}) \rangle - \langle m(\mathbf{r}) \rangle \langle m(\mathbf{0}) \rangle , \quad (11.47)$$

která je nenulová i bez působení vnějšího pole. Tato funkce vykazuje kritické chování, divergenci v v kritickém bodě přechodu do fáze s dalekodosahovým uspořádáním. V uspořádané fázi se korelace fluktuací parametru uspořádání nerozpadají na velkých vzdálenostech a malá vnější porucha vede na vznik dalekodosahového uspořádání.

Jelikož termodynamické střední hodnoty jsou translačně invariantní, závisí korelační funkce v rovnovážném stavu pouze na rozdílu souřadnic lokálních fluktuací. Z toho důvodu přejdeme k Fourierově obrazu

$$\tilde{m}(\mathbf{k}) = \int d^3r e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} m(\mathbf{r}) , \quad (11.48)$$

$$m(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{m}(\mathbf{k}) , \quad (11.49)$$

kde \mathbf{k} je vlnový vektor směru šíření korelací fluktuací parametru uspořádání. Pro korelační funkci dostaneme

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{m}(\mathbf{k})m(\mathbf{0}) \rangle - \langle m(\mathbf{0}) \rangle^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) . \quad (11.50)$$

Budeme předpokládat nulové vnější magnetické pole a neupořádanou vysokoteplotní fázi, kdy $m(\mathbf{0}) = 0$. Jestliže ještě použijeme vztah $m(\mathbf{0}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{m}(\mathbf{k})$ dostaneme

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{k}) \tilde{m}(\mathbf{q}) \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \langle |\tilde{m}(\mathbf{k})|^2 \rangle , \quad (11.51)$$

neboť díky tomu, že $m(\mathbf{r})$ je reálné, $\tilde{m}(-\mathbf{k}) = \tilde{m}^*(\mathbf{k})$. Úplný Fourierův obraz korelační funkce v paramagnetické fázi potom je

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \langle |\tilde{m}(\mathbf{k})|^2 \rangle . \quad (11.52)$$

V harmonickém přiblížení, které zahrnuje vedoucí řád malých a pozvolna se v prostoru měnících lokálních magnetizací, je Helmholtzova volná energie

$$\Phi(m) = \int d^3r [c_1 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 + c_2 m(\mathbf{r})^2] , \quad (11.53)$$

kde parametry c_1 a c_2 závisí na teplotě a jsou vlastnostmi zkoumaného systému. První člen na pravé straně vyjádření Helmholtzovy volné energie reprezentuje kinetickou energii fluktuací lokální magnetizace a druhý potom hmotu. Ve Fourierově obrazu dostaneme diagonální vyjádření

$$\Phi(m) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [c_1 \mathbf{k}^2 + c_2] |m(\mathbf{k})|^2 . \quad (11.54)$$

Jelikož jsme vyjádřili volnou energii v harmonickém přiblížení a vztah (11.54) je integrálem přes stupně volnosti. Z ekvipartičního teorému dostaneme obecné vyjádření pro korelační funkci v *Orsteinově-Zernikově* formě

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{c_1} \frac{k_B T}{\mathbf{k}^2 + \xi^{-2}} , \quad (11.55)$$

kde jsme označili $\xi = \sqrt{c_1/c_2}$ korelační délku charakterizující vzdálenost, na kterou se lokální fluktuace parametru uspořádání nezanedbatelně ovlivňují. Význam korelační vzdálenosti je dobře vidět z přímé reprezentace korelační funkce, která v Orsteinově-Zernikově reprezentaci má tvar

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \exp \left\{ -\frac{r}{\xi} \right\} . \quad (11.56)$$

Ze vztahu (11.55) plyne, že kritický bod, kde korelační funkce je neanalytická, nastane pro divergentní korelační délku, $\xi = \infty$. V takovém případě se korelace fluktuací v přímém prostoru nebudou rozpadat exponenciálně, ale polynomiálně jako r^{-1} . Korelace fluktuací lokálního parametru uspořádání jsou dalekodosahové a mluvíme o *kritických fluktuacích*. Kritické chování je potom charakterizováno vymizením přirozené délkové škály, jako je například mřížková konstanta nebo střední vzdálenost mezi částicemi, a jejím nahrazením novou nekonečnou délkovou jednotkou, korelační délkou. Exponenciální utlumení korelací je nahrazeno algebraickým, které můžeme charakterizovat

pomocí **kritických exponentů**. Průchod kritickým bodem a kritické chování kontrolujeme nějakým vnějším parametrem, který v kritickém bodě projde nulou. Obvykle tímto parametrem je teplota, lépe její normovaný rozdíl od kritické teploty, $\theta = |T/T_c - 1|$.

