

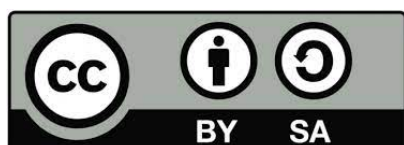
JEMNÝ ÚVOD DO STATISTICKÉ FYZIKY A TERMODYNAMIKY

Radek Kalousek

Ústav fyzikálního inženýrství



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



Předmluva

Jemný úvod do statistické fyziky a termodynamiky slouží pouze jako stručný a jednoduchý nástin způsobů výpočtů, které se používají v této oblasti fyziky. Nebylo cílem nabídnout další učebnici v tomto oboru, neboť existují knihy, které jsou výbornými průvodci, např. F. Rief: *Statistical physics*. Berkeley Physics Course. McGraw-Hill Book Company, 1965; Jozef Kvasnica: *Statistická fyzika*. Academia, Praha 1983 nebo od stejného autora *Termodynamika*. SNTL, Bratislava 1965.

Samozřejmě nepřekonanými zůstávají obě části statistické fyziky kurzu teoretické fyziky: L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical physics*. Part 1(2), Elsevier 2006(2009). Zejména první část tohoto svazku je studentům oboru Fyzikální inženýrství a nanotechnologie vřele doporučována, neboť některé úlohy jsou řešeny velmi originálně. Přitom způsob výkladu je veden tak, aby měl čtenář neustále po ruce to, co některým textům z teoretické fyziky bohužel chybí: jednoduchá vysvětlení, co je za tím.

Nemohu opomenout oblíbený *Regulační plán statistické fyziky a termodynamiky*, který byl vybudován a je neustále rozšiřován kolegou prof. Petrem Dubem. Čtenář je zde vtažen do jakési mapy stavebních kamenů tohoto oboru, které jsou důmyslným způsobem na sebe navázány. Podání látky neprobíhá „lineárně“, tedy od známého k neznámému, ale zdůrazňuje „vzájemnou propletenost a mnohvrstevnatost termodynamiky, statistické fyziky a kvantové mechaniky, které jsou spolu propojeny jemnou pavučinou souvislostí“. Regulační plán lze najít na internetových stránkách Ústavu fyzikálního inženýrství.

Děkuji prof. Petru Dubovi za všechny diskuze nad tématy nejen fyzikálními, jež jsme za těch mnoho let vedli. Děkuji též prof. Jiřímu Spoustovi za pozorné čtení a četné opravy prvních verzí tohoto rukopisu.

Přeji hodně trpělivosti všem, kteří se pustili do nelehké ale o to více vzrušující cesty porozumění termodynamice. Ty vzácné chvílky prozření doprovázené oním tichým zvoláním *Aha!* se často dostavují jindy než při studiu — např. ve vlaku, při jídle nebo během večerní hygieny. Způsobu myšlení v termodynamice se každý musí učit a rychlost osvojení si problematiky v žádném případě nesouvisí se schopností rychlého čtení. Přestože je studium nezbytné, zdá se, že některým souvislostem porozumíme až na jaře, jiným spíše až během letní dovolené a ještě jiným až s příchodem nového roku.

Brno
Duben 2022

Radek Kalousek

Obsah

1	Úvod	6
2	Stav systému, funkce degenerace, entropie	7
2.1	Modelový systém, mikrostav a makrostav systému	7
2.2	Střední hodnota veličiny	9
2.3	Entropie	15
2.4	Energie	17
3	Dva systémy v kontaktu	19
3.1	Teplota a teplo	19
3.2	Chemický potenciál	24
3.3	Tlak	27
4	Základy termodynamiky	31
4.1	První zákon termodynamiky	31
4.2	Nevratné děje	33
5	Základy statistické fyziky	35
5.1	Gibbsův a Boltzmannův faktor	35
5.2	Mnohačástečný systém	37
5.2.1	Popis systému pomocí Gibbsova faktoru	38
5.2.2	Popis systému pomocí Boltzmannova faktoru	40
5.3	Statistická fyzika v termodynamice	43
6	Jednoatomový plyn	45
6.1	Boseho-Einsteinovo rozdělení	45
6.2	Boltzmannovo rozdělení	46
6.3	Ideální plyn	47
6.3.1	Chemický potenciál	49
6.3.2	Vnitřní energie	51
6.3.3	Entropie	51
6.3.4	Stavová rovnice	52
6.3.5	Klasická fyzika v termodynamice	55
6.3.6	Tepelná kapacita	57
6.3.7	Adiabatický děj	59
6.4	Kinetická teorie ideálního plynu v rovnováze	60
6.4.1	Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení	62
6.5	Neideální plyn	67
6.5.1	Van der Waalsova interakce	69
6.5.2	Van der Waalsova stavová rovnice	70
7	Fermiho plyn	72
7.1	Fermiho-Diracovo rozdělení	72
7.2	Chemický potenciál	75
7.3	Vnitřní energie	76
7.4	Entropie	78
7.5	Tepelná kapacita	82

8	Pevná látka	85
8.1	Einsteinův model	85
8.2	Debyeův model	89
8.2.1	Kmity mřížky	90
8.2.2	Tepelná kapacita	95
8.3	Teplotní roztažnost	97
8.4	Záření tělesa	102
8.4.1	Elektromagnetické pole v dutině	102
8.4.2	Vnitřní energie	106
9	Rozhraní kapalně a plynné fáze	112
9.1	Kelvinova rovnice	112
9.2	Kontaktní úhel	116
	Dodatek A	117
	Dodatek B	119
	Dodatek C	120
	Dodatek D	122
	Dodatek E	124

1 Úvod

Jemný úvod do statistické fyziky a termodynamiky byl inspirován knihou, která je rovněž pro studium velmi přínosná, totiž C. Kittel: *Thermal physics*. John Wiley & Sons, 1969.

Na modelovém systému magnetů s dvěma možnostmi orientace magnetického momentu se čtenář nejprve seznamuje se základními statistickými veličinami, které charakterizují mnohačasticové systémy. Potom se znovu oprašují základní poznatky z termodynamiky. Teprve pak se přechází k popisu ideálního plynu, Fermiho plynu a termodynamiky pevných látek. V závěru je uveden příklad aplikace budovaného aparátu: termodynamika na rozhraní kapalně a plynné fáze.

Většina výpočetních postupů a způsobů výkladu byla převzata z C. Kittel: *Thermal physics*, zejména úvodní čtyři kapitoly a stať o ideálním plynu. Některé však byly přineseny odjinud, především z L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical physics*. Part 1, Elsevier 2006, a to v kapitolách Neideální plyn, Fermiho plyn a Rozhraní kapalně a plynné fáze.

Záměrem bylo definovat potřebné pojmy až ve chvíli, kdy jsou pro pochopení základů nezbytně nutné. Není podán vyčerpávající seznam vlastností uvedených veličin a jejich souvislostí s veličinami jinými. Výklad je postaven na způsobu „jít co nejrychleji k cíli“. Čtenář si tak snadněji odpoví na otázku: K čemu to je? Důkladné porozumění statistické fyzice a termodynamice předpokládá další studium učebnic, které jsou například uvedeny v Předmluvě.

2 Stav systému, funkce degenerace, entropie

Seznámíme se mimo jiného s veličinou, která dlouho nedávala lidem spát, totiž entropie. Byla pro ně takovou záhadou, že ji považovali pouze za jakousi myšlenou matematickou konstrukci. Neočekávali od ní příliš mnoho praktického.

2.1 Modelový systém, mikrostav a makrostav systému

Chování mnohačasticových systémů budeme nejprve studovat na modelovém systému N magnetů, které neinteragují mezi sebou a jejichž magnetický moment se náhodně přepíná nahoru, anebo dolů. Jedním z okamžitých stavů (za chvíli mu budeme říkat mikrostav) systému může být např.

$$\begin{array}{cccccccc} \uparrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow & \downarrow & \cdots & \uparrow \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \cdots & N \end{array}$$

Symbol \uparrow zde značí okamžitý magnetický moment j -tého magnetu $\mu_j = +\mu$ a \downarrow okamžitý magnetický moment j -tého magnetu $\mu_j = -\mu$, kde $j = 1, 2, \dots, N$. *Mikrostav systému* je obecně určen okamžitými stavy všech jednotlivých částic. Mikrostav našeho modelového systému tedy bude jednoznačně určen posloupností hodnot magnetických momentů $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N\}$, kterou budeme nadále zkráceně označovat $\{\mu_j\}$. Způsoby, jak lze sestavit určitý počet momentů nahoru a dolů, přičemž nám záleží na pořadí, se nazývají variace s opakováním. Tyto variace lze symbolicky vyjádřit výrazem $(\uparrow + \downarrow)^N$, přičemž existuje 2^N variací. Konkrétně pro $N = 2$:

$$(\uparrow + \downarrow)^2 = \uparrow\uparrow + \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow + \downarrow\downarrow.$$

Dále definujeme celkový magnetický moment

$$\mathcal{M} = \sum_{j=1}^N \mu_j. \quad (2.1)$$

Experimentálně měřitelnou veličinou je \mathcal{M} , nikoliv mikrostav, ve kterém se systém právě nachází. Jinými slovy řečeno: Nemůžeme zjistit, který ze dvou a více mikrostavů charakterizovaných stejným \mathcal{M} nastal. Rozlišitelné jsou tedy pouze tzv. *makrostavy systému* určené nějakou makroskopickou veličinou. V tomto případě jednotlivé makrostavy systému odpovídají možným hodnotám celkového magnetického momentu \mathcal{M} . Tyto makrostavy se od sebe liší pouze počty momentů nahoru a dolů, ale ne jejich pořadím. V kombinatorice se takovým výběrům říká kombinace s opakováním. Podívejme se na konkrétní příklad. Pro $N = 2$:

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{M} = 2\mu & \mathcal{M} = 0 & \mathcal{M} = -2\mu \\ \uparrow\uparrow & \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow \end{array}$$

Vidíme, že existuje pouze jeden mikrostav, pokud zvolíme oba momenty nahoru nebo oba momenty dolů. Avšak existují dva mikrostavy, pokud zvolíme jeden moment nahoru a druhý dolů. Při obou těchto mikrostavech naměříme stejný (nulový) celkový magnetický moment odpovídající témuž makrostavu, a proto tyto dva mikrostavy nelze měřením rozlišit.

Ve statistické fyzice budeme používat jeden ze základních obecných předpokladů: Pokud je systém v rovnováze (nemění se v čase střední hodnoty veličin popisujících makrostav systému), každý mikrostav může nastat se stejnou pravděpodobností. Je tedy zřejmé toto: Pravděpodobnost toho, že naměříme nějakou hodnotu jisté veličiny charakterizující systém a tím i příslušný makrostav systému, je úměrná počtu mikrostavů odpovídajícím téže hodnotě této měřené veličiny spojené s daným makrostavem. K tomuto předpokladu se v textu ještě vrátíme.

Konkrétně v našem modelovém systému je měřenou veličinou celkový magnetický moment \mathcal{M} . Pravděpodobnost, že naměříme hodnotu \mathcal{M} , je úměrná počtu mikrostavů (souborů momentů $\{\mu_j\}$), které odpovídají téže hodnotě \mathcal{M} a tedy příslušnému makrostavu systému. Všechny takové makrostavy tedy můžeme symbolicky zapsat takto:

$$\begin{aligned} (\uparrow + \downarrow)^N &= \uparrow\uparrow\uparrow \cdots \uparrow + \downarrow\uparrow\uparrow \cdots \uparrow + \downarrow\downarrow\uparrow \cdots \uparrow + \dots + \downarrow\downarrow\downarrow \cdots \downarrow \\ &= \uparrow^N + N \uparrow^{N-1}\downarrow + \frac{N(N-1)}{2} \uparrow^{N-2}\downarrow^2 + \dots + N \uparrow\downarrow^{N-1} + \downarrow^N \quad (2.2) \\ &= \sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!} \uparrow^{N-i}\downarrow^i = \sum_{i=0}^N g(N, i) \uparrow^{N-i}\downarrow^i. \end{aligned}$$

Funkce $g(N, i)$ se nazývá *funkce degenerace*.¹ Index $i = 0, 1, 2, \dots, N$ odpovídá možným hodnotám celkového magnetického momentu

$$\mathcal{M}_i = \mu(N - 2i) \quad (2.3)$$

a tím i příslušnému makrostavu systému. Například pro $N = 3$:

$$(\uparrow + \downarrow)^3 = \underbrace{\uparrow^3}_{\mathcal{M}_0=3\mu} + \underbrace{3 \uparrow^2\downarrow}_{\mathcal{M}_1=\mu} + \underbrace{3 \uparrow\downarrow^2}_{\mathcal{M}_2=-\mu} + \underbrace{\downarrow^3}_{\mathcal{M}_3=-3\mu},$$

tzn.

$$\begin{array}{cccc} g(3, 0) \left\{ \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \\ \downarrow \uparrow \uparrow \end{array} \right. & g(3, 1) \left\{ \begin{array}{c} \uparrow \uparrow \downarrow \\ \uparrow \downarrow \uparrow \\ \downarrow \uparrow \uparrow \end{array} \right. & g(3, 2) \left\{ \begin{array}{c} \uparrow \downarrow \downarrow \\ \downarrow \uparrow \downarrow \\ \downarrow \downarrow \uparrow \end{array} \right. & g(3, 3) \left\{ \begin{array}{c} \downarrow \downarrow \downarrow \end{array} \right. \\ \mathcal{M}_0 = 3\mu & \mathcal{M}_1 = \mu & \mathcal{M}_2 = -\mu & \mathcal{M}_3 = -3\mu \end{array}$$

Například pro $N = 6$:

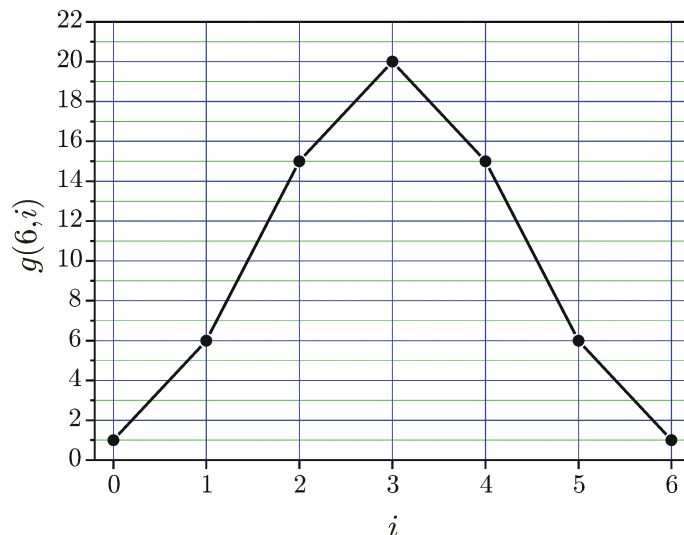
$$(\uparrow + \downarrow)^6 = \underbrace{\uparrow^6}_{\mathcal{M}_0=6\mu} + \underbrace{6 \uparrow^5\downarrow}_{\mathcal{M}_1=4\mu} + \underbrace{15 \uparrow^4\downarrow^2}_{\mathcal{M}_2=2\mu} + \underbrace{20 \uparrow^3\downarrow^3}_{\mathcal{M}_3=0} + \underbrace{15 \uparrow^2\downarrow^4}_{\mathcal{M}_4=-2\mu} + \underbrace{6 \uparrow\downarrow^5}_{\mathcal{M}_5=-4\mu} + \underbrace{\downarrow^6}_{\mathcal{M}_6=-6\mu}.$$

Je zřejmé, že čím větší hodnotu má funkce degenerace $g(N, i)$, tím pravděpodobněji naměříme příslušnou hodnotu \mathcal{M}_i a tím i příslušný makrostav i . Na obr. 2.1 jsou vykresleny hodnoty funkce degenerace $g(6, i)$ v závislosti na i . Vidíme, že nejpravděpodobněji naměříme nulovou hodnotu \mathcal{M} a tedy makrostav $i = 3$.

¹Výrazu

$$\frac{N!}{i!(N-i)!} = \binom{N}{i}$$

se říká kombinační číslo a jeho hodnota je rovna počtu způsobů jak vybrat i -prvkovou podmnožinu z N -prvkové množiny.



Obr. 2.1: Hodnoty funkce degenerace $g(6, i)$ v závislosti na i .

2.2 Střední hodnota veličiny

Při náhodných procesech v mnohačasticových systémech nejsou některé veličiny v čase konstantní, ale nepravidelně oscilují okolo hodnoty, kterou nejčastěji naměříme. Tuto hodnotu lze vždy vyjádřit pomocí tzv. *střední hodnoty*. Střední hodnotu veličiny a získáme takto:

$$\bar{a} \equiv \langle a \rangle = \frac{\sum_{s=1}^M a_s f_s}{\sum_{s=1}^M f_s}. \quad (2.4)$$

Veličina a může nabývat hodnot a_1, a_2, \dots, a_M a ke každé hodnotě je přiřazena předem známá váha f_1, f_2, \dots, f_M . Čím je daná váha f_s větší, tím více hodnota a_s ovlivňuje výslednou střední hodnotu $\langle a \rangle$. Není překvapující, že se často jako váha používá pravděpodobnost P_s , se kterou naměříme hodnotu a_s . Pro součet všech pravděpodobností P_s však platí, že

$$\sum_{s=1}^M P_s = 1. \quad (2.5)$$

Této vlastnosti se často nejen ve statistické fyzice využívá právě pro výpočet jednotlivých pravděpodobností P_s . Takový matematický postup se nazývá normování k jedničce. Vzhledem k (2.5) pak platí

$$\langle a \rangle = \sum_{s=1}^M a_s P_s. \quad (2.6)$$

Např. v našem modelovém systému N magnetů může jeden magnet ukazovat se stejnou pravděpodobností $1/2$ nahoru nebo dolů. Střední hodnota magnetického momentu každého z magnetů pak je

$$\langle \mu_j \rangle = \frac{1}{2}\mu - \frac{1}{2}\mu = 0. \quad (2.7)$$

Střední hodnota celkové magnetizace pak bude

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \mu_j \right\rangle = \sum_{j=1}^N \langle \mu_j \rangle = 0. \quad (2.8)$$

Zde jsme využili jednu z vlastností střední hodnoty: Střední hodnota součtu dvou veličin a a b majících stejný počet možných hodnot a_s a b_s , kterým jsou přiřazeny vždy stejné váhy f_s , je rovna součtu středních hodnot obou veličin.² Vidíme, že střední hodnota celkové magnetizace (tzn. nejčastěji měřená hodnota) je nulová. Stejný závěr jsme učinili při hledání maxima $g(N, i)$ v předchozím odstavci.

Nyní se zaměříme na výpočet střední hodnoty \mathcal{M}^2 . Nejprve vyjádříme samotné \mathcal{M}^2 :

$$\mathcal{M}^2 = \left(\sum_{j=1}^N \mu_j \right)^2 = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \mu_r \mu_s = \sum_{j=1}^N \mu_j^2 + \sum_{r=1}^N \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq r}}^N \mu_r \mu_s, \quad (2.9)$$

odkud již

$$\langle \mathcal{M}^2 \rangle = \left\langle \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \mu_r \mu_s \right\rangle = \sum_{j=1}^N \langle \mu_j^2 \rangle + \sum_{r=1}^N \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq r}}^N \langle \mu_r \mu_s \rangle = N \mu^2. \quad (2.10)$$

Při výpočtu $\langle \mathcal{M}^2 \rangle$ jsme použili

$$\langle \mu_j^2 \rangle = \frac{1}{2}(+\mu)^2 + \frac{1}{2}(-\mu)^2 = \mu^2 \quad (2.11)$$

a pro $r \neq s$

$$\langle \mu_r \mu_s \rangle = \frac{1}{4}(+\mu)(+\mu) + \frac{1}{4}(+\mu)(-\mu) + \frac{1}{4}(-\mu)(+\mu) + \frac{1}{4}(-\mu)(-\mu) = 0. \quad (2.12)$$

Na začátku tohoto odstavce jsme zmínili, že v čase probíhají náhodné výkyvy hodnoty některých veličin od střední hodnoty. Těmto výkyvům se říká fluktuace a jejich míra závisí na tom, z jak velkého intervalu okolo střední hodnoty nabývá tato veličina hodnot s významnou pravděpodobností. Jedním ze způsobů, jak tuto míru číselně vyjádřit, je pomocí druhé odmocniny střední hodnoty kvadrátu odchylek od střední hodnoty (angl. rms – root mean squared). Pro náš modelový systém toto komplikované slovní vyjádření matematicky zapíšeme takto:

$$\mathcal{M}_{\text{rms}} = \sqrt{\langle (\mathcal{M} - \langle \mathcal{M} \rangle)^2 \rangle}. \quad (2.13)$$

Nejdříve vyjádříme výraz pod odmocninou

$$\langle (\mathcal{M} - \langle \mathcal{M} \rangle)^2 \rangle = \langle \mathcal{M}^2 \rangle - \underbrace{\langle 2\mathcal{M}\langle \mathcal{M} \rangle \rangle}_{2\langle \mathcal{M} \rangle^2} + \langle \mathcal{M} \rangle^2 = \langle \mathcal{M}^2 \rangle - \langle \mathcal{M} \rangle^2, \quad (2.14)$$

²Důkaz: Mějme veličinu a , která může nabývat hodnot a_1, a_2, \dots, a_M , a veličinu b , která může nabývat hodnot b_1, b_2, \dots, b_M . Každé dvojici možných hodnot a_s a b_s je přiřazena váha f_s . Pak

$$\langle a + b \rangle = \frac{\sum_{s=1}^M (a_s + b_s) f_s}{\sum_{s=1}^M f_s} = \frac{\sum_{s=1}^M a_s f_s}{\sum_{s=1}^M f_s} + \frac{\sum_{s=1}^M b_s f_s}{\sum_{s=1}^M f_s} = \langle a \rangle + \langle b \rangle.$$

odkud s ohledem na $\langle \mathcal{M}^2 \rangle = N\mu^2$ (viz (2.10)) a $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$ (viz (2.8)) dostáváme

$$\mathcal{M}_{\text{rms}} = \sqrt{\langle \mathcal{M}^2 \rangle} = \mu\sqrt{N}. \quad (2.15)$$

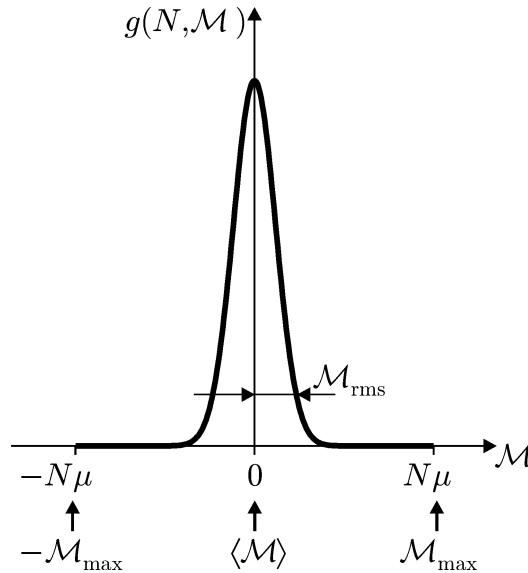
Na obr. 2.2 je znázorněn graf funkce degenerace $g(N, \mathcal{M})$ pro velké N . Namísto i je zde proměnnou na vodorovné ose \mathcal{M} , mezi kterými je jednoznačné přiřazení dané vztahem (2.3), tzn.

$$i \rightarrow \mathcal{M}_i = 2\mu \left(i - \frac{N}{2} \right) \quad \Rightarrow \quad g(N, i) \rightarrow g(N, \mathcal{M}). \quad (2.16)$$

Dále jsou v grafu vyznačeny obě krajní hodnoty celkové magnetizace

$$\pm \mathcal{M}_{\text{max}} = \pm N\mu; \quad g(N, \pm \mathcal{M}_{\text{max}}) = 1, \quad (2.17)$$

a \mathcal{M}_{rms} . Vidíme, že \mathcal{M} nabývá hodnot z intervalu $\langle -\mathcal{M}_{\text{rms}}; \mathcal{M}_{\text{rms}} \rangle$ s podstatně větší pravděpodobností (úměrnou g) než hodnot mimo tento interval.



Obr. 2.2: Graf funkce degenerace $g(N, \mathcal{M})$ v závislosti na \mathcal{M} s vyznačením \mathcal{M}_{rms} . Dále jsou vyznačeny obě krajní hodnoty celkové magnetizace $\pm \mathcal{M}_{\text{max}}$ dané vztahem (2.17).

Relativní fluktuace může být vyjádřena výrazem

$$\frac{\mathcal{M}_{\text{rms}}}{\mathcal{M}_{\text{max}}} = \frac{\mu\sqrt{N}}{\mu N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.18)$$

Relativní fluktuace vyjadřuje míru „ostrosti“ centrálního píku. Čím menší je relativní fluktuace, tím je pík ostřejší.

Dospěli jsme tedy k velmi důležitému závěru: Přestože magnety v našem modelovém systému neustále náhodně přepínají svůj magnetický moment, výsledný magnetický moment celého systému je vždy jen velmi málo odlišný od své střední hodnoty (rovné 0), pokud N je „velké“. Jestliže je například $N = 10^{20}$, pak relativní fluktuace je $\mathcal{M}_{\text{rms}}/\mathcal{M}_{\text{max}} = 10^{-10}$! Systém v takovém případě velmi pravděpodobně (téměř jistě) nalezneme ve stavu, kdy celkový magnetický moment \mathcal{M} je roven jeho střední hodnotě

(nule). Jinými slovy: systém nalezneme téměř jistě v takovém makrostavu i , pro který odpovídající funkce degenerace $g(N, i)$ dosahuje maxima.

Zde přicházíme k jedné z úžasných výhod popisu mnohačasticových systémů pomocí statistické fyziky: Z mechaniky víme, že systémy sestávající ze tří a více částic, které na sebe vzájemně působí silami (např. gravitačními), je velmi obtížné popisovat. Naproti tomu ve statistické fyzice se smíříme s tím, že nezměříme okamžitý mikrostav systému (např. okamžité polohy a rychlosti jednotlivých částic), ale pouze hodnoty některých veličin (např. celková kinetická energie částic). Pokud je systém v rovnováze (v žádném případě tím nemyslíme, že by se jednotlivé částice uvnitř systému přestaly pohybovat), hodnoty těchto veličin se v každém okamžiku jen velmi málo liší od svých středních hodnot. Relativní fluktuace je dokonce tím menší, čím větší je počet částic!

Nyní si ukážeme, že při výpočtu střední hodnoty lze jako váhu použít přímo funkci degenerace $g(N, i)$. Toto je přirozené očekávat, neboť jsme již několikrát zmínili, že její hodnota je úměrná pravděpodobnosti, s níž naměříme příslušnou hodnotu \mathcal{M}_i . Nejdříve dokážeme, že platí

$$\sum_{i=0}^N g(N, i) = 2^N. \quad (2.19)$$

Binomický rozvoj můžeme napsat pomocí sumy

$$(x + y)^N = \sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!} x^{N-i} y^i. \quad (2.20)$$

Zvolíme-li $x = y = 1$, pak

$$2^N = \sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!} = \sum_{i=0}^N g(N, i), \quad (2.21)$$

čímž jsme dokázali tvrzení (2.19).

Střední hodnota \mathcal{M} se podle (2.4) vypočítá následovně:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M} \rangle &= \frac{\sum_{i=0}^N \mathcal{M}_i g(N, i)}{\sum_{i=0}^N g(N, i)} = \frac{1}{2^N} \sum_{i=0}^N \underbrace{2\mu \left(i - \frac{N}{2} \right)}_{\mathcal{M}_i} \frac{N!}{i!(N-i)!} \\ &= \frac{2\mu}{2^N} \left[\sum_{i=0}^N \frac{iN!}{i!(N-i)!} - \frac{N}{2} \underbrace{\sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!}}_{2^N} \right] \\ &= \frac{2\mu}{2^N} \sum_{i=1}^N \frac{iN!}{i!(N-i)!} - N\mu = \frac{2\mu}{2^N} \underbrace{\sum_{i=0}^{N-1} \frac{N(N-1)!}{i!(N-1-i)!}}_{N2^{N-1}} - N\mu = \frac{2\mu}{2^N} \cdot \frac{N2^N}{2} - N\mu = 0. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Střední hodnota \mathcal{M}^2 pak:

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{M}^2 \rangle &= \frac{\sum_{i=0}^N \mathcal{M}_i^2 g(N, i)}{\sum_{i=0}^N g(N, i)} = \frac{1}{2^N} \sum_{i=0}^N \left[2\mu \left(i - \frac{N}{2} \right) \right]^2 \frac{N!}{i!(N-i)!} \\
&= \frac{4\mu^2}{2^N} \left[\sum_{i=0}^N \frac{i^2 N!}{i!(N-i)!} - N \underbrace{\sum_{i=0}^N \frac{i N!}{i!(N-i)!}}_{\frac{N 2^N}{2}} + \frac{N^2}{4} \underbrace{\sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!}}_{2^N} \right] \\
&= \frac{4\mu^2}{2^N} \sum_{i=1}^N \frac{i N!}{(i-1)!(N-i)!} - 2\mu^2 N^2 + \mu^2 N^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{2^N} \sum_{s=0}^{N-1} \frac{(s+1)N(N-1)!}{s!(N-1-s)!} - \mu^2 N^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{2^N} \left[N \underbrace{\sum_{s=1}^{N-1} \frac{s(N-1)!}{s!(N-1-s)!}}_{\frac{(N-1)2^{N-1}}{2}} + N \underbrace{\sum_{s=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{s!(N-1-s)!}}_{2^{N-1}} \right] - \mu^2 N^2 \\
&= \frac{4\mu^2}{2^N} \frac{N^2 2^N}{4} - \frac{4\mu^2}{2^N} \frac{N 2^N}{4} + \frac{4\mu^2}{2^N} \frac{N 2^N}{2} - \mu^2 N^2 = N\mu^2.
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Oba výsledky jsme již získali dříve (viz (2.8) a (2.10)).

Při pohledu na obr. 2.2 nám graf funkce degenerace g připomíná Gaussovu funkci. Nyní si ukážeme, jak lze $g(N, i)$ přibližně vyjádřit pomocí Gaussovy funkce. Nejprve číslo i nahradíme číslem s tak, aby funkce $g(N, s)$ byla symetrická vzhledem k $s = 0$:

$$g(N, i) = \frac{N!}{i!(N-i)!} \Rightarrow g(N, s) = \frac{N!}{(N/2 - s)!(N/2 + s)!}, \quad s = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}. \tag{2.24}$$

Zlogaritmováním obou stran rovnice dostáváme

$$\ln g = \ln(N!) - \ln \left[\left(\frac{N}{2} - s \right)! \right] - \ln \left[\left(\frac{N}{2} + s \right)! \right]. \tag{2.25}$$

Funkce $g(N, s)$ je nyní sudou funkcí, stačí tedy, když se budeme zabývat pouze hodnotami $s \geq 0$. Druhý a třetí logaritmus ve vztahu (2.25) vyjádříme takto:

$$\ln \left[\left(\frac{N}{2} - s \right)! \right] = \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right] - \sum_{l=1}^s \ln \left(\frac{N}{2} - l + 1 \right), \tag{2.26}$$

$$\ln \left[\left(\frac{N}{2} + s \right)! \right] = \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right] + \sum_{l=1}^s \ln \left(\frac{N}{2} + l \right). \tag{2.27}$$

Již víme, že pro „velká“ N má funkce $g(N, s)$ významné hodnoty pouze v úzké oblasti okolo $s = 0$. Můžeme tedy použít aproximaci $N/2 - l + 1 \simeq N/2 - l$, pomocí které vyjádříme součet obou logaritmů:

$$\ln \left[\left(\frac{N}{2} - s \right)! \right] + \ln \left[\left(\frac{N}{2} + s \right)! \right] \simeq 2 \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right] + \sum_{l=1}^s \ln \frac{N/2 + l}{N/2 - l}. \quad (2.28)$$

Nyní vyjádříme logaritmus v sumě:

$$\ln \frac{N/2 + l}{N/2 - l} = \ln \frac{\frac{N}{2} (1 + 2l/N)}{\frac{N}{2} (1 - 2l/N)} = \ln \left(1 + \frac{2l}{N} \right) - \ln \left(1 - \frac{2l}{N} \right). \quad (2.29)$$

Označíme $x \equiv 2l/N$ a vyjádříme exponenciální funkci pomocí Taylorova rozvoje okolo nuly: $e^{\pm x} = 1 \pm x + x^2/2 \pm x^3/6 + \dots$. S uvážením, že $N/2 \gg l$, platí $x \ll 1$ a tedy

$$e^{\pm x} \simeq 1 \pm x \quad \Rightarrow \quad \ln(1 \pm x) \simeq \pm x. \quad (2.30)$$

Rozdíl logaritmů ve vztahu (2.29) tedy vyjádříme aproximací

$$\ln \left(1 + \frac{2l}{N} \right) - \ln \left(1 - \frac{2l}{N} \right) \simeq \frac{4l}{N}. \quad (2.31)$$

Dosazením výsledků do (2.25) nakonec dostáváme

$$\begin{aligned} \ln g &\simeq \ln(N!) - 2 \ln \left[\left(\frac{N}{2} \right)! \right] - \frac{4}{N} \sum_{l=1}^s l \\ &= \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} - \frac{2s(s+1)}{N} \simeq \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} - \frac{2s^2}{N}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

odkud dostáváme požadované vyjádření funkce $g(N, s)$ pomocí exponenciální funkce:

$$g(N, s) \simeq \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} e^{-2s^2/N}. \quad (2.33)$$

Vidíme, že speciálně pro $s = 0$ přesně platí

$$g(N, 0) = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}. \quad (2.34)$$

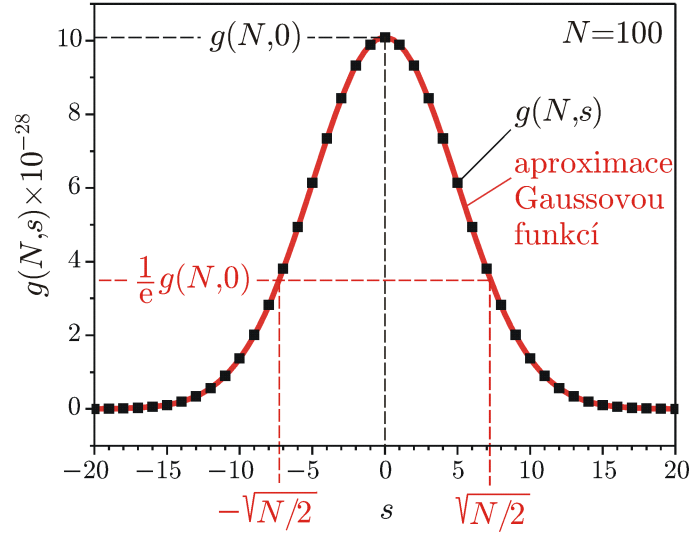
Nyní budeme hledat takové $s_{1/e}$, při kterém $g(N, s_{1/e}) = g(N, 0)/e$ neboli při kterém funkční hodnota g klesne na $1/e$ své maximální funkční hodnoty:

$$\frac{2s_{1/e}^2}{N} = 1 \quad \Rightarrow \quad s_{1/e} = \pm \sqrt{\frac{N}{2}}. \quad (2.35)$$

Připomeňme relativní fluktuaci (2.18), která by tentokrát mohla být určena pomocí $s_{1/e}$:

$$\frac{\sqrt{2}|s_{1/e}|}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.36)$$

Na obr. 2.3 jsou ukázány funkční hodnoty $g(N, s)$ pro $N = 100$ a graf aproximace pomocí Gaussovy funkce. Také jsou naznačeny hodnoty $s_{1/e} = \pm \sqrt{N/2}$, při kterých klesne Gaussova funkce na $1/e$ své maximální hodnoty $g(N, 0)$.



Obr. 2.3: Funkční hodnoty $g(N, s)$ pro $N = 100$ (černé čtverce) a graf aproximace pomocí Gaussovy funkce (červená křivka). Jsou též naznačeny hodnoty $s_{1/e} = \pm\sqrt{N/2}$, při kterých klesne Gaussova funkce na $1/e$ své maximální hodnoty $g(N, 0)$. Pro snadnější porovnání jsou hodnoty s vyneseny pouze v intervalu $\langle -20; 20 \rangle$ namísto $\langle -50; 50 \rangle$.

2.3 Entropie

Na konci předešlého odstavce jsme vykreslili funkci $g(N, s)$ pro $N = 100$. Maximální hodnota $g(N, 0)$ byla řádově 10^{29} . Což teprve v systému s počtem částic $N = 10^{20}$. Je třeba namísto samotné g hledat takovou funkci, v jejímž argumentu by byla g , která by zároveň byla funkcí prostou (dvěma g není přiřazena stejná hodnota) a ještě by vysokým hodnotám g přiřazovala hodnoty řádově nižší. Nabízí se použít přirozený logaritmus funkce g . Ludwig Boltzmann tento logaritmus vynásobil konstantou $k_B \simeq 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, která byla později nazvána Boltzmannovou konstantou, a definoval veličinu zvanou *entropie* takto:

$$S(N, i) \equiv k_B \ln g(N, i). \quad (2.37)$$

Později uvidíme, jak entropie souvisí s dalšími termodynamickými veličinami a vůbec s popisem chování jakéhokoli (i kvantového) mnohačásticového systému. Jednoduchost definice (2.37) je zarážející!

Entropie má jednu velmi důležitou vlastnost: již víme, že pokud je systém v rovnováze, funkce degenerace g je maximální. Z definice (2.37) však ihned plyne, že i entropie systému v rovnováze musí být maximální. Jinými slovy: pokud systém z rovnováhy vychýlíme (např. otočením momentů všech magnetů jedním směrem), entropie bude nižší. Po uvolnění se systém postupně zpět vrátí do rovnováhy, což bude doprovázeno zvyšováním entropie zpět na maximální hodnotu. Této vlastnosti se říká *zákon růstu entropie*. Později uvidíme, že tento zákon platí pouze pro tzv. izolované systémy.

V následujícím si ukážeme další překvapivou vlastnost entropie: v případě systémů s „velkým“ počtem částic je aditivní veličinou. Jinými slovy: rozdělíme-li systém v rovnováze do menších subsystémů (ale stále obsahujících „velké“ množství částic), entropie systému bude rovna součtu entropií obou subsystémů. Tuto myšlenku rozvedeme. Rozdělíme původní systém, např. 6 magnetů, do dvou subsystémů takto:

$$\begin{array}{ccc}
\bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\
N_1 = 2 & & N_2 = 4
\end{array}$$

Zde $N_1 = 2$ je počet magnetů v subsystému 1 a $N_2 = 4$ počet magnetů v subsystému 2. Počet magnetů N v celém systému je dán vztahem

$$N_1 + N_2 = N = 6. \quad (2.38)$$

Podobně, jako je celý systém statisticky popsán funkcí degenerace $g(N, i)$, i každý ze subsystémů je popsán funkcemi degenerace $g(N_1, i_1)$ a $g(N_2, i_2)$. Proměnná i_1 nabývá některou z hodnot $\{0, 1, \dots, N_1\}$ a i_2 některou z hodnot $\{0, 1, \dots, N_2\}$.

Nejprve kvalitativně zhodnotíme funkce degenerace. V tabulce 2.1 jsou uvedeny hodnoty funkce degenerace $g(6, i)$ celého systému a hodnoty funkce degenerace $g(4, i_2)$ subsystému 2. Čísla jsou do tabulky vepsána tak, aby maximální hodnoty obou funkcí byly pod sebou. Lze ukázat, že čím větší bude subsystém 2 oproti subsystému 1, tím blíže si budou příslušné hodnoty obou funkcí degenerace. Obecně tedy bude platit, že pokud jeden ze subsystémů bude vzhledem k druhému „velmi velký“, funkci degenerace celého systému lze s dobrou aproximací vyjádřit pomocí funkce degenerace většího ze subsystémů. Těto skutečnosti využijeme v kapitole 5.

Tabulka 2.1: Porovnání hodnot funkce degenerace $g(6, i)$ celého systému s hodnotami funkce degenerace $g(4, i_2)$ subsystému 2. Čísla jsou vepsána tak, aby maximální hodnoty obou funkcí byly pod sebou.

$g(6, i)$	1	6	15	20	15	6	1
$g(4, i_2)$		1	4	6	4	1	

Protože je systém v rovnováze, v dalším se zaměříme jen na nejpravděpodobnější hodnotu celkového magnetického momentu, tzn. $\mathcal{M} = 0$, které odpovídá hodnota funkce degenerace $g(N, 3) = 20$. Tabulka 2.2 znázorňuje všechny mikrostavy, při nichž je hodnota \mathcal{M} nulová ($i = 3$):

Tabulka 2.2: Přehled mikrostavů, pro které je magnetický moment \mathcal{M} celého systému nulový.

$i_1 = 0$	$i_2 = 3$	$i_1 = 1$	$i_2 = 2$	$i_1 = 2$	$i_2 = 1$
$g(N_1, i_1) = 1$	$g(N_2, i_2) = 4$	$g(N_1, i_1) = 2$	$g(N_2, i_2) = 6$	$g(N_1, i_1) = 1$	$g(N_2, i_2) = 4$
	$\downarrow \downarrow \downarrow \uparrow$		$\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$		$\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$
$\uparrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$		$\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$
	$\downarrow \uparrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \uparrow \uparrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$
	$\uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$		$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$		$\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$
			$\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$		

Všimněte si, že stejně jako platí vztah mezi N_1 a N_2 (viz (2.38)), platí v každém mikrostavu rovněž vztah mezi i_1 a i_2 :

$$i_1 + i_2 = i = 3. \quad (2.39)$$

Pro hodnoty funkce degenerace platí:

$$\begin{aligned} g(N, 3) &= g(N_1, 0)g(N_2, 3) + g(N_1, 1)g(N_2, 2) + g(N_1, 2)g(N_2, 1) \\ &= 1 \cdot 4 + 2 \cdot 6 + 1 \cdot 4 = 20. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Výpočet (2.40) můžeme zobecnit pro funkce degenerace libovolně velkých subsystémů. Pokud bude platit $N_1 \leq N_2$, pak

$$g(N, i) = \sum_{i_1=0}^{N_1} g(N_1, i_1)g(N_2, i - i_1). \quad (2.41)$$

Pokud $N_1 > N_2$, je třeba provést sumaci přes i_2 .

Přestože jsme použili subsystémy, které oba mají málo částic (magnetů), již teď vidíme, že nejvíce mikrostavů odpovídá „prostřednímu“ makrostavu, tzn. když $i_1 = 1$, $i_2 = 2$. To ovšem také znamená, že tento makrostav bude nastávat nejčastěji. Hodnoty $i_1 = 1$ a $i_2 = 2$ však zároveň odpovídají i nejpravděpodobnějším mikrostavům obou subsystémů zvlášť. Čím více částic bude alespoň jeden ze subsystémů mít, tím více bude „prostřední“ makrostav pravděpodobnější. Tyto úvahy nás tedy vedou k závěru, že pokud alespoň jeden ze subsystémů obsahuje „mnoho“ částic, pak sumaci v (2.41) nahradíme zdaleka největším ze všech sčítanců, tzn.

$$g(N, i) \simeq g(N_1, \hat{i}_1)g(N_2, \hat{i}_2), \quad (2.42)$$

kde \hat{i}_1 (resp. \hat{i}_2) odpovídá nejpravděpodobnějšímu makrostavu systému 1 (resp. 2) a $\hat{i} = \hat{i}_1 + \hat{i}_2$ odpovídá nejpravděpodobnějšímu makrostavu celého systému. Vztah (2.42) nás ale přivádí k něčemu ještě závažnějšímu: Entropie celého systému je dána součtem

$$S(N, \hat{i}) = k_B \ln[g(N_1, \hat{i}_1)g(N_2, \hat{i}_2)] = k_B \ln[g(N_1, \hat{i}_1)] + k_B \ln[g(N_2, \hat{i}_2)], \quad (2.43)$$

odkud

$$S(N, \hat{i}) = S(N_1, \hat{i}_1) + S(N_2, \hat{i}_2). \quad (2.44)$$

Entropie je tedy vskutku aditivní veličinou, jak jsme dříve naznačili! Je třeba ještě jednou připomenout, za jakých okolností aditivita platí: předpokládá se velké množství částic alespoň v jednom ze subsystémů a oba subsystémy jsou „blízko“ svého nejpravděpodobnějšího makrostavu — své v rovnováhy.