Termodynamické veličiny v blízkosti kritického bodu můžeme rozdělit na kritické, to jest ty, které vykazují algebraickou závislost na modulu řídicího parametru θ , a na regulární, které jsou v kritickém bodě $\theta = 0$ analytické, to jest, lze použít Taylorův rozvoj. Kritické veličiny jsou v blízkosti kritického bodu popsány kritickými exponenty. V literatuře byly zavedeny následující kritické exponenty pro nejdůležitější termodynamické veličiny.

$$\begin{array}{ll} \text{Korelační délka:} & \xi \sim \theta^{-\nu} \\ \text{Parametr uspořádání:} & M \sim \theta^\beta \\ \text{Susceptibilita:} & \chi \sim \theta^{-\gamma} \\ \text{Měrné teplo:} & C \sim \theta^{-\alpha} \end{array}$$

Mimo tyto kritické exponenty, které závisí na asymptotickém přibližování kritickému bodu, existují taky kritické exponenty pro termodynamické veličiny přímo v kritickém bodě $\theta = 0$. Ty jsou dva, jeden souvisí s neanalytickou závislostí parametru uspořádání na vnějším (sdruženém) poli, druhý pak s mocninným rozpadem korelací v přímém prostoru. Můžeme je zapsat ($\theta = 0$):

$$\begin{array}{ll} \text{Stavová rovnice :} & M \sim H^{1/\delta} \\ \text{Algebraický rozpad korelací :} & \Gamma(\mathbf{k}) \sim |\mathbf{k}|^{2-\eta} \end{array}$$

Vidíme, že poslední kritický exponent η , tak zvaná anomální dimenze, charakterizuje odchylku kritického chování od Orsteinova-Zernikova harmonického chování.

11.2.3 Rozměrová analýza, škálovací hypotéza a univerzalita

Významným rysem kritického chování je existence pouze omezeného počtu nezávislých veličin, které neanalytičnost kritického bodu charakterizují. V případě feromagnetu je pouze jediná relevantní veličina, která kontroluje kritické chování. Je jí korelační délka. Korelační délka definuje novou vzdálenost, na které fyzikální děje mají v kritické oblasti vliv na kritické chování. V kritické oblasti, kdy $\xi \rightarrow \infty$, pouze změny pozorovatelné na této vzdálenosti ovlivňují výsledné kritické chování. Podle korelační délky potom rozdělujeme veličiny na relevantní a irelevantní pro kritické chování. **Relevantní veličiny** jsou ty, které v limitě nekonečné korelační délky škálují s některou její kladnou mocninou. **Irelevantní veličiny** jsou ty, které v limitě nekonečné korelační délky se škálují do nuly. Zjednodušení popisu kritického chování potom spočívá v separaci relevantních od irelevantních veličin. K tomu nám pomohou rozměrová analýza a škálovací hypotéza.

Rozměrová analýza vychází z jednoduchého faktu, že pokud dominantní veličina kontrolující kritické chování (typicky korelační délka) má fyzikální rozměr, potom bezrozměrné veličiny mohou na této škále záviset jen zprostředkovaně přes jinou veličinu se stejným fyzikálním rozměrem, jako je řídicí veličina. To znamená, že v každé termodynamické veličině změním charakteristický rozměr za nový určený danou dominantní

veličinou tak, že závisí na bezrozměrných proměnných, násobcích dominantní kritické škály a mocnině dominantní škály, která je dána fyzikálním rozměrem. **Škálovací hypotéza** potom vychází z předpokladu, že kritické chování je jednoparametrická limita s jedinou relevantní škálou s fyzikálním rozměrem, v případě feromagnetu je to délka, která tak definuje novou škálu vůči níž se měří všechny relevantní veličiny se stejným fyzikálním rozměrem. **Univerzalita** potom znamená, že relevantní veličiny v kritické oblasti jsou zcela nezávislé na irelevantních veličinách a jsou plně funkcemi pouze korelační délky.

Škálovací hypotézu (Kadanoff) můžeme matematicky vyjádřit jako zobecnění Orsteinova-Zernikova tvaru korelační funkce v blízkosti kritického bodu. V izotropním případě dostaneme

$$\Gamma(r, \theta) = \frac{\Psi(r^d \theta^{2-\alpha})}{r^{d-2+\eta}}, \quad (11.57)$$

kde Ψ je bezrozměrná funkce, d je prostorová dimenze systému a kritické exponenty α a η byly zavedeny v předchozím oddílu. Z tohoto tvaru lze dovodit kritické chování termodynamických veličin jako funkce kontrolního parametru $\theta = |T/T_c - 1|$. Pro kritické chování v magnetickém poli (magnetická indukce B) je vhodný jiný typ *škálovací hypotézy (Widom)*, který dává předpis škálovacího chování volné energie

$$G(T, B) = \theta^{1/y} \Phi \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right). \quad (11.58)$$

Tyto dvě škálovací hypotézy omezují počet nezávislých kritických exponentů modelu. V těchto dvou škálovacích hypotézách, které lze považovat za nezávislé vystupují čtyři parametry: kritické exponenty α a δ a proměnné x, y . Nyní najdeme jejich vztah ke dříve zavedeným kritickým exponentům.

Parametr uspořádání, magnetizace

$$m|_{B=0} = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T = - \frac{\theta^{1/x}}{\theta^{x/y}} \Phi'(0). \quad (11.59)$$

Odtud dostaneme rovnici pro kritický exponent β

$$\beta = \frac{1-x}{y}. \quad (11.60)$$

Pro susceptibilitu dostaneme

$$\chi|_{B=0} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_T = \theta^{(1-2x/y)} \Phi''(0), \quad (11.61)$$

to jest

$$\gamma = \frac{2x-1}{y}. \quad (11.62)$$

Dále z Widomovy škálovací hypotézy můžeme ještě určit kritický exponent měrného tepla

$$C_B = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B = - \frac{1}{T_c} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left[\theta^{1/y} \Phi \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right) \right] = - \frac{\Phi(0)}{T_c} \frac{1}{y} \left(\frac{1}{y} - 1 \right) \theta^{(1/y-2)}, \quad (11.63)$$

to jest

$$\alpha = 2 - \frac{1}{y}. \quad (11.64)$$

Exponent δ získáme ze závislosti magnetizace na magnetické indukci

$$m_{\theta=0} = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial B} \left[B^{1/y} \tilde{\Phi} \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right) \right] = - \frac{\tilde{\Phi}(\infty)}{x} B^{(1/x-1)}, \quad (11.65)$$

kde jsme označili $\tilde{\Phi}(z) = z^{-x} \Phi(z)$. Exponent δ tedy je

$$\delta = \frac{x}{1-x}. \quad (11.66)$$

Kritické chování korelační funkce získáme z Kadanoffovy škálovací hypotézy. Jelikož v kritické oblasti je relevantní vzdálenost měřena v násobcích korelační délky ξ , proto $r^d \theta^{2-\alpha} \propto r^d \xi^{-d}$. Susceptibilita je integrálem přes prostorové proměnné korelační funkce, a tedy $\int d^d r \propto \xi^{-(2-\eta)} \int d^d x \Psi(x^d) / x^{d-2+\eta} \propto \theta^{-\gamma}$.

Kombinací výše odvozených vztahů dostaneme vztahy mezi kritickými exponenty.

- **Rushbrookův vztah:**

$$\boxed{|\alpha + 2\beta + \gamma = 2|} \quad (11.67)$$

- **Griffithův vztah:**

$$\boxed{|\alpha + \beta(\delta + 1) = 2|} \quad (11.68)$$

- **Josephsonův vztah:**

$$\boxed{|2 - \alpha = \nu d|} \quad (11.69)$$

- **Fisherův vztah:**

$$\boxed{|\gamma = \nu(2 - \eta)|} \quad (11.70)$$

Jelikož jsem zavedli šest kritických exponentů a ze škálovací hypotézy jsme získali čtyři vztahy mezi nimi, tak nezávisle můžeme volit pouze dva. Většinou se volí jako nezávislé exponenty ν a η .

Ze škálovací hypotézy vyplývá, že kritické chování nezávisí na konkrétní realizaci statistického systému. Což je projevem univerzality kritického chování, kdy kritické exponenty závisí pouze na prostorové dimenzi a dimenzi prostoru vnitřních proměnných (počet spinových komponent). Toto je důsledkem divergence korelační délky a závislosti kritických proměnných pouze na vzdálenostech srovnatelných s korelační délkou. Jestliže tedy kritické chování závisí pouze na korelační délce $\xi \rightarrow \infty$, potom ale vlastnosti systému v kritickém bodě nezávisí na škálování délkového rozměru $\xi \rightarrow b\xi$. Této invariance využívá metoda **renormalizační grupy**, která je dnes jednou z nejdůležitějších metod určení kritických exponentů. Korelační délka může divergovat pouze v nekonečně velkém objemu. To znamená, že kritické fázové přechody se mohou realizovat pouze v termodynamické limitě.

11.3 Interagující lokální magnetické momenty – teorie středního pole

Kritické jevy mají mnoho znaků společných, které lze odvodit bez užití konkrétního modelu. Kvantitativní výsledky, například pro dva nezávislé kritické exponenty můžeme však určit až z konkrétního statistického modelu, který umožňuje spojitý fázový přechod do uspořádané fáze. Jelikož kritické chování má vlastnost univerzality, je možné vybrat nejjednodušší model v dané třídě univerzality, abychom našli číselné hodnoty kritických exponentů. Dnes již klasickým vzorovým modelem pro spojitý, teplotou indukované fázové přechody jsou *modely interagujících lokálních spinových momentů*, kde v nízkých teplotách dochází k dalekodosahovému magnetickému uspořádání. Jak víme z relativistické kvantové mechaniky, spinový moment nabitých částic indukuje magnetický moment. Na rozdíl od spinového momentu vodivostních elektronů v kovech, lokalizované magnetické momenty jsou indukované spinovými momenty valenčních elektronů, které jsou vázány na nepohyblivé ionty krystalické mřížky. To jest, lokální magnetické momenty jsou dominantním příspěvkem k magnetickému chování izolátorů.

Lokální magnetické momenty nemají kinetickou energii. Hlavní příspěvek do energie systému lokalizovaných magnetických momentů je spinová výměna mezi nejbližšími sousedy v krystalické mřížce. Obecným modelem, který popisuje interakci lokalizovaných spinů valenčních elektronů je **Heisenbergův model**. Hamiltonián tohoto, obecně kvantového, modelu zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - g\mu_B \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B} . \quad (11.71)$$

Příčemž $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z)$ je kvantových spinových operátorů, projekcí do složek kartézské souřadné soustavy. Spinové operátory splňují komutační relace stejné jako moment hybnosti. Tento kvantový Heisenbergův model je obtížné řešit, proto se používají zjednodušení, která umožní kvantitativní výsledky. První odůvodněným zjednodušením je zanedbání kvantových fluktuací, což je oprávněné, pokud kritická teplota přechodu do magneticky uspořádaného stavu je dostatečně vysoká. V klasické Heisenbergově modelu se zanedbává kvantový charakter spinových operátorů a hodnoty spinových proměnných jsou z povrchu koule o poloměru odpovídajícímu velikosti spinového momentu. Jiným výrazným zjednodušením je výběr hlavní osy kvantování, která je shodná a vektorem působení magnetické indukce \mathbf{B} . Ten standardně volíme ve směru osy z . V takovém případě dominují pouze příspěvky od z -tových komponent vektoru spinových operátorů. V tom případě jsou hodnoty spinových operátorů diskrétní, přípustné hodnoty projekce do osy z a není rozdíl mezi klasickým a kvantovým modelem. Hamiltonián (11.71) se potom redukuje na