2.4 Energie

Kromě celkového magnetického momentu \mathcal{M} můžeme na našem modelovém systému zkoumat další veličinu: energii. Protože magnety spolu neinteragují, energie systému je stejná ve všech jeho možných stavech. Systém tedy vložíme do vnějšího homogenního magnetického pole charakterizovaného magnetickou indukcí \mathbf{B} . Každému makrostavu systému je nyní přiřazena nějaká hodnota, kromě \mathcal{M} , též i energie E . Pro jednoduchost budeme předpokládat, že je vektor \mathbf{B} rovnoběžný s magnetickými momenty. Magnetickou indukci tedy vyjádříme pomocí skalární veličiny B , která má kladné znaménko, pokud směřuje nahoru

(\uparrow) a záporné znaménko, pokud směřuje dolů (\downarrow). Energie j -tého magnetu je $\varepsilon_j = -\mu_j B$. Pak celková energie systému v nějakém konkrétním mikrostavu charakterizovaném souborem magnetických momentů $\{\mu_j\}$ je dána

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j = -B \sum_{j=1}^N \mu_j = -\mathcal{M}B. \quad (2.45)$$

Například pro $N = 4$ a \mathbf{B} směřující nahoru (\uparrow):

$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
$g(N, i) = 1$	$g(N, i) = 4$	$g(N, i) = 6$	$g(N, i) = 4$	$g(N, i) = 1$
$\mathcal{M}_i = 4\mu$	$\mathcal{M}_i = 2\mu$	$\mathcal{M}_i = 0$	$\mathcal{M}_i = -2\mu$	$\mathcal{M}_i = -4\mu$
$E_i = -4\mu B$	$E_i = -2\mu B$	$E_i = 0$	$E_i = 2\mu B$	$E_i = 4\mu B$
$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$ $\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$ $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ $\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$ $\downarrow \downarrow \uparrow \uparrow$ $\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$ $\downarrow \uparrow \uparrow \downarrow$ $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ $\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \downarrow \downarrow$ $\downarrow \uparrow \downarrow \downarrow$ $\downarrow \downarrow \uparrow \downarrow$ $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$

Daný makrostav a příslušné hodnoty funkce degenerace a entropie tedy mohou být vyjádřeny namísto i pomocí energie E_i :

$$g = g(N, E_i), \quad S(N, E_i) = k_B \ln[g(N, E_i)]. \quad (2.46)$$

Střední hodnota celkové energie systému se zřejmě vypočítá

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=0}^N E_i f_i}{\sum_{i=0}^N f_i}, \quad (2.47)$$

kde f_i je váha. Pokud bude vahou pravděpodobnost P_i , že nastane makrostav odpovídající E_i , pak

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^N E_i P_i. \quad (2.48)$$

Vzhledem k tomu, že se ve statistické fyzice počítá převážně se systémy s „mnoha“ částicemi, je „ostrost“ maxima $g(N, E_i)$ taková, že fluktuace energie E okolo střední hodnoty $\langle E \rangle$ jsou téměř zanedbatelné. V dalším budeme $\langle E \rangle$ zapisovat bez závorek a označovat písmenem U . Dále budeme entropii systému v nejpravděpodobnější jeho konfiguraci (tzn. v rovnováze) zapisovat

$$S(N, U) = k_B \ln g(N, U). \quad (2.49)$$

Entropie tedy může být funkcí počtu částic N a energie systému U . V dalším zjistíme, že bude ještě funkcí třetí proměnné.

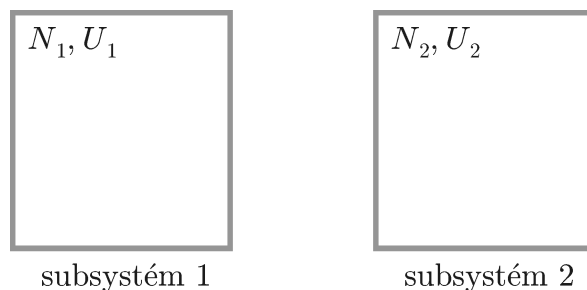
Uvedené závěry našich úvah platí nejen pro náš modelový systém magnetů, ale i pro jakýkoli jiný mnohačasticový systém. V takovém systému si částice vzájemnou interakcí předávají energii a tím systém přechází z jednoho mikrostavu do druhého. energii mnohačasticového systému U budeme říkat *vnitřní energie*.

3 Dva systémy v kontaktu

V této kapitole již opustíme náš modelový systém magnetů. Úvahami o obecných mnohačasticových systémech přijdeme k definicím dalších důležitých veličin: teplota, chemický potenciál a tlak.

3.1 Teplota a teplo

Uvažujme o dvou „izolovaných subsystémech“, které tvoří jeden systém. Subsystémy mají N_1 a N_2 částic a vnitřní energie U_1 a U_2 , viz obr. 3.1, přičemž částic je v obou subsystémech „mnoho“ ve smyslu úvah z předchozí kapitoly. Pojem „izolovaný systém“ zatím nemůžeme definovat, neboť k jeho definici potřebujeme pojmy, které teprve budeme objasňovat. Spokojíme se tedy zatím s tvrzením, že na „izolovaný systém“ z okolí „nic nepůsobí“, existují pouze vzájemné interakce mezi částicemi. Oba subsystémy jsou v rovnováze, tzn. jejich vnitřní energie jsou velmi blízko jejich středních hodnot.



Obr. 3.1: Dva izolované subsystémy o N_1 a N_2 částicích s vnitřními energiemi U_1 a U_2 .

Celková entropie systému tvořeného oběma subsystémy je dána součtem (viz (2.44))

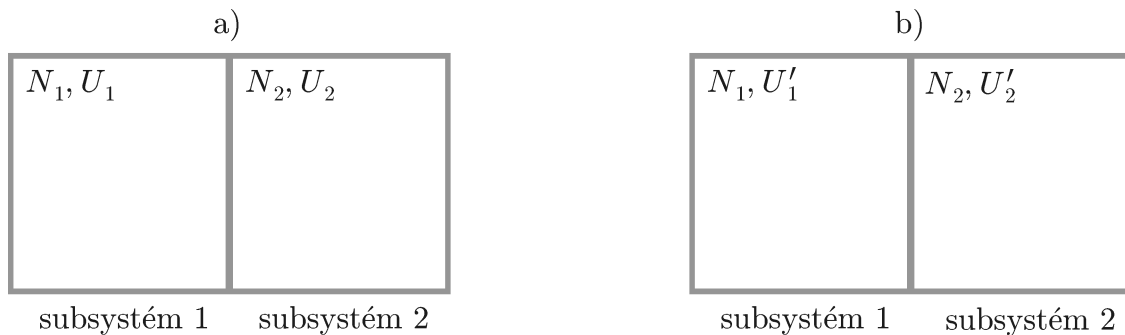
$$S(N_1, U_1, N_2, U_2) = S_1(N_1, U_1) + S_2(N_2, U_2). \quad (3.1)$$

Nyní oba subsystémy přivedeme do tepelného kontaktu. To znamená, že subsystémy si nevyměňují částice, pouze probíhá výměna energie. Takový tepelný kontakt lze snadno realizovat tak, že stěny obou subsystémů těsně přilehnou k sobě, viz obr. 3.2a). Částice jednoho subsystému narážejí do stěny, která přenáší část jejich energie do druhé stěny. Ta ji odevzdává částicím v druhém subsystému. Energiová výměna samozřejmě probíhá i v opačném směru.

Výměna energie probíhá tak dlouho, dokud se neustaví nová rovnováha. Vnitřní energie obou subsystémů budou mít své nové hodnoty U'_1 a U'_2 , viz obr. 3.2b). Během procesu se zachovává vnitřní energie celkového systému:

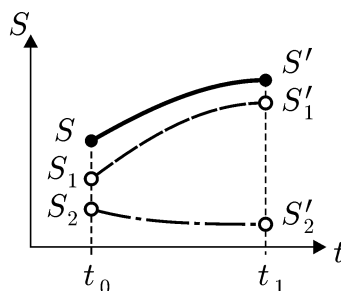
$$U = U_1 + U_2 = U'_1 + U'_2. \quad (3.2)$$

Naopak následující veličiny se během procesu nezachovávají: U_1 , U_2 , S_1 , S_2 , S . Po novém ustavení rovnováhy bude systém opět ve své nejpravděpodobnější konfiguraci. Entropie subsystémů a celkovou entropii v nové rovnováze označíme symboly S'_1 , S'_2 a S' . Aniž bychom prováděli výpočet entropií v každém okamžiku procesu, učiníme následující kvalitativní úvahy: Z předchozí kapitoly známe zákon růstu entropie (viz odst. 2.3 na str. 15). Celkový systém tvořený oběma subsystémy tedy bude spontánně postupně procházet takovým pořadím konfigurací, při němž se bude zvyšovat celková entropie S . Tento růst



Obr. 3.2: a) Dva subsystémy těsně po uvedení do kontaktu, b) po novém ustavení rovnováhy.

bude trvat tak dlouho dokud nebude celková entropie maximální. V takovém okamžiku nastává nová rovnováha. Entropie některého ze subsystémů může klesat, ale pak bude zároveň probíhat ještě rychlejší vzrůst entropie druhého subsystému. Tento případ je zachycen v grafu na obr. 3.3, kde je naznačen časový vývoj jednotlivých entropií.



Obr. 3.3: Časový vývoj entropií subsystémů S_1 a S_2 a celkové entropie S . V čase t_0 byly systémy přivedeny do tepelného kontaktu, v čase t_1 nastala rovnováha.

Může nastat i druhý případ: oba subsystémy byly v takových stavech, při kterých v okamžiku uvedení do tepelného kontaktu byla celková entropie již maximální. Pak je celkový systém od začátku v rovnováze.

Nyní budeme uvažovat, že celkový systém je již těsně před dosažením rovnováhy. Z aditivity entropie plyne, že existuje totální diferenciál entropie a tudíž můžeme její malé změny pomocí totálního diferenciálu vyjádřit:

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} \underbrace{dN_1}_0 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1, \quad (3.3)$$

$$dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \underbrace{dN_2}_0 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2. \quad (3.4)$$

Index v parciálních derivacích se v termodynamice běžně používá. Čtenáři se chce tím říci, jaké proměnné se považují při parciální derivaci za konstantní. Celková vnitřní energie systému se zachovává, tedy její změna musí být rovna nule:

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0, \quad (3.5)$$

odkud však plyne vztah $dU_1 = -dU_2$. Změnu celkové entropie lze pak vyjádřit ve tvaru:

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} dU_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \right] dU_1. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Zákon růstu celkové entropie systému však předpokládá, že $dS > 0$. Mohou tedy nastat dva případy: buď

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \wedge \quad dU_1 > 0, \quad (3.7)$$

anebo

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \wedge \quad dU_1 < 0. \quad (3.8)$$

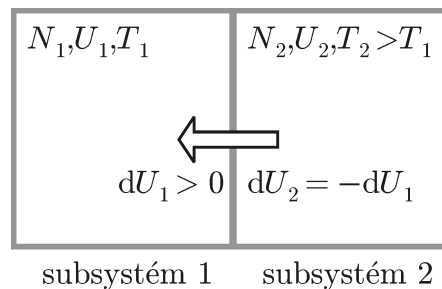
Zaměříme se na případ (3.7), neboť (3.8) je již snadné domyslet. Z (3.5) ihned plyne, že pokud $dU_1 > 0$, pak $dU_2 = -dU_1 < 0$, a tedy energie přechází ze systému 2 do systému 1. Z každodenního života známe, že při tepelném kontaktu energie přechází z tělesa „teplejšího“ do tělesa „chladnějšího“. Můžeme tedy definovat veličinu termodynamická *teplota* takto:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_N. \quad (3.9)$$

Termodynamická teplota má jednotky Kelvin (K). Ověříme, zda tato definice teploty odpovídá naší zkušenosti:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad T_2 > T_1, \quad (3.10)$$

což vskutku vyjadřuje chování těles s různými teplotami v tepelném kontaktu: energie spontánně přechází z těles s vyšší teplotou (zde T_2) do těles s teplotou nižší (zde T_1), viz obr. 3.4. Snadno nyní nahlédneme, že případ (3.8) je obrácenou situací k situaci na obr. 3.4: v tomto případě by platilo $T_2 < T_1$ a tudíž $dU_1 < 0$, odkud $dU_2 = -dU_1 > 0$. Šipka na obr. 3.4 by tedy ukazovala od subsystému 1 k subsystému 2.



Obr. 3.4: Subsystémy v tepelném kontaktu. Energie přechází ze subsystému 2 s vyšší teplotou T_2 do subsystému 1 s nižší teplotou T_1 .

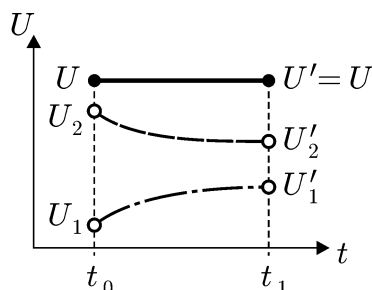
Energii, která přes tepelný kontakt přechází z jednoho tělesa do druhého, říkáme *teplo* a při tzv. vratných dějích³ ji lze vyjádřit pomocí (3.9) vztahem

$$\delta Q = T dS. \quad (3.11)$$

³V odst. 4.2 na str. 33 se budeme zabývat nevratnými ději.

Symbolem δ rozumíme malou změnu veličiny, kterou ovšem nelze vyjádřit pomocí úplného diferenciálu. Matematicky δ znamená tzv. neúplný diferenciál a jeho význam si přiblížíme později.

Časový vývoj energií pro případ na obr. 3.4 (viz (3.7)) je zachycen na obr. 3.5. Všimněte si, že na rozdíl od entropie (obr. 3.3) se celková energie U systému v každém okamžiku zachovává.



Obr. 3.5: Časový vývoj energií subsystémů U_1 a U_2 a celkové energie U . V čase t_0 byly systémy přivedeny do tepelného kontaktu, v čase t_1 nastala rovnováha. V každém okamžiku platí zákon zachování celkové energie U .

Celý proces bude probíhat tak dlouho, dokud celková entropie S systému nedosáhne svého maxima. Podmínkou rovnováhy tedy je

$$dS = 0. \quad (3.12)$$

To ovšem znamená, že vzhledem k (3.6) a (3.9) musí v rovnováze platit

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2. \quad (3.13)$$

Tento výsledek nijak neodporuje naší zkušenosti: tak dlouho přechází teplo z tělesa s vyšší teplotou do tělesa s nižší teplotou, až dojde k vyrovnání teplot.

Z úvah plyne další důležitý závěr: dva systémy jsou v tepelné rovnováze, pokud se jejich teploty rovnají bez ohledu na povahu částic, ze kterých je každý ze systémů utvořen. Volným způsobem jsme tak zformulovali větu o existenci teploty, která se někdy nazývá nultým zákonem termodynamiky.

Příklad 1

Předpokládejte, že $g(N, U) = CU^N$, kde C je konstanta a N je počet částic. Vyjádřete závislost vnitřní energie U systému na teplotě T . Jaké je znaménko druhé derivace entropie $(\partial^2 S / \partial U^2)_N$?

Řešení:

$$S(N, U) = k_B \ln g(N, U) = k_B \ln (CU^N) = k_B \ln C + k_B N \ln U,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad k_B N \frac{1}{U} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad U = N k_B T.$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_N = -k_B N \frac{1}{U^2} < 0.$$

Funkce $S(N, U)$ je tedy konkávní funkcí.

Příklad 2

Paramagnetismus. Mějme N magnetů jejichž dipólové momenty se náhodně přepínají tak, že $\mu_j = \pm\mu$, kde $j = 1, 2, \dots, N$ a μ je konstanta. Magnety se nacházejí v homogenním magnetickém poli o indukci \mathbf{B} , která je rovnoběžná s dipólovými momenty. Magnety interagují pouze s magnetickým polem, neovlivňují se navzájem. Najděte střední hodnotu celkového magnetického momentu při dané teplotě. Vypočtěte magnetickou susceptibilitu tohoto systému. Při výpočtu uvažujte, že magnetů je „velký“ počet.

Řešení:

Z předchozí kapitoly víme (viz (2.16)), že celkový magnetický moment systému v makrostavu i má tvar $\mathcal{M}_i = 2\mu(i - N/2)$, kde $i \in \langle 0; N \rangle$. Pro další výpočty bude vhodné přejít k „symetrickému“ indexu $s \in \langle -N/2; N/2 \rangle$. Potom platí $\mathcal{M}_s = 2\mu s$. Střední hodnota magnetického momentu je pak dána vztahem

$$\langle \mathcal{M} \rangle = 2\mu \langle s \rangle,$$

kde $\langle s \rangle$ je střední hodnota indexu s a je blízká makrostavu, ve kterém systém nalezneme nejčastěji. Zdůrazněme, že přestože s je celé číslo, hodnota $\langle s \rangle$ může být obecně číslem reálným.

Vzhledem k „velkému“ počtu magnetů můžeme funkci degenerace g vyjádřit pomocí Gaussovy funkce (viz (2.33))

$$g(N, s) = g(N, 0)e^{-2s^2/N}.$$

Odtud získáme závislost entropie S na s (viz definice (2.37)):

$$S(N, s) = k_B \ln g(N, s) = S_0 - \frac{2s^2}{N},$$

kde $S_0 = k_B \ln g(N, 0)$.

Pokud $B = 0$, potom $\langle s \rangle = 0$, $\langle \mathcal{M} \rangle = 0$, $U = -\langle \mathcal{M}B \rangle = -\langle \mathcal{M} \rangle B = 0$.

Pokud $B \neq 0$, potom systém přestává být „symetrický“. Každý magnet se bude s větší pravděpodobností orientovat ve směru \mathbf{B} než proti směru \mathbf{B} . Symbolem $P_{\uparrow\uparrow}$ označíme pravděpodobnost, že moment bude mít souhlasnou orientaci s magnetickým polem, symbolem $P_{\uparrow\downarrow}$ pravděpodobnost, že bude mít orientaci nesouhlasnou. Obě pravděpodobnosti budou pro malé velikosti B přibližně úměrné B , tzn.

$$P_{\uparrow\uparrow} \simeq \frac{1}{2} + \alpha B, \quad P_{\uparrow\downarrow} \simeq \frac{1}{2} - \alpha B,$$

kde α je nějaká konstanta. Potom střední hodnota momentu j -tého magnetu bude (srov. (2.7)):

$$\langle \mu_j \rangle = \mu P_{\uparrow\uparrow} + (-\mu) P_{\uparrow\downarrow} \simeq 2\alpha \mu B.$$

V následujícím zjistíme, že konstantu α nemusíme znát, neboť pro jednoznačné určení střední hodnoty celkového magnetického momentu postačí znalost teploty:

$$U = -\langle \mathcal{M} \rangle B = -2\mu \langle s \rangle B \quad \Rightarrow \quad \langle s \rangle = -\frac{U}{2\mu B},$$

$$S(N, \langle s \rangle) = S_0 - \frac{2k_B \langle s \rangle^2}{N} \quad \Rightarrow \quad S(N, U) = S_0 - \frac{k_B U^2}{2N\mu^2 B^2},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = -\frac{k_B U}{N\mu^2 B^2} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \langle \mathcal{M} \rangle = -\frac{U}{B} = \frac{N\mu^2}{k_B T} B.$$

Nakonec dostáváme magnetickou susceptibilitu:

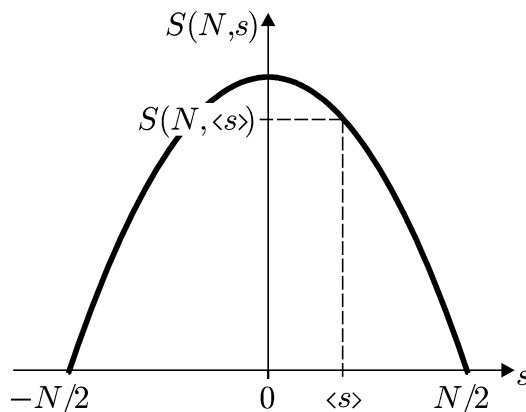
$$\chi \equiv \left(\frac{\partial \langle \mathcal{M} \rangle}{\partial B} \right)_{N,T} = \frac{N\mu^2}{k_B T},$$

což představuje známý Curieův zákon. Jak jsme poznamenali v průběhu výpočtu, uvedený vztah platí jen pro „malé“ hodnoty velikosti magnetické indukce B . Z výpočtu dále plyne, že střední hodnota s a vnitřní energie U závisejí na teplotě T takto:

$$\langle s \rangle = \frac{N\mu B}{2k_B T}, \quad U = -\frac{N(\mu B)^2}{k_B T}.$$

Na obr. 3.6 je znázorněna závislost entropie S na s . Střední hodnota $\langle s \rangle$ je v grafu vyznačena. Vidíme, že pokud $B \neq 0$, pak se $\langle s \rangle$ posune z nuly směrem, který udává orientace magnetické indukce \mathbf{B} . To je doprovázeno poklesem entropie, což se na první pohled zdá být v rozporu se zákonem růstu entropie. Tento zákon však platí pouze pro izolované systémy. Na tento systém ale působí vnější magnetické pole, které vykonalo práci a tím snížilo entropii systému.

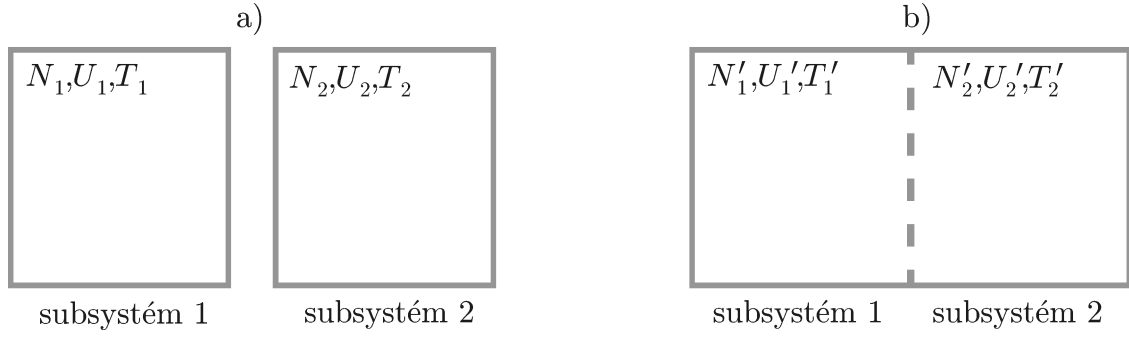
Vnitřní energie U klesá s rostoucí velikostí magnetického pole B , neboť čím větší je magnetické pole, tím větší je střední počet magnetů zorientovaných ve směru pole a tím nižší je energie systému.



Obr. 3.6: Závislost entropie S na s . Pro $B \neq 0$ se $\langle s \rangle$ posune z nuly směrem, který udává orientace magnetické indukce. Je patrné, že magnetické pole způsobilo pokles entropie.

3.2 Chemický potenciál

Budeme uvažovat opět o dvou subsystémech s N_1 a N_2 částicemi majících vnitřní energie U_1 a U_2 a teploty T_1 a T_2 , viz obr. 3.7a). Oba subsystémy dáme nyní nejen do tepelného kontaktu, ale umožníme i výměnu částic mezi nimi — tzv. difúzní kontakt. Po jisté době se ustaví rovnováha, při které budou mít oba subsystémy N'_1 a N'_2 částic, vnitřní energie U'_1 a U'_2 a teploty T'_1 a T'_2 , viz obr. 3.7b).



Obr. 3.7: a) Dva subsystémy těsně před uvedením do tepelného a difúzního kontaktu, b) po novém ustavení rovnováhy.

Platí zákon zachování celkové vnitřní energie U a zachování celkového počtu částic N , tzn.

$$U_1 + U_2 = U'_1 + U'_2 = U, \quad N_1 + N_2 = N'_1 + N'_2 = N. \quad (3.14)$$

Naopak následující veličiny se nezachovávají:

$$\begin{aligned} N_1 &\neq N'_1, & N_2 &\neq N'_2 \\ U_1 &\neq U'_1, & U_2 &\neq U'_2 \\ S &\neq S'. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Vzhledem k (3.14) bude platit $dU_2 = -dU_1$ a $dN_2 = -dN_1$. Toho využijeme pro vyjádření malé změny celkové entropie systému:

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \right] dN_1. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Celkový systém obou subsystémů je izolovaný, tedy podle zákona růstu entropie musí platit $dS \geq 0$. Veličiny N_1, U_1 a N_2, U_2 jsou v uvedených dvojicích nezávislé (každý ze subsystémů může mít na začátku libovolný počet částic a libovolnou energii). Musí tedy platit zvlášť

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1 \geq 0 \quad (3.17)$$

a

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \right] dN_1 \geq 0. \quad (3.18)$$

Pak mohou nastat následující případy:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad \wedge \quad dU_1 > 0 \quad (3.19)$$

nebo

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad \wedge \quad dU_1 < 0 \quad (3.20)$$

a

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U_2} \quad \wedge \quad dN_1 > 0 \quad (3.21)$$

nebo

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U_2} \quad \wedge \quad dN_1 < 0. \quad (3.22)$$

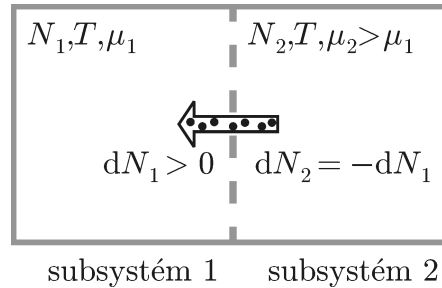
Zvolme $dN_1 > 0$ (tzn. $dN_2 = -dN_1 < 0$). Ze zkušenosti víme, že se částice přesouvají z míst s vyšší koncentrací do míst s nižší koncentrací. Zavedeme veličinu, která bude koncentraci částic nějakým způsobem vyjadřovat. Tato veličina se nazývá *chemický potenciál*, označíme ji μ (nezaměňujme s označením magnetického momentu) a budeme ji definovat takto:

$$-\frac{\mu}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_U. \quad (3.23)$$

Čím větší je chemický potenciál μ , tím je větší koncentrace částic. Pokud by např. měly oba subsystémy stejnou teplotu, tzn. $T_1 = T_2 = T$, a subsystém 2 by měl větší koncentraci částic než subsystém 1, tzn. $\mu_2 > \mu_1$, pak vskutku

$$-\frac{\mu_1}{T} > -\frac{\mu_2}{T} \quad \Rightarrow \quad dN_1 > 0. \quad (3.24)$$

Částice se tedy skutečně budou pohybovat ve směru koncentračního spádu ze subsystému 2 do subsystému 1, viz obr. 3.8.



Obr. 3.8: Subsystémy v tepelném a difúzním kontaktu. Mají stejnou teplotu T , ale odlišné chemické potenciály $\mu_2 > \mu_1$. Částice přechází ze subsystému 2 do subsystému 1.

Proces bude opět probíhat tak dlouho, dokud celková entropie S systému nedosáhne svého maxima, tzn. $dS = 0$. Nyní to však znamená, že vzhledem k (3.16) a definicím (3.9) a (3.23) musí v rovnováze platit

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \quad (3.25)$$

a zároveň

$$\left(-\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_1 = \mu_2. \quad (3.26)$$

Výsledek nás opět nepřekvapuje: tělesa v tepelném a difúzním kontaktu si tak dlouho vyměňují energii a částice, až dojde k vyrovnání teplot i chemických potenciálů (tzn. funkcí koncentrací částic).

Příklad 3

Předpokládejte, že funkce degenerace jistého systému sestávajícího z N částic má tvar $g = CV^N$, kde C je konstanta a V je objem. Určete chemický potenciál tohoto systému.

Řešení:

Nejdříve vypočítáme entropii systému (viz (2.37)):

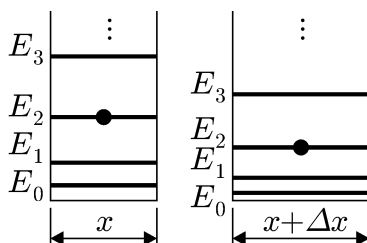
$$S = k_B \ln g = k_B \ln (CV^N) = k_B \ln C + k_B N \ln V.$$

Pak

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = k_B \ln V = -\frac{\mu}{T} \quad \Rightarrow \quad \mu = -k_B T \ln V.$$

3.3 Tlak

K vysvětlení dalšího pojmu, který je v termodynamice nezbytný, použijeme poznatků, jež známe z kvantové mechaniky. Uvažujme o systému konstantního počtu kvantových částic, které zaujímají objem V . Lze ukázat, že v takovém případě jednotlivé energiové hladiny E_l , které systém může mít, jsou funkcemi pouze V . Pravděpodobnost, že systému naměříme energii E_l , označíme P_l . Náhlá změna objemu ΔV změní hodnoty energií E_l jednotlivých hladin a zároveň změní pravděpodobnosti P_l , že systém v l -té hladině nalezneme. Pokud však změna objemu probíhá dostatečně „pomalu“, pak P_l zůstávají konstantní, jen jednotlivé energiové hladiny E_l se pomalu posouvají, viz obr. 3.9. Tomuto procesu říkáme *vratný (reverzibilní) děj* s konstantní entropií.⁴



Obr. 3.9: Systém s energiovými hladinami $E_0, E_1, E_2 \dots$ a pravděpodobnostmi $P_0, P_1, P_2 \dots$, že mu naměříme příslušnou energii. Platí: $P_0 = P_1 = P_3 = \dots = 0$, pouze $P_2 = 1$, tzn., že jistě naměříme energii systému rovnou E_2 . Při „pomalé“ změně objemu zůstávají všechny pravděpodobnosti stejné (systému nadále vždy naměříme energii E_2). Každá z energiových hladin (včetně hladiny E_2) se však pomalu posouvá.

Rozvineme každou z energií $E_l(V)$ pomocí Taylorova rozvoje, přičemž ponecháme pouze člen nultého a prvního řádu:

$$E_l(V + \Delta V) \simeq E_l(V) + \frac{\partial E_l}{\partial V} \Delta V. \quad (3.27)$$

Z teorie pružnosti je známo, že derivace energie podle objemu má význam tlaku. Rovnice (3.27) tedy vlastně představuje zákon zachování energie:

$$E_l(V + \Delta V) = E_l(V) - p_l \Delta V, \quad (3.28)$$

⁴V odst. 4.2 na str. 33 se budeme zabývat nevratnými ději.

kde p_l představuje tlak a výraz $-p_l\Delta V$ má význam mechanické práce, která byla na systému vykonána vnějšími silami, jež změnily objem. Tato práce, stejně jako p_l , je však zatím vyjádřena s ohledem na l -tou energiovou hladinou. Tlak s ohledem na všechny energiové hladiny získáme pomocí výpočtu středních hodnot obou stran rovnice (3.28). Vnitřní energie systému je dána vztahem

$$U \equiv \langle E \rangle = \sum_l E_l P_l \quad (3.29)$$

a střední hodnota tlaku

$$p \equiv \langle p \rangle = \sum_l p_l P_l. \quad (3.30)$$

(Vidíme, že v případě střední hodnoty tlaku budeme namísto $\langle p \rangle$ používat p .) Vynásobíme-li obě strany rovnice (3.28) pravděpodobností P_l a provedeme-li sumaci přes všechna l , pak dostáváme

$$U(V + \Delta V) \simeq U(V) - p\Delta V. \quad (3.31)$$

Výraz $-p\Delta V$ zřejmě představuje mechanickou práci ΔW_{ext} vykonanou vnějšími silami⁵ takovou, aby se změnil objem systému o ΔV . Ve shodě s většinou učebnic termodynamiky budeme vyjadřovat mechanickou práci $\Delta W = p\Delta V$, kterou systém vykoná. Práce systému při malé změně objemu dV je tedy

$$\delta W = p dV. \quad (3.32)$$

Stejně jako teplo δQ (viz (3.11)) předané systému v tepelném kontaktu s jiným systémem i mechanická práce δW je vyjádřena neúplným diferenciálem.

V další kapitole uvidíme, že vnitřní energie U je obecně funkcí těchto tří veličin: S , V a N . Pak platí, že

$$U(S, V + \Delta V, N) \simeq U(S, V, N) + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \Delta V. \quad (3.33)$$

Porovnáním vztahů (3.31) a (3.33) dostáváme výraz pro tlak:

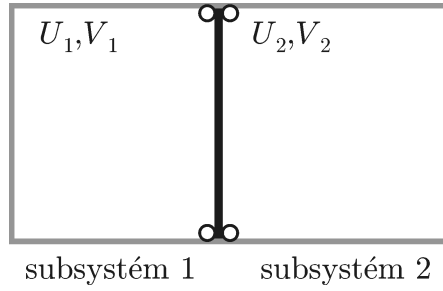
$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}. \quad (3.34)$$

Abychom zjistili, jaký je vztah mezi entropií a tlakem, budeme uvažovat o dvou subsystémech, které jsou přivedeny do tepelného kontaktu a zároveň se přepážka mezi nimi může volně posouvat. Tato přepážka zajišťuje tzv. mechanický kontakt. Počet částic je však v každém subsystému konstantní, viz obr. 3.10.

Celkový objem $V = V_1 + V_2$ je při libovolné poloze přepážky konstantní, platí tedy $dV_1 = -dV_2$. Rovněž platí zákon zachování energie (celkový systém je izolovaný), platí tedy $dU_1 = -dU_2$. Změna celkové entropie při konstantních počtech částic v obou subsystémech je dána úplným diferenciálem

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} dV_2 \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \right] dU_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \right] dV_1. \end{aligned} \quad (3.35)$$

⁵Vztah $\Delta W_{\text{ext}} = -p\Delta V$ platí pouze pro vratné děje, jimiž se nyní zabýváme. Jak uvidíme v odst. 4.2 na str. 33, ve kterém se budeme v krátkosti věnovat dějům nevratným, tato relace obecně neplatí.



Obr. 3.10: Dva subsystémy o energiích U_1 a U_2 a objemech V_1 a V_2 jsou odděleny volně posuvnou přepážkou. Počty částic v obou subsystémech jsou konstantní.

Zákon zachování růstu entropie říká: $dS \geq 0$. Protože U_1 a V_1 (rovněž i U_2 a V_2) jsou nezávislými veličinami, musí platit

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \right] dU_1 \geq 0 \quad (3.36)$$

a zároveň

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \right] dV_1 \geq 0. \quad (3.37)$$

Podobně jako v předešlém odstavci mohou nastat následující případy:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \quad \wedge \quad dU_1 > 0 \quad (3.38)$$

nebo

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} \quad \wedge \quad dU_1 < 0 \quad (3.39)$$

a

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \quad \wedge \quad dV_1 > 0 \quad (3.40)$$

nebo

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} \quad \wedge \quad dV_1 < 0. \quad (3.41)$$

Z předcházejících odstavců víme, že jeden z prvních dvou uvedených případů (buď (3.38), anebo (3.39)), popisuje přestup tepla ze subsystému s vyšší teplotou do subsystému s nižší teplotou.

Budeme se tedy zabývat třetím případem (tj. (3.40)) (čtvrtý (3.41) se již snadno nahlédne), kdy $dV_1 > 0$ ($dV_2 = -dV_1 < 0$). Kladná změna objemu V_1 značí, že se přepážka bude pohybovat na obr. 3.10 směrem doprava. Ze zkušenosti víme, že toto bude nastávat, pokud tlak v subsystému 1 bude vyšší než tlak v subsystému 2. Definici tlaku tedy můžeme zavést takto:

$$\frac{p}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}. \quad (3.42)$$

Pokud by např. oba subsystemy měly stejnou teplotu, tedy $T_1 = T_2 = T$, a subsystem 1 by měl větší tlak než subsystem 2, tedy $p_1 > p_2$, pak vskutku z (3.40) plyne, že

$$\frac{p_1}{T} > \frac{p_2}{T} \quad \Rightarrow \quad dV_1 > 0. \quad (3.43)$$

Proces bude probíhat tak dlouho, dokud celková entropie S systému nedosáhne svého maxima, tzn. $dS = 0$. Nyní to ale znamená, že vzhledem k (3.16) a definicím (3.9) a (3.42) musí v rovnováze platit

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \quad (3.44)$$

a zároveň

$$\left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad p_1 = p_2. \quad (3.45)$$

Tělesa v tepelném a mechanickém kontaktu si tak dlouho vyměňují energii a mění své objemy, až dojde k vyrovnání teplot i tlaků. Opět je takto popsán proces něčím, co známe z každodenního života.

Vrátíme se k pojmu „izolovaný systém“, který jsme po celý tento odstavec používali, a upřesníme jej: Izolovaným systémem se tedy rozumí takový systém, který s ostatními systémy není ani v tepelném, ani v difúzním, ani v mechanickém kontaktu. Na částice izolovaného systému rovněž nepůsobí žádné vnější silové pole (např. elektromagnetické nebo gravitační). V izolovaném systému vždy platí zákon růstu entropie a zákony zachování vnitřní energie a počtu částic. Setkáme se ale i se systémy, jež jsou částečně izolované. Např. tepelně izolovaným systémům nelze dodat ani odebrat teplo, avšak mohou konat práci.

Veličiny T , V a p se nazývají *stavové veličiny*.

4 Základy termodynamiky

Začínáme využívat poznatků, které jsme se dozvěděli v předchozích kapitolách, pro popis chování termodynamických systémů.

4.1 První zákon termodynamiky

Z předešlého vyplývá, že entropie S systému je obecně funkcí vnitřní energie U , objemu V a počtu částic N . Nyní připustíme, že se mohou zároveň ale nezávisle měnit všechny tři veličiny. Úplný diferenciál entropie je

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN. \quad (4.1)$$

Předpokládáme, že proces je vratným dějem.⁶ Nevratným dějům se budeme stručně věnovat v odst. 4.2 na str. 33. S ohledem na definice teploty (3.9), chemického potenciálu (3.23) a tlaku (3.42), můžeme tento úplný diferenciál přepsat na tvar

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad (4.2)$$

odkud

$$T dS = dU + p dV - \mu dN. \quad (4.3)$$

Tato rovnice je nazývána *termodynamickou identitou*. Užijeme-li vztah mezi teplem předaným systému a změnou entropie $\delta Q = T dS$ (viz (3.11))⁷ a vztah pro mechanickou práci $\delta W = p dV$ vykonanou systémem (viz (3.32)), dostáváme známý *1. zákon termodynamiky*

$$dU = \delta Q - \delta W + \mu dN, \quad (4.4)$$

který představuje zákon zachování energie i pro neizolované systémy, na které nepůsobí žádné další síly mimo sil tlakových.

Nyní objasníme, proč je nutné používat neúplných diferenciálů δQ a δW . Představme si, že systém bude postupně procházet různými makrostavy, až se dostane opět do makrostavu původního. Takovému ději se říká cyklický děj.⁸ Z podstaty entropie a vnitřní energie plyne, že po návratu systému do počátečního makrostavu je změna obou veličin nulová. Toto platí i pro objem a počet částic. Malé změny veličin, které mají tuto vlastnost, tedy můžeme vyjádřit pomocí úplného diferenciálu. Naproti tomu teplo, které je systému dáno (nebo odebráno) a mechanická práce, kterou systém vykonal, tuto vlastnost zřejmě nemají: např. tepelná čerpadla konáním práce převádějí teplo z chladnějšího tělesa na teplejší nebo tepelné stroje převádějí teplo na mechanickou práci. Po návratu do stejného makrostavu (uzavření cyklu) je systému dodáno nenulové teplo na úkor jím vykonané mechanické práce nebo odebráno nenulové teplo, které bylo přeměněno na mechanickou práci.

⁶Tohoto pojmu jsme se dotkli v odst. 3.3 na str. 27.

⁷Tento vztah platí pouze pro vratné děje. V následujícím odstavci 4.2 na str. 33 uvidíme, že v případě nevratných dějů tato relace obecně neplatí.

⁸V tomto textu se cyklickými ději zabývat nebudeme, ale lze se o nich dočíst v každé základní učebnici termodynamiky, např. D. Halliday, R. Resnick, J. Walker. *Fyzika*. 2. přepracované vydání, 1. díl, VUTIUM, Brno 2014, od str. 559.

Při cyklických dějích tedy obecně neplatí, že $Q = 0$ a $W = 0$. Malé změny těchto veličin tedy musí být vyjádřeny neúplným diferenciálem. Naopak při cyklických dějích vždy platí $\Delta U = 0$ a $\Delta S = 0$. Malé změny takových veličin naopak mohou být vyjádřeny pomocí úplného diferenciálu.

Nyní rozšíříme 1. zákon termodynamiky (4.4) i na systémy, na jejichž částice působí vnější silová pole (např. elektromagnetické nebo gravitační) nebo u nichž nevystačíme s tlakovými silami a objemem, ale je třeba zahrnout celý tenzor napětí a tenzor deformace. Zavedeme tzv. zobecněné síly X_s a zobecněné souřadnice x_s . Vztah mezi nimi bude ve shodě s definicí chemického potenciálu (3.23):

$$-\frac{X_s}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial x_s} \right)_{U, N, x_1, x_2, \dots, x_M; \text{vyjma } x_s}. \quad (4.5)$$

Termodynamická identita pro takové zcela obecné systémy bude mít tvar

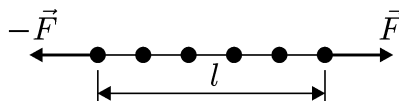
$$T dS = dU - \mu dN - \sum_s X_s dx_s. \quad (4.6)$$

Zobecněná síla odpovídající tlaku p má zřejmě zobecněnou souřadnici odpovídající objemu V a platí

$$X_s \equiv -p; \quad x_s \equiv V. \quad (4.7)$$

V případě natahování lineárního řetízku atomů dvojicí sil o velikosti F (viz obr. 4.1), je zobecněnou silou přímo F a zobecněnou souřadnicí délka l řetízku, tedy:

$$X_s \equiv F; \quad x_s \equiv l. \quad (4.8)$$



Obr. 4.1: Systém částic (atomů), které na sebe působí takovými přitažlivými a odpudivými silami, aby vytvořily stabilní řetízek. Dvojice sil o velikosti F natahuje řetízek tak, že dochází ke zvětšení jeho délky l .

Doposud jsme vyjadřovali termodynamické veličiny pomocí derivací entropie. Nyní odvodíme vztahy mezi termodynamickými veličinami a derivacemi vnitřní energie. Termodynamickou identitu (4.3) přepíšeme na tvar:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \quad (4.9)$$

Protože je vnitřní energie funkcí S , V a N , její úplný diferenciál má tvar

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN. \quad (4.10)$$

Porovnáním obou rovnic dostáváme požadované vztahy:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad (4.11)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (4.12)$$

a

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (4.13)$$

Vztah (4.12) jsme již dříve odvodili (viz (3.34)).

4.2 Nevratné děje

Nejprve se zaměříme na systém, který je od svého okolí tepelně izolován, pouze koná práci a dále má konstantní počet částic. V odst. 3.3 na str. 27 jsme uvedli, že při vratných dějích s konstantní entropií se změna objemu systému musí dít „pomalu“. Pokud působením vnějších sil nastane „rychlá“ změna objemu, pak kromě změny hodnot energií E_l v jednotlivých hladinách nastává i změna hodnot pravděpodobností P_l , že systému naměříme energii E_l . Již jsme zjistili, že změny hodnot energií E_l mají za následek, že se změni vnitřní energie U o $-p dV$ (viz (3.31)). V následujícím ukážeme, s jakou veličinou souvisí změna hodnot P_l . V odst. 3.3 na str. 27 jsme vyjádřili vnitřní energii systému sumou (viz (3.29))

$$U = \sum_l E_l P_l, \quad (4.14)$$

kde E_l je energie l -té hladiny a P_l je pravděpodobnost toho, že naměříme energii systému rovnu E_l . Diferencováním obou stran této rovnice dostáváme

$$dU = \sum_l E_l dP_l + \sum_l P_l dE_l. \quad (4.15)$$

Termodynamická identita (4.3) pro konstantní počet částic má tvar

$$dU = T dS - p dV. \quad (4.16)$$

Druhý člen v (4.15) odráží změny energií E_l jednotlivých hladin při konstantních pravděpodobnostech P_l . V odst. 3.3 jsme dospěli k závěru, že toto je případ „pomalé“ změny objemu a tudíž

$$\sum_l P_l dE_l = -p dV. \quad (4.17)$$

Pro první člen v (4.15) tedy nutně musí platit:

$$\sum_l E_l dP_l = T dS. \quad (4.18)$$

Vidíme, že tak, jako $-p dV$ souvisí se změnami energií E_l jednotlivých hladin, $T dS$ souvisí se změnami pravděpodobností P_l . Změna vnitřní energie dU při „rychlé“ změně objemu tedy sestává ze dvou příspěvků: $-p dV$ a $T dS$. Podle vztahu (3.11) pro případ vratných dějů je však $T dS$ rovno teplu, jež je dodáno či odebráno systému. V úvodu tohoto odstavce jsme ale zmínili, že systém je od svého okolí tepelně izolován. Zjišťujeme tedy, že „rychlou“ změnou objemu se tepelně izolovanému systému zvýší entropie, která při „pomalé“ změně jeho objemu zůstává konstantní. Toto zvýšení entropie je důsledek tepla $\delta Q' > 0$, jež přišlo do systému, avšak zjevně jiným způsobem než tepelným kontaktem s okolím. Tento způsob dodání tepla bude diskutován dále. Ději, při kterém se zvyšuje entropie tepelně

izolovaného systému, se říká *nevratný (ireverzibilní) děj*. Vyjádříme nyní změnu vnitřní energie popisovaného systému po „rychlé“ změně objemu:

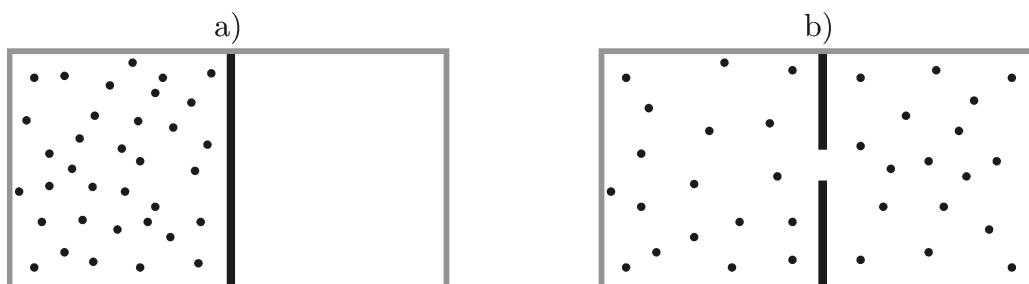
$$dU = \delta Q' - p dV. \quad (4.19)$$

Pro práci vnějších sil na systému při nevratných dějích tedy platí obecně nerovnost

$$\delta W_{\text{ext}} > -p dV. \quad (4.20)$$

Jak se však teplo $\delta Q'$ do systému dostalo, když je tepelně izolován? „Rychlou“ změnou objemu na chvíli nastane nerovnovážný stav systému, při kterém je hodnota tlaku v různých místech trochu odlišná od rovnovážné hodnoty. Tyto fluktuace se šíří v celém objemu systému v podobě mechanického vlnění, jehož energie se v důsledku tření postupně snižuje k nule, dokud nenastane nový rovnovážný stav. Teplo $\delta Q'$ je tedy rovno energii utlumeného mechanického vlnění vzniklého „rychlou“ změnou objemu.