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_i S_i , \quad (11.72)$$

což je hamiltonián **Isingova modelu**. Jestliže ještě magnetický moment budeme měřit v jednotkách $g\mu_B$, spinový moment v jednotkách \hbar , nebudeme rozlišovat mezi magnetickou indukcí a vnějším magnetickým polem a vezmeme do úvahy pouze interakce spinů mezi

nejbližšími sousedy, dostaneme jednoduchý hamiltonián Isingova modelu

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i, \quad (11.73)$$

kde $\langle ij \rangle$ označuje nejbližší sousedy. Toto je fundamentální, který umožňuje popis kritického chování přechodu paramagnet - feromagnet ($J > 0$) a paramagnet - antiferomagnet ($J < 0$). Ising tento model zavedl v roce 1925 a vyřešil jej pro nekonečný řetízek. Toto řešení však nevede na hledaný kritický fázový přechod mezi paramagnetem a feromagnetem. Průlom ve studiu kritických jevů všeobecně přišel s Onsagerovým exaktním řešením Isingova modelu (bez magnetického pole) ve dvou prostorových rozměrech (1944). V tomto řešení byly poprvé nalezeny netriviální hodnoty kritických exponentů, které vyvrátily, v té době převládající, domněnku, že teorie středního pole vede na přesné hodnoty kritických exponentů. Přiblížení středního pole pro Isingův model, neboli Weissovo řešení, je prvním krokem k popisu kritického chování Isingova modelu na třírozměrných mřížkách, kde exaktní řešení je nedostupné.

11.3.1 Teorie středního pole Isingova modelu – Weissovo řešení

Prvním krokem k řešení statistických modelů v kritické oblasti a k získání globálního fázového diagramu je přiblížení středního pole. Existuje několik postupů odvození přiblížení středního pole. Abychom získali záruku, že přiblížení nebude nefyzikální a bude splňovat podstatné podmínky termodynamické konsistence, je vhodné najít limitní situaci modelu, kdy se dané přiblížení stane exaktním řešením. V případě teorie středního pole je to limita dalekodosahové interakce. To znamená, že v takovém případě budeme předpokládat, že v hamiltoniánu Isingova modelu ve vztahu (11.73) budeme uvažovat interakce mezi všemi různými spiny nezávisle na jejich vzdálenosti. Aby ale energie takového modelu zůstala závislá lineárně na objemu, je nutné přeskálovat sílu spinové interakce. Jelikož energie Isingova modelu je úměrná $J \sum_{i \neq j} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = JVNm^2$, musíme v modelu s dalekodosahovou interakcí přeskálovat spinovou výměnu $J = \epsilon/N$. Model pro teorii středního pole Isingova modelu bude tedy mít tvar

$$H = -\frac{\epsilon}{2N} \sum_{i \neq j} S_i S_j - H \sum_i S_i. \quad (11.74)$$

Partiční suma tohoto modelu bude

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \frac{\beta\epsilon}{2N} \left(\sum_i S_i \right)^2 - \frac{\beta\epsilon}{2} + \beta H \sum_i S_i \right\}. \quad (11.75)$$

Kvadratický člen v partiční sumě linearizujeme pomocí vztahu

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left\{ -\frac{1}{2}y^2 + \sqrt{2}ay \right\}. \quad (11.76)$$

To znamená

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \left(y \left(\frac{\beta\epsilon}{N} \right)^{1/2} + \beta H \right) \sum_i S_i \right\} \\ &= e^{-\beta\epsilon/2} \sqrt{\frac{N\beta\epsilon}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \exp \left\{ -N \left[\frac{\beta\epsilon}{2} \lambda^2 - \ln 2 \cosh[\beta(H + \lambda\epsilon)] \right] \right\} \end{aligned} \quad (11.77)$$

když jsme použili substituci $\lambda = y/\sqrt{N\beta\epsilon}$. V termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$ se integrál redukuje pouze na příspěvek od sedlového bodu, což vede na vyjádření volné energie přiblížení středního pole Isingova modelu (**Weissovo řešení**)

$$\boxed{\frac{F(\lambda)}{V} = \frac{\epsilon}{2} \lambda^2 - \beta^{-1} \ln 2 \cosh[\beta(H + \lambda\epsilon)]}. \quad (11.78)$$

Volná energie je funkcí parametru uspořádání, λ , který se určí z podmínky minima volné energie (11.78). Tato podmínka je

$$\lambda = \tanh[\beta(H + \lambda\epsilon)]. \quad (11.79)$$

Parametr uspořádání je globální magnetizace, hustota na jeden spin. Kritický bod přechodu do feromagnetické fáze potom pro $H = 0$ je

$$\epsilon = k_B T_c. \quad (11.80)$$

Jestliže $T > T_c$, potom $\lambda = 0$ a systém je v neuspořádaném paramagnetickém stavu. Pro teploty $T < T_c$ je $\lambda \neq 0$ a systém vykazuje spontánní magnetizaci. Rovnovážný stav je feromagnetický.

11.3.2 Kritické chování v přiblížení středního pole – Landauova teorie

Teorie středního charakterizovaná volnou energií dává globální popis řešení modelu v limitě vhodně škálovaných dalekodosaových interakcí. Primárním cílem přiblížení středního pole je získat popis kritického chování, to jest chování modelu v blízkosti kritické teploty T_c . V případě spojitých fázových přechodů, kdy se parametr uspořádání vyvíjí spojitě od nuly se snižováním teploty pod teplotu přechodu, není nutné uvažovat celou volnou energii, ale stačí vzít do úvahy pouze její asymptotické chování v limitě malého parametru uspořádání. Musím ale vzít do úvahy tolik řádů rozvoje volné energie do mocnin parametru uspořádání, abychom dostali netriviální řešení v nízkých teplotách. Rozvoj volné energie do mocnin parametru uspořádání je idea **Landauovy teorie středního pole**. Rozvojem volné energie (11.78) do prvních dvou netriviálních řádů v parametru uspořádání dostaneme v malém magnetickém poli

$$F(\lambda) = V \left[\Gamma_0 + \frac{1}{2} \Gamma_2 \lambda^2 + \frac{1}{4!} \Gamma_4 \lambda^4 - H\beta\lambda\epsilon \right]. \quad (11.81)$$

Toto je obecné vyjádření pro Landauovu volnou energii teorie středního pole. V konkrétním případě Isingova modelu dostaneme

$$\Gamma_0 = -\beta^{-1} \ln 2 , \quad (11.82)$$

$$\Gamma_2 = \epsilon(1 - \beta\epsilon) , \quad (11.83)$$

$$\Gamma_4 = 2\beta^3 \epsilon^4 . \quad (11.84)$$

Rovnice pro parametr uspořádání potom je

$$\lambda \left[\Gamma_2 + \frac{1}{3!} \Gamma_4 \lambda^2 \right] - H\beta\epsilon = 0 . \quad (11.85)$$

Kritický bod v Landauově teorii je definován z podmínky $\Gamma_2 = 0$, to jest při změně znaménka druhého koeficientu rozvoje volné energie, která je vyjádřena rovnicí (11.80). Parametr uspořádání pod kritickou teplotou potom je

$$\lambda^2 = -\frac{6\Gamma_2}{\Gamma_4} = \frac{3(\beta\epsilon - 1)}{\beta^3 \epsilon^3} . \quad (11.86)$$

Díky spinové symetrii hamiltoniánu, řešení pro parametr uspořádání neurčí znaménko, pokud není zapnuto magnetické pole, které teprve vybere znaménko spontánní magnetizace.

Z Landauovy teorie středního pole získáme kritické exponenty neanalytického chování pro $\theta = |T_c/T - 1|$. Parametr uspořádání

$$\lambda \propto \theta^{1/2} . \quad (11.87)$$

Hustota volné energie pro $H = 0$ je

$$f = \Gamma_0 - \frac{\theta(k_B(T_c - T))}{6} \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_4} = -\beta^{-1} \ln 2 - \frac{\theta(k_B(T_c - T))k_B T_c}{12} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 . \quad (11.88)$$

Odtud získáme kritické chování měrného tepla

$$c_V = \begin{cases} 0 & \text{pro } T \searrow T_c \\ \frac{k_B}{6} & \text{pro } T \nearrow T_c \end{cases} \quad (11.89)$$

Vidíme, že měrné teplo má skok v kritickém bodě, což je typické chování pro kritické chování fázových přechodů druhého druhu v přiblížení středního pole.

Magnetické kritické chování získáme ze susceptibility, která je definována z rovnice $\chi = \partial\lambda/\partial H$. Z rovnice (11.85) dostaneme

$$\chi \left[\Gamma_2 + \frac{1}{2} \Gamma_4 \lambda^2 \right] = \beta\epsilon . \quad (11.90)$$

Odtud pak získáme kritické chování magnetické susceptibility

$$\chi = \begin{cases} \frac{T_c}{k_B(T - T_c)} & \text{pro } T > T_c \\ \frac{T_c}{2k_B(T_c - T)} & \text{pro } T < T_c \end{cases} \quad (11.91)$$

Jelikož v přiblížení středního pole má magnetická susceptibilita Orsteinovu-Zernikovu formu, platí $\chi \propto \xi^2$ a kritický exponent $\nu = -1$.

Nakonec ještě v kritickém bodě dostaneme závislost magnetizace na magnetické poli z rovnice

$$\frac{\Gamma_4}{6} \lambda^3 = H . \quad (11.92)$$

To znamená, že $\delta = 3$.

Landauova teorie středního pole tedy dává následující kritické exponenty pro Isingův model:

- **Parametr uspořádání**

$$\beta = \frac{1}{2} , \quad \lambda = \theta^\beta .$$

- **Korelační délka**

$$\nu = \frac{1}{2} , \quad \xi = \theta^{-\nu} .$$

- **Susceptibilita**

$$\gamma = 1 , \quad \chi = \theta^{-\gamma} .$$

- **Měrné teplo**

$$\alpha = 0 , \quad c_V = \theta^{-\alpha} .$$

- **Magnetické pole**

$$\delta = 3 , \quad H = \lambda^\delta .$$

- **Anomální dimenze**

$$\eta = 0 , \quad \Gamma_2(\mathbf{k}) = k^{2-\eta} .$$

Kritické exponenty teorie středního pole splňují škálovací vztahy, (11.67)-(11.70), pokud bude prostorový rozměr mřížky $d_u = 4$. To je přesně *horní kritická dimenze*, pod kterou teorie středního pole nedává správné kritické exponenty. Na mřížkách ve vyšších prostorových rozměrech je kritické chování teorie středního pole přesné. Kromě horní kritické dimenze existuje ještě i *dolní kritická dimenze*, nad kterou kritický fázový přechod může nastat. V Isingově modelu je to $d_l = 1$.