Existují i nevratné děje, které nejsou doprovázeny změnou objemu. Takovým dějem je např. volná expanze. Izolovaný systém je rozdělen přepážkou na dvě části. V jedné části je plyn, ve druhé vakuum, viz obr. 4.2a). Náhle se v přepážce vytvoří díra a částice začnou procházet do dosud prázdné části. Po nějaké době se ustaví nová rovnováha, viz obr. 4.2b).



Obr. 4.2: Volná expanze. a) Systém je přepážkou rozdělen na dvě části: v levé je plyn, v pravé je vakuum. b) Nová rovnováha poté, co se náhle v přepážce vytvořila díra.

Systém je tepelně izolovaný a nyní ani nekoná žádnou práci (je izolovaný). Samovolný přesun částic do prázdného prostoru však musí být doprovázen nárůstem entropie, neboť u izolovaných systémů platí zákon růstu entropie. To ovšem znamená, že $T dS > 0$, aniž by bylo systému dodáváno teplo z okolí. Opět tedy jde o nevratný děj, při kterém obecně platí nerovnost

$$\delta Q < T dS. \quad (4.21)$$

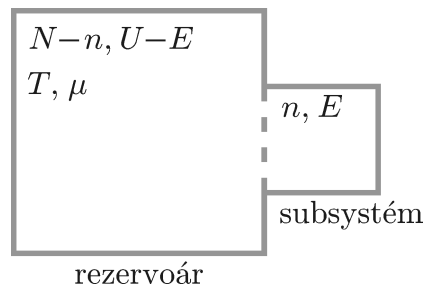
V následujícím textu se budeme zabývat pouze vratnými ději. Proto budeme používat $\delta Q = T dS$ a $\delta W = p dV$, aniž bychom neustále upozorňovali na to, že jde o vratný děj.

5 Základy statistické fyziky

Již se pomalu dotýkáme opravdu samotných základů statistické fyziky. Uvidíme, jak statistická fyzika s termodynamikou podivuhodně souzní.

5.1 Gibbsův a Boltzmannův faktor

Představme si „malý“ subsystém v tepelném a difúzním kontaktu s „velkým“ subsystémem, kterému budeme říkat *rezervoár*. Co rozumíme slovem „velkým“, objasníme za chvíli. Rezervoár má teplotu T a chemický potenciál μ . Rezervoár + subsystém tvoří izolovaný systém a dohromady obsahují N ($=$ konst.) částic a mají energii U ($=$ konst.) Pokud je v daném okamžiku v subsystému n částic a subsystém má energii E , pak rezervoár má $N - n$ částic a energii $U - E$, viz obr. 5.1.



Obr. 5.1: Subsystém v tepelném a difúzním kontaktu s „velkým“ rezervoárem majícím teplotu T a chemický potenciál μ .

Subsystém a rezervoár si vyměňují energii a částice tak dlouho, dokud nejsou v rovnováze. I při rovnováze však dochází k malým fluktuacím energie a počtu částic v subsystému, ale tyto veličiny nepravidelně oscilují okolo svých středních hodnot. Popisu této rovnováhy se budeme v dalším věnovat. Na začátku jsme nazvali rezervoár „velkým“ subsystémem. To znamená, že rezervoár bude mít vždy konstantní teplotu T a chemický potenciál μ bez ohledu na to, kolik bude mít „malý“ subsystém v daném okamžiku částic a jakou bude mít energii.

V odst. 2.3 na str. 15 jsme modelový systém magnetů rozdělili na dva subsystémy a studovali jejich statistické chování. Úvahy mimo jiného vedly k závěru, že pokud je jeden ze subsystémů „velmi velký“, funkce degenerace celého systému je přibližně rovna funkci degenerace většího ze subsystémů. Protože je rezervoár nesrovnatelně větší než „malý“ subsystém, tato aproximace bude bezpečně postačovat. Pravděpodobnost, že subsystém nalezneme v nějakém makrostavu charakterizovaném veličinami E a n , tedy můžeme vyjádřit pomocí funkce degenerace rezervoáru:

$$P_{E,n} \propto g(U - E, N - n). \quad (5.1)$$

Úměrnost je zde použita proto, že pravděpodobnost $P_{E,n}$ musí být nakonec normována k jedničce. Normování lze však „obejít“ tak, že vyjádříme poměr pravděpodobností pro dvě hodnoty E_1 a E_2 a dvě hodnoty n_1 a n_2 :

$$\frac{P_{E_1,n_1}}{P_{E_2,n_2}} = \frac{g(U - E_1, N - n_1)}{g(U - E_2, N - n_2)}. \quad (5.2)$$

Z definice entropie (2.37) plyne

$$g = e^{S/k_B}, \quad (5.3)$$

odkud

$$\frac{P_{E_1, n_1}}{P_{E_2, n_2}} = \frac{e^{S(U-E_1, N-n_1)/k_B}}{e^{S(U-E_2, N-n_2)/k_B}} = e^{\Delta S/k_B}, \quad (5.4)$$

kde

$$\Delta S = S(U - E_1, N - n_1) - S(U - E_2, N - n_2). \quad (5.5)$$

Protože je rezervoár oproti subsystému „velký“, platí $E \ll U$ a $n \ll N$. Entropii S lze tedy vyjádřit pomocí Taylorova rozvoje, kde ponecháme pouze nultý člen a první členy:

$$S(U - E, N - n) \simeq S(U, N) - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N E - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U n. \quad (5.6)$$

Pak rozdíl entropií bude

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N (E_1 - E_2) - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U (n_1 - n_2). \quad (5.7)$$

Pokud funkci degenerace celého systému vyjadřujeme pomocí funkce degenerace rezervoáru, pak totéž můžeme učinit i v případě entropií. Bude tedy podle (3.9) a (3.23) platit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = -\frac{\mu}{T}, \quad (5.8)$$

kde T je teplota rezervoáru a μ je chemický potenciál rezervoáru. Rozdíl entropií tedy nakonec vyjádříme takto:

$$\Delta S = -\frac{E_1 - E_2}{T} + \frac{(n_1 - n_2)\mu}{T}. \quad (5.9)$$

Dosadíme-li jej do (5.4), dostáváme poměr pravděpodobností ve tvaru

$$\frac{P_{E_1, n_1}}{P_{E_2, n_2}} = \frac{e^{(n_1\mu - E_1)/k_B T}}{e^{(n_2\mu - E_2)/k_B T}}. \quad (5.10)$$

Můžeme tedy učinit tento důležitý závěr: Pravděpodobnost, že subsystém, který je v rovnováze s rezervoárem o teplotě T a chemickém potenciálu μ , bude mít energii E a počet částic n , je úměrná výrazu

$$e^{(n\mu - E)/k_B T}. \quad (5.11)$$

Tomuto výrazu se říká *Gibbsův faktor*. Je základním stavebním kamenem statistické fyziky a jednoduchost jeho vyjádření je překvapující. Ve statistické fyzice se často vyskytují úlohy, kdy systém a rezervoár mají pouze tepelný kontakt (neprobíhá výměna částic), viz obr. 5.2.

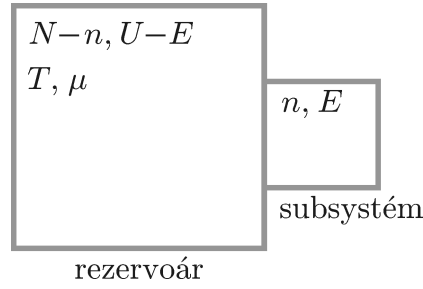
V takovém případě je počet částic n v subsystému konstantní. Gibbsův faktor (5.11) můžeme též vyjádřit jako součin

$$e^{n\mu/k_B T} e^{-E/k_B T}, \quad (5.12)$$

kde první činitel je však nyní zřejmě konstantou. Protože pravděpodobnost je jen úměrná Gibbsovu faktoru a musí být tedy nakonec normována k jedničce, tuto konstantu není třeba uvádět. Podstatný je tedy v tomto případě pouze druhý činitel

$$e^{-E/k_B T}, \quad (5.13)$$

který se nazývá *Boltzmannův faktor*. Tedy pravděpodobnost, že systém v tepelném kontaktu (bez výměny částic) s rezervoárem o teplotě T bude mít energii E , je úměrná Boltzmannovu faktoru.



Obr. 5.2: Subsystém v tepelném (nikoli difúzním) kontaktu s rezervoárem majícím teplotu T a chemický potenciál μ . Výměna částic mezi subsystémem a rezervoárem neprobíhá, tedy $n = \text{konst.}$

5.2 Mnohačasticový systém

Nyní vysvětlíme, jak lze konceptu subsystém + rezervoár efektivně využít k úplnému popisu systému N kvantových částic jako celku i jednotlivých částic zvlášť. Budeme předpokládat, že částice spolu neinteragují a srážky mezi nimi představují pouhé statistické změny jejich energií. V takovém případě stačí jen určit energie jednotlivých stavů osamocené částice,⁹ tedy ε_s , kde $s = 0, 1, 2, \dots$, a všechny počty částic n_0, n_1, n_2, \dots s energiemi $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. V každém okamžiku se však tyto počty částic v důsledku jejich vzájemných srážek mění. Můžeme tedy vyjádřit všechny možné počty částic s příslušnými energiemi pomocí posloupností $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}_l$, kde $l = 0, 1, 2, \dots$. Každá z těchto posloupností odpovídá příslušnému makrostavu systému. Abychom mohli s těmito posloupnostmi lépe pracovat, uspořádáme je do matice n_{ls} , to znamená, že l -tá posloupnost je rovna l -tému řádku této matice. Protože předpokládáme počet částic N konstantní, pro každou z posloupností musí platit

$$N = \sum_s n_{ls}. \quad (5.14)$$

Pak energie E_l celého systému nacházejícího se v makrostavu l , který odpovídá l -té posloupnosti $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}_l$, je pak zřejmě dána součtem

$$E_l = \sum_s n_{ls} \varepsilon_s. \quad (5.15)$$

Například posloupnosti prvních tří makrostavů ($l = 0, 1, 2$) jsou následující:

$$\{N, 0, 0, \dots\}_0, \quad \{N-1, 1, 0, \dots\}_1, \quad \{N-2, 2, 0, \dots\}_2 \quad (5.16)$$

a jim odpovídající energie tyto:

$$E_0 = N\varepsilon_0, \quad E_1 = (N-1)\varepsilon_0 + \varepsilon_1, \quad E_2 = (N-2)\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1. \quad (5.17)$$

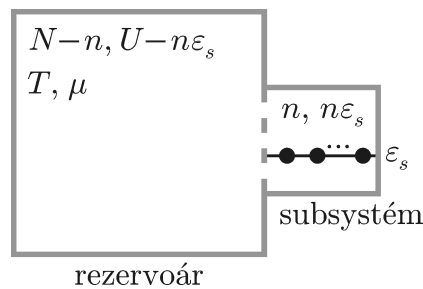
Pro kvantové částice platí *princip nerozlišitelnosti*, což znamená, že při záměně dvou částic jde o tentýž mikrostav a tím samozřejmě i o tentýž makrostav. Např. stejný makrostav $l = 1$ systému s energií E_1 odpovídá $N-1$ částicím s energií ε_0 a 1 částici s energií ε_1 bez ohledu na to, která z částic tuto energii má.

⁹Pokud popisujeme stav osamocené částice, není třeba rozlišovat mezi jejím mikro- a makrostavem. V takovém případě budeme hovořit pouze o *stavu částice*.

V případě systému částic, které spolu interagují, bychom nemohli použít energiový žebříček ε_s jedné osamocené částice, ale musely by se hledat jednotlivé makrostavy a jim příslušné energie tohoto systému jako celku. Rovněž bychom nemohli použít úvah, které v následujícím rozvineme. V další kapitole budeme v odstavci Neideální plyn popisovat systém slabě interagujících částic, u kterých budeme jejich vzájemné působení považovat za „malou opravu“ veličin popisujících systém neinteragujících částic.

5.2.1 Popis systému pomocí Gibbsova faktoru

Vybereme s -tý stav jedné částice s energií ε_s a prohlásíme jej za subsystém. Systém částic charakterizovaný teplotou T a chemickým potenciálem μ bude rezervoár. Pak takový subsystém je s tímto rezervoárem tepelně a difúzně spojen, neboť při změně počtu částic s energií ε_s se vlastně mění počet částic v tomto subsystému, viz obr. 5.3.



Obr. 5.3: Subsystém je tvořen s -tým stavem jedné částice s energií ε_s . V subsystému je n částic, každá s energií ε_s . Energie subsystému je tedy $E = n\varepsilon_s$. Subsystém je tepelně a difúzně spojen s rezervoárem o teplotě T a chemickém potenciálu μ , který je tvořen zbylými částicemi.

Energie subsystému je zřejmě dána výrazem

$$E = n\varepsilon_s \quad (5.18)$$

a pravděpodobnost $P_{s,n}$, že v subsystému odpovídajícímu stavu s bude n částic, je úměrná Gibbsovu faktoru (5.11):

$$P_{s,n} \propto e^{(n\mu - E)/k_B T} = e^{(n\mu - n\varepsilon_s)/k_B T} = [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n. \quad (5.19)$$

Dejme tomu, že subsystém reprezentovaný hladinou s je popsán nějakou veličinou a_s . To znamená, že známe závislost $a_s(n)$ na libovolném počtu částic n majících energii ε_s . Střední hodnotu $\langle a_s \rangle$ pak můžeme podle (2.4) zřejmě vyjádřit tak, že vahou bude Gibbsův faktor, tedy

$$\langle a_s \rangle = \frac{\sum_n a_s(n) e^{(n\mu - E)/k_B T}}{\sum_n e^{(n\mu - E)/k_B T}} = \frac{\sum_n a_s(n) [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n}{\sum_n [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n}. \quad (5.20)$$

Výraz ve jmenovateli

$$\Xi_s = \sum_n e^{(n\mu - E)/k_B T} = \sum_n [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n \quad (5.21)$$

se nazývá *velká statistická suma* subsystému a označili jsme ji indexem s , neboť v ní vystupuje energie ε_s na částic v s -tému stavu (symbol Ξ je řecké velké chí). Je třeba

zdůraznit, že proměnná n neznamená aktuální počet částic s energií ε_s , nýbrž představuje sumační index, tedy $n = 0, 1, \dots$ pro dané s . Pak pravděpodobnost $P_{s,n}$ je dána výrazem

$$P_{s,n} = \frac{1}{\Xi_s} e^{(n\mu - E)/k_B T} = \frac{1}{\Xi_s} [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n, \quad (5.22)$$

neboť podle (5.20) dostáváme¹⁰

$$\langle a_s \rangle = \frac{1}{\Xi_s} \sum_n a_s(n) [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n = \sum_n a_s(n) \frac{1}{\Xi_s} [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n = \sum_n a_s(n) P_{s,n}.$$

Příklad 4

Pomocí velké statistické sumy subsystému odpovídajícímu s -tému stavu částic majících energii ε_s vypočítejte střední počet těchto částic. Systém má teplotu T a chemický potenciál μ . Určete celkový počet částic v systému.

Řešení:

Podle (5.20) je střední počet částic s energií ε_s následující:

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{\Xi_s} \sum_n n e^{(n\mu - E)/k_B T} = \frac{1}{\Xi_s} \sum_n n [e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]^n = \sum_n n P_{s,n}. \quad (5.23)$$

Derivací velké statistické sumy subsystému (5.21) podle chemického potenciálu dostáváme

$$\frac{\partial \Xi_s}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \sum_n n e^{(n\mu - E)/k_B T}.$$

V sumě poznáváme $\langle n_s \rangle \Xi_s$. Tím získáváme požadovaný výsledek:

$$\langle n_s \rangle = k_B T \frac{1}{\Xi_s} \frac{\partial \Xi_s}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi_s). \quad (5.24)$$

Protože celkový počet částic N v systému je konstantní a tedy v každém okamžiku roven své střední hodnotě, můžeme N vyjádřit jako součet středních počtů částic v jednotlivých stavech:

$$N \equiv \langle N \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle = \sum_s \sum_n n P_{s,n}. \quad (5.25)$$

Příklad 5

Pomocí velké statistické sumy subsystému vyjádřete střední hodnotu energie $\langle E_s \rangle$ tohoto subsystému příslušejícímu s -tému stavu částic. Určete vnitřní energii systému.

Řešení:

Střední hodnotu energie subsystému můžeme podle (5.20) vyjádřit následujícím způsobem:

$$\langle E_s \rangle = \frac{1}{\Xi_s} \sum_n E e^{(n\mu - E)/k_B T}.$$

¹⁰Srovn. s (2.6) na str. 9, kde sumačním indexem bylo s namísto nynějšího n .

Opět budeme derivovat velkou statistickou sumu systému (5.21), tentokrát ale podle veličiny $1/k_B T$:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Xi_s}{\partial(1/k_B T)} &= \sum_n (n\mu - E) e^{(n\mu - E)/k_B T} \\ &= \mu \sum_n n e^{(n\mu - E)/k_B T} - \sum_n E e^{(n\mu - E)/k_B T}.\end{aligned}$$

V první sumě poznáváme výraz $\langle n_s \rangle \Xi_s$ (viz předchozí příklad). Druhá suma je zřejmě rovna $\langle E_s \rangle \Xi_s$. Pak

$$\langle E_s \rangle = \frac{1}{\Xi_s} \left[\langle n_s \rangle \Xi_s \mu - \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \Xi_s \right] = \langle n_s \rangle \mu - \frac{1}{\Xi_s} \frac{\partial \Xi_s}{\partial(1/k_B T)}.$$

Po dosazení za $\langle n_s \rangle$ (viz (5.24) v předchozím příkladu) je střední hodnota energie subsystému dána

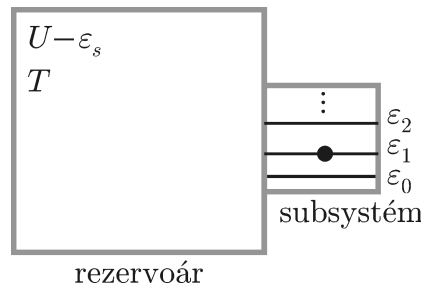
$$\langle E_s \rangle = k_B T \mu \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln \Xi_s) - \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} (\ln \Xi_s) = \left[k_B T \mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \right] \ln \Xi_s. \quad (5.26)$$

Protože vnitřní energie U je rovna střední hodnotě energie celého systému, můžeme U vyjádřit jako součet středních hodnot energií subsystémů přináležejícím jednotlivým stavům částic:

$$U \equiv \langle E \rangle = \sum_s \langle E_s \rangle = \sum_s \varepsilon_s \langle n_s \rangle = \sum_s \sum_n \varepsilon_s n P_{s,n}. \quad (5.27)$$

5.2.2 Popis systému pomocí Boltzmannova faktoru

Systém N neinteragujících částic můžeme ale popsat i takto: vybereme jednu z částic a prohlásíme ji za subsystém a zbylé částice budou představovat rezervoár. Subsystém je nyní s rezervoárem spojen pouze tepelně (v subsystému je neustále táž částice), viz obr. 5.4.



Obr. 5.4: Subsystém je tvořen jednou částicí, která může mít některou z energií ε_s . Energie subsystému je tedy rovna ε_s . Subsystém je pouze tepelně (nikoli difúzně) spojen s rezervoárem o teplotě T , který je tvořen zbylými částicemi.

V takovém případě bude pravděpodobnost P_s , že částici naměříme energii ε_s , úměrná Boltzmannovu faktoru (5.13):

$$P_s \propto e^{-\varepsilon_s/k_B T} \quad (5.28)$$

a střední hodnotu nějaké veličiny b popisující stav subsystému (vybrané částice) můžeme vyjádřit z (2.4) s vahou rovnou Boltzmannovu faktoru, tedy

$$\langle b \rangle = \frac{\sum_s b_s e^{-\varepsilon_s/k_B T}}{\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T}}. \quad (5.29)$$

Výraz ve jmenovateli

$$Z_1 = \sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \quad (5.30)$$

je *statistická suma* jedné částice. Pak pravděpodobnost P_s je

$$P_s = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon_s/k_B T}. \quad (5.31)$$

Můžeme ale například vyjádřit i pravděpodobnost P_l , že systém nalezneme v makrostavu l s energií E_l . Jak jsme uvedli v úvodu tohoto odstavce, makrostav l odpovídá určité posloupnosti počtů částic $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}_l$ (rovnajících se l -tému řádku matice n_{ls}) s energiemi $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Pravděpodobnost, že právě tato posloupnost nastane, je rovna součinu pravděpodobností, že jednotlivé počty nastanou. To znamená, že pravděpodobnost P_l je úměrná součinu Gibbsových faktorů:

$$P_l \propto \prod_s e^{(n_{ls}\mu - n_{ls}\varepsilon_s)/k_B T} = e^{(\mu \sum_s n_{ls} - \sum_s n_{ls}\varepsilon_s)/k_B T}. \quad (5.32)$$

Vzhledem k (5.14) a (5.15)

$$P_l \propto e^{(N\mu - E_l)/k_B T} = e^{N\mu/k_B T} e^{-E_l/k_B T}. \quad (5.33)$$

Výraz $e^{N\mu/k_B T}$ je konstantou a může se tedy ve výrazu pro úměrnost vynechat. Pravděpodobnost P_l má tedy zřejmě tvar

$$P_l = \frac{e^{-E_l/k_B T}}{\sum_l e^{-E_l/k_B T}}. \quad (5.34)$$

Výraz ve jmenovateli

$$Z = \sum_l e^{-E_l/k_B T} \quad (5.35)$$

je *statistická suma* systému.

Příklad 6

Pomocí statistické sumy jedné částice vyjádřete střední hodnotu energie, kterou má částice v systému o teplotě T . Na základě výsledku určete rovněž vnitřní energii systému.

Řešení:

Podle (5.29) má střední hodnota energie částice tvar:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/k_B T}. \quad (5.36)$$

Derivací statistické sumy (5.30) podle teploty dostáváme

$$\frac{\partial Z_1}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/k_B T}.$$

V sumě poznáváme výraz $\langle \varepsilon \rangle Z_1$, jehož dosazením obdržíme požadovaný výsledek:

$$\langle \varepsilon \rangle = k_B T^2 \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_1). \quad (5.37)$$

Podobně bychom mohli vnitřní energii systému vyjádřit pomocí statistické sumy systému (5.35):

$$U \equiv \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z). \quad (5.38)$$

Protože všechny částice mají stejnou střední energii $\langle \varepsilon \rangle$, vnitřní energie systému N částic je také dána vztahem

$$U \equiv \langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle. \quad (5.39)$$

Statistickou sumu Z systému můžeme rovněž vyjádřit pomocí žebříčku energií ε_s příslušným jednotlivým stavům částice a celkového počtu částic N . Do exponentů Boltzmannových faktorů v (5.35) dosadíme za energie E_l jednotlivých stavů systému z (5.15) a (5.17):

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l e^{-E_l/k_B T} = \sum_l e^{-\sum_s n_{ls} \varepsilon_s / k_B T} \\ &= \sum_{s_1} e^{-N \varepsilon_{s_1} / k_B T} + \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} e^{-[\varepsilon_{s_1} + (N-1) \varepsilon_{s_2}] / k_B T} + \\ &+ \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} e^{-[\varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2} + (N-2) \varepsilon_{s_3}] / k_B T} + \dots + \\ &+ \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} \dots \sum_{\substack{s_N \\ s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}}} e^{-(\varepsilon_{s_1} + \varepsilon_{s_2} + \varepsilon_{s_3} + \dots + \varepsilon_{s_N}) / k_B T} \\ &= \sum_{s_1} (e^{-\varepsilon_{s_1} / k_B T})^N + \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} e^{-\varepsilon_{s_1} / k_B T} (e^{-\varepsilon_{s_2} / k_B T})^{N-1} + \\ &+ \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} e^{-\varepsilon_{s_1} / k_B T} e^{-\varepsilon_{s_2} / k_B T} (e^{-\varepsilon_{s_3} / k_B T})^{N-2} + \dots + \\ &+ \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} \dots \sum_{\substack{s_N \\ s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}}} e^{-\varepsilon_{s_1} / k_B T} e^{-\varepsilon_{s_2} / k_B T} e^{-\varepsilon_{s_3} / k_B T} \dots e^{-\varepsilon_{s_N} / k_B T} \\ &\simeq \frac{1}{N!} \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s / k_B T} \right)^N, \end{aligned} \quad (5.40)$$

kde poslední aproximace platí pro „velká“ N . Rozbor této aproximace je uveden v Dodatku A na str. 117.

5.3 Statistická fyzika v termodynamice

Nyní si ukážeme, jakým způsobem je statistická fyzika propojena s termodynamikou. Odvodíme, jak entropie celého systému závisí na jednotlivých pravděpodobnostech P_l , že systém nalezneme v mikrostavu l s energií E_l . Zlogaritmováním vztahu (5.34) dostáváme

$$\ln P_l = -\frac{E_l}{k_B T} - \ln Z, \quad (5.41)$$

odkud

$$E_l = -k_B T (\ln P_l + \ln Z). \quad (5.42)$$

Nyní využijeme vztahu mezi změnou entropie a změnami pravděpodobností P_l (viz (4.18)):

$$T dS = \sum_l E_l dP_l = -k_B T \left(\sum_l dP_l \ln P_l + \ln Z \sum_l dP_l \right). \quad (5.43)$$

Vzhledem k tomu, že vždy platí $\sum_l P_l = 1$, musí rovněž platit

$$\sum_l dP_l = 0, \quad (5.44)$$

což umožňuje z rovnice (5.43) získat výraz pro změnu entropie ve tvaru

$$dS = -k_B \sum_l dP_l \ln P_l. \quad (5.45)$$

Vyjádríme diferenciál

$$d \left(\sum_l P_l \ln P_l \right) = \sum_l dP_l \ln P_l + \sum_l P_l \frac{1}{P_l} dP_l = \sum_l dP_l \ln P_l, \quad (5.46)$$

z kterého vidíme, že lze dosadit do (5.45) za sumu diferenciálů diferenciál sumy:

$$dS = -d \left(k_B \sum_l P_l \ln P_l \right). \quad (5.47)$$

Po integraci dostáváme

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l + C, \quad (5.48)$$

kde C je integrační konstanta. Tu určíme následující úvahou: Systému budeme neustále odebírat vnitřní energii tak dlouho, dokud mu nenaměříme nejnížší možnou energii E_0 s pravděpodobností rovnou 1. To znamená, že jednotlivé pravděpodobnosti budou mít hodnoty: $P_0 = 1, P_1 = P_2 = \dots = 0$. Potom entropie tohoto systému bude podle (5.48) $S = C$. Hodnota funkce degenerace je ale nyní rovna 1, neboť existuje pouze jeden způsob, jak může mít systém nejnížší možnou energii: když všechny částice budou mít nejnížší možnou energii. Protože $S = k_B \ln g$, bude entropie v takovém makrostavu rovna 0. Pak ovšem i $C = 0$.

Přišli jsme tak k *Boltzmannově definici entropie*:

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l. \quad (5.49)$$

Ukážeme, že tato definice platí i v případě použití pravděpodobností $P_{s,n}$. Nejdříve z (5.27) vyjádříme vnitřní energii systému pomocí $P_{s,n}$:

$$U = \sum_s \langle E_s \rangle = \sum_s \sum_n E_s P_{s,n} = \sum_s \sum_n n \varepsilon_s P_{s,n}. \quad (5.50)$$

Úplný diferenciál vnitřní energie tedy je¹¹

$$dU = \sum_s \sum_n n P_{s,n} d\varepsilon_s + \sum_s \sum_n n \varepsilon_s dP_{s,n}, \quad (5.51)$$

kde při konstantním počtu částic je podle (4.17) první sčítanec roven $-p dV$ a podle (4.18) druhý sčítanec roven $T dS$. S pomocí $P_{s,n}$ vyjádříme z (5.22) také součin $n \varepsilon_s$

$$\ln P_{s,n} = \frac{n\mu - n\varepsilon_s}{k_B T} - \ln \Xi_s \quad \Rightarrow \quad n\varepsilon_s = -k_B T (\ln P_{s,n} + \ln \Xi_s) + n\mu. \quad (5.52)$$

Pak

$$\begin{aligned} T dS = \sum_s \sum_n n \varepsilon_s dP_{s,n} &= -k_B T \left(\sum_s \sum_n dP_{s,n} \ln P_{s,n} + \sum_s \ln \Xi_s \sum_n dP_{s,n} \right) + \\ &+ \mu \sum_s \sum_n n dP_{s,n}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Podle (5.22) a (5.25) platí

$$\sum_n P_{s,n} = 1, \quad N = \sum_s \sum_n n P_{s,n}, \quad (5.54)$$

odkud

$$\sum_n dP_{s,n} = 0, \quad dN = \sum_s \sum_n n dP_{s,n} = 0. \quad (5.55)$$

Změna entropie je tedy dána výrazem

$$dS = -k_B \sum_s \sum_n dP_{s,n} \ln P_{s,n}, \quad (5.56)$$

který je podobný (5.45), avšak namísto pravděpodobností P_l , že celému systému naměříme energii E_l , se nyní počítá s pravděpodobnostmi $P_{s,n}$, že n částic bude mít energii ε_s . Dále se pokračuje obdobným způsobem, jako v případě použití pravděpodobností P_l . Nakonec pak dostaneme výsledek

$$S = -k_B \sum_s \sum_n P_{s,n} \ln P_{s,n}. \quad (5.57)$$

¹¹Je vhodné zde připomenout, že U závisí pouze na ε_s a $P_{s,n}$, nikoli na n . Proměnná n nemá význam aktuálního počtu částic s energií ε_s , ale vystupuje jako sumační index, tedy $n = 0, 1, \dots$ pro všechna s .

6 Jednoatomový plyn

Začínáme využívat poznatků, které jsme si dosud osvojili. Budeme studovat termodynamické chování ideálního i neideálního plynu. Správnost našich úvah si ověříme například odvozením stavové rovnice ideálního plynu, kterou známe ze základního kurzu.

6.1 Boseho-Einsteinovo rozdělení

Plynem rozumíme systém kvantových částic, které považujeme za volné až na „občasné“ srážky s jinými částicemi nebo se stěnami vymezujícími objem V systému. Prozatím budeme uvažovat, že částice spolu neinteragují. Jak bylo vysvětleno v předchozí kapitole, v takovém případě lze makrostavy celého systému popsat pomocí stavů osamocených částic. energii s -tého stavu částice označujeme ε_s a srážku dvou a více částic považujeme za proces, při kterém se náhodně změní energie částic zapojených do srážky. Protože probíhá kaskáda takových srážek, každá z částic může být v libovolném stavu s energií ε_s a může existovat libovolný počet částic ve stejném stavu. Střední hodnota počtu částic s energií ε_s v tomto systému tedy bude dána (viz (5.23)) vztahem

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n [e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}]^n}{\sum_{n=0}^{\infty} [e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}]^n}. \quad (6.1)$$

Označíme-li $X \equiv e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}$, pak

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n X^n}{\sum_{n=0}^{\infty} X^n}. \quad (6.2)$$

V sumě ve jmenovateli poznáváme nekonečnou geometrickou řadu s kvocientem X :

$$\sum_{n=0}^{\infty} X^n = \frac{1}{1-X}, \quad (6.3)$$

pokud platí, že $0 \leq X < 1$. Derivací (6.3) dostáváme sumu v čitateli:

$$\frac{d}{dX} \left(\sum_{n=0}^{\infty} X^n \right) = \frac{1}{(1-X)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n X^n}{X} \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} n X^n = \frac{X}{(1-X)^2}. \quad (6.4)$$

Dosazením do (6.2) vychází

$$\langle n_s \rangle = \frac{X}{1-X}. \quad (6.5)$$

Zpětným dosazením za X a rozšířením zlomku výrazem $e^{(\varepsilon_s-\mu)/k_B T}$ dostáváme výsledek

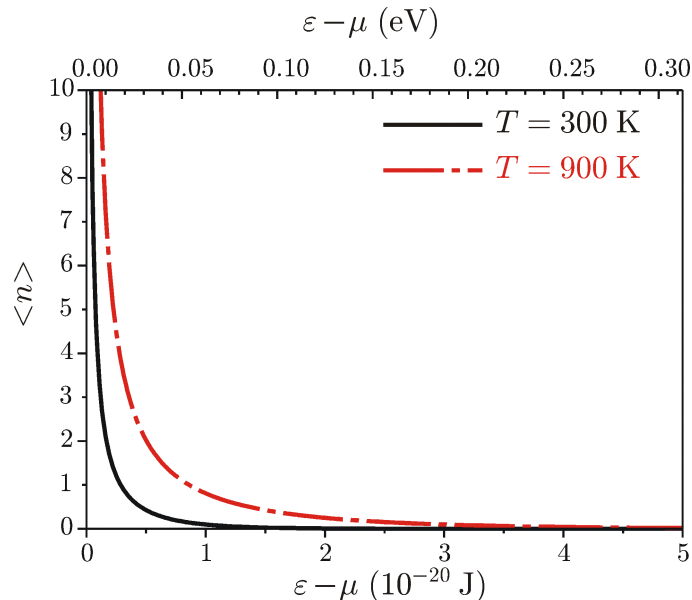
$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s-\mu)/k_B T} - 1} \equiv f_{BE}(\varepsilon_s), \quad (6.6)$$

kterému se říká *Boseho-Einsteinovo rozdělení* a částice, jejichž statistika se řídí Boseho-Einsteinovým rozdělením, se nazývají bosony. Jak uvidíme, kvantově-mechanický energetický žebříček bývá často natolik „hustý“, že se diskrétní energetické spektrum ε_s nahradí

spojitou veličinou ε . Pak i střední počty částic v jednotlivých hladinách budou reprezentovány spojitou veličinou $\langle n \rangle$, tedy

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1} = f_{BE}(\varepsilon). \quad (6.7)$$

Na obr. 6.1 jsou grafy znázorňující Boseho-Einsteinovo rozdělení (6.7) pro dvě teploty.



Obr. 6.1: Boseho-Einsteinovo rozdělení (viz (6.7)) pro dvě teploty.

Na první pohled by se mohlo zdát, že určení statistického rozdělení popisujícího střední počet částic s danou energií je pouze drobným kamínkem do mozaiky porozumění chování vícečásticových systémů. Jak ale uvidíme v následujících odstavcích, znalost statistického rozdělení je branou k určení všech dalších termodynamických veličin, např. chemický potenciál, vnitřní energie, entropie atd.

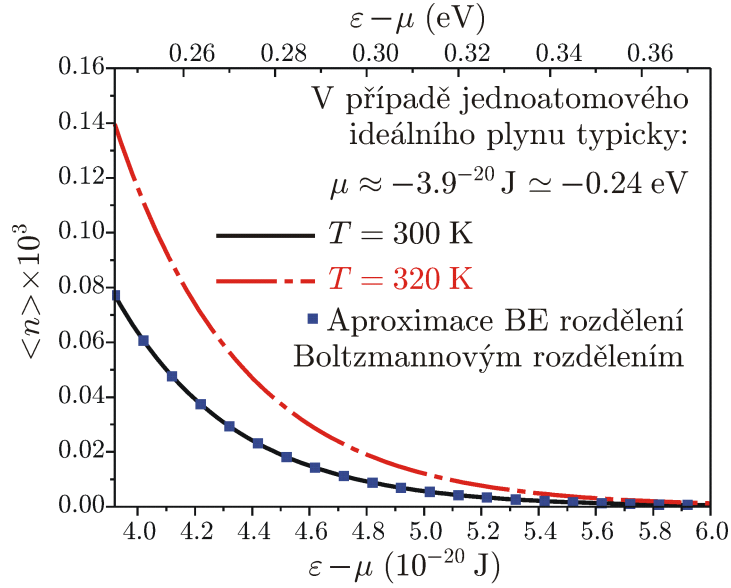
6.2 Boltzmannovo rozdělení

Pokud popisujeme plyny za pokojových a vyšších teplot, chemický potenciál μ je záporný a jeho absolutní hodnota je nejméně o řád větší než $k_B T$, a tudíž platí¹² $\varepsilon - \mu \gg k_B T$. Hodnoty exponenciální funkce v Boseho-Einsteinově rozdělení (6.7) jsou tedy podstatně větší než jedna. Toto rozdělení pak může být s velmi dobrou aproximací přepsáno do tvaru:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1} \simeq e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T} \equiv f_B(\varepsilon), \quad (6.8)$$

kterému se říká *Boltzmannovo rozdělení*. Na obr. 6.2 je ukázána aproximace Boseho-Einsteinova rozdělení Boltzmannovým rozdělením pro ideální plyn. Vidíme, že pokud chceme použít této aproximace, střední počet částic $\langle n \rangle$ majících energii ε musí být podstatně menší než 1.

¹²Toto tvrzení bude doloženo příkladem na str. 50.



Obr. 6.2: Boseho-Einsteinovo rozdělení (viz (6.7)) pro ideální plyn (viz následující odstavec) za pokojové a mírně zvýšené teploty. Modré čtverce naznačují aproximaci Boseho-Einsteinova rozdělení při teplotě 300 K Boltzmannovým rozdělením (viz (6.8)). Použitá hodnota chemického potenciálu μ byla vypočítána pomocí vztahu (6.26) v následujícím odstavci.

6.3 Ideální plyn

Systému částic, kterému jsme se zatím v této kapitole věnovali a jehož střední počet částic s danou energií lze aproximovat Boltzmannovým rozdělením, se říká *ideální (klasický) plyn*. Z kurzu kvantové mechaniky víme, že částici uvězněné v trojrozměrné potenciálové jámě (někdy poetičtěji nazývané „krabice“) je přiřazena vlnová funkce:

$$\varphi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (6.9)$$

kde A je konstanta. Vlnová funkce (6.9) je řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \varphi = \varepsilon \varphi, \quad (6.10)$$

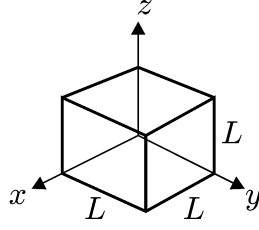
kde m a ε jsou hmotnost a energie jedné částice, \hbar je redukovaná Planckova konstanta a $V(x, y, z)$ je potenciál, pro který zde platí, že mimo krabici se blíží nekonečnu, zatímco uvnitř krabice je roven nule. Pro jednoduchost (ale bez újmy na obecnosti) budeme předpokládat, že krabice má tvar krychle o hraně L , viz obr. 6.3.

Vzhledem k okrajovým podmínkám (tzn. hodnota vlnové funkce (6.9) v libovolném bodě stěny krabice musí být nulová), mohou mít k_x , k_y a k_z pouze diskrétní hodnoty:

$$k_x = \frac{\pi}{L} \nu_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} \nu_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} \nu_z, \quad (6.11)$$

kde ν_x , ν_y a ν_z jsou přirozená čísla a představují zde *kvantová čísla* částice. Po dosazení vlnové funkce (6.9) do Schrödingerovy rovnice (6.10) dostáváme energiový žebříček:

$$\varepsilon_{\nu_x, \nu_y, \nu_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2). \quad (6.12)$$



Obr. 6.3: „Krabice“ ve tvaru krychle o hraně L , v níž je uvězněna částice. Uvnitř krabice je hodnota $V(x, y, z)$ nulová, vně $V(x, y, z) \rightarrow \infty$.

Vidíme, že některé stavy jsou degenerované (jedna hodnota energie náleží více souborům kvantových čísel). Abychom vyjádřili, kolik takových souborů kvantových čísel je jedné hodnotě energie přiřazeno, zavede se tzv. *reciprokový prostor*. Do trojrozměrného grafu, na jehož osy vynášíme pořadě hodnoty ν_x , ν_y a ν_z , vykreslíme body, které odpovídají vždy jedné trojici kvantových čísel, viz obr. 6.4a). Body, které se nacházejí „blízko“ povrchu koule o poloměru ν , budou zřejmě zhruba odpovídat téže energii

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 \nu^2}{L^2}. \quad (6.13)$$

Pokud je hrana L (typicky 10^{-3} m a větší) podstatně větší než de Broglieho vlnová délka částic (typicky 10^{-10} m), body jsou v recipročném prostoru rozmístěny tak „hustě“, že můžeme přejít ke spojitým veličinám ν a ε . Počet stavů, které se nacházejí v jedné osmině koule o poloměru ν , je tedy roven

$$\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \nu^3 \right). \quad (6.14)$$

Nyní zvýšíme poloměr koule o $d\nu$. Počet stavů, které se budou nacházet v této kulové slupce, viz obr. 6.4b), bude

$$\frac{d}{d\nu} \left(\frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \nu^3 \right) d\nu = \frac{1}{2} \pi \nu^2 d\nu. \quad (6.15)$$

Výraz, který stojí před $d\nu$,

$$\mathcal{D}(\nu) \equiv \frac{1}{2} \pi \nu^2, \quad (6.16)$$

se nazývá *hustota stavů* a je roven počtu stavů v intervalu $\langle \nu; \nu + d\nu \rangle$ děleno $d\nu$. V dalších kapitolách budeme ještě potřebovat hustotu stavů $\mathcal{D}(\varepsilon)$ vyjadřující počet stavů v intervalu $\langle \varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon \rangle$ děleno $d\varepsilon$. Tu zřejmě dostaneme záměnou ν za ε pomocí vztahu (viz (6.13))

$$\nu = \frac{\sqrt{2mL^2}}{\hbar\pi} \sqrt{\varepsilon}. \quad (6.17)$$

Počty stavů v odpovídajících si intervalech $\langle \nu; \nu + d\nu \rangle$ a $\langle \varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon \rangle$ jsou si rovny, tzn.

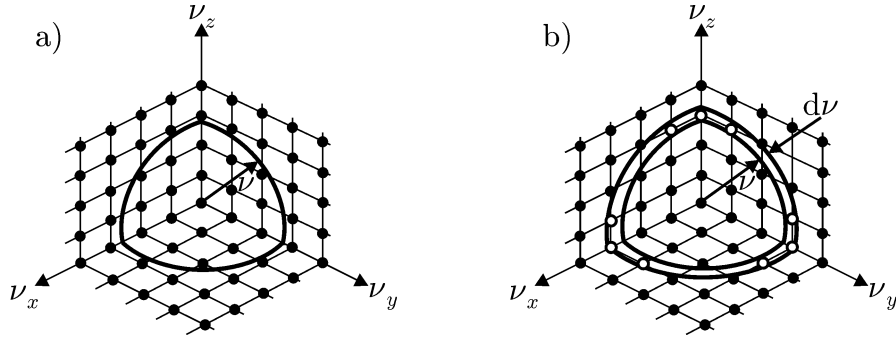
$$\mathcal{D}(\nu) d\nu = \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.18)$$

odkud

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \mathcal{D}(\nu) \frac{d\nu}{d\varepsilon} = \frac{1}{2} \pi \frac{2mL^2 \varepsilon}{\hbar^2 \pi^2} \frac{\sqrt{2mL^2}}{\hbar\pi} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}. \quad (6.19)$$

Hustota stavů $\mathcal{D}(\varepsilon)$ má tedy tvar

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{1}{4} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon}, \quad (6.20)$$



Obr. 6.4: a) Trojrozměrný graf, na jehož osy jsou vyneseny hodnoty ν_x , ν_y a ν_z . Body odpovídají vždy jedné trojici kvantových čísel a nacházejí se v celém objemu vymezeném osami (v tzv. oktantu). Na obrázku jsou pro přehlednost naznačeny pouze body v rovinách $\nu_x\nu_y$, $\nu_x\nu_z$ a $\nu_y\nu_z$. Body, které se nacházejí „blízko“ povrchu koule o poloměru ν , zhruba odpovídají těžce energii. b) V kulové slupce o tloušťce $d\nu$ se nachází $\mathcal{D}(\nu)d\nu$ stavů, viz (6.16). Tyto stavy jsou na obrázku vyznačeny prázdnými kroužky.

kde $V = L^3$ je objem krabice.

Možná, že si klademe otázku, k čemu nám bude sloužit veličina hustota stavů. Jak víme, ve statistické fyzice se počítá se součty konečně i nekonečně mnoha členů. Hledat hodnoty takových řad zpravidla bývá obtížnější než počítat hodnoty určitých integrálů, kterými lze za jistých okolností tyto součty s dobrou aproximací nahradit. Kdykoli je to tedy možné (pokud se například touto aproximací neztratí nějaká závažná vlastnost systému) lidé často dávají výpočtům integrálů v těchto případech přednost. K přechodu od sečítání k integrování bude zapotřebí znát právě hustotu stavů. Toto nahrazování sumace integrací si osvojíme v dalších odstavcích.

6.3.1 Chemický potenciál

Vypočítáme celkový počet částic N ideálního plynu. Boseho-Einsteinovo rozdělení $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ aproximované Boltzmannovým rozdělením $f_{\text{B}}(\varepsilon)$ vyjadřuje střední počet částic majících energii ε . Sečtením všech středních počtů částic tak nutně musíme dostat celkový počet částic N (viz (5.25) na str. 39), tzn.

$$N = \sum_s \langle n_s \rangle = \sum_s f_{\text{B}}(\varepsilon_s). \quad (6.21)$$

Protože jsme přešli ke spojitým veličinám, sumaci vyjádříme pomocí integrace

$$N = \int_0^\infty f_{\text{B}}[\varepsilon(\nu)] \mathcal{D}(\nu) d\nu. \quad (6.22)$$

Pak po dosazení

$$N = \frac{1}{2}\pi \int_0^\infty e^{[\mu - \varepsilon(\nu)]/k_{\text{B}}T} \nu^2 d\nu = \frac{1}{2}\pi e^{\mu/k_{\text{B}}T} \int_0^\infty \nu^2 e^{-\hbar^2 \pi^2 \nu^2 / (2mL^2 k_{\text{B}}T)} d\nu, \quad (6.23)$$

odkud

$$N = \frac{1}{2}\pi e^{\mu/k_{\text{B}}T} \left(\frac{2mL^2 k_{\text{B}}T}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = e^{\mu/k_{\text{B}}T} \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} V. \quad (6.24)$$

Postup při výpočtu nevlastního integrálu je uveden v Dodatku B na str. 119. Poměr N/V je zřejmě koncentrace částic, tedy

$$c \equiv \frac{N}{V} = e^{\mu/k_B T} \left(\frac{m k_B T}{2 \hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (6.25)$$

Zlogaritmováním rovnice (6.25) můžeme vyjádřit chemický potenciál ideálního plynu:

$$\mu = k_B T \ln \left[c \left(\frac{2 \hbar^2 \pi}{m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = k_B T \ln c + \frac{3}{2} k_B T \ln \left(\frac{2 \hbar^2 \pi}{m k_B T} \right). \quad (6.26)$$

Vidíme, že pravidlo pro logaritmování součinu vede v argumentech logaritmů k používání veličin, které nejsou bezrozměrné. Dovolíme si tuto „neřest“ v textu dělat. Před dosazováním konkrétních hodnot ve zvolených jednotkách však vždy logaritmy nejprve opět „sdružíme“ tak, aby byl jejich argument bezrozměrný.

Z (6.26) plyne, že chemický potenciál je skutečně funkcí koncentrace c částic takovou, že s rostoucím c monotónně roste i μ , jak jsme poznamenali již při jeho definici (3.23) na str. 26.

Když jsme na str. 26 vztahem (3.23) definovali chemický potenciál, mohlo se zdát, že tento vztah představuje i návod, jak chemický potenciál vypočítat. Při postupném odkrývání chování plynu částic však zpravidla zpočátku neznáme jeho entropii a tudíž tento definiční vztah nemůžeme použít. Chemický potenciál se určuje nepřímou ze vztahu pro celkový počet částic pomocí uvedeného postupu. Zmíněného definičního vztahu (3.23) později využijeme obráceně: pro výpočet entropie.

Příklad 7

Vypočítejte chemický potenciál 1 molu plynu helia v objemu $V = 1 \text{ dm}^3$ při teplotě $T = 300 \text{ K}$.

Řešení:

$$c \simeq 6,0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}; \quad m_{\text{He}^4} \simeq 6,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; \quad k_B T \simeq 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J} \simeq 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}.$$

Chemický potenciál pak podle (6.26) vyjde

$$\mu = k_B T \ln \left[c \left(\frac{2 \hbar^2 \pi}{m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \simeq -4,0 \cdot 10^{-20} \text{ J} \simeq -0,25 \text{ eV}.$$

Protože

$$e^{-\mu/k_B T} \approx 10^4,$$

požadavek $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \gg 1$ pro použití Boltzmannova rozdělení (viz (6.8)) platí. Hodnoty energií ε jednotlivých energiových hladin jsou totiž vždy kladné.

6.3.2 Vnitřní energie

V našich dalších úvahách se omezíme pouze na jednoatomový ideální plyn.¹³ Náš výpočet tedy bude zahrnovat pouze energii pocházející z translačního pohybu částic. V případě víceatomových molekul by bylo třeba ještě připočíst energii rotace a kmitů těchto molekul.

Vnitřní energii jednoatomového ideálního plynu určíme z (5.27) na str. 40, přičemž opět přejdeme od sumace k integraci:

$$U \equiv \langle E \rangle = \sum_s \varepsilon_s \langle n_s \rangle = \sum_s \varepsilon_s f_B(\varepsilon_s) \rightarrow \int_0^\infty \varepsilon f_B(\varepsilon) \mathcal{D}(\nu) d\nu, \quad (6.27)$$

odkud

$$\begin{aligned} U &= \int_0^\infty \frac{\hbar^2 \pi^2 \nu^2}{2mL^2} e^{\mu/k_B T} e^{-\hbar^2 \pi^2 \nu^2 / (2mL^2 k_B T)} \frac{1}{2} \pi \nu^2 d\nu \\ &= e^{\mu/k_B T} \frac{\hbar^2 \pi^3}{4mL^2} \int_0^\infty \nu^4 e^{-\hbar^2 \pi^2 \nu^2 / (2mL^2 k_B T)} d\nu. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Výpočtem nevlastního integrálu, který je uveden v Dodatku B na str. 119, dostáváme

$$U = e^{\mu/k_B T} \frac{\hbar^2 \pi^3}{4mL^2} \left(\frac{2mL^2 k_B T}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \frac{3}{2} e^{\mu/k_B T} \left(\frac{m}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} V (k_B T)^{\frac{5}{2}}. \quad (6.29)$$

Za $e^{\mu/k_B T}$ dosadíme z (6.25) a docházíme k závěru, že vnitřní energie jednoatomového ideálního plynu má překvapivě jednoduchý tvar:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (6.30)$$

jak známe ze základního kurzu termodynamiky. Výsledek je rovněž v souladu s tzv. ekvipartičním teorémem: v případě ideálního plynu odpovídá jednomu stupni volnosti jedné částice střední hodnota energie $k_B T/2$. Částice se mohou pohybovat ve třech nezávislých směrech, tzn. na jednu částici připadá energie $3k_B T/2$.

6.3.3 Entropie

Pomocí výrazu (6.26) pro chemický potenciál ideálního plynu napíšeme poměr

$$\frac{\mu}{T} = k_B \ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} k_B \ln \left(\frac{2\hbar^2 \pi}{m k_B T} \right). \quad (6.31)$$

Z definice chemického potenciálu (viz (3.23) na str. 26) pak dostáváme výraz pro parciální derivaci entropie podle N :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (6.32)$$

Integrací rovnice (6.32) podle N získáme entropii. Avšak abychom mohli integraci správně provést, tedy integrovat při konstantní vnitřní energii U a konstantním objemu V , musíme

¹³Víceatomovými plyny se v tomto textu nebudeme zabývat. Lze se o nich dočíst např. v L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*. Part 1, Elsevier 2006, §47-51.

změnit závislosti ve výrazu (6.31) tak, aby byl funkcí pouze těchto tří proměnných: U , V a N . Zde to ale nebude obtížné, neboť U je přímo úměrné T (viz (6.30)). Tedy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -k_B \ln \frac{N}{V} - \frac{3}{2}k_B \ln \left(\frac{3\hbar^2 \pi N}{mU}\right). \quad (6.33)$$

Nyní již můžeme integraci provést:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int_0^N \left[\ln \frac{N'}{V} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3\hbar^2 \pi N'}{mU} \right) \right] dN' \\ &= -k_B \left[\int_0^N \ln N' dN' + \frac{3}{2} \int_0^N \ln N' dN' - N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mU} \right) \right] \\ &= -k_B \left[\frac{5}{2} (N \ln N - N) - N \ln V + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{3\pi \hbar^2}{mU} \right) \right], \end{aligned} \quad (6.34)$$

neboť $\int \ln N' dN' = N' \ln N' - N'$. Nakonec tedy entropii ideálního jednoatomového plynu můžeme vyjádřit jako funkci U , V a N ve tvaru

$$S(U, V, N) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{mU}{3\hbar^2 \pi N} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} Nk_B, \quad (6.35)$$

anebo jako funkci T , V a N :

$$S(T, V, N) = Nk_B \ln \left[\left(\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} Nk_B. \quad (6.36)$$

Z entropie systému již můžeme pohodlně určit např. vztah mezi stavovými veličinami, tzv. stavovou rovnicí. Tou se budeme zabývat v následujícím odstavci.

6.3.4 Stavová rovnice

Z definice tlaku (3.42) na str. 29 plyne:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}. \quad (6.37)$$

Protože známe závislost $S(U, V, N)$ (viz (6.35)), můžeme entropii přímo zderivovat podle V při konstantních U a N , tedy

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[Nk_B \ln \left(\frac{mU}{3\hbar^2 \pi N} \right)^{\frac{3}{2}} + Nk_B \ln V - Nk_B \ln N + \frac{5}{2} Nk_B \right]_{U,N} = Nk_B \frac{1}{V} = \frac{p}{T}. \quad (6.38)$$

Výsledkem je rovnice svazující stavové veličiny, zde *stavová rovnice ideálního plynu*, kterou známe ze základního kurzu termodynamiky:

$$pV = Nk_B T. \quad (6.39)$$

Odvodili jsme ji sice s předpokladem jednoatomové molekuly, avšak lze ukázat, že tato rovnice platí pro ideální plyn s libovolným počtem atomů v molekule.

Ke stavové rovnici ideálního plynu lze dojít i jinak. Vzpomeneme si na jiný výraz pro tlak – derivaci vnitřní energie při konstantních S a N (viz (4.12) na str. 33):

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}. \quad (6.40)$$

Avšak museli bychom znát závislost U na těchto třech proměnných: S , V a N . Vyjadřovat závislost U na S je ovšem poněkud zdlouhavé. Proto budeme postupovat následujícím způsobem: Napíšeme termodynamickou identitu (viz (4.3) na str. 31) ve tvaru

$$dU - T dS = -p dV + \mu dN \quad (6.41)$$

a odečteme od obou stran výraz $S dT$. Pak vlevo dostáváme $dU - T dS - S dT$, což ovšem představuje diferenciál $d(U - TS)$. Definujeme-li novou veličinu zvanou *Helmholtzova volná energie* (dále jen *volná energie*) takto:

$$F \equiv U - TS, \quad (6.42)$$

pak

$$d(U - TS) = dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (6.43)$$

Jak vidíme, volná energie F je funkcí T , V a N na rozdíl od vnitřní energie U závislé na S , V a N . Uvedený postup, jak přejít od jednoho souboru proměnných ke druhému, se nazývá *Legendreova duální transformace*. Z tvaru diferenciálu dF rovněž plyne, že platí

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu. \quad (6.44)$$

Klademe-li si otázku, co vlastně vyjadřuje volná energie, můžeme si ji přiblížit následujícím způsobem: Pokud probíhá změna stavu systému při konstantní teplotě ($dT = 0$) a konstantním počtu částic ($dN = 0$), rovnice (6.43) říká, že změna volné energie systému je rovna $-p dV$, tj. záporně vzaté mechanické práci, kterou tento systém vykonal. Popis systému pomocí volné energie je často výhodný tehdy, když změna stavu probíhá při známé teplotě a objemu.

Dosazením z (6.30) a (6.36) do (6.42) dostáváme:

$$\begin{aligned} F \equiv U - TS &= \frac{3}{2} N k_B T - N k_B T \ln \left[\left(\frac{m k_B T}{2 \hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] - \frac{5}{2} N k_B T \\ &= -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\left(\frac{m k_B T}{2 \hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.45)$$

Pak

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -N k_B T \frac{1}{V} = -p \quad \Rightarrow \quad pV = N k_B T. \quad (6.46)$$

Volná energie má však i jednu velmi důležitou vlastnost: lze ji též vyjádřit přímo pomocí statistické sumy. Do Boltzmannovy definice entropie (5.49) na str. 43 dosadíme pravděpodobnost P_l , že systému s teplotou T naměříme energii E_l , viz (5.34) na str. 41,

tzn.

$$\begin{aligned}
S &= -k_B \sum_l \left[\frac{1}{Z} e^{-E_l/k_B T} \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-E_l/k_B T} \right) \right] \\
&= -k_B \sum_l \left[\frac{1}{Z} e^{-E_l/k_B T} \left(-\frac{E_l}{k_B T} - \ln Z \right) \right] \\
&= k_B \sum_l \left(\frac{1}{Z k_B T} E_l e^{-E_l/k_B T} + \frac{\ln Z}{Z} e^{-E_l/k_B T} \right) \\
&= \frac{1}{T} \sum_l \frac{1}{Z} E_l e^{-E_l/k_B T} + k_B \frac{\ln Z}{Z} \sum_l e^{-E_l/k_B T}.
\end{aligned} \tag{6.47}$$

V první sumě poznáváme vnitřní energii U , ve druhé statistickou sumu Z , tedy

$$S = \frac{1}{T} U + k_B \ln Z, \tag{6.48}$$

odkud dostáváme vyjádření F pomocí statistické sumy ve tvaru

$$U - TS = F = -k_B T \ln Z. \tag{6.49}$$

Tento vztah představuje jeden z „mostů“ mezi termodynamikou a statistickou fyzikou a zdá se být velmi užitečným při popisu mnohých složitějších statistických systémů a jevů, např. plyn interagujících klasických částic, kvantový plyn, supravodivost atd.

Statistická suma pro ideální jednoatomový plyn může být vyjádřena, pokud N je „velké“, podle (5.40) na str. 42 takto:

$$Z = \sum_l e^{-E_l/k_B T} \simeq \frac{1}{N!} \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right)^N. \tag{6.50}$$

Za předpokladu „velkého“ N rovněž platí Stirlingova formule¹⁴

$$\ln N! \simeq N \ln N - N. \tag{6.51}$$

Volná energie ideálního jednoatomového plynu tedy bude

$$\begin{aligned}
F &= -k_B T \left(-\ln N! + N \ln \sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right) \\
&= -N k_B T \left[-\ln N + 1 + \ln \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right) \right] \\
&= -N k_B T \left[1 + \ln \left(\frac{1}{N} \sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right) \right].
\end{aligned} \tag{6.52}$$

¹⁴K tvaru Stirlingovy formule se při „velkém“ N dojde aproximací určitého integrálu lichoběžníkovou metodou s jednotkovým dělením intervalu:

$$\begin{aligned}
\ln N! &= \ln [N(N-1)(N-2) \cdots 1] = \sum_{i=1}^N \ln i \simeq \int_1^N \ln x \, dx + \frac{1}{2} \ln 1 + \frac{1}{2} \ln N \\
&= \left(N + \frac{1}{2} \right) \ln N - N + 1 \simeq N \ln N - N.
\end{aligned}$$

Sumu, která vystupuje ve výrazu pro F , vyjádříme integrálem pomocí hustoty stavů (6.16):

$$\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \rightarrow \int_0^\infty \mathcal{D}(\nu) e^{-\varepsilon(\nu)/k_B T} d\nu = \frac{1}{2}\pi \int_0^\infty \nu^2 e^{-\hbar^2 \pi^2 \nu^2 / (2mL^2 k_B T)} d\nu. \quad (6.53)$$

Nevlastní integrál je roven (viz Dodatek B na str. 119)

$$\left(\frac{2mL^2 k_B T}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} V. \quad (6.54)$$

Volná energie ideálního jednoatomového plynu tedy má tvar

$$F = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\left(\frac{mk_B T}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] \right\}, \quad (6.55)$$

jak jsme již odvodili (viz (6.45)). Ověřili jsme si tedy, že ke stejným výsledkům dojdeme jak cestou termodynamickou tak i cestou statistickou.

6.3.5 Klasická fyzika v termodynamice

Vnitřní energii ideálního plynu lze odvodit i na základě klasické fyziky, neboť hlavních pokroků v termodynamice bylo dosahováno v průběhu druhé poloviny 19. století, kdy kvantová mechanika nebyla známa.

Z klasické fyziky víme, že každá částice má kinetickou energii

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (6.56)$$

kde p je velikost její hybnosti a p_x, p_y, p_z jsou její složky. Vztah (6.56) můžeme vyjádřit takto:

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z, \quad (6.57)$$

kde

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m}, \quad \varepsilon_y = \frac{p_y^2}{2m}, \quad \varepsilon_z = \frac{p_z^2}{2m} \quad (6.58)$$

jsou příspěvky ke kinetické energii částice odpovídající pohybům podél jednotlivých os. Celkový počet částic je roven součtu

$$N = \sum f_B(\varepsilon) = \sum \sum \sum f_B(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z), \quad (6.59)$$

kde sumace probíhají vždy podle veličiny nebo veličin v závorce. Protože exponenciální funkce součtu je rovna součinu jednotlivých exponenciálních funkcí, platí

$$\begin{aligned} e^{-(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)/k_B T} &= e^{-\varepsilon_x/k_B T} e^{-\varepsilon_y/k_B T} e^{-\varepsilon_z/k_B T} \\ \Rightarrow f_B(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) &= f_B(\varepsilon_x) f_B(\varepsilon_y) f_B(\varepsilon_z). \end{aligned} \quad (6.60)$$

Sumace probíhá přes nezávislé veličiny $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ a ε_z . N tedy můžeme přepsat na

$$N = \sum \sum \sum f_B(\varepsilon_x) f_B(\varepsilon_y) f_B(\varepsilon_z) = \sum f_B(\varepsilon_x) \sum f_B(\varepsilon_y) \sum f_B(\varepsilon_z). \quad (6.61)$$

Protože jsou všechny tři směry rovnocenné, musí nutně platit

$$\sqrt[3]{N} = \sum f_B(\varepsilon_x) = \sum f_B(\varepsilon_y) = \sum f_B(\varepsilon_z). \quad (6.62)$$

Vnitřní energie ideálního jednoatomového plynu bude

$$\begin{aligned} U &= \sum \varepsilon f_B(\varepsilon) = \sum \sum \sum (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) f_B(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \\ &= \sum f_B(\varepsilon_y) \sum f_B(\varepsilon_z) \sum \varepsilon_x f_B(\varepsilon_x) + \sum f_B(\varepsilon_x) \sum f_B(\varepsilon_z) \sum \varepsilon_y f_B(\varepsilon_y) \\ &+ \sum f_B(\varepsilon_x) \sum f_B(\varepsilon_y) \sum \varepsilon_z f_B(\varepsilon_z). \end{aligned} \quad (6.63)$$

Opět si uvědomujeme, že veličiny ε_x , ε_y a ε_z jsou nezávislé a rovnocenné, a proto všechny tři členy jsou rovny téže hodnotě. S použitím (6.62) tedy dostáváme vnitřní energii ve tvaru

$$U = 3 \sum f_B(\varepsilon_x) \sum f_B(\varepsilon_y) \sum \varepsilon_z f_B(\varepsilon_z) = 3\sqrt[3]{N^2} \langle E_z \rangle. \quad (6.64)$$

Nyní symbolickou sumaci nahradíme integrálem:

$$\langle E_z \rangle = \sum \varepsilon_z f_B(\varepsilon_z) \rightarrow \langle E_z \rangle = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_z^2}{2m} e^{[\mu - \varepsilon_z(p_z)]/k_B T} dp_z, \quad (6.65)$$

kde α je konstanta zajišťující správnost jednotek. Pak

$$\langle E_z \rangle = \frac{\alpha}{2m} e^{\mu/k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 e^{-p_z^2/(2mk_B T)} dp_z, \quad (6.66)$$

odkud integrací (viz Dodatek B na str. 119) dostáváme

$$\langle E_z \rangle = \frac{\alpha}{2m} e^{\mu/k_B T} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (6.67)$$

Dále

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{N} &= \sum f_B(\varepsilon_x) \rightarrow \sqrt[3]{N} = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{[\mu - \varepsilon_z(p_z)]/k_B T} dp_z \\ &= \alpha e^{\mu/k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_z^2/(2mk_B T)} dp_z. \end{aligned} \quad (6.68)$$

Po integraci (viz Dodatek B na str. 119)

$$\sqrt[3]{N} = \alpha e^{\mu/k_B T} \sqrt{2mk_B T} \sqrt{\pi}, \quad (6.69)$$

odkud

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{\sqrt[3]{N}}{\alpha \sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (6.70)$$

Dosazením tohoto výrazu do (6.67) dostaneme

$$\langle E_z \rangle = \frac{1}{2} \sqrt[3]{N} k_B T. \quad (6.71)$$

Nakonec vnitřní energii U získáme dosazením z (6.71) do (6.64):

$$U = 3\sqrt[3]{N^2} \frac{1}{2} \sqrt[3]{N} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (6.72)$$

Konstantu α jsme během výpočtu blíže nespecifikovali, neboť, jak vidíme, v konečném výsledku se nevyskytuje. Můžeme o ní říci, že má význam hustoty stavů, kterou jsme definovali v (6.16). Avšak nyní v „reciprokém prostoru“ již neexistují diskrétní (i když „hustě“ rozmístěné) stavy, ale možné hodnoty složek hybnosti jsou ze své podstaty spojité. To ve svém důsledku znemožňuje konstantu α přiřadit hustotě stavů tak, jak jsme to udělali před tím. Můžeme tedy učinit závěr, že přestože některé termodynamické veličiny lze určit s pomocí klasické fyziky, k úplnému matematickému popisu statistického chování systému částic je jejich kvantová povaha nezbytná.

6.3.6 Tepelná kapacita

Budeme nejdříve uvažovat, že změna teploty ideálního jednoatomového plynu probíhá při konstantním objemu ($dV = 0$) a samozřejmě s konstantním počtem částic ($dN = 0$). Pro takový případ je 1. zákon termodynamiky (4.4) na str. 31 následující:

$$dU = \delta Q. \quad (6.73)$$

Zde bychom mohli výjimečně použít dQ , neboť v tomto speciálním případě každému stavu plynu odpovídá právě jedna hodnota Q . Z termodynamické identity (4.3) plyne

$$dU = T dS. \quad (6.74)$$

Tepelná kapacita udává, jaké množství tepla je třeba systému dodat, aby se jeho teplota zvýšila o 1 K. Toto můžeme matematicky vyjádřit následujícím způsobem:

$$\delta Q = C dT, \quad (6.75)$$

kde C značí tepelnou kapacitu systému. Kombinací (6.75) a (6.73) tak můžeme definovat tepelnou kapacitu při konstantním objemu (index V) ve tvaru

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (6.76)$$

Podobně kombinací (6.75) a (6.74) dostáváme tepelnou kapacitu vyjádřenou pomocí entropie:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N}. \quad (6.77)$$

Lze se snadno přesvědčit, že po zderivování příslušné veličiny oba výrazy vedou k téže tepelné kapacitě jednoatomového ideálního plynu při konstantním objemu:

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B. \quad (6.78)$$

Pro výpočet tepelné kapacity C_p při konstantním tlaku je vhodnější pracovat s nějakou veličinou popisující energii systému, která by závisela na tlaku. Ani vnitřní energie U , jež je funkcí S, V a N , ani volná energie závisující na T, V a N však tuto vlastnost nemá. K definici takové nové veličiny přijdeme obdobným postupem popsáním na str. 53. Nejprve napíšeme termodynamickou identitu (4.3) pro obecný děj ve tvaru

$$dU + p dV = T dS + \mu dN \quad (6.79)$$

a přičteme k oběma stranám výraz $V dp$. Na levé straně se objeví $dU + p dV + V dp$, což je rovno diferenciálu $d(U + pV)$. Budeme definovat veličinu zvanou *entalpie* takto:

$$H \equiv U + pV. \quad (6.80)$$

Pak

$$d(U + pV) = dH = T dS + V dp + \mu dN. \quad (6.81)$$

Z diferenciálu entalpie vidíme, že platí:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \mu \quad (6.82)$$

a že je funkcí těchto tří veličin: S , p a N . Za konstantního počtu částic N a konstantního tlaku p pak platí

$$dH = T dS = \delta Q. \quad (6.83)$$

Naši představě o tom, co je entalpie, by tedy mohla pomoci následující úvaha: Za uvedených podmínek, tj. za konstantního tlaku a počtu částic, je změna entalpie systému rovna teplu, které tento systém přijal nebo odevzdal. Popis systému pomocí entalpie je obecně výhodný tehdy, když se změna jeho stavu odehrává při známém průběhu tlaku.

Kombinací (6.83) a (6.75) tak můžeme definovat tepelnou kapacitu za konstantního tlaku (index p) ve tvaru

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (6.84)$$

Pomocí vnitřní energie jednoatomového ideálního plynu (6.30) a stavové rovnice ideálního plynu (6.39) dostáváme entalpii

$$H = U + pV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2}Nk_B T. \quad (6.85)$$

Pak tepelná kapacita jednoatomového ideálního plynu za konstantního tlaku bude

$$C_p = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (6.86)$$

V případě obecně víceatomového ideálního plynu bude platit:

$$H - U = pV = Nk_B T. \quad (6.87)$$

Pak ovšem bude i platit

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B. \quad (6.88)$$

Veličinám vnitřní energie U , volná energie F a entalpie H popisujícím nějakou formu energie systému se říká *termodynamické potenciály* a v další kapitole se dozvíme ještě o dalších dvou. V každé z těchto veličin je obsažena kompletní informace o chování systému v jednotlivých rovnovážných stavech. Známe-li jeden z termodynamických potenciálů, jsme schopni určit všechny zbývající. Proč jich tedy definujeme tolik? Důvodem je množství nejrůznějších podmínek, za kterých systém přejde z jednoho rovnovážného stavu do druhého. V tomto odstavci jsme viděli, že tepelnou kapacitu ideálního plynu při konstantním objemu je snazší vypočítat pomocí vnitřní energie, naproti tomu tepelnou kapacitu při konstantním tlaku se snadněji určí pomocí entalpie. K určení stavové rovnice systému je zase nejvhodnější volná energie, jak jsme zjistili v předchozím odstavci.

6.3.7 Adiabatický děj

Probíhá-li adiabatický děj, znamená to, že systém je od ostatních systémů tepelně izolován, tedy

$$\delta Q = T dS = 0, \quad (6.89)$$

z čehož vyplývá, že

$$S = \text{konst.} \quad (6.90)$$

Dosadíme do entropie (6.36) ideálního plynu tepelnou kapacitu C_V při konstantním objemu (6.78):

$$\begin{aligned} S(T, V, N) &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \left[\left(\frac{m k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} N k_B \\ &= C_V \ln T + N k_B \ln V + N k_B \ln \left[\left(\frac{m k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N} \right] + \frac{5}{2} N k_B. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Z požadavku, že S musí být spolu s N konstantní, pak plyne podmínka

$$C_V \ln T + N k_B \ln V = \text{konst.}, \quad (6.92)$$

kterou upravíme na tvar

$$\ln T + \frac{N k_B}{C_V} \ln V = \ln (T V^{N k_B / C_V}) = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad T V^{N k_B / C_V} = \text{konst.} \quad (6.93)$$

Nyní definujeme poměr tepelných kapacit, který se nazývá *Poissonova konstanta*, takto:

$$\kappa \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_p - C_V + C_V}{C_V} = \frac{N k_B}{C_V} + 1. \quad (6.94)$$

Pak

$$T V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad (6.95)$$

Pomocí stavové rovnice a Poissonovy konstanty dostáváme další dva vztahy mezi stavovými veličinami:

$$T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{konst.} \quad (6.96)$$

a

$$p V^\kappa = \text{konst.} \quad (6.97)$$

Zejména poslední vztah známe ze základního kurzu termodynamiky. Vztahy se postupně dostávají z (6.95) a stavové rovnice $pV = N k_B T$ následujícím způsobem: Do (6.95) dosadíme za $V = N k_B T / p$, tedy

$$T \left(\frac{N k_B T}{p} \right)^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad T \frac{T^{\kappa-1}}{p^{\kappa-1}} = T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{konst.}, \quad (6.98)$$

anebo do (6.95) dosadíme za $T = pV / (N k_B)$:

$$\frac{pV}{N k_B} V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad p V V^{\kappa-1} = p V^\kappa = \text{konst.} \quad (6.99)$$

Tento odstavec snad přispěl k našemu přesvědčení, že jsme doposud budovali základy statistické fyziky a termodynamiky správně.

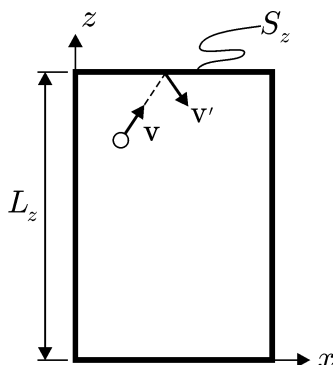
6.4 Kinetická teorie ideálního plynu v rovnováze

V tomto odstavci se budeme zabývat především statistickým rozdělením rychlostí částic v ideálním plynu, který je v termodynamické rovnováze.¹⁵ Kinetická teorie ideálního plynu v rovnováze byla budována (zejména Jamesem Clerkem Maxwellem) ve druhé polovině 19. století. Proto i náš přístup bude nyní založen na klasické fyzice a nikoli na kvantové mechanice.

Nejprve ukážeme, že z jednoduchých kinetických úvah lze přijít ke stavové rovnici ideálního plynu. Představme si, že se plyn nachází v objemu kvádru, který má jednu z hran L_z . Částice se chaoticky pohybují a při srážkách si předávají části svých kinetických energií. Některé z nich narážejí i do stěn kvádru. Doba, za kterou se částice dostane od jedné stěny ke stěně protilehlé, např. stěny kolmé k ose z (viz obr. 6.5), je dána vztahem

$$\Delta t = \frac{L_z}{|v_z|}, \quad (6.100)$$

kde L_z je vzdálenost mezi stěnami a $|v_z|$ velikost z -ové složky rychlosti. Je zřejmé, že není nezbytně nutné, aby se během pohybu mezi stěnami jednalo neustále o jednu a touž částici. Již jsme si zvykli na představu, že při srážkách se neděje nic jiného než statistická změna stavu částic projevující se v předávání si částí svých kinetických energií. Srážka dvou částic je často téměř ekvivalentní tomu, že se částice minuly a pohybují se dále stejným směrem.



Obr. 6.5: Částice se odrazila od stěny kolmé k ose z mající plochu S_z . Vzdálenost mezi oběma protějšími stěnami je L_z . Rychlost před odrazem částice od stěny byla \mathbf{v} , rychlost po odrazu je nyní \mathbf{v}' .

Zhruba polovina z celkového počtu N částic se pohybuje směrem k jedné ze stěn kolmých k ose z , druhá polovina se pohybuje směrem ke stěně protější. Částice, které dopadnou na stěnu se z -ovou složkou rychlosti v_z se nejčastěji od ní odrazí se z -ovou složkou $v'_z = -v_z$. Zbylé složky nejčastěji zůstávají zachovány. Kdyby tomu tak nebylo, stěny by dodávaly nebo odebíraly částicím energii nebo hybnost a systém by tak nebyl v rovnováze.

Za čas Δt tedy na jednu ze stěn kolmých k ose z dopadne zhruba $N/2$ částic. Srážky

¹⁵Kinetickou teorii plynu, který není v rovnováze, se zde nezabýváme. Hlavní pilíře této teorie, např. Boltzmannova transportní rovnice nebo Fokkerova-Planckova rovnice, jsou popsány kupříkladu v úvodních kapitolách knihy L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Physical kinetics*. Elsevier 2008.

těchto částic se stěnou se projevují v působícím tlaku na tuto stěnu

$$p = \frac{N}{2} \frac{\langle |F_z| \rangle}{S_z}, \quad (6.101)$$

kde $\langle |F_z| \rangle$ je střední hodnota velikosti z -ové složky síly, kterou na stěnu při odrazu působila jedna částice, a S_z je obsah plochy stěny. Tato síla je rovna podílu změny z -ové složky hybnosti částice při srážce a času, za který jedna srážka proběhla, tzn.

$$|F_z| = \frac{2|p_z|}{\Delta t} = \frac{2mv_z^2}{L_z}, \quad (6.102)$$

kde m je hmotnost jedné částice. Po dosazení za $|F_z|$ je tlak vyjádřen vztahem

$$p = \frac{Nm\langle v_z^2 \rangle}{L_z S_z} = \frac{Nm\langle v_z^2 \rangle}{V}, \quad (6.103)$$

kde $V = L_z S_z$ je objem kvádru. Střední hodnotu kvadrátu z -ové složky rychlosti $\langle v_z^2 \rangle$ vypočítáme pomocí vnitřní energie U ideálního jednoatomového plynu (viz (6.30))

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (6.104)$$

kteřá je zároveň rovna středních hodnotě celkové kinetické energie systému, tzn., že platí

$$U = \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle, \quad (6.105)$$

což můžeme dále rozepsat:

$$U = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} N m \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle = \frac{1}{2} N m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle). \quad (6.106)$$

Porovnáním výrazů (6.104) a (6.106) pro U a uvážením, že všechny tři směry x , y a z jsou rovnocenné, přicházíme k závěru, že

$$\frac{1}{2} N m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} N k_B T. \quad (6.107)$$

Tento závěr je speciálním případem tzv. ekvipartičního teorému, jak jsme již zmínili na konci odst. 6.3.4. Z (6.107) vyjádříme střední hodnotu kvadrátu z -ové složky rychlosti

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (6.108)$$

a dosadíme ji do výrazu (6.103) pro tlak. Odtud již dostáváme známou stavovou rovnici ideálního plynu:

$$pV = N k_B T. \quad (6.109)$$

Uvedené úvahy nám poskytly představu o střední hodnotě kvadrátu rychlosti, avšak nic neříkají o tom, jaké jsou možné rychlosti částic a kolik částic s danou rychlostí můžeme v systému při dané teplotě očekávat. Tímto se budeme zabývat v následujícím odstavci.

6.4.1 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

Bude nás nyní zajímat, s jakými pravděpodobnostmi naměříme kterékoli částici určitou hodnotu některé ze složek vektoru rychlosti, např. v_x . Snadno nahlédneme, že stejné výsledky dostaneme, pokud bychom se zaměřili na y -ovou nebo z -ovou složku rychlosti. Kinetická energie jedné částice o hmotnosti m má známý tvar

$$\varepsilon(v_x, v_y, v_z) = \varepsilon_x(v_x) + \varepsilon_y(v_y) + \varepsilon_z(v_z) = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}mv^2, \quad (6.110)$$

kde každý ze sčítanců představuje kinetickou energii odpovídající pohybu částice ve směru příslušné osy. Protože $\varepsilon_x(v_x)$ je spojitou funkcí spojitě veličiny v_x , hledanou pravděpodobnost musíme blíže upřesnit: Vyjádříme pravděpodobnost dP_x , že částice bude mít hodnotu x -ové složky rychlosti z intervalu $\langle v_x; v_x + dv_x \rangle$.

Plyn rozdělíme na subsystém + rezervoár takto: Vybereme jednu z částic a prohlásíme ji za subsystém. Zbylé částice jsou rezervoárem. Vybraná částice (subsystém) je v tepelném (nikoli difúzním) kontaktu s rezervoárem. Pravděpodobnost, s kterou subsystém v tepelném kontaktu s rezervoárem o teplotě T bude mít danou energii, je rovna příslušnému Boltzmannovu faktoru dělena statistickou sumou (viz (5.34)). Avšak v případě spojitých veličin musíme sumace nahradit integrály, tzn.

$$dP_x = \frac{e^{-\varepsilon_x(v_x)/k_B T} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_x(v_x)/k_B T} dv_x}, \quad (6.111)$$

kde integrál zastupuje statistickou sumu Z . Vidíme, že zde nemusíme dávat pozor na jednotky, jako v odst. 6.3.5, neboť přírůstek dv_x je v čitateli i jmenovateli zlomku. Po dosazení za $\varepsilon_x(v_x)$ dostáváme

$$dP_x = \frac{e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x}. \quad (6.112)$$

Nevlastní integrál ve jmenovateli získáme pomocí výpočtu uvedeném v Dodatku B na str. 119:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}. \quad (6.113)$$

Pak

$$dP_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x. \quad (6.114)$$

Funkce

$$\varphi_{MB}(v_x) \equiv \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} \quad (6.115)$$

má zde význam *hustoty pravděpodobnosti*, tedy platí $dP_x = \varphi_{MB}(v_x) dv_x$.

Obdobně budeme postupovat při vyjádření pravděpodobnosti, že kterékoli částici naměříme velikost rychlosti v . Protože $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, vlastně hledáme pravděpodobnost dP , že částice bude mít hodnoty složek rychlosti z intervalů $\langle v_x; v_x + dv_x \rangle$, $\langle v_y; v_y + dv_y \rangle$ a $\langle v_z; v_z + dv_z \rangle$, tedy

$$dP = \frac{e^{-\varepsilon(v_x, v_y, v_z)/k_B T} dv_x dv_y dv_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon(v_x, v_y, v_z)/k_B T} dv_x dv_y dv_z}, \quad (6.116)$$

kde trojný integrál zde opět odpovídá statistické sumě Z . Součin $dv_x dv_y dv_z$ představuje elementární objem v „prostoru rychlostí“, který je dán třemi osami, na které vynásíme možné hodnoty v_x , v_y a v_z . Přejdem ke „sférickým souřadnicím“ v tomto prostoru rychlostí můžeme elementární objem vyjádřit pomocí velikosti rychlosti v , tzn.

$$dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv. \quad (6.117)$$

Pak trojný integrál přes celý prostor rychlostí může být vyjádřen jednoduchým integrálem s integrační proměnnou v :

$$dP = \frac{e^{-\varepsilon(v)/k_B T} 4\pi v^2 dv}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon(v)/k_B T} 4\pi v^2 dv} = \frac{v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv}{\int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv}. \quad (6.118)$$

Integrál ve jmenovateli je (viz Dodatek B na str. 119)

$$\int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (6.119)$$

Pravděpodobnost, že částici naměříme hodnotu velikosti rychlosti z intervalu $\langle v; v + dv \rangle$, je tedy dána

$$dP = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv. \quad (6.120)$$

Funkce

$$f_{MB}(v) \equiv 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} \quad (6.121)$$

se nazývá *Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení velikostí rychlosti částic*.

Na obr. 6.6 jsou vykresleny grafy funkcí $\varphi_{MB}(v_x)$ a $f_{MB}(v)$. Z toho, že platí $\int dP_x = \int dP = 1$, plyne, že plochy pod grafy obou funkcí jsou vždy jednotkové.

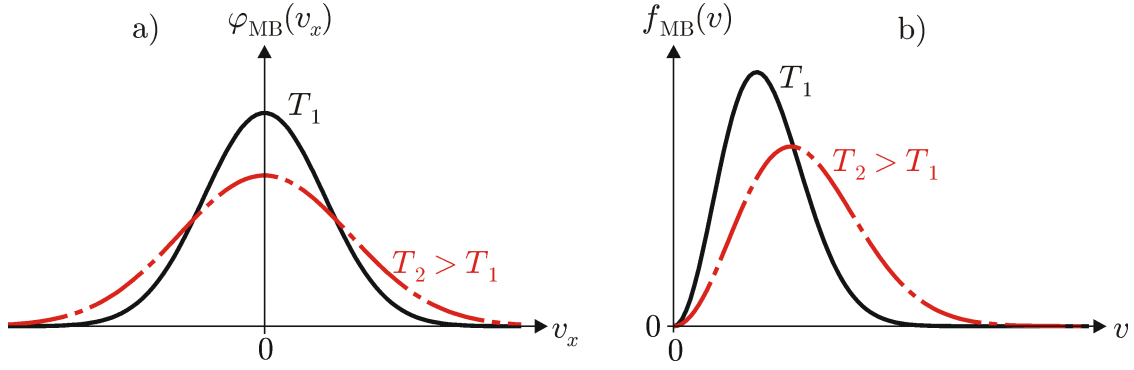
Z grafu $\varphi_{MB}(v_x)$ (obr. 6.6a)) vyplývá, že nejpravděpodobněji naměříme nulové složky rychlosti. Vyšší hodnoty $|v_x|$ nastávají s nižší pravděpodobností, přičemž s vyšší teplotou se distribuce rozšiřuje. Mohlo by se tedy zdát, že s největší pravděpodobností naměříme také nulovou velikost rychlosti v . Graf $f_{MB}(v)$ (obr. 6.6b)) však ukazuje něco zcela jiného: s maximální pravděpodobností naměříme jistou nenulovou velikost rychlosti (jak dále uvidíme ve vztahu (6.126)), avšak malé hodnoty v jsou málo pravděpodobné a nulová rychlost částice dokonce nenastane nikdy! Je zajímavé, že i v systému popsaném pomocí klasické fyziky, která připouští nulovou energii částice, takovou částici nenajdeme.

Z Maxwellova-Boltzmannova rozdělení lze dále určit tři významné veličiny, které reprezentují statistiku velikostí rychlosti částic. První je střední kvadratická rychlost v_{rms} . Pomocí Maxwellova-Boltzmannova rozdělení nejdříve vypočítáme střední hodnotu kvadrátu velikosti rychlosti:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f_{MB}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv = \frac{3k_B T}{m}. \quad (6.122)$$

(Pozn.: Výpočet nevlastního integrálu je uveden v Dodatku B na str. 119.) Stejný výsledek dostaneme ihned, když porovnáme (6.105) s (6.104). Pak střední kvadratická rychlost je dána vztahem

$$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (6.123)$$



Obr. 6.6: a) $\varphi_{MB}(v_x)$ (viz (6.115)) a b) $f_{MB}(v)$ (viz (6.121)) pro dvě teploty.

Druhou veličinou je střední velikost rychlosti:

$$\bar{v} \equiv \langle v \rangle = \int_0^\infty v f_{MB}(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (6.124)$$

(Pozn.: Výpočet nevlastního integrálu je rovněž uveden v Dodatku B na str. 119.) Třetí veličinou je velikost rychlosti v_{mp} , kterou budou mít částice při dané teplotě nejpravděpodobněji. Tu získáme hledáním maxima Maxwellova-Boltzmannova rozdělení:

$$\left. \frac{df_{MB}}{dv} \right|_{v=v_{mp}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2v_{mp} - \frac{v_{mp}^3 m}{k_B T} \right) e^{-mv_{mp}^2/2k_B T} = 0, \quad (6.125)$$

odkud

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (6.126)$$

Dvě z uvedených veličin lze vyjádřit pomocí třetí, např. pomocí v_{mp} :

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{mp}, \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{mp}. \quad (6.127)$$

V grafu na obr. 6.7 jsou všechny tři veličiny zakresleny.

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení bylo původně odvozeno jinak, bez znalosti Boltzmannova faktoru. V následujícím uvedeme tento výpočet.