11.4 Základy nerovnovážné statistické mechaniky

Všechny časově závislé děje a procesy, to jest, reakce statistických systémů na vnější poruchy znamenají vychýlení systému z rovnováhy a do doby ustavení nové rovnováhy se jedná o nerovnovážné děje. Mezi takové děje patří rovnice pohybu kapalin, tepelná a elektrická vodivost a jiné přechodové jevy. Abychom je mohli popsat, musíme, alespoň částečně, opustit koncept rovnovážného (stacionárního) stavu a uvažovat časově závislé veličiny. Zde budeme studovat pouze slabou nerovnováhu v klasických mnohočásticových systémech. To jest, budeme pracovat na $6N$ rozměrném fázovém prostoru a systém popíšeme časově závislou rozdělovací funkcí. Tato funkce obecně splňuje Liouvilleovu

rovnici, o které ale víme, že ji neumíme vyřešit. To znamená, že i v případě časově závislých dějů v makroskopických systémech budeme muset použít statistický popis. Podobně jako v případě rovnovážného Maxwelllova-Boltzmannova rozdělení přejdeme od $6N$ rozměrného fázového prostoru k redukovanému μ -prostoru, který je jednočásticový fázový prostor s pravděpodobnostním popisem.

11.4.1 Redukované pravděpodobnosti a hierarchické BBGKY rovnice

Ve statistickém popisu se snažíme popsat pouze pomocí měřitelných veličin. Ty jsou střední hodnoty podél fázové trajektorie. V ergodických systémech je potom střední hodnota podél fázové trajektorie rovna statistické střední hodnotě přes celý fázový prostor. Ovšem mimo nerovnováhu, nelze argument ergodické teorie plně použít, neboť chceme sledovat časovou závislost rozdělovací funkce. Tato časová závislost ovšem je opět na dlouhé škále, která je mnohem delší než mikroskopické procesy, z nichž v makroskopickém měření přežívají pouze časové střední hodnoty. Takže i pro slabou nerovnováhu budeme předpokládat, že střední hodnoty podél částí fázové trajektorie jsou řádově rovny statistickému středování. Mimo rovnováhu ale časové střední hodnoty závisí na “středu časové trajektorie”, který dodá časovou závislost statistickým středním hodnotám.

K určení středních statistických hodnot potřebujeme znát časově závislou rozdělovací funkci. Dříve, než začneme počítat střední hodnoty, je dobré si uvědomit, že neměříme mnohočásticové veličiny, ale pouze ty určené chováním několika málo nezávislých objektů, částic nebo jejich shluků koncentrovaných do malého objemu. To znamená, že ve skutečnosti nikdy nepotřebujeme znát celou rozdělovací funkci na úplném fázovém prostoru, ale pouze sérii redukovaných rozdělovacích funkcí přeintegrovaných přes souřadnice a hybnosti částic, které do měřené funkce nepřispívají. Tak například střední kinetická energie částic je

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle &= \int dX w(X, t) \frac{p_1^2}{2m} = \int d^3 q_1 d^3 p_1 \dots d^3 q_N d^3 p_N \\ &\times w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) \frac{p_1^2}{2m} = \int d^3 q d^3 p W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \frac{p^2}{2m}, \end{aligned} \quad (11.93)$$

kde $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ je *redukovaná jednočásticová hustota pravděpodobnosti*, která integrálem přes fázové souřadnice částic, které v jednočásticové funkci, jejíž střední hodnotu počítáme, explicitně nevystupují. Obecně tedy integrál přes $(N-1)$ -částicových fázových souřadnic.

Znalost jednočásticové redukované hustoty pravděpodobnosti $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ je dostatečná k určení všech jednočásticových veličin. Jednočásticové veličiny ale nejsou jediné, které měříme a jejichž střední hodnoty potřebujeme určit. Obecně tedy, k určení střední hodnoty l -částicové veličiny potřebujeme znát l -částicovou redukovanou hustotu pravděpodobnosti

$$\begin{aligned} W_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_l, t) &= \int d^3 q_{l+1} \dots d^3 q_N d^3 p_{l+1} \dots d^3 p_N \\ &\times w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t). \end{aligned} \quad (11.94)$$

Redukované hustoty pravděpodobnosti lze chápat jako momenty rozdělovací funkce na úplném fázovém prostoru. Znalost všech redukovaných hustot pravděpodobnosti je ekvivalentní úplné znalosti rozdělovací funkce $w(X, t)$.