Pravděpodobnosti, že částice bude mít hodnoty složek rychlosti postupně z intervalů $\langle v_x; v_x + dv_x \rangle$, $\langle v_y; v_y + dv_y \rangle$ a $\langle v_z; v_z + dv_z \rangle$, vyjádříme takto:

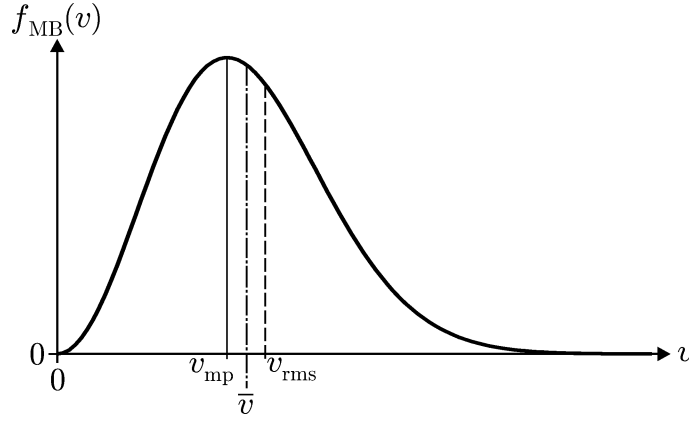
$$dP_x = \varphi(v_x) dv_x, \quad dP_y = \varphi(v_y) dv_y, \quad dP_z = \varphi(v_z) dv_z, \quad (6.128)$$

kde φ je zatím neznámá funkce, která je z důvodu rovnocennosti směrů x , y a z stejná pro každou z pravděpodobností. Mezi velikostmi rychlosti v a jejími složkami platí vztah

$$v(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}. \quad (6.129)$$

Pravděpodobnost, že částice bude mít hodnotu velikosti rychlosti z intervalu $\langle v; v + dv \rangle$, tedy bude mít tvar:

$$dP = f[v(v_x, v_y, v_z)] dv_x dv_y dv_z, \quad (6.130)$$



Obr. 6.7: Graf Maxwellova-Boltzmannova rozdělení $f_{\text{MB}}(v)$ a polohy jednotlivých statistických veličin: v_{mp} (6.126), \bar{v} (6.124) a v_{rms} (6.123).

kde f je opět zatím neznámá funkce v . Pravděpodobnost dP zároveň udává, že částice bude mít hodnoty složek rychlosti zároveň z intervalů $\langle v_x; v_x + dv_x \rangle$, $\langle v_y; v_y + dv_y \rangle$ a $\langle v_z; v_z + dv_z \rangle$. Víme, že pravděpodobnost, se kterou nastanou zároveň tři jevy, je rovna součinu pravděpodobností jednotlivých tří jevů, tzn., že musí platit

$$dP = dP_x dP_y dP_z \Rightarrow f(v) dv_x dv_y dv_z = [\varphi(v_x) dv_x][\varphi(v_y) dv_y][\varphi(v_z) dv_z], \quad (6.131)$$

odkud

$$f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z). \quad (6.132)$$

Tuto rovnici zlogaritmujeme:

$$\ln[f(v)] = \ln[\varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)] = \ln[\varphi(v_x)] + \ln[\varphi(v_y)] + \ln[\varphi(v_z)], \quad (6.133)$$

a zderivujeme podle některé ze složek rychlosti, např. podle v_x :

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dv_x}. \quad (6.134)$$

Z (6.129) dostáváme

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}. \quad (6.135)$$

Po dosazení pak můžeme diferenciální rovnici (6.134) upravit separací proměnných:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dv} \frac{1}{v} = \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dv_x} \frac{1}{v_x}. \quad (6.136)$$

Proměnné v a v_x jsou nezávislé, neboť v_y a v_z mohou mít libovolnou hodnotu. Protože jsou obě strany rovnice (6.136) funkcí nezávislých proměnných, musí být obě rovny téže konstantě, kterou označíme K . Pak dostáváme dvě diferenciální rovnice téhož typu:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dv} = Kv, \quad \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dv_x} = Kv_x. \quad (6.137)$$

Rovnice řešíme separací proměnných:

$$\frac{df}{f} = Kv dv, \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = Kv_x dv_x, \quad (6.138)$$

odkud integraci

$$f(v) = Ae^{Kv^2/2}, \quad \varphi(v_x) = \alpha e^{Kv_x^2/2}, \quad (6.139)$$

kde A a α jsou integrační konstanty, které nyní určíme. Pro pravděpodobnost platí, že $\int dP = 1$, a tedy

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} f[v(v_x, v_y, v_z)] dv_x dv_y dv_z = 1. \quad (6.140)$$

Podobně jako v předchozím odstavci integraci provedeme pomocí přechodu k sférickým souřadnicím:

$$4\pi A \int_0^\infty v^2 e^{Kv^2/2} dv = -A \left(\frac{2\pi}{K} \right)^{\frac{3}{2}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = - \left(\frac{K}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (6.141)$$

Střední hodnota kvadrátu rychlosti je dána integrálem

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 dP = 4\pi A \int_0^\infty v^4 e^{Kv^2/2} dv = -\frac{3}{2} A \pi^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{K} \right)^{\frac{5}{2}} = -\frac{3}{K}. \quad (6.142)$$

Výpočty obou nevlastních integrálů jsou uvedeny v Dodatku B na str. 119. Pro vnitřní energii ideálního jednoatomového plynu platí (viz (6.105))

$$U = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \Rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}. \quad (6.143)$$

Porovnáním tohoto výsledku s (6.142) dostáváme

$$K = -\frac{m}{k_B T}. \quad (6.144)$$

Dosazením K do (6.141) vyjádříme konstantu A :

$$A = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.145)$$

a tedy

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/(2k_B T)}. \quad (6.146)$$

Pravděpodobnost dP má pak tvar

$$dP = f(v) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv, \quad (6.147)$$

jak jsme již odvodili v předchozím odstavci (viz (6.120)).

Nyní určíme konstantu α . Vyjdeme opět z toho, že platí $\int dP_x = 1$, tedy

$$\int dP_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1. \quad (6.148)$$

Pak

$$\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{Kv_x^2/2} dv_x = \alpha \sqrt{-\frac{2\pi}{K}} = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \sqrt{-\frac{K}{2\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}. \quad (6.149)$$

(Pozn.: Výpočet nevlastního integrálu je uveden v Dodatku B na str. 119.) Dostáváme tedy

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)}. \quad (6.150)$$

Pravděpodobnost dP_x má pak tvar

$$dP_x = \varphi(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x, \quad (6.151)$$

jak jsme rovněž odvodili (viz (6.114)).

6.5 Neideální plyn

Dosud jsme se zabývali ideálním plynem, kde částice na sebe navzájem nepůsobí silami a srážky mezi nimi jsou považovány za náhodné změny energií popsané statisticky. Nyní připustíme, že částice navzájem na sebe silami působí. Takovému plynu částic, jež spolu interagují, budeme říkat *neideální plyn*. Interakci však budeme považovat za „velmi slabou“, takže vyjdeme z popisu ideálního plynu a vliv interakce mezi částicemi bude pouze „malou“ opravou. Vzhledem k aditivnosti termodynamických potenciálů můžeme v takovém případě energiový příspěvek interakce jednoduše přičíst k výrazům popisujícím ideální plyn. Statistickou sumu systému jsme vyjádřili pomocí energií E_l , které má systém v jednotlivých stavech (viz (5.35) na str. 41):

$$Z = \sum_l e^{-E_l/k_B T}. \quad (6.152)$$

Volná energie ideálního plynu pak bude (viz (6.49))

$$F_{\text{id}} = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\sum_l e^{-E_l/k_B T} \right). \quad (6.153)$$

Silové působení mezi částicemi, které budeme nazývat vzájemná interakce, popíšeme pomocí klasické fyziky. To znamená, že částice mají v každém okamžiku svoji přesnou polohu vyjádřenou polohovým vektorem \mathbf{r} . Celková interakční energie všech částic je obecně funkcí polohových vektorů každé z částic:

$$V_{\text{int}} = V_{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (6.154)$$

V statistické sumě vystupují všechny možné energiové hladiny systému. V případě celkové interakční energie V_{int} budou tyto „hladiny“ dány všemi možnými kombinacemi poloh jednotlivých částic. Statistická suma odpovídající V_{int} tedy bude dána N -násobným integrálem

$$\frac{1}{V^N} \iint \dots \int e^{-V_{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} dV_1 dV_2 \dots dV_N, \quad (6.155)$$

kde se jednotlivé integrály počítají přes objem V , který plyn vyplňuje. Volná energie neideálního plynu pak bude dána výrazem

$$F = F_{\text{id}} - k_B T \ln \left(\frac{1}{V^N} \iint \dots \int e^{-V_{\text{int}}/k_B T} dV_1 dV_2 \dots dV_N \right). \quad (6.156)$$

V případě ideálního plynu platí $V_{\text{int}} = 0$. N -násobný integrál pak vyjde V^N a volná energie bude přímo rovna F_{id} .

Pro další výpočty bude výhodné v argumentu logaritmu přičíst a v integrandu odečíst jedničku:

$$F = F_{\text{id}} - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{1}{V^N} \iint \cdots \int (e^{-V_{\text{int}}/k_{\text{B}}T} - 1) dV_1 dV_2 \cdots dV_N + 1 \right]. \quad (6.157)$$

Snadno se lze přesvědčit o tom, že F zůstalo nezměněno.

Síly mezi částicemi jsou významné jen tehdy, pokud jsou vzdálenosti mezi nimi „velmi malé“, tzn. srovnatelné se vzdálenostmi mezi atomy tvořícími vazby v molekulách. Budeme předpokládat, že plyn je natolik „řidký“, že vždy spolu interagují pouze dvě částice. Interakční energii mezi nimi označíme V_{12} . Protože plyn je tvořen stejnými částicemi, bude průběh funkce V_{12} popisující interakční energii mezi kterýmikoli dvěma částicemi stejný. N -násobný integrál v (6.157) převedeme na dvojný integrál takto:

V N -násobném integrálu nahradíme funkci $V_{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ funkcí $V_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Pak $(N-2)$ -násobný integrál přes zbylé proměnné $\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N$ je roven V^{N-2} . Aby byl dvojný integrál roven N -násobnému, musíme jej ještě vynásobit číslem $N(N-1)/2$, které je rovno počtu různých dvojic, jež můžeme z N částic vytvořit.¹⁶ Volná energie tedy bude mít tvar

$$F = F_{\text{id}} - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{N(N-1)}{2V^2} \iint (e^{-V_{12}/k_{\text{B}}T} - 1) dV_1 dV_2 + 1 \right]. \quad (6.158)$$

Interakční energie mezi dvěma částicemi vždy závisí pouze na velikosti rozdílu polohových vektorů $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ obou částic. Integrační proměnné \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_2 lze tedy vyjádřit pomocí dvou nových vektorů \mathbf{r} a \mathbf{r}_{T} takto:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{\text{T}} - \frac{1}{2}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_{\text{T}} + \frac{1}{2}\mathbf{r}. \quad (6.159)$$

Je zřejmé, že vektor \mathbf{r}_{T} označuje polohu těžiště obou částic, zatímco \mathbf{r} odpovídá jejich vzájemné poloze: ukazuje od částice 1 k částici 2. Integrály s oběma novými proměnnými se opět integrují přes objem V . Integrál s proměnnou \mathbf{r}_{T} dává V neboť integrand na této proměnné nezávisí. Zbývá integrál přes \mathbf{r} , přičemž v argumentu V_{12} vystupuje pouze jeho velikost:

$$F = F_{\text{id}} - k_{\text{B}}T \ln \left[\frac{N(N-1)}{2V} \int (e^{-V_{12}(r)/k_{\text{B}}T} - 1) dV + 1 \right]. \quad (6.160)$$

Nyní využijeme dvou aproximací: Protože je počet částic N „velmi velký“, pak $N(N-1) \simeq N^2$. A dále: „oprava“ volné energie F neideálního plynu vzhledem k F_{id} je „malá“, neboť hladiny E_s ideálního plynu stále představují ve volné energii neideálního plynu F hlavní příspěvek. To znamená, že člen s integrálem v (6.160) je „malý“ ve srovnání s jedničkou. Protože pro $x \ll 1$ platí $\ln(x+1) \simeq x$, můžeme F přepsat na tvar

$$F = F_{\text{id}} - k_{\text{B}}T \frac{N^2}{2V} \int (e^{-V_{12}(r)/k_{\text{B}}T} - 1) dV. \quad (6.161)$$

¹⁶Důkaz: Počet dvojic, které lze vytvořit z N částic, je roven kombinačnímu číslu

$$\binom{N}{2} = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{N(N-1)(N-2)!}{2(N-2)!} = \frac{1}{2}N(N-1).$$

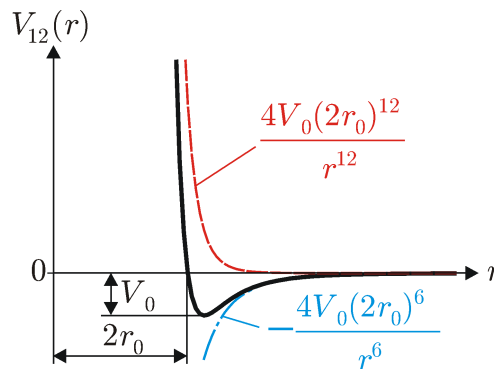
Abychom mohli volnou energii dopočítat, bude nutné stanovit silové působení mezi dvěma částicemi, které je popsáno pomocí interakční energie $V_{12}(r)$. Toto silové působení mezi částicemi (atomy, molekuly) bývá zpravidla určováno z ab-initio výpočtů nebo simulováno pomocí metod molekulární dynamiky. Existují však i jednoduché modelové závislosti, které často pro dostatečně přesný popis chování systému postačují. Jedním z takových modelů se budeme zabývat v následujícím odstavci.

6.5.1 Van der Waalsova interakce

V následujícím se zaměříme na vyjádření interakční energie $V_{12}(r)$ mezi dvěma částicemi, které jsou vzdáleny od sebe o r . Jedním z mnoha modelů, které popisují silové působení mezi dvěma atomy, je van der Waalsova interakce vyjádřená funkcí

$$V_{12}(r) = 4V_0 \left[\left(\frac{2r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{2r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (6.162)$$

kde $2r_0$ je vzdálenost, ve které se mění znaménko V_{12} , a $-V_0$ je hodnota funkce $V_{12}(r)$ v jejím minimu, viz graf na obr. 6.8.



Obr. 6.8: Graf van der Waalsovy interakční funkce $V_{12}(r)$ (6.162) popisující potenciální energii mezi dvěma atomy, které jsou vzdáleny od sebe o r . Červená čárkovaná křivka označuje odpuzivou interakci, modrá čerchovaná přitažlivou.

Síla působící mezi atomy je dána záporně vzatou derivací interakční energie podle r :

$$F_r(r) = -\frac{\partial V_{12}}{\partial r} = 4V_0 \left[12 \frac{(2r_0)^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{(2r_0)^6}{r^7} \right]. \quad (6.163)$$

Kladný člen ve výrazu interakční energie (6.162) tedy odpovídá odpuzivé interakci, která převládá zhruba v intervalu $r \in \langle 0; 2r_0 \rangle$. Záporný člen zastupuje přitažlivou interakci a převládá zhruba, když $r > 2r_0$. Odpuzivá interakce má při dostatečně malých vzdálenostech mezi dvěma atomy původ v Pauliho vylučovacím principu, přitažlivá interakce mající delší dosah vzniká v důsledku silového působení mezi oběma atomy s navzájem indukovanými dipólovými momenty. Konstanty V_0 a r_0 odpovídající danému plynu je třeba určit empiricky nebo pomocí ab-initio výpočtů.

Integrál v (6.161)

$$\int (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) dV \quad (6.164)$$

můžeme odhadnout následujícím způsobem: Integraci přes objem V vyjádříme pomocí integrace s integrační proměnnou r přechodem k sférickým souřadnicím, tedy

$$\int_0^\infty (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (6.165)$$

kde jsme horní mez posunuli do nekonečna, neboť $V_{12}(r)$ se velmi rychle blíží nule pro velká r . Tento integrál rozepíšeme jako součet dvou integrálů:

$$\int_0^{2r_0} (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr + \int_{2r_0}^\infty (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr. \quad (6.166)$$

Z obr. 6.8 je zřejmé, že v intervalu $r \in \langle 0; 2r_0 \rangle$ je funkční hodnota $V_{12}(r)$ velmi velká, tedy exponenciální funkce v prvním integrálu je zanedbatelná vůči jedničce. Integrál označíme $-2b$ a přibližně jej tedy vyjádříme takto:

$$\int_0^{2r_0} (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr \equiv -2b \simeq -4\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr = -\frac{4}{3}\pi(2r_0)^3. \quad (6.167)$$

Vidíme, že $2b$ je rovno objemu koule o poloměru $2r_0$. Protože interakční energie mezi částicemi, které se nacházejí ve vzdálenosti menší než $2r_0$, prudce klesá, odpudivá síla je zde obrovská. Částice se tedy při srážce k sobě přiblíží na vzdálenost ne menší než zhruba $2r_0$. Srážku dvou částic si tudíž můžeme představit jako srážku dvou koulí o poloměru r_0 .

Za pokojových teplot a větších zpravidla platí, že $V_0 \ll k_B T$. Exponenciální funkce v druhém členu (6.166) je tedy naopak velmi blízká jedničce a tedy

$$e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1 \simeq -\frac{V_{12}(r)}{k_B T}. \quad (6.168)$$

Druhý integrál v (6.166), který označíme $2a/k_B T$, tedy má zhruba tvar

$$\int_{2r_0}^\infty (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr \equiv \frac{2a}{k_B T} \simeq -\frac{4\pi}{k_B T} \int_{2r_0}^\infty V_{12}(r) r^2 dr. \quad (6.169)$$

Integrál v (6.161) tedy může být přibližně vyjádřen pomocí konstant a a b takto:

$$\int (e^{-V_{12}(r)/k_B T} - 1) dV \simeq \frac{2a}{k_B T} - 2b. \quad (6.170)$$

6.5.2 Van der Waalsova stavová rovnice

Do volné energie F vyjádřené vztahem (6.161) dosadíme za integrál (6.170):

$$F = F_{\text{id}} - \frac{N^2 k_B T}{V} \left(\frac{a}{k_B T} - b \right), \quad (6.171)$$

kde podle (6.45)

$$F_{\text{id}} = -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\left(\frac{m k_B T}{2\hbar^2 \pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right] \right\}. \quad (6.172)$$

Stavovou rovnici neideálního plynu dostaneme pomocí parciální derivace volné energie podle objemu (viz (6.44)):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -N k_B T \frac{1}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} \left(\frac{a}{k_B T} - b \right) = -p, \quad (6.173)$$

odkud

$$p = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T b}{V^2} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (6.174)$$

Nyní stavovou rovnici upravíme do známé podoby:

$$p + \frac{N^2 a}{V^2} = Nk_B T \left(\frac{1}{V} + \frac{Nb}{V^2} \right) = Nk_B T \frac{V + Nb}{V^2}. \quad (6.175)$$

Zlomek stojící u $Nk_B T$ vyjádříme takto:

$$\frac{V + Nb}{V^2} = \frac{(V + Nb)(V - Nb)}{V^2(V - Nb)} = \frac{V^2 - (Nb)^2}{V^2(V - Nb)}. \quad (6.176)$$

Jak jsme v předchozím odstavci zmínili, částice si na základě odpudivé interakce můžeme při srážce představit jako koule o poloměru r_0 , jejichž objem je $2b$. Výraz Nb je tedy roven polovině objemu všech koulí, které přiřazujeme každé z částic. Protože jsme předpokládali „řidký“ plyn, platí, že $V \gg Nb$, a tedy

$$\frac{V^2 - (Nb)^2}{V^2(V - Nb)} \simeq \frac{1}{(V - Nb)}. \quad (6.177)$$

Teď již vyjádříme stavovou rovnici v tom tvaru, který je běžně uváděn:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (6.178)$$

Výraz $p + N^2 a/V^2$ v první závorce říká, že v důsledku přitažlivé interakce mezi částicemi je tlak p , který plynu naměříme, menší o hodnotu $N^2 a/V^2$ než tlak v ideálním plynu měřený za stejných podmínek. Výraz $V - Nb$ ve druhé závorce vyjadřuje tu skutečnost, že v důsledku odpudivé interakce mají částice pro svůj pohyb k dispozici objem V snížený o Nb .

7 Fermiho plyn

Elektrony v kovech jsou Fermiho plynem, se kterým se v životě nejčastěji setkáváme. Vlastnosti elektronů jsou odlišné od vlastností atomů v plynu. Přesto je s podivem, že je můžeme popsat stejnou statistickou fyzikou, již jsme pracně dosud budovali.

7.1 Fermiho-Diracovo rozdělení

Fermiho plyn obsahuje částice zvané fermiony. Tyto ryze kvantově-mechanické částice se vyznačují mimo jiného touto vlastností: V jednom stavu se může nacházet buď žádný, anebo pouze jeden fermion. Tomuto jevu se říká *Pauliho vylučovací princip*. Toto tvrzení však musíme upřesnit: Vezmeme-li dva atomy vodíku, které jsou od sebe „dostatečně daleko“, zjistíme, že oba elektrony těchto atomů mohou být ve stejném stavu. V tomto případě sice Pauliho vylučovací princip rovněž platí, ale oba elektrony mají své stavy natolik „blízké“, že experimentálně nejsou rozlišitelné. Rozlišitelnost stavů a tím i experimentální projev Pauliho vylučovacího principu nastává až tehdy, je-li mezi elektrony vzdálenost srovnatelná s jejich de Broglieho vlnovými délkami. Hustota vodivostních elektronů v kovech je řádově až 10^{29} m^{-3} , což odpovídá vzdálenostem mezi nimi v řádu 10^{-10} m . Tyto vzdálenosti tedy odpovídají jejich de Broglieho vlnové délce, a proto musíme považovat vodivostní elektrony v kovech za fermiony a jejich systém za Fermiho plyn.

Při studiu chování Fermiho plynu budeme postupovat obdobně, jako při popisu ideálního plynu atomů. Budeme předpokládat, že fermiony jsou si natolik blízko, že se silně projevuje Pauliho vylučovací princip, ale zase natolik daleko, aby další druhy interakcí mezi nimi, např. vzájemný rozptyl elektronů doprovázený výměnami fotonů, byly zanedbatelné. Pak opět můžeme vyjadřovat energiové hladiny E_l celého Fermiho plynu pomocí energiových hladin ε_s osamoceného fermionu podobně, jako jsme to učinili v případě ideálního plynu (viz odst. 6.3 od str. 47). Je-li fermion uvězněn v krabici tvaru krychle o hraně L a objemu $V = L^3$, řešením stacionární Schrödingerovy rovnice dostáváme tentýž výraz pro energie ε_s jednotlivých stavů, jako (6.13) na str. 48:

$$\varepsilon_{\nu_x, \nu_y, \nu_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2), \quad (7.1)$$

kde m je hmotnost fermionu (elektronu) a ν_x , ν_y a ν_z jsou opět jeho kvantová čísla. Zde je třeba připomenout, že fermiony jsou částice s polovinovým spinem, takže ve skutečnosti mohou existovat dva fermiony se stejnými kvantovými čísly ν_x , ν_y , ν_z , ale pak musí mít opačné spiny. Při výpočtu důležitých veličin charakterizujících Fermiho plyn tedy budeme celý výraz násobit 2 právě kvůli spinu, jak pokaždé upozorníme.

Opět zkonstruujeme reciproký prostor jako na obr. 6.4 na str. 49. Pokud hrana L krabice je velmi velká ve srovnání s de Broglieho vlnovou délkou fermionů, pak jsou body přináležející každé trojici čísel ν_x , ν_y , ν_z tak hustě rozmístěné, že můžeme opět přejít ke spojitým veličinám, tedy

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 \nu^2}{L^2}, \quad (7.2)$$

a pomocí hustoty stavů (viz (6.20) na str. 48)

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{1}{4} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon}, \quad (7.3)$$

vyjadřovat sumace pomocí integrálů stejně, jako jsme to prováděli v odst. 6.3 (od str. 47).

K výpočtům ještě potřebujeme znát střední hodnotu počtu fermionů v každém stavu. Rozdělíme Fermiho plyn na subsystém + rezervoár takto: vybereme si stav s energiovou hladinou ε_s a ten prohlásíme za subsystém. Fermiony jsou rezervoárem. Subsystém je v tepelném i difúzním kontaktu s rezervoárem a v důsledku Pauliho vylučovacího principu v něm může být buď 0 fermionů odpovídající energii systému $E_s = 0$, anebo 1 fermion odpovídající energii systému $E_s = \varepsilon_s$. Střední hodnota počtu fermionů s energií ε_s tedy podle (5.23) na str. 39 bude dána:

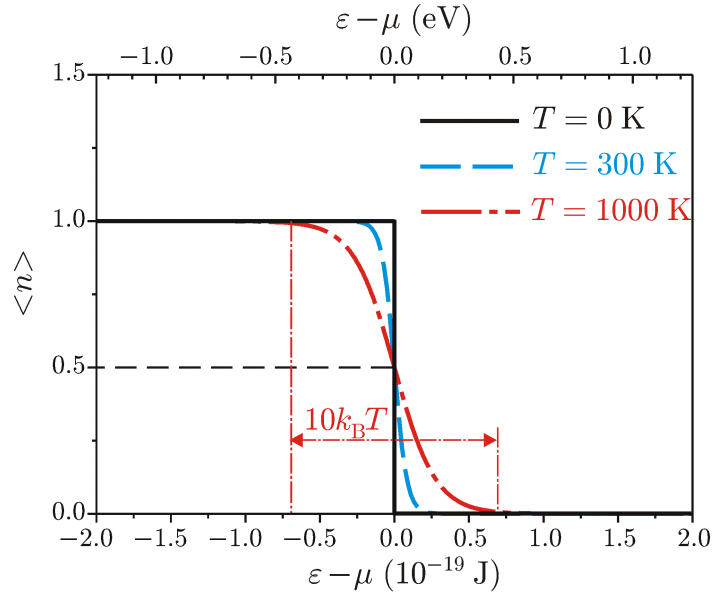
$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n=0}^1 n [e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}]^n}{\sum_{n=0}^1 [e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}]^n} = \frac{0 + 1 \cdot e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}}{1 + e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}}. \quad (7.4)$$

Rozšířením zlomku výrazem $e^{(\varepsilon_s-\mu)/k_B T}$ dostáváme *Fermiho-Diracovo rozdělení*

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s-\mu)/k_B T} + 1} \equiv f_{\text{FD}}(\varepsilon_s). \quad (7.5)$$

Po přechodu ke spojitým veličinám opustíme index s :

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.6)$$



Obr. 7.1: Fermiho-Diracovo rozdělení (7.6) pro tři různé teploty. Pro teplotu $T = 1000$ K je vyznačen interval energií $10k_B T$ okolo nuly, kde se rozdělení významně mění.

Na obr. 7.1 je znázorněno Fermiho-Diracovo rozdělení pro tři různé teploty. Zaměříme se nejdříve na teplotu 0 K (černá lomená čára). Na grafu vidíme, že střední hodnota počtu fermionů v každé hladině je rovna 1, když $\varepsilon - \mu < 0$, a rovna 0, když $\varepsilon - \mu > 0$. To znamená, že hladiny jsou zaplněny 1 fermionem až po jistou hladinu, označíme ji ε_F , rovnou chemickému potenciálu μ . Od této hladiny výše jsou všechny další nezaplněny. Energii ε_F nejvýše zaplněné hladiny se říká *Fermiho energie* a takový plyn fermionů se

nazývá *kompletně degenerovaný Fermiho plyn*. Pro teplotu $T = 0$ K je tedy chemický potenciál roven Fermiho energii:

$$\mu(0) = \varepsilon_F. \quad (7.7)$$

Tu vypočítáme následujícím způsobem. Celkový počet fermionů N je roven součtu středních počtů fermionů ve všech stavech (viz (5.25) na str. 39), tedy:

$$N = \sum_s 2\langle n_s \rangle = \sum_s 2f_{\text{FD}}(\varepsilon_s), \quad (7.8)$$

kde střední hodnotu počtu částic $\langle n_s \rangle$ násobíme 2 kvůli spinu, jak jsme poznamenali v úvodu tohoto odstavce. Přechodem ke spojitým veličinám nahradíme sumaci integrací pomocí hustoty stavů (7.3):

$$N = \int_0^\infty 2f_{\text{FD}}(\varepsilon)\mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.9)$$

Jak jsme již zjistili, pro $T = 0$ K je Fermiho-Diracovo rozdělení rovno 1, když $\varepsilon < \varepsilon_F$, a rovno 0, když $\varepsilon > \varepsilon_F$. Integrace tedy bude snadná:

$$N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{3} \frac{(2m\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2}. \quad (7.10)$$

Fermiho energie je tedy dána výrazem

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (7.11)$$

kde N/V je koncentrace fermionů.

Pokud je teplota vyšší než 0 K, vidíme na obr. 7.1, že je již nenulová pravděpodobnost obsazení stavů s vyšší energií než μ . Tím ovšem zase klesá obsazení stavů s energií těsně pod μ . Při vyšších teplotách se tedy může statisticky měnit energie pouze fermionům z hladin blízkých μ . Obsazení stavů s podstatně nižšími energiemi však zůstává nadále nedotčeno. Toto chování fermionů je příčinou některých odlišných vlastností Fermiho plynu ve srovnání se systémy jiných částic, jak v dalším uvidíme.

Jestliže platí, že $k_B T \gg \varepsilon_F$, tedy pokud je teplota „velmi vysoká“ nebo Fermiho plyn „velmi řídký“, pak pro energie $\varepsilon \gg k_B T$ je exponenciální funkce ve jmenovateli Fermiho-Diracova rozdělení podstatně větší než 1. Toto rozdělení pak můžeme pro dané energie aproximovat stejným Boltzmannovým rozdělením (6.8) na str. 46 jako v případě Boseho-Einsteinova rozdělení:

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \simeq e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T}. \quad (7.12)$$

Tyto teploty však převyšují teploty tání většiny kovů. Naopak s „řídkými“ Fermiho plyny se můžeme setkat u slabě dotovaných polovodičů, avšak těmi se v tomto textu zabývat nebudeme. Budeme se věnovat pouze Fermiho plynu tvořenému vodivostními elektrony v kovech s typickými koncentracemi $N/V \sim 10^{28} \text{ m}^{-3}$ za nízkých až „zvýšených“ teplot (zhruba do 10^3 K). To znamená, že se Fermiho-Diracovo rozdělení liší jen „málo“ od skokové funkce při 0 K. Takovému plynu říkáme *degenerovaný Fermiho plyn* a aproximaci (7.12) pro výpočty hodnot veličin, jež jej charakterizují, bohužel nemůžeme využít.

7.2 Chemický potenciál

Budeme postupovat podobně jako v případě ideálního plynu. Vyjádříme počet N fermionů pomocí součtů obsazení jednotlivých hladin podle (7.9) pro $T > 0$:

$$N = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.13)$$

Jak jsme již poznamenali, Fermiho-Diracovo rozdělení nyní nelze aproximovat Boltzmannovým rozdělením tak, jak jsme to učinili u ideálního plynu. Ze vztahu (7.13) zároveň ani není možné vyjádřit chemický potenciál explicitně. Budeme tedy závislost $\mu(T)$ hledat v rámci následující aproximace: Pro teploty nižší než zhruba 10^3 K u kovů platí, že $\mu \gg k_B T$. S tímto předpokladem lze integrál přibližně vypočítat (viz (C.11) v Dodatku C na str. 121) a dostáváme

$$N = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\frac{2\mu^{3/2}}{3} + \frac{(\pi k_B T)^2}{12\sqrt{\mu}} \right]. \quad (7.14)$$

Nyní přejdeme k výpočtu závislosti chemického potenciálu μ Fermiho plynu na teplotě T za stejného předpokladu, tj. $\mu \gg k_B T$. Ve Fermiho plynu je konstantní počet fermionů, tedy musí platit:

$$\frac{dN}{dT} = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\sqrt{\mu} \frac{d\mu}{dT} + \frac{T(\pi k_B)^2}{6\sqrt{\mu}} - \frac{(\pi k_B T)^2}{24\mu^{3/2}} \frac{d\mu}{dT} \right] = 0. \quad (7.15)$$

Pokud má být derivace nulová, pak výraz v závorce musí vymizet. Dostáváme tedy diferenciální rovnici

$$\left[\sqrt{\mu} - \frac{(\pi k_B T)^2}{24\mu^{3/2}} \right] \frac{d\mu}{dT} = -\frac{T(\pi k_B)^2}{6\sqrt{\mu}}. \quad (7.16)$$

Vydělením obou stran $\sqrt{\mu}$ tuto rovnici upravíme do tvaru

$$\left[1 - 24\pi^2 \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \frac{d\mu}{dT} = -\frac{(\pi k_B)^2 T}{6\mu}. \quad (7.17)$$

Na základě předpokladu, že $\mu \gg k_B T$, zanedbáme v závorce výraz s $(k_B T/\mu)^2$. Máme tedy diferenciální rovnici

$$\frac{d\mu}{dT} \simeq -\frac{(\pi k_B)^2 T}{6\mu}, \quad (7.18)$$

kterou řešíme separací proměnných:

$$\mu d\mu = -\frac{(\pi k_B)^2}{6} T dT \quad \Rightarrow \quad \mu(T) = \sqrt{[\mu(0)]^2 - \frac{(\pi k_B T)^2}{6}}, \quad (7.19)$$

kde $\mu(0)$ je chemický potenciál při teplotě 0 K. Vytknutím $[\mu(0)]^2$ z odmocniny dostáváme

$$\mu(T) = \mu(0) \sqrt{1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu(0)} \right)^2}. \quad (7.20)$$

Stále platí předpoklad, že $\mu \gg k_B T$, tedy

$$\frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu(0)} \right)^2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \mu(T) \simeq \mu(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu(0)} \right)^2 \right]. \quad (7.21)$$

Dosazením ε_F za $\mu(0)$ (viz (7.7)) konečně dostáváme závislost $\mu(T)$ za předpokladu, že $\mu \gg k_B T$:

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F}. \quad (7.22)$$

Příklad 8

Vypočítejte závislost chemického potenciálu vodivostních elektronů zlata na teplotě za předpokladu, že $\mu \gg k_B T$.

Řešení:

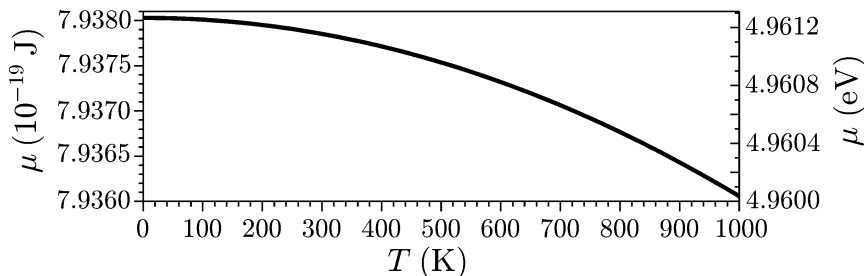
Koncentrace vodivostních elektronů ve zlatě je $c = N/V \simeq 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Pak

$$\varepsilon_F = (3\pi^2 c)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \simeq 7,9380 \cdot 10^{-19} \text{ J} \simeq 4,9612 \text{ eV}.$$

Při teplotě $T = 1000 \text{ K}$ je $k_B T \simeq 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. Vidíme, že $\mu(0) = \varepsilon_F \gg k_B T$ je splněno. Předpoklad $\mu \gg k_B T$ tedy bude rovněž splněn, pokud chemický potenciál nebude s teplotou klesat „příliš rychle“. Závislost chemického potenciálu na teplotě pak bude

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F} \simeq (7,9380 \cdot 10^{-19} - 1,97 \cdot 10^{-28} T^2) \text{ J} \simeq (4,9612 - 1,23 \cdot 10^{-9} T^2) \text{ eV}.$$

Graf závislosti chemického potenciálu zlata na teplotě je na obr. 7.2. Vidíme, že pokles chemického potenciálu je v uvedeném intervalu teplot velmi malý. Graf Fermiho-Diracova rozdělení (7.6) pro zlato za různých teplot je na obr. 7.3.



Obr. 7.2: Závislost chemického potenciálu zlata na teplotě.

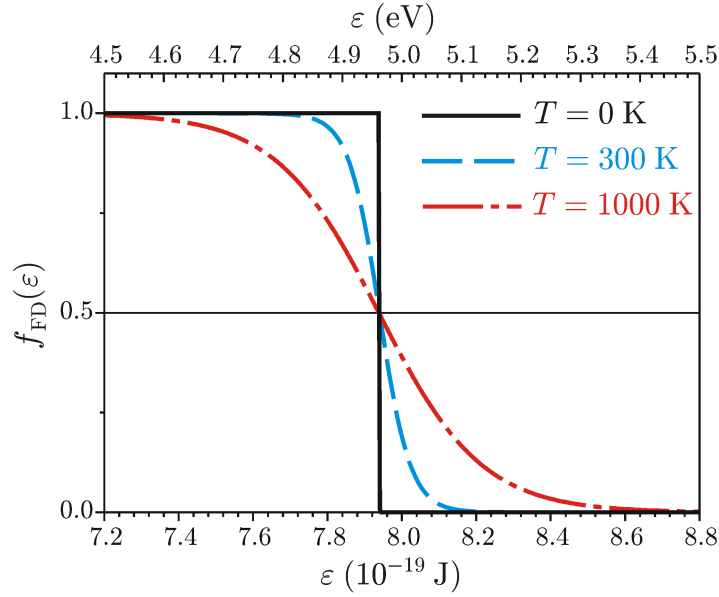
7.3 Vnitřní energie

Vnitřní energii Fermiho plynu vypočítáme podle (5.27) na str. 40 následujícím způsobem:

$$U = \sum_s \varepsilon_s 2 \langle n_s \rangle = \sum_s \varepsilon_s 2 f_{\text{FD}}(\varepsilon_s) \rightarrow U = \int_0^\infty \varepsilon 2 f_{\text{FD}}(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7.23)$$

kde střední hodnota počtu částic n je opět násobena 2 kvůli spinu fermionů. Dosazením za $f_{\text{FD}}(\varepsilon)$ z (7.6) a $\mathcal{D}(\varepsilon)$ z (7.3) dostáváme

$$U = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.24)$$



Obr. 7.3: Fermiho-Diracovo rozdělení (7.6) vodivostních elektronů zlata za tří různých teplot. Z důvodu lepší rozlišitelnosti křivek vodorovná osa nezačíná od nulové energie.

Provedeme integraci za předpokladu, že $\mu \gg k_B T$, (viz (C.12) v Dodatku C na str. 121) a po úpravě máme výsledek:

$$U = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5} + \frac{(\pi k_B T)^2}{4} \sqrt{\mu} \right] = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V \mu^{\frac{5}{2}}}{\hbar^3 \pi^2} \left[\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \quad (7.25)$$

Zanedbáme-li člen s $(k_B T/\mu)^2$ a dosadíme-li za $\mu \simeq \varepsilon_F$, dostáváme přibližný výraz

$$U \simeq \frac{1}{5} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} (\varepsilon_F)^{\frac{5}{2}}. \quad (7.26)$$

Z výrazu pro Fermiho energii (7.11) plyne

$$\frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} = \frac{3N}{(\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}}}. \quad (7.27)$$

Pak

$$U \simeq \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (7.28)$$

Střední hodnotu energie jednoho fermionu můžeme vyjádřit z (5.39) na str. 42:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (7.29)$$

Důvod, proč není střední hodnota energie fermionu rovna polovině ε_F , spočívá v hustotě stavů. Podle ní existuje v trojrozměrném prostoru méně způsobů, jak částice může mít nižší energii, ve srovnání s počtem způsobů odpovídajících vyšší energii. Jinými slovy: částic s vyšší energií je více než částic s nižší energií. Střední hodnota energie fermionu tedy musí být větší než $\varepsilon_F/2$.

7.4 Entropie

V následujícím odstavci budeme počítat tepelnou kapacitu Fermiho plynu. Kdybychom v (7.25) použili aproximaci $\mu \simeq \varepsilon_F$ a parciálně derivovali U podle T (viz (6.76) na str. 57), dostali bychom výsledek, který se od správného liší faktorem $3/2$. Důvodem je to, že se zde projevuje závislost μ na T , byť není příliš „výrazná“. Aproximace $\mu \simeq \varepsilon_F$ však postačuje při vyjádření tepelné kapacity pomocí entropie S Fermiho plynu, kterou nyní vypočítáme.

Vzhledem k tomu, že ve výpočtech vystupuje chemický potenciál, jehož závislost na teplotě umíme vyjádřit jen přibližně, bude vhodné entropii Fermiho plynu získat z dalšího termodynamického potenciálu, tzv. *grandkanonického potenciálu*, někdy též nazývaném Landauův potenciál. Jeho úplný diferenciál opět dostaneme užitím Legendreovy duální transformace z termodynamické identity (viz (4.3))

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (7.30)$$

následujícím způsobem: K oběma stranám přičteme výraz $d(-TS - \mu N)$. Pak

$$d(U - TS - \mu N) = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (7.31)$$

Veličina v závorce je grandkanonický potenciál

$$\Omega \equiv U - TS - \mu N. \quad (7.32)$$

Jeho úplný diferenciál je

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu, \quad (7.33)$$

z jehož tvaru vidíme, že Ω je funkcí T , V a μ , a platí

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N. \quad (7.34)$$

Závislost grandkanonického potenciálu na μ a ne na N naznačuje, že se tento termodynamický potenciál hodí při popisu systémů s proměnným počtem částic. Ukáže se však vhodným i pro náš výpočet tepelné kapacity Fermiho plynu, neboť, jak jsme již zjistili, chemický potenciál Fermiho plynu se explicitně vyjádřit nepodařilo. Jsme tedy nuceni chemický potenciál ve vyjádřeních ponechat, ale prostřednictvím Ω budeme moci parciálně derivovat při konstantním μ .

Legendreovou duální transformací však můžeme přejít k libovolnému souboru proměnných s μ . Proč je tedy důležitý právě tento termodynamický potenciál závislý na proměnných T , V a μ ? Důvodem je to, že grandkanonický potenciál Ω jakéhokoli systému lze získat přímo z velké statistické sumy Ξ podobně, jako volnou energii F můžeme vyjádřit pomocí statistické sumy Z (viz (6.49) na str. 54). Vyjdeme z Boltzmannovy definice

entropie (5.57) na str. 44:

$$\begin{aligned}
S &= -k_B \sum_s \sum_n P_{s,n} \ln P_{s,n} = -k_B \sum_s \sum_n \left[\frac{1}{\Xi_s} e^{(n\mu-E)/k_B T} \ln \left(\frac{1}{\Xi_s} e^{(n\mu-E)/k_B T} \right) \right] \\
&= -k_B \sum_s \sum_n \left[\frac{1}{\Xi_s} e^{(n\mu-E)/k_B T} \left(\frac{n\mu-E}{k_B T} - \ln \Xi_s \right) \right] \\
&= \sum_s \sum_n \left[\frac{1}{\Xi_s T} E e^{(n\mu-E)/k_B T} - \frac{n\mu}{\Xi_s T} e^{(n\mu-E)/k_B T} + \frac{k_B \ln \Xi_s}{\Xi_s} e^{(n\mu-E)/k_B T} \right] \\
&= \frac{1}{T} \sum_s \frac{1}{\Xi_s} \sum_n E e^{(n\mu-E)/k_B T} - \frac{\mu}{T} \sum_s \frac{1}{\Xi_s} \sum_n n e^{(n\mu-E)/k_B T} + \\
&+ k_B \sum_s \frac{\ln \Xi_s}{\Xi_s} \sum_n e^{(n\mu-E)/k_B T}.
\end{aligned} \tag{7.35}$$

V první dvojité sumě poznáváme vnitřní energii U :

$$\sum_s \frac{1}{\Xi_s} \sum_n E e^{(n\mu-E)/k_B T} = \sum_s \langle E_s \rangle = \langle E \rangle \equiv U$$

a ve druhé počet částic N v systému:

$$\sum_s \frac{1}{\Xi_s} \sum_n n e^{(n\mu-E)/k_B T} = \sum_s \langle n_s \rangle = \langle N \rangle \equiv N.$$

Druhá suma ve třetím členu zřejmě představuje velkou statistickou sumu Ξ_s odpovídající s -tému stavu částic, viz (5.21) na str. 38. Výsledkem je tedy vztah

$$S = \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} N + k_B \sum_s \ln \Xi_s, \tag{7.36}$$

odkud dostáváme vyjádření Ω ve tvaru

$$U - TS - \mu N \equiv \Omega = -k_B T \sum_s \ln \Xi_s. \tag{7.37}$$

Grandkanonický potenciál je tedy dán sumací přes všechny jednotlivé stavy částic. Protože jsou termodynamické potenciály aditivními veličinami, můžeme rovněž napsat grandkanonický potenciál odpovídající s -tému stavu částic:

$$\Omega_s = -k_B T \ln \Xi_s. \tag{7.38}$$

Opět zde máme jakýsi „most“ mezi statistickou fyzikou a termodynamikou podobně jako (6.49) na str. 54, tentokrát mezi velkou statistickou sumou a grandkanonickým potenciálem. Užitím tohoto vztahu lze popsat vlastnosti komplexnějších systémů, kterými se zde zabývat nebudeme, např. chování elektronů ve vnějším magnetickém poli, plyn relativistických elektronů atd. Na Fermiho plynu si ukážeme, že je tento výsledek správný. Nejdříve vypočítáme grandkanonický potenciál subsystému odpovídajícímu s -tému stavu fermionů s energií ε_s . V subsystému může být buď 0 fermionů odpovídající nulové energii subsystému anebo 1 fermion odpovídající energii subsystému ε_s , tedy podle (5.21) na str. 38 je velká statistická suma tohoto subsystému ve tvaru

$$\Xi_s = \sum_{n=0}^1 [e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}]^n = 1 + e^{(\mu-\varepsilon_s)/k_B T}. \tag{7.39}$$

Dosazením Ξ_s do (7.38) tedy dostáváme

$$\Omega_s = -k_B T \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}]. \quad (7.40)$$

Podle (7.34) záporně vzatá derivace Ω_s podle μ při konstantních T a V by měla být rovna počtu fermionů v tomto subsystému (reprezentujícího stav s energií ε_s):

$$-\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T \frac{e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}}{1 + e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}} \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.41)$$

Tento výraz je však roven Fermiho-Diracovu rozdělení (7.5), které vskutku udává střední počet částic ve stavu s . Grandkanonický potenciál Fermiho plynu je roven součtu všech grandkanonických potenciálů odpovídajících jednotlivým stavům fermionů, tzn.

$$\Omega = \sum_s 2\Omega_s = -2k_B T \sum_s \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon_s)/k_B T}], \quad (7.42)$$

kde 2 znovu odpovídá dvěma možným spinům fermionů. Od sumace opět přejdeme pomocí hustoty stavů $\mathcal{D}(\varepsilon)$ k integraci, tedy

$$\Omega = -2k_B T \int_0^\infty \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}] \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.43)$$

Po dosazení za hustotu stavů (7.3) dostáváme

$$\Omega = -\frac{k_B T}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}] \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (7.44)$$

Nevlastní integrál vyjádříme pomocí per partes ve tvaru

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}] \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \\ & = \frac{2\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{3} \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}] \Big|_0^\infty + \frac{2}{3k_B T} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}}{1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (7.45)$$

První člen je roven nule, neboť, když $x \rightarrow \infty$, funkce e^{-x} konverguje k nule rychleji než funkce $x^{3/2}$ k nekonečnu. Integrand v integrálu rozšíříme výrazem $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}$ a dostáváme pro grandkanonický potenciál Fermiho plynu vyjádření:

$$\Omega = -\frac{1}{3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.46)$$

Porovnáme-li toto vyjádření s výrazem pro vnitřní energii (7.24), zjistíme, že platí

$$\Omega = -\frac{2}{3} U. \quad (7.47)$$

Je zajímavé, že tento vztah mezi grandkanonickým potenciálem a vnitřní energií platí pro všechny částice, tedy i pro ty, jež se řídí Boseho-Einsteinovým rozdělením a tedy platí např. i pro plyn.

Nyní uvedeme ještě zbývající termodynamický potenciál. Opět vyjdeme z termodynamické identity (4.3)

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \quad (7.48)$$

K oběma stranám přičteme výraz $d(-TS + pV)$ a dostaneme

$$d(U - TS + pV) \equiv dG = -S dT + V dp + \mu dN. \quad (7.49)$$

Výraz v závorce je *Gibbsův potenciál*:

$$G \equiv U - TS + pV. \quad (7.50)$$

Z úplného diferenciálu (7.49) plyne, že G je funkcí T , p a N a platí, že

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu. \quad (7.51)$$

Gibbsův potenciál je vhodný pro popis změny stavu systémů, při nichž je znám průběh teploty nebo tlaku. Často se využívá pro výpočty chemických reakcí. Lze totiž např. ukázat, že za konstantní teploty a konstantního tlaku systém, ve kterém spontánně probíhají chemické reakce exotermické či endotermické, spěje k minimu Gibbsova potenciálu.

Shrneme nyní některé termodynamické potenciály tak, že je napíšeme jako funkce příslušných veličin v co nejobecnějším tvaru. Při tom si uvědomíme, že veličiny S , V a N jsou veličinami extenzivními neboli aditivními: rozdělíme-li systém na více částí, výsledná hodnota extenzivních veličin je rovna součtu hodnot těchto veličin popisujících jednotlivé části. Můžeme např. říci, že S/N je entropie připadající na jednu částici. Naproti tomu veličiny T a p jsou veličinami intenzivními — nejsou aditivní. Např. výraz p/N v žádném případě nemůžeme interpretovat jako „tlak připadající na jednu částici“. Na základě těchto úvah můžeme psát:

$$U = U(S, V, N) = Nf\left(\frac{S}{N}; \frac{V}{N}\right), \quad (7.52a)$$

$$H = H(S, p, N) = Nf\left(\frac{S}{N}; p\right), \quad (7.52b)$$

$$F = F(T, V, N) = Nf\left(T; \frac{V}{N}\right), \quad (7.52c)$$

$$G = G(T, p, N) = Nf(T; p), \quad (7.52d)$$

kde f je vždy nějaká funkce příslušných proměnných. Výraz (7.52d) popisující Gibbsův potenciál je pro nás velmi zajímavý. Tím, že T i p jsou intenzivními veličinami, nemůžeme N „vytknout“. Parciální derivace G podle N při konstantních T a p je však podle (7.51) rovna μ , tedy musí nutně platit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu = f(T; p). \quad (7.53)$$

To je důležitý výsledek: chemický potenciál je ve své podstatě vždy jen funkcí T a p , nikoli N . To ovšem zároveň podle (7.52d) znamená něco velmi podstatného:

$$G = \mu N. \quad (7.54)$$

Vidíme, že chemický potenciál je roven Gibbsově potenciálu vztaženém na jednu částici. Dospíváme však ještě k dalšímu důležitému závěru. Pokud

$$G \equiv U - TS + pV = \mu N, \quad (7.55)$$

pak

$$U - TS - \mu N \equiv \Omega = -pV. \quad (7.56)$$

Ověříme si naše závěry jednoduchým výpočtem: z (7.47) lze ihned dospět ke stavové rovnici ideálního jednoatomového plynu s vnitřní energií $U = 3Nk_B T/2$:

$$\Omega = -\frac{2}{3}U = -pV \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_B T. \quad (7.57)$$

Nyní již přikročíme k vyjádření grandkanonického potenciálu Fermiho plynu. Z (7.47) a (7.25) ihned dostáváme

$$\Omega = -\frac{1}{3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5} + \frac{(\pi k_B T)^2}{4} \sqrt{\mu} \right]. \quad (7.58)$$

Celkový počet částic N by měl být roven záporně vzaté derivaci Ω podle μ (viz (7.34)). Ověříme si, že toto platí:

$$-\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{1}{3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\mu^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{8} \frac{(\pi k_B T)^2}{\sqrt{\mu}} \right] = N. \quad (7.59)$$

Po úpravě dostáváme

$$N = \frac{1}{2} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \left[\frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3} + \frac{1}{12} \frac{(\pi k_B T)^2}{\sqrt{\mu}} \right], \quad (7.60)$$

což je vskutku ten výsledek, který jsme již dostali (viz (7.14)).

Z grandkanonického potenciálu již snadno dostaneme entropii Fermiho plynu (viz (7.34)):

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{1}{6} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V \sqrt{\mu}}{\hbar^3} k_B^2 T. \quad (7.61)$$

Pro výpočet entropie Fermiho plynu je tedy opravdu vhodný právě grandkanonický potenciál, neboť při jeho derivaci podle teploty se za konstantní považuje objem a chemický potenciál, na kterých tento potenciál explicitně závisí. Z entropie již můžeme vypočítat tepelnou kapacitu Fermiho plynu, kterou se budeme zabývat v následujícím odstavci.

7.5 Tepelná kapacita

Jak jsme již poznamenali v úvodu předchozího odstavce, aproximace $\mu \simeq \varepsilon_F$ pro vyjádření tepelné kapacity z entropie postačuje. Tedy

$$S \simeq \frac{1}{6} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V \sqrt{\varepsilon_F}}{\hbar^3} k_B^2 T. \quad (7.62)$$

Z výrazu pro Fermiho energii (7.11) plyne

$$\sqrt{\varepsilon_F} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m}} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (7.63)$$

Pak entropii přepíšeme do tvaru:

$$S = \frac{2}{3} \frac{mV}{\hbar^2} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} k_B^2 T = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} N k_B^2 T. \quad (7.64)$$

Nakonec z (6.77) získáme tepelnou kapacitu Fermiho plynu:

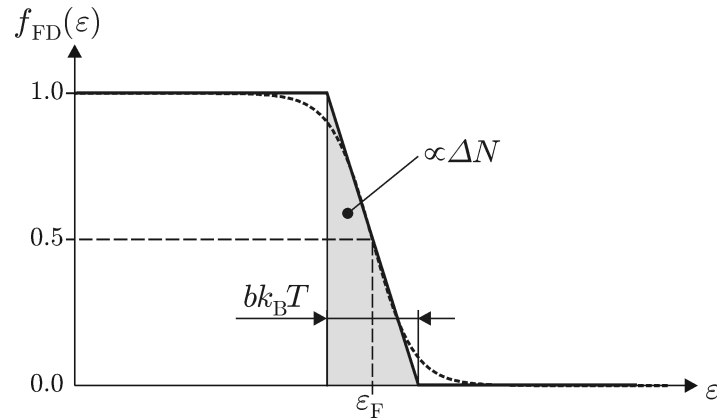
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} N k_B^2 T. \quad (7.65)$$

Vidíme, že v tomto speciálním případě platí $S = C_V$, neboť entropie je ve tvaru $S(T, V, N) = T f(V, N)$. Měrnou tepelnou kapacitu Fermiho plynu při konstantním tlaku nebudeme počítat, protože za předpokladu, že $\mu \gg k_B T$, platí $C_V \simeq C_p$.

V následující kapitole při výpočtu tepelné kapacity pevné látky zjistíme, že za pokojové teploty je podstatně větší než tepelná kapacita vodivostních elektronů v kovu. Důvod spočívá v tom, že za pokojové teploty je většina stavů pod Fermiho energií ε_F obsazena a fermiony tudíž nemohou přijetím energie přecházet do stavů s vyšší energií. Příjmem či výdejem tepla při změně teploty jsou zasaženy pouze elektrony v úzkém intervalu okolo ε_F . Šířku tohoto intervalu nyní odhadneme. Označíme počet elektronů ΔN , které se účastní příjmu nebo výdeje tepla. Tepelnou kapacitu vodivostních elektronů přibližně vyjádříme pomocí tepelné kapacity ideálního plynu obsahujícího ΔN částic (viz (6.78) na str. 57):

$$C_V \simeq \frac{3}{2} \Delta N k_B. \quad (7.66)$$

ΔN bude odpovídat počtu vodivostních elektronů s energiemi okolo ε_F z jistého intervalu šířky $b k_B T$, kde b je bezrozměrné číslo. Fermiho-Diracovo rozdělení (7.6) na tomto intervalu nahradíme lineární funkcí, přičemž $f_{FD}(\varepsilon_F) \simeq 1/2$, viz obr. 7.4. Hustotu stavů (7.3) zde budeme předpokládat přibližně konstantní, tedy $\mathcal{D}(\varepsilon) \simeq \mathcal{D}(\varepsilon_F)$.



Obr. 7.4: Nahrazení Fermiho-Diracova rozdělení lineární funkcí v intervalu energií $b k_B T$ okolo ε_F . Vyznačená plocha pod touto funkcí je úměrná počtu ΔN volných elektronů, které se nejvíce podílejí na tepelné kapacitě.

Pak ΔN zřejmě můžeme přibližně vyjádřit

$$\Delta N \simeq 2 f_{FD}(\varepsilon_F) \mathcal{D}(\varepsilon_F) b k_B T = \frac{1}{4} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon_F} b k_B T, \quad (7.67)$$

kde 2 je kvůli spinu. Dosazením ΔN do (7.66) dostáváme

$$C_V \simeq \frac{3}{8} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{\varepsilon_F} b k_B^2 T = \frac{9b}{4\pi^2} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} N k_B^2 T. \quad (7.68)$$

Vidíme, že tento přibližný výraz se od přesného (7.65) liší pouze prvním zlomkem. Hodnota b tedy musí být taková, aby se tento zlomek rovnal 1, neboli

$$b = \frac{4\pi^2}{9} \simeq 4,4. \quad (7.69)$$

K tepelné kapacitě vodivostních elektronů tedy nejvíce přispívají elektrony okolo Fermiho energie z intervalu energií o šířce zhruba $4,4k_{\text{B}}T$. V grafu na obr. 7.1 je znázorněn interval $10k_{\text{B}}T$, tedy zhruba 2 krát větší.

Jak uvidíme v další kapitole, za „velmi nízkých“ teplot je tepelná kapacita vodivostních elektronů v kovu naopak vyšší než tepelná kapacita pevné látky. Důvodem je to, že za nízkých teplot se v kmitech mřížky pevné látky v základním stavu silně projevuje kvantování, zatímco v důsledku Pauliho vylučovacího principu i při $T = 0$ nemohou být všechny elektrony v základním stavu. Naopak, jak víme, k tepelné kapacitě přispívají elektrony s energiemi blízkými Fermiho energii, která je daleko vyšší než energie základního stavu, a kvantování se tudíž neprojevuje.

8 Pevná látka

Silové působení mezi částicemi v pevné látce je natolik silné, že již nevystačíme s dosavadním popisem pomocí systému neinteragujících nebo slabě interagujících částic vhodným pro plyny. Budeme tedy hledat modely, jež termodynamické chování pevné látky dobře vystihnou.

8.1 Einsteinův model

Model, který v následujícím hodláme popsat, byl důležitým zejména pro věrohodnost rodící se kvantové teorie na začátku 20. století a navrhl jej Albert Einstein. Vyšel z předpokladu, že částice jsou v pevné látce zkondenzovány do uspořádaných (krystalových) či neuspořádaných (amorfních) struktur a jejich charakteristickým pohybem je kmitání okolo své rovnovážné polohy. Změnu energie $\Delta\varepsilon$ těchto kmitů však nepovažoval za libovolně malou, ale za celočíselný násobek $\hbar\omega$, kde ω je rezonanční úhlová frekvence kmitů. Téměř o čtvrt století později se tato hypotéza potvrdila formulací základů moderní kvantové mechaniky. Podle ní se možné energie kvantového harmonického oscilátoru vypočítají řešením jednorozměrné stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} + V_{\text{int}}(r)\varphi(r) = \varepsilon\varphi(r), \quad (8.1)$$

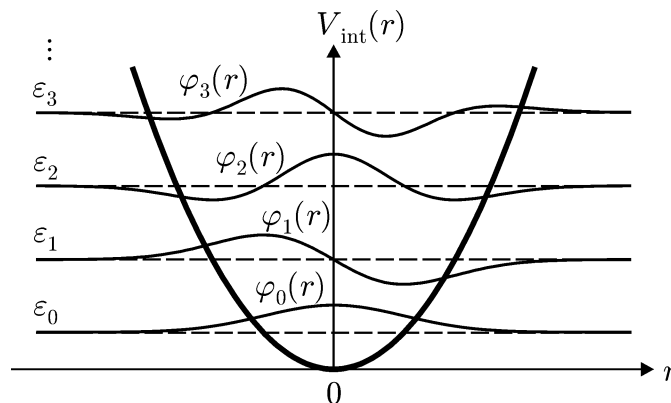
kde m je hmotnost oscilující částice v silovém poli charakterizovaném potenciálem

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2. \quad (8.2)$$

Řešením rovnice (8.1) dostáváme vlnové funkce $\varphi_s(r)$, kde $s = 0, 1, 2, \dots$, popisující kvantové stavy oscilátoru, kterým odpovídají energie

$$\varepsilon_s = \left(s + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \quad (8.3)$$

Na obr. 8.1 je znázorněn graf funkce $V_{\text{int}}(r)$ a první čtyři řešení Schrödingerovy rovnice (8.1) s naznačenými příslušnými energiemi.



Obr. 8.1: Graf potenciální energie $V_{\text{int}}(r)$ kvantového harmonického oscilátoru. Do grafu jsou rovněž zakresleny vlnové funkce $\varphi_0(r)$, $\varphi_1(r)$, $\varphi_2(r)$ a $\varphi_3(r)$ odpovídající energiím ε_0 , ε_1 , ε_2 a ε_3 oscilátoru.

Uvažujeme tedy o N kvantových harmonických oscilátorech, které navzájem spolu neinteragují, pouze tvoří systém tepelně spojený s lázní o teplotě T . K termodynamickému popisu tohoto systému opět využijeme konceptu rezervoár + subsystém. Nyní bude subsystém odpovídat jednomu z oscilátorů, rezervoár tvoří lázeň. Subsystém, který je v tepelném kontaktu (nikoli difúzním, neboť je v subsystému neustále týž oscilátor), tedy může mít možné energie rovnající se možným energiím tohoto oscilátoru (viz (8.3)). Statistická suma Z_1 subsystému bude podle (5.30) na str. 41 následující:

$$Z_1 = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_s/k_B T} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-(s+1/2)\hbar\omega/k_B T}. \quad (8.4)$$

Pravděpodobnost, že oscilátor bude mít energii ε_s odpovídající s -tému stavu, tedy můžeme vyjádřit podle (5.31) na str. 41 takto:

$$P_s = \frac{1}{Z_1} e^{-\varepsilon_s/k_B T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T} e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega/2k_B T} e^{-s\hbar\omega/k_B T}} = \frac{e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/k_B T}}. \quad (8.5)$$

Střední hodnota energie oscilátoru pak bude (viz (5.36) na str. 41):

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{Z_1} \sum_{s=0}^{\infty} \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} = \sum_{s=0}^{\infty} \varepsilon_s P_s. \quad (8.6)$$

Za ε_s a P_s dosadíme a dostáváme

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega \frac{\sum_{s=0}^{\infty} (s + \frac{1}{2}) e^{-s\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/k_B T}} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s (e^{-\hbar\omega/k_B T})^s}{\sum_{s=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/k_B T})^s}. \quad (8.7)$$

Podíl obou sum vyřešíme zavedením substituce $X \equiv e^{-\hbar\omega/k_B T}$. Ve jmenovateli pak poznáme nekonečnou geometrickou řadu (6.3) na str. 45 a v čitateli nekonečnou řadu, kterou jsme určili derivací nekonečné geometrické řady podle s (viz (6.4) na těžší straně):

$$\frac{\sum_{s=0}^{\infty} s X^s}{\sum_{s=0}^{\infty} X^s} = \frac{X}{1 - X}, \quad (8.8)$$

což platí za předpokladu, že $|X| < 1$. Po zpětném dosazení za X se poměr sum vyjádří takto:

$$\frac{\sum_{s=0}^{\infty} s (e^{-\hbar\omega/k_B T})^s}{\sum_{s=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/k_B T})^s} = \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}. \quad (8.9)$$

Rozšířením zlomku výrazem $e^{\hbar\omega/k_B T}$ tak dospíváme k výrazu pro střední hodnotu energie kvantového harmonického oscilátoru ve tvaru

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (8.10)$$

Vnitřní energii systému N kvantových harmonických oscilátorů, který má teplotu T , získáme podle (5.39) na str. 42:

$$U = N\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}N\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (8.11)$$

Graf závislosti $U/(N\hbar\omega)$ na teplotě je ukázán na obr. 8.2a).

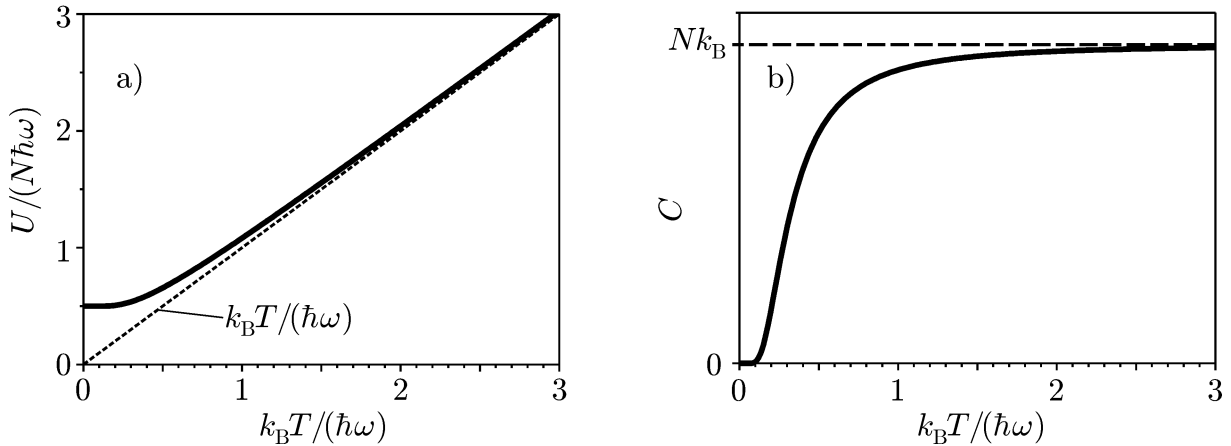
Nyní přicházíme k výpočtu tepelné kapacity, která je měřitelná. Experimentální výsledky tedy měly potvrdit správnost Einsteinova předpokladu o kvantování energie absorbované nebo uvolněné pevnou látkou. Tepelnou kapacitu systému můžeme podle (6.76) na str. 57 vypočítat pomocí vnitřní energie takto:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (8.12)$$

kde vynecháváme index V , protože v případě pevné látky platí $C_V \simeq C_p$. Ve výrazu (8.11) vystupuje počet oscilátorů N (odpovídající látkovému množství), avšak objem V zde nevystupuje. Jak uvidíme v odst. 8.3 pojednávající o teplotní roztažnosti pevné látky, objem pevné látky se s teplotou mění, ale pouze „mírně“. Znamená to tedy, že požadujeme-li konstantní počet oscilátorů, zároveň tím říkáme, že i objem bude v dobrém přiblížení konstantní. Pak

$$C = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (8.13)$$

Graf závislosti C na teplotě je na obr. 8.2b).



Obr. 8.2: a) Graf závislosti vnitřní energie U systému N kvantových harmonických oscilátorů s rezonanční úhlovou frekvencí ω dělené $N\hbar\omega$ na $k_B T/(\hbar\omega)$ podle (8.11). b) Graf závislosti tepelné kapacity C pevné látky na $k_B T/(\hbar\omega)$ podle (8.13).

Každá částice v pevné látce má možnost tří nezávislých pohybů, proto tepelná kapacita pevné látky (index s) bude trojnásobkem C :

$$C_s = 3C. \quad (8.14)$$

Výraz (8.13) můžeme zkoumat v tzv. vysokoteplotní oblasti, tedy $k_B T \gg \hbar\omega$. Pak argument v exponenciální funkci je „malý“ a přibližně platí

$$e^{\hbar\omega/k_B T} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (8.15)$$

Po dosazení této aproximace do (8.13) dostáváme tepelnou kapacitu pevné látky pro vysoké teploty:

$$C_s = 3C \simeq 3Nk_B. \quad (8.16)$$

Naopak, v případě „nizkých“ teplot, tedy $k_B T \ll \hbar\omega$, lze 1 ve jmenovateli (8.13) ve srovnání s exponenciální funkcí zanedbat. Pak měrné teplo pevné látky klesá exponenciálně s převrácenou hodnotou teploty:

$$C_s \propto e^{-\hbar\omega/k_B T}. \quad (8.17)$$

Výrazný pokles tepelné kapacity pevných látek při nízkých teplotách byl pozorován, avšak klasická fyzika, ve které se předpokládá spojitě měnící se energie harmonického oscilátoru, tento pokles nepředpovídá. Střední hodnotu energie harmonického oscilátoru tepelně spojeného s rezervoárem o teplotě T podle klasické fyziky dostaneme tak, že přírůstek $\hbar\omega$, o který se nejméně může změnit energie kvantového harmonického oscilátoru, necháme limitně se blížit nule. Provedeme-li tuto limitu s výrazem (8.10), pomocí l'Hospitalova pravidla dostáváme

$$\langle \varepsilon_{\text{klas}} \rangle = \lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) = k_B T. \quad (8.18)$$

Ekvipartiční teorém říká, že každému stupni volnosti částice přináší střední hodnota energie $k_B T/2$. Zde tedy vidíme, že oscilátor kmitající v jednom směru má dva stupně volnosti. Ekvipartiční teorém však platí pouze pro neinteragující částice, jejichž energie je rovna jejich kinetické energii, neboť potenciální energii mají nulovou. Abychom mohli rozšířit ekvipartiční teorém i pro kmitající částice, musíme vzít v úvahu i jejich potenciální energii V_{int} danou vztahem (8.2). Protože střední hodnotě kinetické energie odpovídá $k_B T/2$, musí i střední hodnotě potenciální energie odpovídat stejný příspěvek $k_B T/2$, aby střední hodnota energie harmonického oscilátoru byla $k_B T$.

Vnitřní energie systému N harmonických oscilátorů kmitajících ve třech směrech zřejmě je

$$U_{\text{klas}} = 3N \langle \varepsilon_{\text{klas}} \rangle = 3Nk_B T \quad (8.19)$$

a tepelná kapacita podle klasické fyziky bude

$$C_{s,\text{klas}} = \left(\frac{\partial U_{\text{klas}}}{\partial T} \right)_{V,N} = 3Nk_B, \quad (8.20)$$

což odpovídá vysokoteplotní tepelné kapacitě pevné látky, viz (8.16).

Můžeme tedy učinit tento závěr: Pokles měrné tepelné kapacity při nízkých teplotách je způsoben tím, že systém, který je nejpravděpodobněji v základním stavu, přijme z lázně energii, která je větší nebo alespoň rovna nejnižšímu možnému přírůstku (kvantu) energie. Za nízkých teplot je ale energie dodávaná systému nižší než tento nejnižší možný přírůstek. Systém tedy tuto energii nepřijme a dále setrvává ve svém základním stavu. Tím je i tepelná kapacita systému za nízkých teplot velmi nízká. Při vyšších teplotách se již systému dodává větší energie než nejmenší možný přírůstek a tím i s větší pravděpodobností je tato energie systémem přijata. Při vysokých teplotách má systém již tak vysokou energii, že kvantování přestává být podstatné a tepelná kapacita se blíží hodnotě vypočítané podle klasické fyziky.

Tepelnou kapacitu systému N kvantových harmonických oscilátorů můžeme vypočítat i pomocí entropie. Statistická suma jednoho oscilátoru je podle (8.4)

$$Z_1 = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-(s+1/2)\hbar\omega/k_B T} = e^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{s=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/k_B T})^s. \quad (8.21)$$

V sumě opět poznáváme nekonečnou geometrickou řadu

$$\sum_{s=0}^{\infty} X^s = \frac{1}{1-X}, \quad (8.22)$$

kde $X \equiv e^{-\hbar\omega/k_B T}$. Statistická suma tedy má tvar

$$Z_1 = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}. \quad (8.23)$$

Volná energie i -tého oscilátoru je podle (6.49) na str. 54:

$$F_i = -k_B T \ln Z_1 = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}). \quad (8.24)$$

Protože je volná energie aditivní veličinou, pro celý systém N identických oscilátorů bude platit

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = N F_1 = \frac{1}{2}N\hbar\omega + N k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}). \quad (8.25)$$

Entropii získáme derivací volné energie podle teploty při konstantních V a N . Již dříve jsme uvedli, že z požadavku konstantního počtu oscilátorů plyne, že objem lze rovněž považovat za konstantní. Podle (6.44) na str. 53 tedy dostáváme entropii ve tvaru

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -N k_B \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) + \frac{N\hbar\omega}{T} \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \\ &= -N k_B \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) + \frac{N\hbar\omega}{T} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

A tepelnou kapacitu konečně určíme z entropie podle (6.77) na str. 57:

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}, \quad (8.27)$$

což je výsledek, který jsme již obdrželi (viz (8.13)).

8.2 Debyeův model

Einsteinův model nepochybně přispěl k všeobecnému přijetí myšlenky, že pevná látka přijímá a vydává energii po kvantech. Jeho vysokoteplotní limita (8.16) navíc vyhovuje experimentálním výsledkům, avšak není dostačující pro vyjádření závislosti tepelné kapacity pevné látky na teplotě při nízkých teplotách. Experimentální závislost totiž dává úměrnost

$$C_s \propto T^3 \quad (8.28)$$

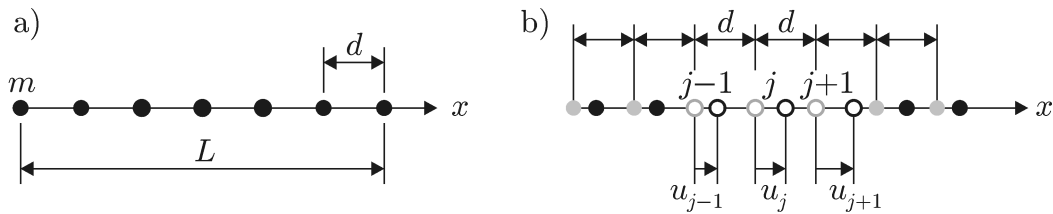
narozdíl od (8.17). Podstata této neshody tkví v tom, že jsme kmitů krystalové mřížky pevné látky v Einsteinově modelu vyjádřili pouze pomocí jedné úhlové frekvence ω . Ve skutečnosti existuje víc módů kmitů mřížky, kterým odpovídají různé frekvence. Všechny tyto módy se různou měrou zúčastňují přijímání anebo vydávání energie pevnou látkou. Výpočet tepelné kapacity krystalu se započtením vlivů všech módů byl navržen Peterem Debyem a je na jeho počest nazýván Debyeův model.

8.2.1 Kmity mřížky

Abychom porozuměli tomu, jaké módy má kmitající krystalová mřížka, uvažujme nejprve o jednorozměrném krystalu ve tvaru lineárního řetízku identických částic o hmotnosti m , které se mohou pohybovat pouze ve směru k sobě, či od sebe, např. podél osy x . Částice na sebe působí takovými silami, že existuje jedna rovnovážná poloha každé z částic. Rovnovážné polohy sousedních částic jsou od sebe vzdáleny o d a tato vzdálenost se nazývá mřížkový parametr. V jednorozměrné mřížce je N_x částic, takže

$$N_x = \frac{L}{d} + 1, \quad (8.29)$$

kde L je délka řetízku, viz obr. 8.3a).



Obr. 8.3: a) Jednorozměrný krystal délky L s mřížkovým parametrem d tvořený řetíz-
kem identických částic o hmotnosti m . Krystal je v klidu, částice se nacházejí ve svých
rovnovážných polohách. b) Okamžité polohy kmitajících částic (černé kroužky). Původní
rovnovážné polohy jsou označeny šedými kroužky. Prázdnými kroužky jsou vyznačeny
 j -tá částice a oba její sousedé.

Působení mezi částicemi je obecně popsáno pomocí nějaké interakční potenciální ener-
gie, např. van der Waalsově, viz (6.162) na str. 69. Pro usnadnění následujících výpočtů
budeme předpokládat, že interakce sousedních částic převažují nad interakcemi mezi vzdá-
lenějšími částicemi. Vybereme tedy j -tou částici mající sousedy s indexy $j + 1$ a $j - 1$ a
jejich výchylky z jejich rovnovážných poloh označíme u_j , u_{j+1} a u_{j-1} , viz obr. 8.3b). Dále
budeme předpokládat, že interakční potenciální energii dvou sousedních částic j -té a $j \pm 1$
lze dobře aproximovat pomocí kvadratické funkce¹⁷

$$V_{j,j\pm 1} = \frac{1}{2}K (u_j - u_{j\pm 1})^2, \quad (8.30)$$

kde K reprezentuje tuhost vazby mezi oběma částicemi a u_j je výchylka j -té částice z její
rovnovážné polohy. Výsledná síla, která působí na j -tou částici od jejích sousedů, je rovna
součtu obou sil odpovídajících záporně vzaté derivaci interakční energie podle u_j , tj.

$$F_j = -\frac{dV_{j,j+1}}{du_j} - \frac{dV_{j,j-1}}{du_j} = -K (u_j - u_{j+1}) - K (u_j - u_{j-1}). \quad (8.31)$$

Pohybová rovnice pro j -tou částici má tedy tvar

$$m\ddot{u}_j = F_j = -K (2u_j - u_{j+1} - u_{j-1}). \quad (8.32)$$

¹⁷V následujícím odstavci, kdy se budeme zabývat teplotní roztažností pevných látek, již tato aproxi-
mace nebude postačovat.

Hledáme vlastní kmity řetízku, tzn., že všechny částice kmitají se stejnou úhlovou frekvencí ω . Proto předpokládáme řešení ve tvaru

$$u_j \propto e^{-i\omega t}. \quad (8.33)$$

Vzdálenosti rovnovážných poloh částic jsou celočíselným násobkem d . Výchyly částic tedy budou od sebe fázově posunuty o celočíselný násobek $k_x d$, kde k_x je zatím neznámá veličina nabývající obecně reálných hodnot. Předpokládáme tedy řešení pohybových rovnic (8.32) ve tvaru

$$u_j = A e^{i(k_x j d - \omega t)}, \quad (8.34)$$

kde A je konstanta. Lineárním řetízkiem se tedy bude šířit elastická vlna výchylek částic, přičemž ω je její úhlová frekvence a k_x její vlnové číslo. Předpokládané řešení dává vztahy

$$\ddot{u}_j = -\omega^2 u_j \quad (8.35)$$

a

$$u_{j\pm 1} = A e^{i[k_x(j\pm 1)d - \omega t]} = A e^{i(k_x j d - \omega t)} e^{\pm i k_x d} = u_j e^{\pm i k_x d}. \quad (8.36)$$

Dosazením těchto vztahů do pohybových rovnic (8.32) dostáváme

$$\begin{aligned} -\omega^2 m u_j &= -K u_j (2 - e^{i k_x d} - e^{-i k_x d}) = -2K u_j (1 - \cos k_x d) \\ &= -4K u_j \sin^2 \left(\frac{k_x d}{2} \right). \end{aligned} \quad (8.37)$$

Dostáváme tedy homogenní soustavu rovnic

$$\left[\omega^2 m - 4K \sin^2 \left(\frac{k_x d}{2} \right) \right] u_j = 0. \quad (8.38)$$

Pro netriviální řešení této soustavy je třeba zajistit, aby výraz v hranaté závorce by roven nule. Přicházíme tak ke vztahu mezi ω a k_x , tzv. disperznímu vztahu

$$\omega(k_x) = \sqrt{\frac{4K}{m}} \left| \sin \left(\frac{k_x d}{2} \right) \right|, \quad (8.39)$$

z něhož plyne, že existuje jedna hodnota ω pro více hodnot k_x . Na obr. 8.4 je vykreslen graf této disperzní závislosti. Z faktu, že vzdálenosti mezi rovnovážnými polohami částic nemohou být menší než d , lze ukázat, že vlnu postupující mřížkou s vlnovým číslem $|k_x| > \pi/d$ lze transformovat na vlnu s vlnovým číslem v intervalu $\langle -\pi/d; \pi/d \rangle$. Grupová rychlost šíření elastické vlny je v uvedeném intervalu

$$v_g = \left| \frac{d\omega}{dk_x} \right| = d \sqrt{\frac{K}{m}} \cos \left(\frac{k_x d}{2} \right). \quad (8.40)$$

Zajímavá je situace, kdy $k_x = \pi/d$, tedy vlnová délka elastické vlny je rovna dvojnásobku vzdálenosti mezi rovnovážnými polohami částic. V takovém případě je grupová rychlost nulová, tedy nelze přenést pomocí této vlny energii. Dosadíme-li tuto hodnotu k_x do (8.36), zjistíme, že sousední částice mají opačné výchylky, což představuje stojatou vlnu, která vskutku energii nepřenáší.

Obecné řešení pohybových rovnic (8.32) je ve tvaru lineární kombinace vln postupujících v kladném a záporném směru osy x :

$$u_j(t) = A_+ e^{i(k_x j d - \omega t)} + A_- e^{i(-k_x j d - \omega t)}. \quad (8.41)$$

Pokud na krystal nepůsobí vnější síly, musí být těžiště krystalu v klidu, anebo se pohybovat rovnoměrným přímočarým pohybem. Z toho plyne, že vlastní kmity řetízku (způsobené silami mezi částicemi) mohou být pouze buď symetrické, to znamená $u_j(t) = u_{N_x-1-j}(t)$, anebo antisymetrické, tj. $u_j(t) = -u_{N_x-1-j}(t)$, tedy:

$$A_+ e^{ik_x j d} + A_- e^{-ik_x j d} = \pm [A_+ e^{ik_x (N_x-1-j)d} + A_- e^{-ik_x (N_x-1-j)d}]. \quad (8.42)$$

Protože tyto podmínky platí při libovolném počtu N_x částic v řetízku, musejí zároveň platit následující dva vztahy:

$$A_+ = A_-; \quad e^{ik_x (N_x-1)d} = \mp 1. \quad (8.43)$$

Vzhledem k (8.29) druhý vztah lze vyjádřit ve tvaru:

$$k_{x,\nu_x} L = \pi \nu_x, \quad (8.44)$$

kde ν_x značí číslo příslušného módu kmitů částic v řetízku. Vzhledem k tomu, že amplitudy A_+ a A_- jsou si rovny, elastická vlna výchylek částic představuje stojatou vlnu a módy s čísly ν_x a $-\nu_x$ jsou tudíž ekvivalentní. Dovolených vlnových čísel příslušných různým módům je tedy konečný počet a jsou to tato:

$$k_{x,\nu_x} = \frac{\pi \nu_x}{L}; \quad \nu_x = 0, 1, \dots, N_x - 1. \quad (8.45)$$

Případ $\nu_x = 0$ odpovídá řetízku v klidu, kdy všechny částice jsou trvale ve svých rovnovážných stavech. Každé dovolené hodnotě vlnového čísla odpovídá úhlová frekvence kmitů částic:

$$\omega_{\nu_x} = \sqrt{\frac{4K}{m}} \sin\left(\frac{k_{x,\nu_x} d}{2}\right) = \sqrt{\frac{4K}{m}} \sin\left(\frac{\pi \nu_x d}{2L}\right). \quad (8.46)$$

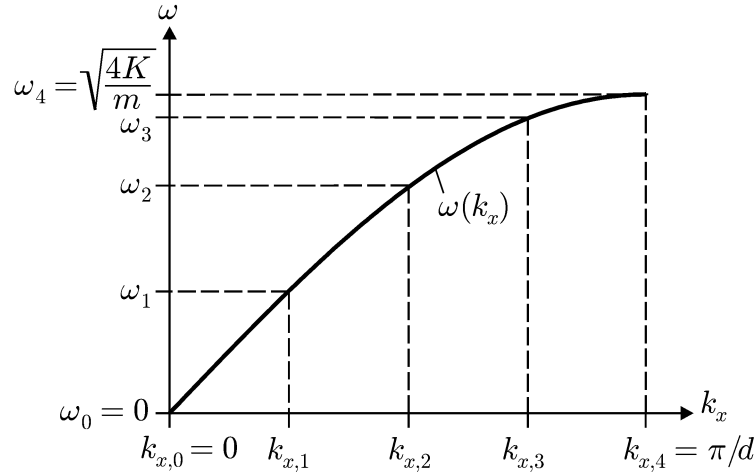
Graf disperzního vztahu $\omega(k_x)$ podle (8.39) s vyznačenými dovolenými hodnotami $k_{x,\nu}$ podle (8.45) a jim příslušnými ω_{ν_x} pro $N_x = 5$ je zakreslen v obr. 8.4.

Každý z uvedených módů představuje obecně celkem tři polarizace elastické vlny: podélné kmity (těmito kmity jsme se dosud zabývali) a 2 polarizace příčných kmitů. Při popisu příčných kmitů bychom postupovali stejným způsobem, jako jsme to učinili v případě kmitů podélných, pouze by zde vystupovala jiná konstanta tuhosti vazby. Hodnota této konstanty je nižší ve srovnání s K , avšak řádově srovnatelná. Při výpočtu tepelné kapacity pevné látky pomocí Debyeova modelu se obě hodnoty těchto konstant považují za shodné.

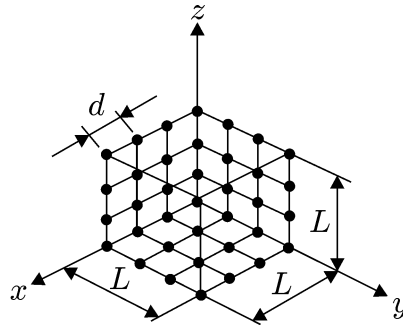
Úvahy týkající se jednorozměrné krystalové mřížky lze zobecnit na trojrozměrnou mřížku. Chceme vysvětlit podstatu Debyeova modelu, omezíme se tedy pouze na mřížku s nejvyšší symetrií — kubickou mřížku prostou.

Předpokládejme, že N částic tvoří krystal tvaru krychle o hraně L s prostou kubickou mřížkou s mřížkovým parametrem d , viz obr. 8.5. To znamená, že N souvisí s L takto:

$$N = N_x^3 = \left(\frac{L}{d} + 1\right)^3. \quad (8.47)$$



Obr. 8.4: Graf disperzního vztahu $\omega(k_x)$ podle (8.39) s vyznačenými dovolenými hodnotami k_{x,ν_x} podle (8.45) a jim příslušnými ω_{ν_x} pro počet částic v řetízku $N_x = 5$.



Obr. 8.5: Trojrozměrný krystal tvaru krychle o hraně L tvořený prostou kubickou mřížkou s mřížkovým parametrem d . Částice vyplňují celý objem krychle, pro názornost byly zakresleny pouze ty částice, které se nacházejí v rovinách xy , yz a xz .

Kmity jednorozměrného krystalu, kterými jsme se dosud zabývali, byly popsány výchylkami částic ze svých rovnovážných poloh. Nyní v trojrozměrném krystalu budeme sledovat výchylky celých atomárních rovin kolmých ke směru šíření elastické vlny. Dovolená vlnová čísla k_{x,ν_x} tedy zde budou složkami dovolených vlnových vektorů

$$\mathbf{k}_{\nu_x, \nu_y, \nu_z} = [k_{x, \nu_x}, k_{y, \nu_y}, k_{z, \nu_z}], \quad (8.48)$$

kde ν_x , ν_y a ν_z nezávisle nabývají některého z čísel $0, 1, \dots, \sqrt[3]{N} - 1$. Při použití Debyeova modelu se dále předpokládá, že kmity mřížky, které se za pokojových teplot nejvíce podílejí na příjmu či výdeji tepla pevnou látkou, jsou nízkofrekvenční (neboli dlouhovlnné). Můžeme tedy grupovou rychlost elastických vln (viz (8.40)) aproximovat hodnotou odpovídající malým vlnovým číslům:

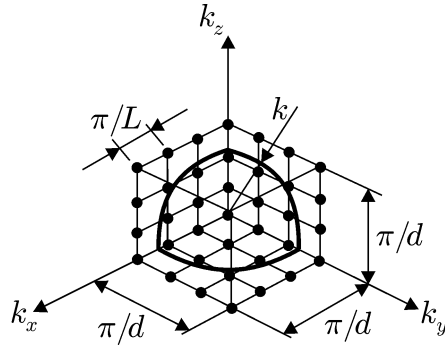
$$v_g \simeq d \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (8.49)$$

Úhlové frekvence odpovídající dovoleným vlnovým vektorům dostaneme podle (8.46) ve tvaru:

$$\omega_{\nu_x, \nu_y, \nu_z} = v_g |\mathbf{k}_{\nu_x, \nu_y, \nu_z}| = v_g \sqrt{k_{x, \nu_x}^2 + k_{y, \nu_y}^2 + k_{z, \nu_z}^2}. \quad (8.50)$$

Vidíme, že více dovolených vlnových vektorů $\mathbf{k}_{\nu_x, \nu_y, \nu_z}$ odpovídá stejné hodnotě $\omega_{\nu_x, \nu_y, \nu_z}$. Zkonstruujeme tedy reciproký prostor takový, že na osy budeme vynášet hodnoty k_{x, ν_x} , k_{y, ν_y} a k_{z, ν_z} . Vzniklé body v tomto prostoru reprezentují všechny dovolené vlnové vektory odpovídající všem možným módům elastických vln v krystalu. Protože každá ze složek vlnového vektoru nabývá hodnot z intervalu $\langle 0; \pi/d \rangle$, body v reciprokém prostoru vyplňují krychli o hraně π/d , viz obr. 8.6a). Rozdíl mezi dvěma nejbližšími hodnotami složek dovolených vlnových vektorů je podle (8.45) π/L . Počet bodů v reciprokém prostoru je tedy roven počtu částic v krystalu:

$$\left(\frac{\pi/d}{\pi/L} + 1\right)^3 = \left(\frac{L}{d} + 1\right)^3 = N. \quad (8.51)$$



Obr. 8.6: Reciproký prostor: každému bodu odpovídá některý z dovolených vlnových vektorů $\mathbf{k}_{\nu_x, \nu_y, \nu_z}$. Body se nacházejí v krychli o hraně π/d a vzdálenost mezi nejbližšími je π/L a jejich počet je roven počtu částic v krystalu. Pro přehlednost jsou body na obrázku zakresleny pouze v rovinách $k_x k_y$, $k_y k_z$ a $k_x k_z$. Rovněž je zakreslena 1/8 koule o poloměru k .