Jelikož v mikroskopické dynamice rozdělovací funkce $w(X, t)$ splňuje Liouvilleovu rovnici, budou i redukované hustoty pravděpodobnosti splňovat dynamické rovnice. Pro systémy interagujících částic, ale pohybové rovnice propojují redukované redukované rozdělovací funkce s různým počtem částic. Tento systém rovnic nyní odvodíme. Budeme vycházet z klasického hamiltoniánu plynu interagujících částic

$$H = \sum_{k=1}^N \left[\frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{q}_k) \right] + \sum_{i<j} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|). \quad (11.95)$$

Pohybová rovnice pro jednočásticovou redukovanou hustotu pravděpodobnosti je

$$\frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) = \int \{H, w(X, t)\} d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_2 \dots d^3p_N, \quad (11.96)$$

přičemž Poissonova závorka je

$$\begin{aligned} \{H, w\} &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} - \frac{\partial H}{\partial p_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial q_k^\alpha} \right\} \\ &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{p_k^\alpha}{m} \frac{\partial w}{\partial q_k^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} + \sum_{j>k} \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (11.97)$$

Integrál parciální derivace lze převést na povrchový příspěvek, který díky okrajovým podmínkám vymizí. Proto

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \\ &= \sum_{\alpha=1}^3 \int \left\{ -\frac{p_k^\alpha}{m} \frac{\partial w}{\partial q_k^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} + \sum_{j>k} \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} \right\} d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_2 \dots d^3p_N. \end{aligned} \quad (11.98)$$

Tato rovnice propojuje jednočásticovou a dvoučásticovou hustotu pravděpodobnosti skrze vzájemnou interakci částic. Rovnici (11.98) lze ještě přepsat do tvaru, kde vystupují pouze jednočásticová a dvoučásticová hustota pravděpodobnosti

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) &= \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ -\frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} \right. \\ &\quad \left. + (N-1) \int \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)}{\partial p_1^\alpha} \right\} d^3q_2 d^3p_2. \end{aligned} \quad (11.99)$$

Vidíme, že pohybová rovnice pro jednočásticovou redukovanou hustotu W_1 není uzavřená a k jejímu určení potřebujeme znát časovou závislost dvoučásticové redukované hustoty W_2 . Pro tuto hustotu můžeme podobným způsobem zkonstruovat pohybovou rovnici, která ale bude obsahovat tříčásticovou redukovanou hustotu pravděpodobnosti. Dostaneme tak hierarchický systém rovnic **Bogoljubova-Borna-Greena-Kirkwooda-Yvona** (BBGKY). Pro jeho obecný zápis zavedeme následující značení pro interakční

hamiltonián N částic

$$h_N(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^N P_{ij}, \quad (11.100)$$

kde jsme označili jednočásticový příspěvek

$$S_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}$$

a dvoučásticový člen

$$P_{ij} = \mathbf{K}_{ij} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}),$$

přičemž \mathbf{F}_i je síla působící na i -tou částici a \mathbf{K}_{ij} je dvoučásticová interakce. S tímto značným zobecníme rovnici (11.99) na řetězec BBGKY hierarchických rovnic ($n = 1, \dots, N$)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_n \right) f_n(1, \dots, n, t) = - \sum_{i=1}^n \int dz_{n+1} \mathbf{K}_{i,n+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{n+1}(1, \dots, n+1, t). \quad (11.101)$$

Definovali jsme diferenciál aktivních souřadnic na fázovém prostoru $dz_n = d^3q_1 \dots d^3q_n d^3p_1 \dots d^3p_n$. V těchto rovnicích $f_{N+1} = 0$, neboť v systému je N částic. V rovnici (11.101) jsme normalizovali redukovanou hustotu pravděpodobnosti

$$f_n(1, \dots, n, t) \equiv \frac{N!}{(N-n)!} W_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t). \quad (11.102)$$

11.4.2 Rovnice středního pole a Boltzmannova kinetická rovnice

Formálně jsou BBGKY rovnice ekvivalentní Liouvilleově rovnici. To znamená, že jejich řešení je nedostupné. Jediná možnost dosažení kvantitativních výsledků je přibližné řešení. Neřešitelnost systému BBGKY rovnic je v hierarchickém propojení všech redukovaných hustot pravděpodobnosti. Takže pro řešení musíme zvolit nějaký způsob uzavření řetězce odhadem na chování některé vyšší funkce. První a nejjednodušším způsobem redukce BBGKY rovnic je přiblížení *středního pole*. Toto přiblížení smazává rozdíly mezi vzájemným působením částic na blízko a na dálku a skutečné silové působení nahrazuje efektivní střední interakcí nezávislou na vzdálenosti. Takové přiblížení je dobré v případě dalekodosahových, málo fluktuujících sil, případně zředěný systém, kdy střední vzdálenost mezi částicemi je velká. Matematicky takové přiblížení vede na rozpad korelací v redukovaných hustotách pravděpodobnosti. Pro dvoučásticovou funkci v tomto přiblížení dostaneme

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t). \quad (11.103)$$

Řetězec BBGKY rovnic se pak uzavře hned na první úrovni pro jednočásticovou hustotu pravděpodobnosti. Dostaneme tak nelineární rovnici

$$\frac{\partial}{\partial t} W_1 + \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ \frac{p^\alpha}{m} \frac{\partial W_1}{\partial q^\alpha} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial W_1}{\partial p^\alpha} \right\}, \quad (11.104)$$

kde jsme zavedli efektivní potenciál (střední pole)

$$\bar{U}(\mathbf{q}, t) = U(\mathbf{q}) + (N - 1) \int d^3q' d^3p' V(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) W_1(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t) . \quad (11.105)$$

Rovnice (11.104) a (11.105) představují zjednodušení řetězce BBGKY v přiblížení středního pole pro jednočásticovou hustotu pravděpodobnosti $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Výsledná rovnice (11.104) je nelineární parciální diferenciální rovnice, která má využití v teorii zředěné plasmy.