Rozměr krystalu je podstatně větší než meziatomární vzdálenosti ($L \gg d$), proto body v reciprokém prostoru budou natolik hustě rozmístěny, že můžeme přejít ke spojitým veličinám:

$$\omega(k) = v_g k, \quad (8.52)$$

kde k je velikost vlnového vektoru. Zavedeme hustotu stavů podobným způsobem, jako na str. 48. Počet bodů v reciprokém prostoru, které se nacházejí v jedné osmině koule o poloměru k (obr. 8.6), je zřejmě roven poměru objemu 1/8 koule a objemu, který přináleží jednomu bodu:

$$\frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi k^3 \right) / \left(\frac{\pi}{L} \right)^3 = \frac{V k^3}{6\pi^2}, \quad (8.53)$$

kde $V = L^3$ je objem krystalu. Zvětšíme-li poloměr koule o dk , počet bodů, které se budou nacházet v této kulové slupce, bude

$$\frac{d}{dk} \left(\frac{V k^3}{6\pi^2} \right) dk = \frac{V k^2}{2\pi^2} dk. \quad (8.54)$$

Výraz, který stojí před dk ,

$$\mathcal{D}(k) \equiv \frac{V k^2}{2\pi^2}, \quad (8.55)$$

je hustota stavů v reciprokém prostoru daném trojicí složek k_{x,ν_x} , k_{y,ν_y} , k_{z,ν_z} podobně, jako jsme zavedli hustotu stavů (6.16) na str. 48 v reciprokém prostoru daném trojicí kvantových čísel ν_x , ν_y , ν_z . Budeme však potřebovat hustotu stavů $\mathcal{D}(\omega)$ vyjadřující počet bodů v intervalu $\langle\omega; \omega + d\omega\rangle$ děleno $d\omega$. Tu snadno získáme záměnou k za ω pomocí vztahu (8.52):

$$d\omega = v_g dk \quad \Rightarrow \quad \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_g}. \quad (8.56)$$

Počty bodů v odpovídajících si intervalech $\langle k; k + dk \rangle$ a $\langle \omega; \omega + d\omega \rangle$ jsou si rovny, tedy

$$\mathcal{D}(k) dk = \mathcal{D}(\omega) d\omega, \quad (8.57)$$

odkud s pomocí (8.52) a (8.56) dostáváme

$$\mathcal{D}(\omega) = \mathcal{D}(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_g^3}. \quad (8.58)$$

8.2.2 Tepelná kapacita

Kvantová teorie říká, že energie kmitů s frekvencí ω každého z módů (reprezentovaným jedním z bodů v reciprokém prostoru) může narůstat nebo klesat jen o celočíselný násobek $\hbar\omega$. Již víme, že existuje více módů s různými frekvencemi kmitů mřížky, proto každý z těchto módů je ekvivalentní kvantovému harmonickému oscilátoru, a kvantum, o které se může nejméně zvýšit či snížit jeho energie, se nazývá *fonon*. Vnitřní energie krystalu bude dána sumou středních energií všech ekvivalentních harmonických oscilátorů (viz (5.27) na str. 40):

$$U = \sum_s 3 \langle \varepsilon_s \rangle, \quad (8.59)$$

kde 3 značí tři polarizace elastické vlny a $\langle \varepsilon_s \rangle$ je střední hodnota energie s -tého ekvivalentního harmonického oscilátoru. Abychom mohli nyní přejít od sumace k integraci, musíme uvážit, že nyní neintegrujeme přes celý oktant reciprokého prostoru, jak jsme to učinili v předchozích dvou kapitolách, ale pouze přes objem, ve kterém se nacházejí body odpovídající jednotlivým módům. Tento objem je, jak jsme již zmínili, krychle o hraně π/d . Integrace však bude prováděna s úhlovou frekvencí $\omega = v_g k$ (viz (8.52)) jako integrační proměnnou, tedy v jistém smyslu ve sférických souřadnicích. Pro snazší integrování se v Debyeově modelu předpokládá oblast integrace ve tvaru 1/8 koule s jistým poloměrem k_D . Tento poloměr se volí takový, aby byl při integraci zahrnut stejný počet N částic v krystalu, tzn., že počet bodů v krychli o hraně π/d je stejný jako počet bodů v 1/8 koule o poloměru k_D , viz obr. 8.7. Bude tedy zřejmě platit:

$$N = \left(\frac{L}{d} + 1 \right)^3 = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi k_D^3 \right) / \left(\frac{\pi}{L} \right)^3, \quad (8.60)$$

odkud

$$k_D = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}. \quad (8.61)$$

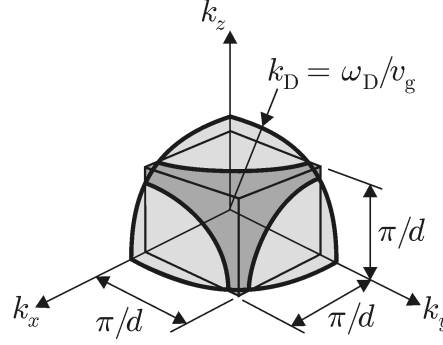
Úhlová frekvence odpovídající k_D se nazývá Debyeova frekvence a podle (8.52) je dána výrazem

$$\omega_D = v_g \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{N}{V}}. \quad (8.62)$$

Debyeova frekvence bude horní mezí integrálu, neboť počet N částic v krystalu lze zřejmě rovněž vypočítat pomocí integrace hustoty stavů:

$$N = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2 v_g^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{V \omega_D^3}{6\pi^2 v_g^3}, \quad (8.63)$$

což odpovídá vztahu (8.62).



Obr. 8.7: Hledání Debyeovy frekvence ω_D takové, aby počet bodů v recipročním prostoru v objemu $1/8$ koule o poloměru k_D byl roven počtu částic v krystalu (rovnému počtu bodů v krychli o hraně π/d).

Nyní již můžeme při výpočtu vnitřní energie přejít od sumace k integraci, kde horní mezí integrálu bude opět Debyeova frekvence:

$$U = \int_0^{\omega_D} 3\langle\varepsilon\rangle \mathcal{D}(\omega) d\omega. \quad (8.64)$$

Výraz $\langle\varepsilon\rangle$ je střední hodnota energie ekvivalentního kvantového harmonického oscilátoru s rezonanční frekvencí ω popsaná vztahem (8.10) na str. 86. Po dosazení za $\langle\varepsilon\rangle$ a za $\mathcal{D}(\omega)$ z (8.58) dostáváme

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) \left(\frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_g^3} \right) d\omega, \quad (8.65)$$

odkud

$$U = \frac{3\hbar V}{4\pi^2 v_g^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_g^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}. \quad (8.66)$$

První integrál je elementární, druhý vyjádříme pomocí substituce $x \equiv \hbar \omega / k_B T$:

$$U = \frac{3\hbar V \omega_D^4}{16\pi^2 v_g^3} + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_g^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\hbar \omega_D / k_B T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (8.67)$$

S použitím N podle (8.63) můžeme tento výraz ještě upravit na tvar:

$$U = \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\hbar \omega_D / k_B T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (8.68)$$

Nejprve se budeme zabývat vysokoteplotní limitou, tzn., že $k_B T \gg \hbar \omega_D$. V takovém případě je integrační proměnná x malá a exponenciální funkci ve jmenovateli lze přibližně vyjádřit prvními dvěma členy Taylorovy řady:

$$e^x \simeq 1 + x. \quad (8.69)$$

Pak

$$U \simeq \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\hbar\omega_D/k_B T} x^2 dx = \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + 3Nk_B T. \quad (8.70)$$

První sčítanec je ve vysokoteplotní limitě zanedbatelný vůči sčítanci druhému, tedy

$$U \simeq 3Nk_B T. \quad (8.71)$$

Tepelná kapacita je pak dána vztahem

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \simeq 3Nk_B, \quad (8.72)$$

což je výsledek, který jsme již dostali z Einsteinova modelu ve vysokoteplotní limitě, viz (8.16).

Nyní se zaměříme na nízkoteplotní limitu, tedy $k_B T \ll \hbar\omega_D$. Pak horní mez v integrálu (8.68) můžeme nahradit nekonečnem:

$$U \simeq \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\pi^4}{15}. \quad (8.73)$$

Výpočet nevlastního integrálu je uveden v Dodatku D na str. 122. Tepelná kapacita krystalu bude

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \simeq \frac{12N\pi^4 k_B^4}{5(\hbar\omega_D)^3} T^3. \quad (8.74)$$

To, že tepelná kapacita pevné látky je při nízkých teplotách úměrná T^3 , bylo experimentálně prokázáno, jak jsme uvedli v úvodu tohoto odstavce.

Nyní se v krátkosti zaměříme na tepelnou kapacitu kovů. Ta je zřejmě rovna součtu dvou příspěvků: tepelné kapacity vodivostních elektronů a tepelné kapacity mřížky. V předchozí kapitole jsme zjistili, že tepelná kapacita Fermiho plynu za nízkých teplot roste s T , zde vidíme, že tepelná kapacita mřížky roste s T^3 . Můžeme tedy učinit tento závěr: Za velmi nízkých teplot je tepelná kapacita kovu určena především tepelnou kapacitou vodivostních elektronů, s rostoucí teplotou však převládne tepelná kapacita mřížky.

8.3 Teplotní roztažnost

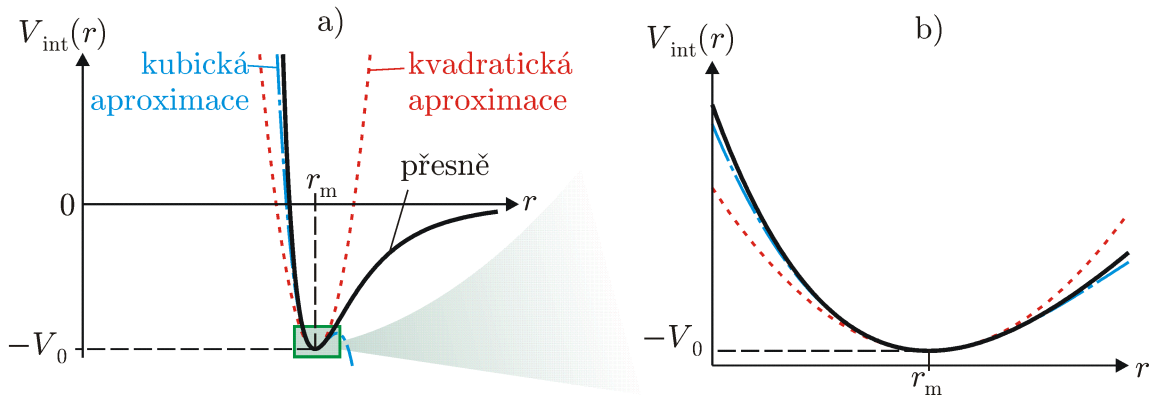
V odst. 6.5 od str. 67 pojednávajícím o neideálním plynu, jsme zavedli interakční potenciál V_{int} odpovídající van der Waalsově interakci. Částice na sebe působí silami, které vytvářejí vazby i dalších typů (kovalentní, iontová, kovová aj.). Při důsledném výpočtu interakčních potenciálů, např. užitím kvantové fyziky (tzv. výpočty z prvních principů nebo *ab initio* výpočty), zpravidla získáme závislosti těchto potenciálů na vzájemné poloze částic podobné van der Waalsově, viz obr. 6.8 na str. 69. Rozdíl bývá pouze v hloubce a poloze minima a také ve strmosti funkce $V_{\text{int}}(r)$. V předchozím odstavci jsme interakční potenciál popsali pomocí kvadratické funkce. Tato aproximace však nyní již postačovat nebude, neboť, jak uvidíme, „symetričnost“ kvadratické funkce nedovolí vysvětlit teplotní roztažnost pevné látky. Interakční potenciál $V_{\text{int}}(r)$ tedy nyní budeme aproximovat takovou funkcí $V_{\text{aprox}}(r)$, aby lépe vystihla silové působení mezi částicemi:

$$V_{\text{aprox}}(r) = -V_0 + \frac{1}{2}K(r - r_m)^2 - \frac{1}{6}a(r - r_m)^3, \quad (8.75)$$

kde V_0 je hloubka a r_m poloha minima, které odpovídá vzdálenosti obou částic v rovnováze. Konstanty K a a jsou kladné a jejich hodnota je taková, aby funkce $V_{\text{aprox}}(r)$ co nejlépe „vystihovala“ funkci $V_{\text{int}}(r)$. Tyto konstanty jsou tedy zřejmě dány vztahy

$$K = \left. \frac{d^2 V_{\text{int}}}{dr^2} \right|_{r=r_m}, \quad a = \left. \frac{d^3 V_{\text{int}}}{dr^3} \right|_{r=r_m}. \quad (8.76)$$

První dva členy funkčního předpisu (8.75) zastupují kvadratickou aproximaci popisující tuhost vazby a kmity, které jsou řízeny tímto tvarem potenciální energie, se nazývají harmonické. Tuto aproximaci jsme bez konstantního členu $-V_0$ použili v předchozím odstavci (viz (8.30)). Všechny tři členy jsou kubickou aproximací, která vystihuje „asymetričnost“ vazby, a systém bude vykonávat tzv. *anharmonické kmity*. Na obr. 8.8 je graf $V_{\text{int}}(r)$ s naznačenou kvadratickou a kubickou aproximací.



Obr. 8.8: Funkce $V_{\text{int}}(r)$ (černá křivka) a její kvadratická aproximace (červená tečkovaná křivka) a kubická aproximace (modrá čerchovaná křivka) a) Celkový graf. b) Detail v oblasti zeleného obdélníku.

Pro kvalitativní popis teplotní roztažnosti budeme pomocí klasické fyziky studovat pohyb dvou identických částic o hmotnosti m , jejichž interakční energie závisí na jejich vzdálenosti r podle (8.75). Předpokládáme, že se částice mohou pohybovat pouze směrem buď k sobě, anebo od sebe, např. podél osy x . Polohu částice 1 označíme x_1 , polohu částice 2 x_2 . Pak pro okamžitou vzdálenost mezi oběma částicemi platí

$$r(t) = x_2(t) - x_1(t) \quad \Rightarrow \quad \ddot{r} = \ddot{x}_2 - \ddot{x}_1. \quad (8.77)$$

Pohybové rovnice obou částic jsou:

$$m\ddot{x}_1 = -\frac{dV_{\text{aprox}}}{dr} \frac{dr}{dx_1} = -\frac{dV_{\text{aprox}}}{dr} \quad (8.78)$$

a

$$m\ddot{x}_2 = -\frac{dV_{\text{aprox}}}{dr} \frac{dr}{dx_2} = -\frac{dV_{\text{aprox}}}{dr}. \quad (8.79)$$

Součet obou rovnic dává $m(\ddot{x}_1 + \ddot{x}_2) = 0$, což zřejmě představuje zákon zachování hybnosti soustavy tvořené oběma částicemi. Kmity částic popisuje rozdíl obou rovnic:

$$m\ddot{x}_1 - m\ddot{x}_2 = 2\frac{dV_{\text{aprox}}}{dr}. \quad (8.80)$$

Dosazením z (8.77) a derivací funkce $V_{\text{aprox}}(r)$ popsanou vztahem (8.75) dostáváme pohybovou rovnici kmitů částic

$$m\ddot{r} = -2K(r - r_m) + a(r - r_m)^2. \quad (8.81)$$

Předpokládáme, že řešení pohybové rovnice bude popisovat kmitavý pohyb částic s úhlovou frekvencí ω okolo rovnovážné polohy dané vzdáleností r_m . Proto můžeme tyto kmity rozvinout ve Fourierovu řadu na intervalu $t \in \langle 0; 2\pi/\omega \rangle$:

$$r(t) - r_m = \sum_{j=0}^{\infty} A_j \cos(j\omega t + \varphi_j), \quad (8.82)$$

kde A_j a φ_j jsou konstanty. Předpokládáme nulovou počáteční rychlost (tzn. $\dot{r}(0) = 0$), tedy platí $\varphi_j = 0$ pro všechna j . Řešení (8.82) dosadíme do pohybové rovnice (8.81) a dostáváme

$$-\omega^2 \sum_{j=0}^{\infty} A_j j^2 \cos(j\omega t) = -\frac{2K}{m} \sum_{j=0}^{\infty} A_j \cos(j\omega t) + \frac{a}{m} \left[\sum_{j=0}^{\infty} A_j \cos(j\omega t) \right]^2. \quad (8.83)$$

Pokud by kmity byly přesně harmonické ($a = 0$), pak všechny konstanty A_j budou zřejmě nulové vyjma A_1 a platilo by $\omega^2 = 2K/m$. Kmity předpokládáme „slabě“ anharmonické, tzn., že a je „malé“. Předpokládáme tedy, že i konstanty A_0, A_2, A_3, \dots spojené s anharmonickými kmity jsou „malé“ ve srovnání s konstantou A_1 . Jejich kvadráty jsou dokonce malé veličiny vyšších řádů a v této aproximaci je v dalším zanedbáme.

Pro popis teplotní roztažnosti není podstatné, jaké jsou výchylky v každém okamžiku, ale střední odchylka vzdálenosti mezi oběma částicemi od rovnovážné polohy $\langle r - r_m \rangle$ během časového intervalu $\langle 0; 2\pi/\omega \rangle$. Pokud platí pohybová rovnice (8.81), nutně platí i rovnost středních hodnot obou stran, tzn.

$$m\langle \ddot{r} \rangle = -2K\langle r - r_m \rangle + a\langle (r - r_m)^2 \rangle. \quad (8.84)$$

Střední hodnoty se vypočítají podle definice (2.4) na str. 9 tak, že každý okamžik má stejnou váhu, např. 1, a od sumace se přejde k integraci. Nejprve začneme s $\langle (r - r_m)^2 \rangle$. Z předpokládaného řešení (8.82) dostáváme:

$$\langle (r - r_m)^2 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi/\omega} [r(t) - r_m]^2 dt}{\int_0^{2\pi/\omega} dt} = \frac{\omega}{2\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} A_j A_l \int_0^{2\pi/\omega} \cos(j\omega t) \cos(l\omega t) dt. \quad (8.85)$$

Funkce $\cos(j\omega t)$ tvoří na intervalu $t \in \langle 0; 2\pi/\omega \rangle$ ortogonální systém, tedy

$$\int_0^{2\pi/\omega} \cos(j\omega t) \cos(l\omega t) dt = \begin{cases} 2\pi/\omega, & \text{když } j = 0 \wedge l = 0, \\ \pi/\omega, & \text{když } j > 0 \wedge j = l, \\ 0, & \text{když } j \neq l. \end{cases} \quad (8.86)$$

Pak

$$\langle (r - r_m)^2 \rangle = A_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\infty} A_j^2. \quad (8.87)$$

Již jsme zmínili, že kmity jsou slabě anharmonické a konstanty A_0, A_2, A_3, \dots jsou tedy „malé“ ve srovnání s A_1 . V nekonečné řadě kvadrátů těchto konstant, kterou představuje suma, jsou tudíž všechny členy $A_0^2, A_2^2, A_3^2, \dots$ zanedbatelné vůči A_1^2 . Proto můžeme přibližně psát

$$\langle (r - r_m)^2 \rangle \simeq \frac{A_1^2}{2}. \quad (8.88)$$

Dále vyjádříme $\langle \ddot{r} \rangle$. Dvakrát zderivujeme předpokládané řešení (8.82) a po dosazení máme:

$$\langle \ddot{r} \rangle = -\frac{\omega^3}{2\pi} \sum_{j=0}^{\infty} A_j j^2 \int_0^{2\pi/\omega} \cos(j\omega t) dt. \quad (8.89)$$

Vzhledem k j^2 je člen s $j = 0$ roven nule, v členech s $j > 0$ jsou zase nulové integrály, tedy

$$\langle \ddot{r} \rangle = 0. \quad (8.90)$$

Po dosazení obou vypočítaných středních hodnot (8.88) a (8.90) do (8.84) dostáváme

$$0 = -2K \langle r - r_m \rangle + \frac{aA_1^2}{2}, \quad (8.91)$$

odkud střední odchylka vzdálenosti mezi oběma částicemi od rovnovážné polohy je

$$\langle r - r_m \rangle = \frac{aA_1^2}{4K}. \quad (8.92)$$

Vidíme, že v případě přesně harmonických kmitů ($a = 0$) je střední hodnota odchylky vzdálenosti mezi oběma částicemi od rovnovážné polohy nulová, neboli částice kmitají symetricky okolo své rovnovážné polohy dané vzdáleností r_m . V případě anharmonických kmitů ($a > 0$) je střední hodnota odchylky vzdálenosti mezi oběma částicemi od rovnovážné polohy kladná a je přímo úměrná A_1^2 . To není příliš překvapující, neboť potenciální energie pro $r > r_m$ (v grafu na obr. 8.8 vpravo od r_m) neroste tak rychle jako rychle klesá pro $r < r_m$ (v tomtéž grafu vlevo od r_m). Jinými slovy, na částice ve vzdálenosti $r_m + \Delta$ působí menší přitažlivá síla než síla odpudivá ve vzdálenosti $r_m - \Delta$. Částice tedy „déle“ prodlévají ve větší vzdálenosti než r_m a to tím více, čím je větší amplituda kmitů. Tím i střední hodnota vzdálenosti mezi nimi je větší než r_m a roste s amplitudou.

Nyní budeme předpokládat, že částice jsou tepelně spojeny s rezervoárem o teplotě T . V odst. 8.1 jsme na str. 88 vyjádřili střední hodnotu energie klasického harmonického oscilátoru spojeného s tímto rezervoárem ve tvaru (viz vztah (8.18))

$$\langle \varepsilon_{\text{klas}} \rangle = k_B T. \quad (8.93)$$

Kmity jsou slabě anharmonické, tedy energie kmitů částic je určena především konstantním „harmonickým“ příspěvkem:

$$\varepsilon \simeq \frac{1}{2} m \omega^2 A_1^2 = K A_1^2. \quad (8.94)$$

Porovnáním vyjádření obou energií dostáváme přibližný vztah mezi kvadrátem amplitudy kmitů a teplotou T :

$$A_1^2 \simeq \frac{k_B T}{K}. \quad (8.95)$$

Závislost střední odchylky vzdálenosti mezi oběma částicemi od rovnovážné polohy na teplotě tedy můžeme s pomocí (8.92) vyjádřit ve tvaru

$$\langle r - r_m \rangle = \frac{ak_B T}{K^2}. \quad (8.96)$$

Přicházíme tedy k vysvětlení podstaty teplotní roztažnosti pevných látek. Uvažujme o krystalu při teplotě $T = 0$ ve tvaru kvádru o hranách $L_{x,0}$, $L_{y,0}$ a $L_{z,0}$. S rostoucí teplotou se bude úměrně zvětšovat střední hodnota vzdálenosti mezi částicemi a tím i rozměry krystalu na hodnoty L_x , L_y a L_z . Relativní změna některého z rozměrů krystalu, např. L_x , zřejmě bude

$$\frac{L_x - L_{x,0}}{L_{x,0}} = \frac{\langle r - r_m \rangle}{r_m} = \frac{ak_B}{r_m K^2} T = \alpha T. \quad (8.97)$$

Veličina

$$\alpha = \frac{ak_B}{r_m K^2} \quad (8.98)$$

se nazývá *koeficient délkové teplotní roztažnosti* a je dána mřížkovým parametrem r_m , konstantou tuhosti K a konstantou „asymetričnosti“ a vazby, jež lze určit z interakčního potenciálu pomocí vztahů (8.76). Dospíváme tak ke známému vyjádření závislosti délky krystalu na teplotě:

$$L_x = L_{x,0}(1 + \alpha T). \quad (8.99)$$

S délkami, které se při dané teplotě zvětšují, se zvětší i objem krystalu z V_0 při $T = 0$ na hodnotu V :

$$V = L_x L_y L_z = L_{x,0} L_{y,0} L_{z,0} (1 + \alpha T)^3. \quad (8.100)$$

Z předchozího předpokladu o slabé anharmoničnosti kmitů je i relativní změna délky αT „malá“, tedy členy s $(\alpha T)^2$ a $(\alpha T)^3$ lze zanedbat vůči jedničce. Výraz $L_{x,0} L_{y,0} L_{z,0}$ je zřejmě objem V_0 krystalu při nulové teplotě. Pro V tedy dostáváme

$$V \simeq V_0(1 + 3\alpha T) = V_0(1 + \beta T). \quad (8.101)$$

Výraz

$$\beta = 3\alpha = \frac{3ak_B}{r_m K^2} \quad (8.102)$$

se nazývá *koeficient objemové teplotní roztažnosti*. Budeme-li předpokládat, že objem krystalu spojitě roste s teplotou, můžeme získat vztah mezi malou změnou objemu dV a malou změnou teploty dT diferencováním výrazu (8.101):

$$dV = V_0 \beta dT. \quad (8.103)$$

Tyto změny lze však měřit jen za podmínky volných stěn krystalu, tzn., že působí na ně konstantní tlak (např. atmosférický) bez ohledu na změnu tvaru krystalu. Koeficient objemové teplotní roztažnosti tedy můžeme vyjádřit ve tvaru

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}. \quad (8.104)$$

V odst. 8.1 na str. 87 jsme získali tepelnou kapacitu pevné látky pomocí parciální derivace vnitřní energie podle teploty při konstantním objemu a počtu částic. Zmínili

jsme, že požadujeme-li konstantní počet částic, i objem je při změně teploty v případě pevné látky přibližně konstantní. Ve vyjádření (8.101) popisujícího objem pevné látky při určité teplotě vidíme, že tomu tak skutečně je. Podobně, jako αT je „malá“ veličina, i βT je „malá“. Při výpočtu tepelné kapacity pevné látky tedy můžeme přibližně konstantní objem předpokládat.

8.4 Záření tělesa

Vysvětlení spektrální hustoty intenzity záření těles zahřátých na určitou teplotu (tzv. termální radiace), jež bylo navrženo Maxem Planckem, bylo dalším z úspěchů rané kvantové teorie. Fyzikální podstata termální radiace spočívá v tom, že kmitající částice pevné látky absorbují i emitují elektromagnetické pole. Vlastnosti emitovaného pole, které se šíří od povrchu pevné látky, jsou dány pouze amplitudou kmitů, tedy teplotou pevné látky, a tzv. emisivitou povrchu.

Pro pochopení tohoto jevu budeme studovat záření absolutně černého tělesa, kterým je myšlena látka, jejíž povrch zcela pohlcuje veškeré elektromagnetické záření s libovolnou vlnovou délkou. Vhodným modelem pro absolutně černé těleso je dutina v absorbující látce. Dříve, než se budeme věnovat vlastnímu odvození spektrální hustoty intenzity záření, v následujícím odstavci popíšeme elektromagnetické pole v této dutině.

8.4.1 Elektromagnetické pole v dutině

Uvažujme o rovinné elektromagnetické vlně postupující podél osy x , lineárně polarizované tak, že elektrická intenzita \mathbf{E} je rovnoběžná s osou y . Prostředí, v němž vlna postupuje, je charakterizováno relativní permitivitou ϵ_r a relativní permeabilitou $\mu_r = 1$. Úloha je rovinná, tedy elektrická intenzita \mathbf{E} i magnetická intenzita \mathbf{H} jsou funkcí pouze x a t . Dále předpokládáme, že pole v každém bodě harmonicky kmitá s periodou $2\pi/\omega$, to znamená, že obě intenzity jsou úměrné $e^{-i\omega t}$. Pak

$$\mathbf{E}(x, t) = [0; E_y(x); 0]e^{-i\omega t}. \quad (8.105)$$

Dále předpokládáme, že v celém prostoru nejsou žádné volné náboje ani volné proudy. Elektromagnetické pole je tedy popsáno Maxwellovými rovnicemi

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -i\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mathbf{E}; \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = i\omega \mu_0 \mathbf{H}, \quad (8.106)$$

kde ϵ_0 je permitivita a μ_0 permeabilita vakua a $\tilde{\epsilon} \equiv \epsilon_r$ je dielektrická funkce prostředí, která je obecně komplexní funkcí ω . Z těchto rovnic plyne, že magnetická intenzita má nenulovou pouze z -ovou složku, tzn.

$$\mathbf{H}(x, t) = [0; 0; H_z(x)]e^{-i\omega t} \quad (8.107)$$

a dále z nich plynou vztahy mezi $E_y(x)$ a $H_z(x)$ představující tuto soustavu obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu:

$$H_z(x) = \frac{1}{i\omega \mu_0} \frac{dE_y}{dx}, \quad E_y(x) = \frac{1}{i\omega \epsilon_0 \tilde{\epsilon}} \frac{dH_z}{dx}. \quad (8.108)$$

Řešení $E_y(x)$ této soustavy předpokládáme ve tvaru lineární kombinace rovinných vln postupujících v opačných směrech:

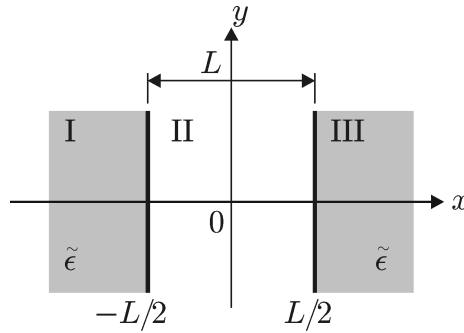
$$E_y(x) = A^{(+)}e^{ik_x x} + A^{(-)}e^{-ik_x x}, \quad (8.109)$$

kde $A^{(+)}$ (resp. $A^{(-)}$) je amplituda vlny postupující v kladném (resp. záporném) směru osy x a k_x je vlnové číslo. Vztah mezi vlnovým číslem a úhlovou frekvencí kmitů pole dostaneme dosazením řešení (8.109) do soustavy diferenciálních rovnic (8.108):

$$\omega = c\sqrt{\tilde{\epsilon}}k_x = c\tilde{n}k_x, \quad (8.110)$$

kde $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ je rychlost světla ve vakuu a \tilde{n} je komplexní index lomu prostředí. Rovnici (8.110) se říká disperzní vztah.

Předpokládejme dvě rovinná rozhraní kolmá k ose x nacházející se v polohách $-L/2$ a $L/2$. Tato rozhraní vymezují tři oblasti: oblast I je vyplněna látkou s komplexní dielektrickou funkcí $\tilde{\epsilon}$ a relativní permeabilitou $\mu_r = 1$, oblast II vakuem ($\epsilon_{II} = 1$) a oblast III touž látkou jako v oblasti I, viz obr. 8.9.



Obr. 8.9: Dvě rovinná rozhraní kolmá k ose x v polohách $-L/2$ a $L/2$. Rozhraní vymezují tři oblasti: oblasti I a III jsou vyplněny touž pevnou látkou charakterizovanou komplexní dielektrickou funkcí $\tilde{\epsilon}$ a oblast II vakuem.

Elektromagnetická pole se budou v každé z oblastí I, II a III lišit. Vektory elektrické a magnetické intenzity tedy budeme označovat příslušným indexem, např. v oblasti I budou intenzity označeny \mathbf{E}_I , \mathbf{H}_I . Vlnové číslo $k_{x,II}$ v oblasti II (vakuum) označíme

$$k_{x,II} = \frac{\omega}{c} = k_x \quad (8.111)$$

a vlnová čísla $k_{x,I}$ a $k_{x,III}$ jsou si v oblastech I a III zřejmě rovna, označíme je tedy shodně:

$$k_{x,I} = k_{x,III} = \tilde{n}\frac{\omega}{c} = \tilde{n}k_x, \quad (8.112)$$

kde \tilde{n} představuje komplexní index lomu pevné látky v oblastech I a III. Vzhledem k nulovým volným nábojům a volným proudům jsou tečné složky vektorů \mathbf{E} a \mathbf{H} , tedy $E_y(x)$ a $H_z(x)$, v každém bodě spojitě. Speciálně pro obě rozhraní tedy platí tyto dvě dvojice hraničních podmínek:

$$E_{I,y}(-L/2) = E_{II,y}(-L/2); \quad E_{II,y}(L/2) = E_{III,y}(L/2) \quad (8.113)$$

a

$$H_{I,z}(-L/2) = H_{II,z}(-L/2); \quad H_{II,z}(L/2) = H_{III,z}(L/2). \quad (8.114)$$

Z první rovnice (8.108) a podmínky spojitosti magnetických intenzit (8.114) plynou podmínky spojitosti derivací elektrických intenzit:

$$\left. \frac{dE_{I,y}}{dx} \right|_{x=-L/2} = \left. \frac{dE_{II,y}}{dx} \right|_{x=-L/2}; \quad \left. \frac{dE_{II,y}}{dx} \right|_{x=L/2} = \left. \frac{dE_{III,y}}{dx} \right|_{x=L/2}. \quad (8.115)$$

Dosazením řešení (8.109) do hraničních podmínek (8.113) a (8.115) dostáváme následující soustavu čtyř algebraických rovnic:

$$A_I^{(+)} e^{-i\tilde{n}k_x L/2} + A_I^{(-)} e^{i\tilde{n}k_x L/2} = A_{II}^{(+)} e^{-ik_x L/2} + A_{II}^{(-)} e^{ik_x L/2}, \quad (8.116a)$$

$$A_{II}^{(+)} e^{ik_x L/2} + A_{II}^{(-)} e^{-ik_x L/2} = A_{III}^{(+)} e^{i\tilde{n}k_x L/2} + A_{III}^{(-)} e^{-i\tilde{n}k_x L/2}, \quad (8.116b)$$

$$\tilde{n} \left(A_I^{(+)} e^{-i\tilde{n}k_x L/2} - A_I^{(-)} e^{i\tilde{n}k_x L/2} \right) = A_{II}^{(+)} e^{-ik_x L/2} - A_{II}^{(-)} e^{ik_x L/2}, \quad (8.116c)$$

$$A_{II}^{(+)} e^{ik_x L/2} - A_{II}^{(-)} e^{-ik_x L/2} = \tilde{n} \left(A_{III}^{(+)} e^{i\tilde{n}k_x L/2} - A_{III}^{(-)} e^{-i\tilde{n}k_x L/2} \right). \quad (8.116d)$$

Dále předpokládáme, že v oblasti I nepostupuje vlna v kladném směru a v oblasti III nepostupuje vlna v záporném směru, tedy

$$A_I^{(+)} = A_{III}^{(-)} = 0. \quad (8.117)$$

Ze symetrie úlohy tedy můžeme očekávat pouze buď symetrické řešení (index s)

$$A_I^{(-)} = A_{III}^{(+)} \equiv A_{pl,s}; \quad A_{II}^{(+)} = A_{II}^{(-)} \equiv A_s, \quad (8.118)$$

anebo antisymetrické řešení (index a)

$$A_I^{(-)} = -A_{III}^{(+)} \equiv A_{pl,a}; \quad A_{II}^{(+)} = -A_{II}^{(-)} \equiv A_a. \quad (8.119)$$

Po dosazení obou řešení do soustavy 4 rovnic (8.116a-d) se tato soustava zredukuje na 2 homogenní soustavy 2 rovnic. Pro symetrické řešení to bude:

$$A_{pl,s} e^{i\tilde{n}k_x L/2} - 2A_s \cos(k_x L/2) = 0, \quad (8.120a)$$

$$\tilde{n} A_{pl,s} e^{i\tilde{n}k_x L/2} - 2iA_s \sin(k_x L/2) = 0 \quad (8.120b)$$

a pro antisymetrické řešení:

$$A_{pl,a} e^{i\tilde{n}k_x L/2} + 2iA_a \sin(k_x L/2) = 0, \quad (8.121a)$$

$$\tilde{n} A_{pl,a} e^{i\tilde{n}k_x L/2} + 2A_a \cos(k_x L/2) = 0. \quad (8.121b)$$

Abychom dostali netriviální řešení, je třeba, aby determinanty příslušných matic byly rovny nule. Pro symetrické řešení tedy musí platit

$$\tan(k_{x,s} L/2) = -i\tilde{n}, \quad (8.122)$$

pro antisymetrické

$$\tan(k_{x,a} L/2) = -\frac{i}{\tilde{n}}, \quad (8.123)$$

kde funkce tangens může mít obecně komplexní argument.¹⁸ Uvedené podmínky zřejmě platí jen pro některé hodnoty $k_{x,s}$ a $k_{x,a}$ a tyto hodnoty jsou navíc obecně komplexní.

¹⁸Funkci tangens s komplexním argumentem z lze například vyjádřit takto:

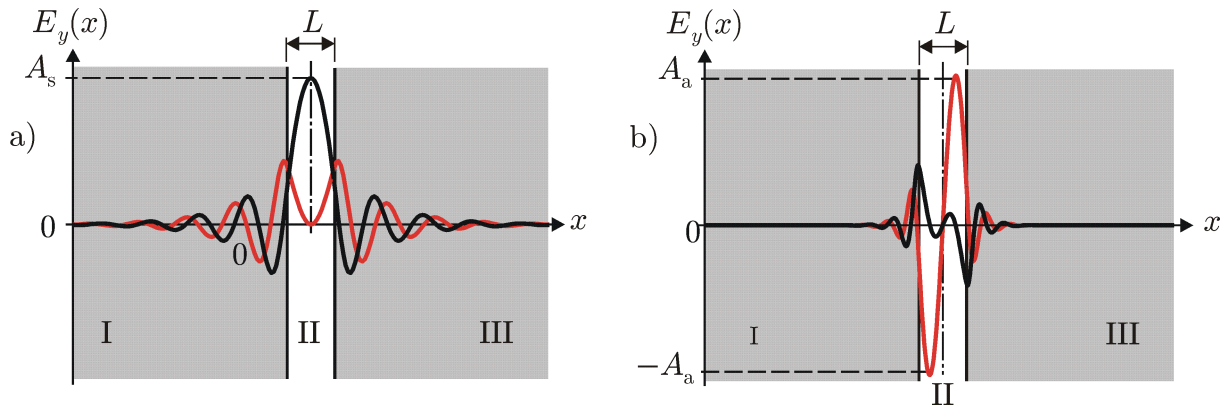
$$\tan z = \frac{\sin z}{\cos z} = i \frac{e^{-iz} - e^{iz}}{e^{-iz} + e^{iz}}.$$

Po dosazení hodnot vlnových čísel do první z příslušné dvojice rovnic (8.120a) a (8.121a) dostáváme poměry amplitud ve vakuu a pevné látce:

$$\frac{A_{\text{pl},s}}{A_s} = 2 \cos(k_{x,s}L/2)e^{-i\tilde{n}k_{x,s}L/2}, \quad \frac{A_{\text{pl},a}}{A_a} = -2i \sin(k_{x,a}L/2)e^{-i\tilde{n}k_{x,a}L/2}. \quad (8.124)$$

Na obr. 8.10 jsou zakresleny ukázky rozložení elektromagnetického pole pro první symetrický stav a druhý antisymetrický stav.

Celý tento výpočet je sice ekvivalentní hledání stacionárních stavů systému, který může kmitat, ale nyní nemůžeme říci, že stavy jsou stacionární, nýbrž *kvazistacionární*. Komplexní hodnota vlnových čísel znamená tlumení systému v důsledku útlumu elektromagnetického pole v pevné látce a tento stav tudíž časem vymizí. Kmitání elektromagnetického pole tedy není periodické, jak jsme na začátku výpočtu požadovali. Stacionární stavy s reálnými vlnovými čísly by zřejmě nastaly jen v případě, že index lomu \tilde{n} pevné látky by byl ryze imaginární, tedy elektromagnetická vlna by se na rozhraních totálně odrážela a její energie by zůstávala zachována. I amplituda kvazistacionárních stavů však může být konstantní, pokud budeme předpokládat, že elektromagnetické pole je pevnou látkou pohlcováno a zároveň emitováno, jak jsme poznamenali v úvodu tohoto odstavce. V takovém případě dojde k rovnováze mezi emitovaným a absorbovaným výkonem pole a kvazistacionární stav nevymizí.



Obr. 8.10: Ukázka prvního symetrického stavu a) a druhého antisymetrického stavu b). Index lomu pevné látky je $\tilde{n} = 2 + i$. Vlnová čísla obou stavů vycházejí: $k_{x,s} = (2,7 - 0,8i)/L$ a $k_{x,a} = (5,8 - 0,8i)/L$. Amplitudy elektromagnetického pole v pevné látce jsou: $A_{\text{pl},s} = -A_s(0,4 + 0,7i)$ a $A_{\text{pl},a} = A_a(3,4 - 1,8i)$. Černé křivky značí reálnou část funkce $E_y(x)$ (viz (8.109)), červené křivky značí imaginární část této funkce.

V následujícím usnadníme výpočet vlnových čísel příslušejících jednotlivým kvazistacionárním stavům tím, že budeme předpokládat silné tlumení v pevné látce (oblast I a III), tedy imaginární část indexu lomu pevné látky \tilde{n} je podstatně větší než jeho reálná část. Pak podmínky (8.122) a (8.123) lze přepsat na přibližný tvar

$$\tan(k_{x,s}L/2) \rightarrow \infty, \quad \tan(k_{x,a}L/2) \simeq 0. \quad (8.125)$$

Vlnová čísla přináležející všem kvazistacionárním stavům se potom vyjádří takto:

$$k_{x,\nu_x} = \frac{\pi}{L}\nu_x, \quad \nu_x = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.126)$$

kde liché hodnoty ν_x odpovídají symetrickým stavům a sudé stavům antisymetrickým.

Rozšířením úlohy na trojrozměrný prostor obdobně nalezneme stavy elektromagnetického pole v dutině tvaru krychle o hraně L . Ty budou zřejmě popsány vlnovými čísly k_{x,ν_x} , k_{y,ν_y} a k_{z,ν_z} , pro které bude platit:

$$k_{x,\nu_x} = \frac{\pi}{L}\nu_x, \quad k_{y,\nu_y} = \frac{\pi}{L}\nu_y, \quad k_{z,\nu_z} = \frac{\pi}{L}\nu_z, \quad (8.127)$$

kde čísla ν_x , ν_y a ν_z nabývají hodnot $0, 1, 2, \dots$.

8.4.2 Vnitřní energie

Nyní již můžeme vypočítat vnitřní energii elektromagnetického pole v dutině tvaru krychle o hraně L . Planckův předpoklad byl, že energie elektromagnetického pole v každém stavu, který může v dutině mít (viz předchozí odstavec), může vzrůst anebo klesnout pouze o celočíselný násobek kvanta energie $\hbar\omega$, kde ω je frekvence kmitů pole v daném stavu. Toto kvantum energie se nazývá foton a má vlastnosti typické pro částici, např. hybnost $\hbar\mathbf{k}$, kde \mathbf{k} je vlnový vektor. Systém těchto částic budeme nazývat *plyn fotonů*.