Dalším krokem k lepšímu řešení řetězce BBGKY rovnic je zanedbání tří a vícečásticových redukovaných rozdělovacích funkcí. Řetězec BBGKY rovnic potom uzavřeme na dvoučásticové úrovni. Dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial t} W_2 + \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_1^\alpha} + \frac{p_2^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_2^\alpha} - \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_1^\alpha} - \frac{\partial V_{12}}{\partial q_2^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_2^\alpha} \right\} = 0 . \quad (11.106)$$

Toto zjednodušení, kde jsme úplně zanedbali tříčásticovou redukovanou hustotu se nazývá *kinetické přiblížení*, neboť se v něm projevují, nebo lépe do vzájemné interakce částic jsou započteny pouze binární procesy, částicové srážky. Zanedbání vyšších redukovaných rozdělovacích funkcí vychází z předpokladu, že současný rozptyl tří a více částic je velmi málo pravděpodobný. Z rovnice (11.106) můžeme v rovnováze položit $\partial W_2 / \partial t = 0$ a s využitím symetrie $\partial V_{12} / \partial q_1^\alpha = -\partial V_{12} / \partial q_2^\alpha$ a $\partial W_2 / \partial q_1^\alpha = -\partial W_2 / \partial q_2^\alpha$, dostaneme

$$2 \sum_{\alpha=1}^3 \int d^3q_2 d^3p_2 \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_1^\alpha} = \sum_{\alpha=1}^3 \int d^3q_2 d^3p_2 \frac{p_2^\alpha - p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_2^\alpha} . \quad (11.107)$$

Přítom rozptyl částic je lokální záležitost a závisí pouze na úhlu, který mezi sebou svírají hybnosti srážejících se částic. Potenciál má nenulový gradient pouze v místě srážky. Budeme uvažovat pouze tuhé koule o poloměru σ . Na pravé straně rovnice (11.107) provedeme nejdříve integrál přes souřadnici druhé částice ve sférických souřadnicích

$$I(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int d\Omega_s \frac{(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1, \hat{\mathbf{s}})}{m} \int_\sigma^\infty dr r^2 \frac{\partial W_2}{\partial r} , \quad (11.108)$$

kde jsme označili $\mathbf{s} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$, $\hat{\mathbf{s}}$ je jednotkový vektor ve směru vektoru \mathbf{s} . Radiální proměnná $r = |\mathbf{s}|$ a kulaté závorky (\mathbf{p}, \mathbf{q}) označují skalární součin. Funkce $I(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ se nazývá srážkový integrál.

Jestliže vycházíme z představy pružných srážek mezi částicemi, které jsou nezávislé, dokud se nesrazí, potom jediný příspěvek do derivace $\partial W_2 / \partial r$ je z povrchu koule, $r = \sigma$. Navíc příspěvek do této derivace lze charakterizovat dvěma nezávislými příspěvky, jeden před a druhý po pružném rozptylu. Přítom stavy před srážkou je až do rozptylu neměnný a stav po srážce se taky v čase nemění. Proto můžeme rozptylový integrál zapsat

$$I = \sigma^2 \int d\Omega_s \frac{(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1, \hat{\mathbf{s}})}{m} (W_2' - W_2) , \quad (11.109)$$

kde W_2 a W_2' jsou dvoučásticové hustoty před a po srážce. V rovnici (11.109) jsme využili faktu, že derivace před a po srážce má obrácené znaménko. Posledním krokem

k odvození Boltzmannovy kinetické rovnice je využití asymptotické vlastnosti rozpadu korelací na velkých vzdálenostech stavů před a po srážce. Použijeme tuto asymptotickou vlastnost v celém rozsahu souřadnic. Tedy

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) , \quad (11.110)$$

$$W_2'(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1', t)W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2', t) , \quad (11.111)$$

přičemž pro rychlosti $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ před a po srážce platí

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \widehat{\mathbf{s}}(\widehat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) , \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \widehat{\mathbf{s}}(\widehat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) . \quad (11.112)$$

Vyjádření redukované dvoučásticové hustoty pravděpodobnosti pomocí jednočásticových vede na uzavřenu nelineární rovnici pro jednočásticovou rozdělovací funkci. Abychom dostali rovnici ve tvaru, který je znám jako **Boltzmannova transportní rovnice**, přejdeme na popis pomocí rychlostí a změníme normalizaci redukované rozdělovací funkce. Definujeme $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = m^2 N W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Rovnice pro tuto Boltzmannovu rozdělovací funkci je

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_1} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_1} \right] f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}_1, t) = \sigma^2 \int d^3 v_2 \int d\Omega_s(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1, \widehat{\mathbf{s}}) \{ f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \} , \quad (11.113)$$

kde jsme označili

$$f_1 = f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}_1, t) \quad (11.114)$$

$$f'_1 = f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}'_1, t) \quad (11.115)$$

$$f_2 = f(\mathbf{q}_1 + \sigma \widehat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_2, t) \quad (11.116)$$

$$f'_2 = f(\mathbf{q}_1 + \sigma \widehat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}'_2, t) \quad (11.117)$$

a čárkované rychlosti jsme definovali v rovnici (11.112).