Konceptu rezervoár+subsystém využijeme následujícím způsobem: Rezervoár je pevná látka s teplotou T , která může emitovat nebo absorbovat fotony, a subsystém je s -tý stav elektromagnetického pole v dutině. Pak možné energie subsystému, tedy energie plynu fotonů odpovídající tomuto stavu, jsou $n\hbar\omega_s$, kde n je přirozené číslo¹⁹ a je rovno počtu fotonů ve stavu s . Střední hodnota energie plynu fotonů odpovídající tomuto stavu bude podle (5.36) na str. 41

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega_s e^{-n\hbar\omega_s/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega_s/k_B T}} = \hbar\omega_s \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n (e^{-\hbar\omega_s/k_B T})^n}{\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega_s/k_B T})^n}. \quad (8.128)$$

Zavedeme-li substituci $X \equiv e^{-\hbar\omega_s/k_B T}$, dostáváme stejný podíl nekonečných řad jako (8.8) na str. 86. Střední hodnota energie pole v s -tém stavu tedy bude

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1}. \quad (8.129)$$

Střední hodnota počtu fotonů v s -tém stavu bude zřejmě rovna podílu střední hodnoty energie pole a energie jednoho fotonu

$$\langle n_s \rangle = \frac{\langle \varepsilon_s \rangle}{\hbar\omega_s} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1} \equiv f_P(\omega_s) \quad (8.130)$$

a nazývá se *Planckovo rozdělení*. Vnitřní energie elektromagnetického pole bude podle (5.27) na str. 40

$$U = \sum_s 2\hbar\omega_s \langle n_s \rangle = \sum_s 2\langle \varepsilon_s \rangle, \quad (8.131)$$

¹⁹Z kvantové elektrodynamiky plyne, že i elektromagnetické pole má nenulovou nejnížší energii tzv. nulbodových oscilací podobně jako kvantový harmonický oscilátor má nejnížší energii $\hbar\omega/2$, viz vztah (8.3) na str. 85. Tyto oscilace však v tomto textu zahrnovat nebudeme, neboť vzhledem k typickým hodnotám energie elektromagnetického pole vyzářeného tělesem jsou zanedbatelné. O základech kvantování elektromagnetického pole se lze dočíst např. v L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Quantum electrodynamics*. Elsevier 2008, §2.

kde faktor 2 značí dvě nezávislé polarizace elektromagnetické vlny. Podobně jako v předešlých kapitolách i nyní přejdeme od sumace k integraci. Nejdříve pomocí disperzního vztahu (pro jeden rozměr jsme jej odvodili ve tvaru (8.110)) pro vakuum ($\tilde{n} = 1$) vyjádříme frekvence jednotlivých stavů pomocí trojice vlnových čísel k_{x,ν_x} , k_{y,ν_y} a k_{z,ν_z} :

$$\omega_{\nu_x,\nu_y,\nu_z} = c\sqrt{k_{x,\nu_x}^2 + k_{y,\nu_y}^2 + k_{z,\nu_z}^2} = \frac{\pi c}{L}\sqrt{\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2}. \quad (8.132)$$

Zavedeme reciproký prostor daný čísly ν_x , ν_y a ν_z stejně jako na obr. 6.4 na str. 49, kde každý z bodů v tomto recipročném prostoru představuje jeden stav elektromagnetického pole v dutině. Dutina má podstatně větší rozměry než možné vlnové délky pole v jednotlivých stavech, tedy přejdeme ke spojitým veličinám

$$\omega = \frac{\pi c \nu}{L} \quad (8.133)$$

a použijeme hustotu stavů v tomto prostoru danou vztahem (6.16) na str. 48:

$$\mathcal{D}(\nu) \equiv \frac{1}{2}\pi\nu^2, \quad (8.134)$$

kteřá udává počet stavů v intervalu $\langle\nu; \nu + d\nu\rangle$ dělený $d\nu$. Budeme však potřebovat hustotu stavů v intervalu $\langle\omega; \omega + d\omega\rangle$. Tu získáme z rovnosti počtu stavů na intervalech $\langle\nu; \nu + d\nu\rangle$ a $\langle\omega; \omega + d\omega\rangle$:

$$\mathcal{D}(\nu) d\nu = \mathcal{D}(\omega) d\omega \quad \Rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega) = \mathcal{D}(\nu) \frac{d\nu}{d\omega}. \quad (8.135)$$

S využitím (8.133) a (8.134) dostáváme

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L^3 \omega^2}{2\pi^2 c^3} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c^3}, \quad (8.136)$$

kde $V = L^3$ je objem dutiny. Vnitřní energie plynu fotonů v dutině tedy může být vyjádřena namísto sumace (8.131) integrací:

$$U = \int_0^\infty 2\langle\varepsilon\rangle \mathcal{D}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (8.137)$$

Substitucí $x \equiv \hbar\omega/k_B T$ ji přepíšeme do tvaru

$$U = \frac{V(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (8.138)$$

Nevlastní integrál je roven $\pi^4/15$, viz Dodatek D na str. 122. Pak vnitřní energie pole v dutině je

$$U = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} V T^4 \quad (8.139)$$

a hustota energie pole v dutině

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{15 \hbar^3 c^3} = \frac{4\sigma T^4}{c}, \quad (8.140)$$

kde $\sigma \equiv \pi^2 k_B^4 / (60 \hbar^3 c^2)$ je Stefanova-Boltzmannova konstanta. Nyní vyjádříme spektrální hustotu intenzity záření, která udává, jaká část vnitřní energie přináleží elektromagnetické

vlně s frekvencí v intervalu $\langle \omega; \omega + d\omega \rangle$. Tato veličina je zřejmě přímo rovna integrandu v integrálu (8.137), tedy

$$w(\omega) = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (8.141)$$

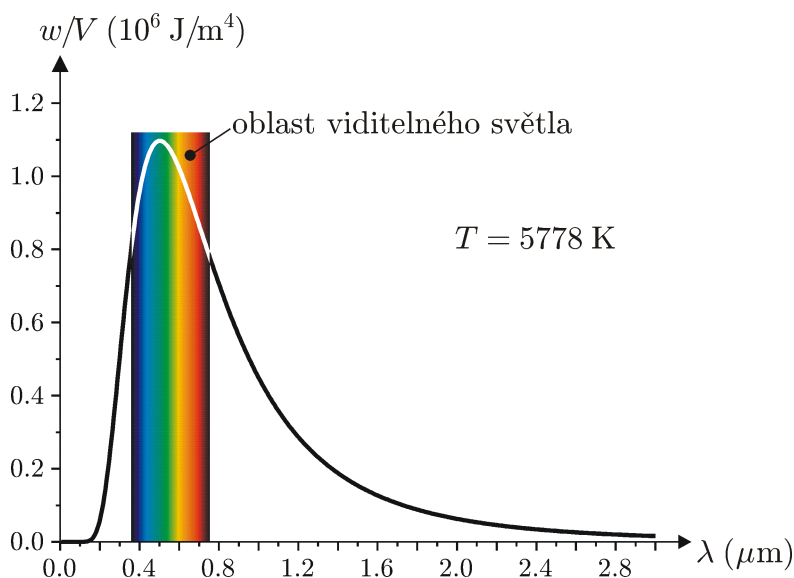
neboť musí platit $U = \int_0^\infty w(\omega) d\omega$. Přepíšeme-li integrál (8.137) pomocí substituce $\omega = 2\pi c/\lambda$, kde λ je vlnová délka světla ve vakuu s úhlovou frekvencí ω , dostáváme

$$U = \int_0^\infty \frac{8\pi\hbar c V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}. \quad (8.142)$$

Integrand v tomto integrálu

$$w(\lambda) = \frac{8\pi\hbar c V}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \quad (8.143)$$

je rovněž spektrální hustota intenzity záření, tentokrát jako funkce λ , a odpovídá Planckovu vyzařovacímu zákonu. Graf $w(\lambda)/V$ pro teplotu $T = 5778$ K (průměrná teplota Slunce) je znázorněn na obr. 8.11.



Obr. 8.11: Graf $w(\lambda)/V$ podle (8.143) pro průměrnou teplotu Slunce $T = 5778$ K.

Úspěch rodící se kvantové teorie zde spočívá v tom, že Planckův vyzařovací zákon dobře popisuje experimentální výsledky i v oblasti krátkých vlnových délek, při kterých spektrální hustota rychle klesá k nule. Spektrální hustotu podle klasické fyziky získáme limitou výrazu (8.143) pro $\hbar \rightarrow 0$:

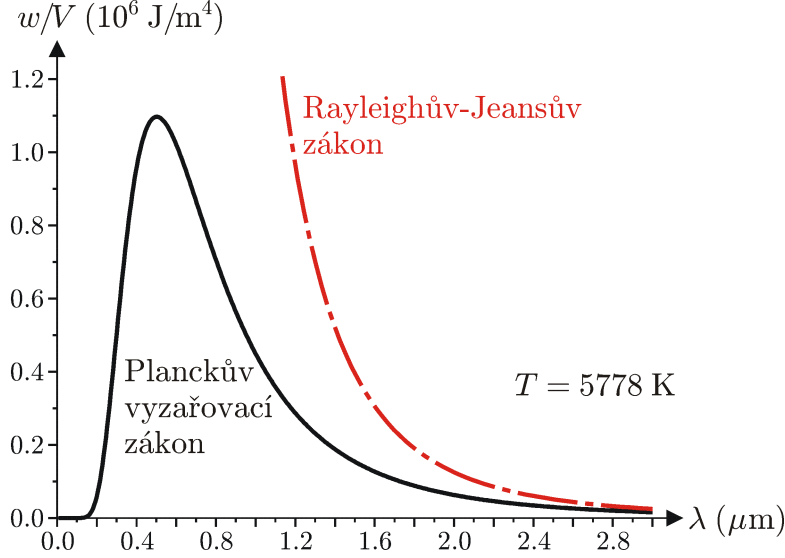
$$w_{\text{klas}}(\lambda) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{8\pi\hbar c V}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}. \quad (8.144)$$

Pomocí l'Hospitalova pravidla dostáváme výsledek

$$w_{\text{klas}}(\lambda) = \frac{8\pi V k_B T}{\lambda^4}, \quad (8.145)$$

který odpovídá Rayleighovu-Jeansovu zákonu. Tato závislost sice dobře vystihuje spektrální hustotu záření v dlouhovlnné oblasti, ale v oblasti krátkovlnné diverguje. Tomuto

zásadnímu rozporu mezi klasickou teorií a experimentálně měřenou radiací se říkalo *ultrafialová katastrofa*. Naproti tomu Planckův vyzařovací zákon založený na předpokladu absorpce a emise elektromagnetického pole pevnou látkou po kvantech vystihuje záření černého tělesa ve všech vlnových délkách. Na obr. 8.12 je znázorněn graf se spektrálními závislostmi podle Rayleighova-Jeansova zákona a podle Planckova vyzařovacího zákona.



Obr. 8.12: Porovnání Planckova vyzařovacího zákona (8.143) a Rayleighova-Jeansova zákona (8.145) při teplotě $T = 5778 \text{ K}$.

V následujícím vypočítáme grandkanonický potenciál plynu fotonů v dutině. Rezervoárem jsou tedy nyní fotony, které mohou být emitovány pevnou látkou o teplotě T . Stav tohoto rezervoáru fotonů je dále určen chemickým potenciálem μ . Subsystemem je s -tý stav elektromagnetického pole v dutině, ve kterém může být n fotonů, každý s energií $\hbar\omega_s$. Velkou statistickou sumu subsystemu odpovídajícího s -tému stavu vyjádříme podle (5.21) na str. 38 takto:

$$\Xi_s = \sum_n e^{(n\mu - E)/k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{(n\mu - n\hbar\omega_s)/k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} [e^{(\mu - \hbar\omega_s)/k_B T}]^n, \quad (8.146)$$

což opět představuje geometrickou řadu. Velká statistická suma je tedy dána vztahem

$$\Xi_s = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \hbar\omega_s)/k_B T}}. \quad (8.147)$$

Grandkanonický potenciál odpovídající s -tému stavu je (podle (7.38) na str. 79)

$$\Omega_s = -k_B T \ln \Xi_s = k_B T \ln [1 - e^{(\mu - \hbar\omega_s)/k_B T}]. \quad (8.148)$$

Střední počet fotonů v s -tém stavu lze určit pomocí záporně vzaté derivace grandkanonického potenciálu podle chemického potenciálu (viz (7.34) na str. 78):

$$-\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{e^{(\mu - \hbar\omega_s)/k_B T}}{1 - e^{(\mu - \hbar\omega_s)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_s - \mu)/k_B T} - 1}. \quad (8.149)$$

Porovnáme-li tento výsledek s Planckovým rozdělením (8.130), které rovněž udává střední počet fotonů v s -tém stavu, dospíváme k závěru, že v případě plynu fotonů musí platit

$$\mu = 0. \quad (8.150)$$

To je velmi zajímavý výsledek. Když se znovu podíváme na tvar úplných diferenciálů většiny termodynamických potenciálů, tj. vnitřní energie (4.9) na str. 32, volné energie (6.43) na str. 53, entalpie (6.81) na str. 58 a Gibbsova potenciálu (7.49) na str. 81, třetí člen s dN v nich nyní vymizí. To ovšem znamená, že namísto tří nezávislých veličin popisujících změny termodynamických potenciálů zůstávají pouze dvě. Proto nebudeme ve výčtu konstantních veličin v parciálních derivacích uvádět celkový počet fotonů N , neboť je již jednoznačně určen některou z dvojic jiných veličin, např. T a V .

Nyní podle (7.37) na str. 79 vyjádříme grandkanonický potenciál celého systému jako sumu grandkanonických potenciálů náležejících každému ze stavů:

$$\Omega = \sum_s 2\Omega_s = 2k_B T \sum_s \ln(1 - e^{-\hbar\omega_s/k_B T}), \quad (8.151)$$

kde faktor 2 odpovídá dvěma polarizacím elektromagnetické vlny. Od sumace opět přejdeme k integraci pomocí hustoty stavů (8.136):

$$\begin{aligned} \Omega &= 2k_B T \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \mathcal{D}(\omega) d\omega \\ &= \frac{V k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \omega^2 d\omega. \end{aligned} \quad (8.152)$$

Nevlastní integrál přepíšeme metodou per partes následujícím způsobem:

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \omega^2 d\omega = \\ &= \frac{\omega^3}{3} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \Big|_0^\infty - \frac{\hbar}{3k_B T} \int_0^\infty \frac{\omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} d\omega, \end{aligned} \quad (8.153)$$

kde první člen je zřejmě roven nule. Integrand v integrálu rozšíříme výrazem $e^{\hbar\omega/k_B T}$ a dostáváme grandkanonický potenciál ve tvaru:

$$\Omega = -\frac{\hbar V}{3\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (8.154)$$

Porovnáním grandkanonického potenciálu (8.154) s vnitřní energií (8.137) dostáváme

$$\Omega = -\frac{1}{3}U = -\frac{\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} V T^4. \quad (8.155)$$

Pro Fermiho plyn jsme odvodili podobný vztah mezi grandkanonickým potenciálem a vnitřní energií, zlomek stojící před U však byl $2/3$, viz (7.47) na str. 80. V případě plynu fotonů však stojí před U zlomek $1/3$. Výsledek s $1/3$ dostaneme rovněž při výpočtu grandkanonického potenciálu plynu relativistických fermionů.²⁰

²⁰Viz např. L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical physics*. Part 1, Elsevier 2006, §61.

Výše jsme dospěli k závěru, že plyn fotonů má nulový chemický potenciál (viz (8.150)). Uvážíme-li dále definici grandkanonického potenciálu (7.32) na str. 78 a definici volné energie (6.42) na str. 53, dostáváme pro případ plynu fotonů rovnost těchto termodynamických potenciálů, tedy

$$F = \Omega = -\frac{\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} V T^4. \quad (8.156)$$

Znalost volné energie nás nyní přivede k dalším termodynamickým veličinám: Záporně vzatou derivací volné energie podle teploty dostaneme entropii (viz první vztah v (6.44) na str. 53)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} V T^3 \quad (8.157)$$

a záporně vzatou derivací volné energie podle objemu získáme tlak plynu fotonů (viz druhý vztah v (6.44) na str. 53)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\pi^2 k_B^4}{45 \hbar^3 c^3} T^4. \quad (8.158)$$

Tepelnou kapacitu fotonového plynu můžeme vyjádřit buď pomocí vnitřní energie (viz (6.76) na str. 57), anebo pomocí entropie (viz (6.77) na str. 57). Snadno se lze přesvědčit o tom, že oba způsoby vedou k témuž výsledku:

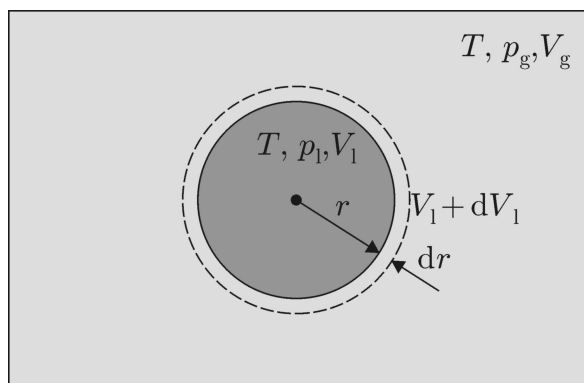
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{4\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} V T^3. \quad (8.159)$$

9 Rozhraní kapalné a plynné fáze

Jsme již poznatky z termodynamiky a statistické fyziky natolik vyzbrojeni, že se můžeme pustit do mírně složitějšího úkolu: porozumět tomu, co se děje na povrchu kapky.

9.1 Kelvinova rovnice

Budeme zkoumat vlastnosti termodynamického systému sestávajícího ze dvou subsystémů: plynná fáze (vzduch s molekulami vody) a kapalná fáze (vodní kapka) mající společný povrch rovnající se ploše kapky, viz obr. 9.1. Oba subsystémy jsou v tepelném a difúzním kontaktu.



Obr. 9.1: Kapka kapalné fáze (index l) kulového tvaru o poloměru r ve vzduchu (index g) s maximální (nasycenou) koncentrací molekul vody. V termodynamické rovnováze budou teplota a chemický potenciál obou fází shodné. Tato rovnováha bude platit i při malé změně objemu V_l kapky o dV_l .

Budeme rozlišovat mezi veličinami popisujícími vzduch (index g) a vodní kapku (index l). Ve výpočtu využijeme následujících předpokladů:

- tenkou, přechodovou vrstvu mezi vodní a plynnou fází zanedbáme a budeme na rozhraní předpokládat skokovou změnu některých veličin (ukáže se, že jde o tlak a koncentraci částic);
- tvar kapky je kulový, tzn., že nepředpokládáme pohyb kapky vzduchem nebo působení nějakého vnějšího silového pole;
- vzduch s molekulami vody je považován za ideální plyn, tzn., že pro vzduch platí stavová rovnice

$$p_g V_g = N_g k_B T_g, \quad (9.1)$$

kde p_g , V_g , T_g a N_g jsou pořadě tlak, objem, teplota a celkový počet částic plynu. Uvažujme o malé změně objemu $V_l = 4\pi r^3/3$ kapky o dV_l (viz obr. 9.1). Pokud je systém v termodynamické rovnováze, teplota obou subsystémů musí být shodná, tzn. $T_g = T_l = T$. Další veličinou shodnou pro oba subsystémy v termodynamické rovnováze je chemický potenciál μ . Objem V celého systému kapka-plyn, pro který platí $V = V_g + V_l$, se v tomto

případě rovněž zachovává (viz obr. 9.1). Vhodným termodynamickým potenciálem pro popis tohoto systému je grandkanonický potenciál (viz (7.56) na str. 82)

$$\Omega = -pV. \quad (9.2)$$

Důvod, proč je grandkanonický potenciál vhodný pro popis zkoumaného systému, spočívá ve tvaru jeho úplného diferenciálu

$$d\Omega = -SdT + pdV - Nd\mu. \quad (9.3)$$

Jelikož změna $d\Omega$ je dána změnami T , V a μ , které se nyní v rovnováze zachovávají, platí $\Omega = \text{konst.}$ Protože je Ω (stejně jako ostatní termodynamické potenciály) aditivní veličinou, můžeme vyjádřit grandkanonický potenciál systému kapka-plyn následujícím způsobem:

$$\Omega = -p_g V_g - p_l V_l + \alpha A, \quad (9.4)$$

kde α je povrchové napětí²¹ kapky vody a $A = 4\pi r^2$ je její plocha. Z nezávislosti veličin T , V a μ plyne

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V_l} \right)_{T, \mu} = \frac{\partial \Omega}{\partial r} \frac{dr}{dV_l} = 0. \quad (9.5)$$

Podmínka rovnováhy tedy vyžaduje vymizení derivace $\partial \Omega / \partial r$. Platí-li $V = V_g + V_l = \text{konst.}$, pak $dV_g = -dV_l$. Dostáváme tedy

$$\frac{\partial \Omega}{\partial r} = (p_g - p_l)4\pi r^2 + \alpha 8\pi r = 0, \quad (9.6)$$

kde jsme předpokládali, že se povrchové napětí α nemění s poloměrem r kapky.²² Ze vztahu plyne závislost rozdílu tlaků na poloměru kapky

$$p_l - p_g = \frac{2\alpha}{r}. \quad (9.7)$$

Pokud je povrch kapky rovinný, tzn. $r \rightarrow \infty$, pak podle očekávání

$$p_l = p_g = p_0. \quad (9.8)$$

V případě, že povrch zkondenzované vody není kulového tvaru, lze z variačního principu odvodit obecnější vztah

$$p_l - p_g = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (9.9)$$

kde r_1 a r_2 jsou tzv. hlavní poloměry povrchu vodního menisku v daném bodě. Vztah (9.9) je nazýván *Youngovou-Laplaceovou rovnicí*.

V následujícím budeme potřebovat totální diferenciál chemického potenciálu, který získáme z Gibbsova potenciálu takto (viz (7.54) na str. 81):

$$G = N\mu = Nf(T, p) \Rightarrow d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp. \quad (9.10)$$

²¹Povrchovým napětím se rozumí práce, kterou je třeba vykonat, aby se stávající plocha povrchu kapky zvětšila o 1 m^2 . V případě povrchů nemajících tvar koule je třeba plochu rozdělit na infinitezimální části. Povrchové napětí pak bude rovno práci, kterou je třeba vykonat, aby se stávající infinitezimální část plochy zvětšila o jednotkovou plochu.

²²Vztah (9.6) je přibližně platný i v případě, je-li povrchové napětí α funkcí r . Platnost je však omezena podmínkou $d\alpha/dr \ll \alpha/r$.

Vidíme, že chemický potenciál je vskutku funkcí pouze p a T a ne N , jak jsme poznamenali (viz (7.53) na str. 81). Dále si ještě připomeneme úplný diferenciál Gibbsova potenciálu (viz (7.49) na str. 81):

$$dG = d(N\mu) = \mu dN + N d\mu = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (9.11)$$

odkud

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp \quad (9.12)$$

a konečně porovnáním (9.12) s (9.10) dostáváme

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N} = v, \quad (9.13)$$

kde v značí objem, který zaujímá jedna částice.

Nyní určíme vztah mezi p_g , p_l , r a T . Jak jsme již zmínili, chemické potenciály jsou v obou fázích shodné, tzn.

$$\mu_g(T, p_g) = \mu_l(T, p_l). \quad (9.14)$$

V případě, že je kapka natolik velká, že se její povrch příliš neliší od roviny, pak se tlaky p_g a p_l nebudou příliš lišit od p_0 , který je definován vztahem (9.8). Chemické potenciály budou v případě roviny rovněž shodné, tzn.

$$\mu_g(T, p_0) = \mu_l(T, p_0). \quad (9.15)$$

Po odečtení rovnice (9.15) od (9.14) dostaneme

$$\mu_g(T, p_g) - \mu_g(T, p_0) = \mu_l(T, p_l) - \mu_l(T, p_0). \quad (9.16)$$

Vzhledem k tomu, že se tlaky příliš neliší, můžeme obě strany nahradit prvními členy jejich Taylorova rozvoje, tedy

$$\frac{\partial\mu_g}{\partial p_g}(p_g - p_0) = \frac{\partial\mu_l}{\partial p_l}(p_l - p_0). \quad (9.17)$$

Vztah (9.17) lze tak vyjádřit rovnicí

$$v_g(p_g - p_0) = v_l(p_l - p_0). \quad (9.18)$$

Kombinací (9.7) a (9.18) dostáváme tlaky ve vzduchu a v kapalině ve tvaru:

$$p_g = \frac{2\alpha v_l}{(v_g - v_l)r} + p_0, \quad (9.19a)$$

$$p_l = \frac{2\alpha v_g}{(v_g - v_l)r} + p_0. \quad (9.19b)$$

Při kondenzaci zaujímají částice v plynné fázi podstatně větší objem než tytéž částice v kapalně fázi, tzn. $v_l \ll v_g$. Vztahy (9.19a-b) tedy přepíšeme na přibližné tvary

$$p_g \cong \frac{2\alpha v_l}{v_g r} + p_0, \quad (9.20a)$$

$$p_l \cong \frac{2\alpha}{r} + p_0. \quad (9.20b)$$

Víme, že chemický potenciál ideálního plynu lze napsat ve tvaru (viz (6.26))

$$\mu_g = k_B T \ln p_g + \chi(T), \quad (9.21)$$

kde $\chi(T)$ je funkce teploty. Porovnáním levé strany (9.14) a pravé strany (9.18) a s využitím (9.21) dostáváme

$$k_B T \ln \frac{p_g}{p_0} = v_l(p_l - p_0) = \frac{2\alpha v_l}{r}. \quad (9.22)$$

Dospíváme tak ke *Kelvinově rovnici*

$$p_g = p_0 \exp\left(\frac{2\alpha v_l}{k_B T r}\right). \quad (9.23)$$

Tlak p_0 je dán pomocí p_g vztahem (9.20a). Po jeho dosazení do (9.23) dostáváme

$$p_g = \frac{2\alpha v_l}{v_g r} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\alpha v_l}{k_B T r}\right)\right]^{-1}. \quad (9.24)$$

Není bez zajímavosti, že pro velmi velký poloměr r kapky (téměř rovinné rozhraní) lze exponenciální funkci v závorce nahradit přibližným vztahem $\exp[-2\alpha v_l/(k_B T r)] \cong 1 - 2\alpha v_l/(k_B T r)$. Tlak vzduchu daný závislostí (9.24) je v takovém případě přibližně roven

$$p_g \cong \frac{k_B T}{v_g} = \frac{N_g k_B T}{V_g}, \quad (9.25)$$

což představuje stavovou rovnici ideálního plynu (viz (6.39) na str. 52). Závislost (9.24) si tak můžeme představit jako stavovou rovnici vzduchu v blízkosti povrchu kapky. Tato stavová rovnice zahrnuje vliv povrchového napětí α kapky a objemu v_l , který vyplňuje jedna částice v kapalně fázi.

Pokud má kapka velmi malý poloměr, předpoklad, že se tlak p_g ve vzduchu příliš neliší od tlaku p_l v kapce, již neplatí. Avšak v případě, že je kapalná fáze téměř nestlačitelná, pravá strana rovnice (9.16) je stále „malá“ a další výpočty platí.

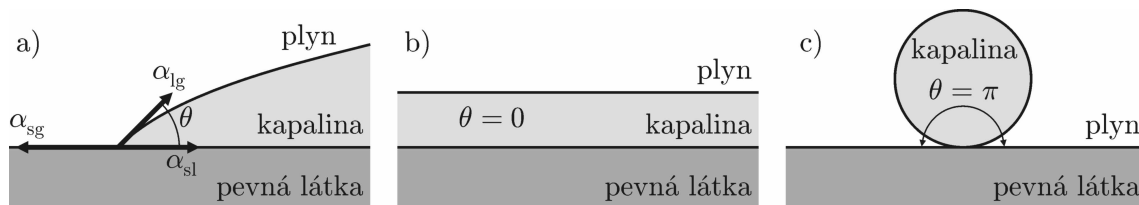
9.2 Kontaktní úhel

V případě, že kapka kondenzuje na stěně pevné látky, její tvar již není kulový. Na obr. 9.2a) je znázorněno okolí bodu dotyku všech tří fází, tedy plynné (index g), kapalné (index l) a pevné (index s). Povrchové napětí v bodě na rozhraní mezi dvěma fázemi je složkou tenzoru napětí v prostředí. Síla, která působí na plochu rozhraní v tečném směru, je tomuto povrchovému napětí úměrná (viz obr. 9.2a)). Z podmínky mechanické rovnováhy všech tří systémů plyne, že v bodě dotyku všech tří fází musí být vektorový součet sil způsobených povrchovými napětími mezi jednotlivými fázemi roven nule, tzn. $\alpha_{sg} = \alpha_{sl} + \alpha_{lg} \cos \theta$, odkud

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{sg} - \alpha_{sl}}{\alpha_{lg}}, \quad (9.26)$$

kde úhel θ , který svírají rozhraní kapalina-plyn (lg) a pevná látka-kapalina (sl), se nazývá kontaktní úhel. Ze vztahu (9.26) plyne podmínka vzniku stabilní kapky

$$|\alpha_{sg} - \alpha_{sl}| \leq \alpha_{lg}. \quad (9.27)$$



Obr. 9.2: a) Síly způsobené povrchovými napětími mezi jednotlivými rozhraními: pevná látka-plyn (indexy sg), pevná látka-kapalina (indexy sl) a kapalina-plyn (indexy lg) jsou v rovnováze. Úhel θ se nazývá kontaktní úhel. b) Pokud $\theta \rightarrow 0$, kapalina dokonale smáčí pevnou látku a zaujme tvar vrstvy. c) Pokud $\theta \rightarrow \pi$, kapalina pevnou látku dokonale nesmáčí a zaujme tvar koule.

Pokud $\theta = 0$, říkáme, že kapalina pevnou látku dokonale smáčí a zkondenzovaná kapka přechází v kapalnou vrstvu, viz obr. 9.2b). Pokud $\theta = \pi$, kapalina pevnou látku dokonale nesmáčí a zkondenzovaná kapka zaujme kulový tvar, viz obr. 9.2c).

Dodatek A

Vysvětlíme podstatu následující aproximace uvedenou ve vztahu (5.40) na str. 42, která říká, že řada

$$\begin{aligned} & \sum_{s_1} (e^{-\varepsilon_{s_1}/k_B T})^N + \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} e^{-\varepsilon_{s_1}/k_B T} (e^{-\varepsilon_{s_2}/k_B T})^{N-1} + \\ & + \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} e^{-\varepsilon_{s_1}/k_B T} e^{-\varepsilon_{s_2}/k_B T} (e^{-\varepsilon_{s_3}/k_B T})^{N-2} + \dots + \\ & + \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} \dots \sum_{\substack{s_N \\ s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}}} e^{-\varepsilon_{s_1}/k_B T} e^{-\varepsilon_{s_2}/k_B T} e^{-\varepsilon_{s_3}/k_B T} \dots e^{-\varepsilon_{s_N}/k_B T} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

se téměř neliší od výrazu

$$\frac{1}{N!} \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right)^N.$$

Nejdříve zavedeme novou řadu

$$\sum_{s=1}^M a_s = a_1 + a_2 + \dots + a_M \quad (\text{A.2})$$

a budeme zkoumat výraz

$$\left(\sum_{s=1}^M a_s \right)^N = (a_1 + a_2 + \dots + a_M)(a_1 + a_2 + \dots + a_M) \dots (a_1 + a_2 + \dots + a_M), \quad (\text{A.3})$$

kde N je „velké“ a $M \gg N$. Jeho úpravu dostaneme roznásobením jednotlivých členů řady v závorkách každý s každým. Konečný výsledek pak bude tvořen součtem těchto součinů. Vše můžeme zapsat pomocí následující N -násobné sumy:

$$\left(\sum_{s=1}^M a_s \right)^N = \sum_{s_1=1}^M \sum_{s_2=1}^M \dots \sum_{s_N=1}^M a_{s_1} a_{s_2} \dots a_{s_N}.$$

Jednotlivé součiny $a_{s_1} a_{s_2} \dots a_{s_N}$ jsou uspořádané N -tice členů řady (A.2). V součinech $a_{s_1} a_{s_2} \dots a_{s_N}$ se mohou členy řady opakovat a zároveň záleží na jejich pořadí. V kombinatorice takový výběr nazýváme variace s opakováním. Je tedy zřejmé, že celkový počet všech možných součinů $a_{s_1} a_{s_2} \dots a_{s_N}$, které při roznásobování můžeme vytvořit, bude M^N . Protože výběr členů řady (A.2) do součinů $a_{s_1} a_{s_2} \dots a_{s_N}$ provádíme z N stejných závorek, viz (A.3), některé součiny (a bude jich velká většina) se budou nutně opakovat. Hledejme tedy četnost každého ze součinů.

Začneme součiny, ve kterých se nachází pouze jeden člen řady (A.2), např. $a_1 a_1 \dots a_1 = a_1^N$. Pro lepší orientaci řekneme, že takový součin je typu $a_{s_1}^N$. Pro konkrétní s_1 však objevíme jen jeden součin tohoto typu, neboť existuje pouze jediný způsob, jak ze závorek (A.3) vybrat samé členy a_{s_1} .

Dále se zaměříme na takové součiny, ve kterých je $N - 1$ členů řady (A.2) stejných a jeden jiný, tedy součin typu $a_{s_1}^{N-1} a_{s_2}$, kde $s_2 \neq s_1$, např. $a_1^{N-1} a_2$. Těchto součinů bude N , protože máme k dispozici právě N závorek, ze kterých vybíráme člen a_2 .

Ještě diskutujeme součiny typu $a_{s_1}^{N-2} a_{s_2} a_{s_3}$, kde $s_2 \neq s_1$ a $s_3 \neq s_1, s_2$. Příklad takového součinu je následující: $a_1^{N-2} a_2 a_3$. Nejprve provedeme výběr členu a_2 . Těchto výběrů máme celkem N , neboť můžeme vybírat z N závorek. Poté vybereme člen a_3 . Nyní máme však k dispozici už jen $N - 1$ závorek, neboť z jedné jsme již vybrali člen a_2 . Těchto součinů tedy nalezneme celkem $N(N - 1)$.

Takto můžeme pokračovat dále, až dojdeme k součinům, ve kterých se neopakuje žádný z členů řady (A.2), tj. typu $a_{s_1} a_{s_2} a_{s_3} \cdots a_{s_N}$, kde $s_2 \neq s_1$, $s_3 \neq s_1, s_2, \dots, s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}$, např. $a_1 a_2 a_3 \cdots a_N$. Protože každý výběr jednoho členu řady (A.2) sníží počet závorek o jednu pro výběr dalšího členu, každého ze součinů tohoto typu bude zřejmě $N(N - 1)(N - 2) \cdots 1 = N!$.

Jestliže platí, že N je „velké“ a $M \gg N$, snadno nahlédneme, že součinů posledního typu, kde se žádný z členů řady (A.2) neopakuje, bude zdaleka nejvíc, neboť vybíráme na N pozic z o hodně většího počtu M členů řady. Pak s velmi dobrou aproximací můžeme psát

$$\left(\sum_{s=1}^M a_s \right)^N \simeq N! \sum_{s_1=1}^M \sum_{\substack{s_2=1 \\ s_2 \neq s_1}}^M \sum_{\substack{s_3=1 \\ s_3 \neq s_1, s_2}}^M \cdots \sum_{\substack{s_N=1 \\ s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}}}^M a_{s_1} a_{s_2} a_{s_3} \cdots a_{s_N}. \quad (\text{A.4})$$

Přiřadíme-li každému z členů a_s řady (A.2) hodnotu

$$a_s \equiv e^{-\varepsilon_s/k_B T}, \quad (\text{A.5})$$

dostáváme

$$\begin{aligned} & \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right)^N \simeq \\ & \simeq N! \sum_{s_1} \sum_{\substack{s_2 \\ s_2 \neq s_1}} \sum_{\substack{s_3 \\ s_3 \neq s_1, s_2}} \cdots \sum_{\substack{s_N \\ s_N \neq s_1, s_2, \dots, s_{N-1}}} e^{-\varepsilon_{s_1}/k_B T} e^{-\varepsilon_{s_2}/k_B T} e^{-\varepsilon_{s_3}/k_B T} \cdots e^{-\varepsilon_{s_N}/k_B T}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Pomocí stejných úvah, které jsme výše popsali, dojdeme k závěru, že i poslední člen řady (A.1) bude zdaleka největší, neboť je k dispozici nekonečně mnoho energiových hladin ε_s (tj. $M \rightarrow \infty$). S pomocí výsledku (A.6) pak přicházíme k závěru, že tento člen je skutečně s velmi dobrou aproximací přibližně roven

$$\frac{1}{N!} \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s/k_B T} \right)^N$$

a spolu s ním i celá řada (A.1).

Dodatek B

Podáme způsob, jak se řeší nevlastní integrál typu

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\beta x^2} dx, \quad (\text{B.1})$$

kde n je přirozené číslo a β je konstanta. Začneme s neurčitým integrálem s $n = 1$, který se řeší substitucí:

$$\int x e^{-\beta x^2} dx = \left| \begin{array}{l} s = \beta x^2 \\ ds = 2\beta x dx \end{array} \right| = \frac{1}{2\beta} \int e^{-s} ds = -\frac{1}{2\beta} e^{-s} = -\frac{1}{2\beta} e^{-\beta x^2}. \quad (\text{B.2})$$

Pak nevlastní integrál s $n = 1$ je

$$\int_0^{\infty} x e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2\beta}. \quad (\text{B.3})$$

Nevlastní integrál s $n = 3$ se snadno může získat derivací nevlastního integrálu s $n = 1$ podle β :

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{d}{d\beta} \left(\int_0^{\infty} x e^{-\beta x^2} dx \right) = \frac{1}{2\beta^2}. \quad (\text{B.4})$$

Nevlastní integrál s $n = 0$ se řeší následujícím způsobem: Nejdříve vypočítáme kvadrát integrálu

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta y^2} dy = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(x^2+y^2)} dx dy = \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r e^{-\beta r^2} d\phi dr = 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-\beta r^2} dr = \frac{\pi}{\beta}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

odkud

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (\text{B.6})$$

Protože je integrand sudou funkcí, platí

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (\text{B.7})$$

Nevlastní integrály s $n = 2$ a $n = 4$ se opět řeší postupnými derivacemi „předchozích“ nevlastních integrálů podle β :

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{d}{d\beta} \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{B.8})$$

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{d}{d\beta} \left(\int_0^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx \right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{\frac{5}{2}}}. \quad (\text{B.9})$$

Je zřejmé, že nevlastní integrály s libovolným n lze získat postupnými derivacemi buď integrálů se sudými, anebo lichými exponenty, podle toho, zda je n sudým, anebo lichým číslem.

Dodatek C

Vyložíme postup jak vyřešit nevlastní integrál typu

$$J = \int_0^\infty \frac{u(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (\text{C.1})$$

kde $u(\varepsilon)$ je libovolná funkce ε mající konečnou první derivaci v $\varepsilon = \mu$ a je integrovatelná na intervalu $\langle 0, \mu \rangle$. Za použití substituce $s \equiv (\varepsilon - \mu)/k_B T$ je integrál roven

$$\begin{aligned} J &= k_B T \int_{-\mu/k_B T}^\infty \frac{u(k_B T s + \mu) ds}{e^s + 1} \\ &= k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{u(-k_B T s + \mu) ds}{e^{-s} + 1} + k_B T \int_0^\infty \frac{u(k_B T s + \mu) ds}{e^s + 1}. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Protože platí

$$\frac{1}{e^{-s} + 1} = \frac{e^s}{1 + e^s} = \frac{1 + e^s - 1}{1 + e^s} = 1 - \frac{1}{e^s + 1}, \quad (\text{C.3})$$

můžeme integrál vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} J &= k_B T \int_0^{\mu/k_B T} u(-k_B T s + \mu) ds - k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{u(-k_B T s + \mu) ds}{e^s + 1} + \\ &+ k_B T \int_0^\infty \frac{u(k_B T s + \mu) ds}{e^s + 1}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Prvním ze sčítanců je zřejmé

$$J_1 = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} u(-k_B T s + \mu) ds = \int_0^\mu u(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{C.5})$$

V následujících výpočtech budeme předpokládat, že $\mu \gg k_B T$. Pak horní mez $\mu/k_B T$ v prostředním ze sčítanců může být nahrazena nekonečnem a druhý a třetí sčítanec vyjádříme jedním integrálem:

$$J_{23} = k_B T \int_0^\infty \frac{u(k_B T s + \mu) - u(-k_B T s + \mu)}{e^s + 1} ds. \quad (\text{C.6})$$

Nyní funkce $u(\pm k_B T s + \mu)$ rozvineme pomocí Taylorovy řady okolo $s = 0$ a vzhledem k předpokladu, že $\mu \gg k_B T$, ponecháme pouze první dva členy:

$$u(\pm k_B T s + \mu) \simeq u(\mu) \pm u'(\mu) k_B T s, \quad (\text{C.7})$$

odkud

$$u(k_B T s + \mu) - u(-k_B T s + \mu) = 2u'(\mu) k_B T s. \quad (\text{C.8})$$

Pak

$$J_{23} = 2(k_B T)^2 u'(\mu) \int_0^\infty \frac{s ds}{e^s + 1} = 2(k_B T)^2 u'(\mu) \frac{\pi^2}{12}. \quad (\text{C.9})$$

Výpočet nevlastního integrálu je uveden v Dodatku E na str. 124. Požadovaný integrál za předpokladu, že $\mu \gg k_B T$, má tedy tvar:

$$J = J_1 + J_{23} = \int_0^\mu u(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{(\pi k_B T)^2}{6} u'(\mu). \quad (\text{C.10})$$

Pokud $u(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon}$, pak

$$J = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3} + \frac{(\pi k_{\text{B}}T)^2}{12\sqrt{\mu}}. \quad (\text{C.11})$$

Pokud $u(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{3}{2}}$, pak

$$J = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5} + \frac{(\pi k_{\text{B}}T)^2}{4}\sqrt{\mu}. \quad (\text{C.12})$$

Dodatek D

Integrál typu

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (\text{D.1})$$

tzv. Boseho-Einsteinův integrál, se vyřeší následujícím způsobem. Výraz $1/(e^x - 1)$ je výsledkem nekonečné geometrické řady:

$$\sum_{s=1}^\infty e^{-sx} = \sum_{s=1}^\infty (e^{-x})^s = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}, \quad (\text{D.2})$$

tedy

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty x^3 \sum_{s=1}^\infty e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-sx} dx. \quad (\text{D.3})$$

Nevlastní integrál v sumě integrujeme 3krát pomocí per partes a dostaneme:

$$\int_0^\infty x^3 e^{-sx} dx = \frac{6}{s^4}. \quad (\text{D.4})$$

Požadovaný integrál je tedy dán nekonečnou řadou

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{s=1}^\infty \frac{6}{s^4}, \quad (\text{D.5})$$

jejíž součet nalezneme užitím Parsevalovy identity. Ta je vyjádřena rovností

$$\sum_{s=-\infty}^\infty |c_s|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi |f(x)|^2 dx, \quad (\text{D.6})$$

kde c_s jsou Fourierovy koeficienty obecně komplexní funkce f reálné proměnné x definované na intervalu $x \in \langle -\pi, \pi \rangle$. Fourierovy koeficienty c_s tedy vystupují ve vyjádření $f(x)$ pomocí Fourierovy řady

$$f(x) = \sum_{s=-\infty}^\infty c_s e^{isx} \quad (\text{D.7})$$

a vypočítají se známým způsobem:

$$c_s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi f(x) e^{-isx} dx. \quad (\text{D.8})$$

Zvolme $f(x) = x^2$. Pak Fourierovy koeficienty této funkce jsou následující: když $s = 0$,

$$c_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi x^2 dx = \frac{\pi^2}{3}, \quad (\text{D.9})$$

když $s \neq 0$,

$$c_s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi x^2 e^{-isx} dx = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi x^2 \cos(sx) dx \quad (\text{D.10})$$

$$= \frac{x^2}{\pi s} \sin(sx) \Big|_0^\pi + \frac{2x}{\pi s^2} \cos(sx) \Big|_0^\pi - \frac{2}{\pi s^3} \sin(sx) \Big|_0^\pi = \frac{2 \cos(s\pi)}{s^2}. \quad (\text{D.11})$$

Užitím Parsevalovy identity dostáváme

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} c_s^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^4 dx = \frac{\pi^4}{5}. \quad (\text{D.12})$$

Z tvaru Fourierových koeficientů je zřejmé, že platí $c_s = c_{-s}$. Můžeme tedy psát

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} c_s^2 = c_0^2 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} c_s^2 = \frac{\pi^4}{9} + \frac{4}{3} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{6}{s^4} = \frac{\pi^4}{5}, \quad (\text{D.13})$$

odkud získáváme hledaný součet nekonečné řady:

$$\sum_{s=1}^{\infty} \frac{6}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{D.14})$$

Tím zároveň dostáváme i hodnotu požadovaného integrálu:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{D.15})$$

Dodatek E

Obdobně jako v předchozím dodatku budeme postupovat při řešení následujícího integrálu:

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1}. \quad (\text{E.1})$$

Nejprve dokážeme, že platí

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1}. \quad (\text{E.2})$$

Důkaz je založen na vyjádření rozdílu integrálů:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} - \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1} &= \int_0^{\infty} \frac{e^x + 1 - e^x + 1}{(e^x - 1)(e^x + 1)} x \, dx \\ &= \int_0^{\infty} \frac{2x \, dx}{e^{2x} - 1}. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Užitím substituce $t \equiv 2x$ lze poslední integrál převést do tvaru

$$\int_0^{\infty} \frac{2x \, dx}{e^{2x} - 1} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{t \, dt}{e^t - 1}, \quad (\text{E.4})$$

který je až na faktor $1/2$ identický s prvním z integrálů na levé straně (E.3). Nahradíme-li formálně t proměnnou x , platí

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} - \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1}, \quad (\text{E.5})$$

z čehož již plyne tvrzení (E.2). V předchozím dodatku jsme vyjádřili funkci $1/(e^x - 1)$ pomocí nekonečné řady takto:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx}. \quad (\text{E.6})$$

Pak

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} x \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} \, dx = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x e^{-sx} \, dx. \quad (\text{E.7})$$

Nevlastní integrál v sumě integrujeme pomocí per partes a dostaneme:

$$\int_0^{\infty} x e^{-sx} \, dx = \frac{1}{s^2}. \quad (\text{E.8})$$

Požadovaný integrál je tedy dán nekonečnou řadou

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^2}. \quad (\text{E.9})$$

Součet této řady opět nalezneme užitím Parsevalovy identity

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_s|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |f(x)|^2 \, dx, \quad (\text{E.10})$$

kde

$$c_s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-isx} dx. \quad (\text{E.11})$$

Nyní zvolíme $f(x) = x$. Pak Fourierovy koeficienty c_s této funkce jsou tyto: když $s = 0$,

$$c_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x dx = 0, \quad (\text{E.12})$$

když $s \neq 0$,

$$c_s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x e^{-isx} dx = -\frac{i}{\pi} \int_0^{\pi} x \sin(sx) dx \quad (\text{E.13})$$

$$= \frac{ix}{\pi s} \cos(sx) \Big|_0^{\pi} - \frac{i}{\pi s^2} \sin(sx) \Big|_0^{\pi} = \frac{i \cos(s\pi)}{s}. \quad (\text{E.14})$$

Zároveň ale

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_s|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 dx = \frac{\pi^2}{3}. \quad (\text{E.15})$$

Pro kvadráty modulu Fourierových koeficientů v tomto případě platí $|c_s|^2 = |c_{-s}|^2$. Můžeme tedy psát

$$\sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_s|^2 = |c_0|^2 + 2 \sum_{s=1}^{\infty} |c_s|^2 = 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^2} = \frac{\pi^2}{3}. \quad (\text{E.16})$$

Tak získáváme hledaný součet nekonečné řady:

$$\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^2} = \frac{\pi^2}{6}. \quad (\text{E.17})$$

Požadovaný integrál tedy má hodnotu:

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^2} = \frac{\pi^2}{12}. \quad (\text{E.18})$$



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



Studium moderní a rozvíjející se techniky VUT

CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013325