

1. Základné poznatky o molekulách

Cieľom je zopakovať základné fakty o molekulách a upevniť predstavu o typických hodnotách relevantných veličín. Sú to $N = 6.022 * 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$... Avogadrova konštanta

$k = 1.38 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 1/11600 \text{ eV K}^{-1}$... Boltzmannova konštanta

$d = 0.1 \text{ nm}$... typický rozmer molekuly

$\langle e \rangle = 1/50 \text{ eV}$... typická kin. energia molekuly

$\langle v \rangle = 500 \text{ ms}^{-1}$... typická rýchlosť molekuly

Predstava o kilomóle látky: chemické reakcie. Z knihy Zajac, Šebesta: Historické pramene... Kapitola 6.7 Atomizmus chemikov.

Zákon stálych hmotnostných pomerov (Proust) a zákon množných hmotnostných pomerov (Dalton). Obidvoje ukazuje na diskretnosť prírody. Inak (pri spojitosti prírody) by bolo divné, že pomer kyslíka a vodíka pri vzniku vody za rôznych podmienok je stály. Množné pomery: hmotnostné pomery tých istých prvkov v rôznych zlúčeninách (ako metán a etylén) sú presne v pomeroch malých celých čísel. Molekuly vysvetľujú prirodzene ako sa do hry dostávajú celé čísla. (Pozor: hmotnostné pomery nie sú celé čísla, pomery hmotnostných pomerov sú celé čísla!)

Úloha určenia atómových hmotností ako puzzle o mnohých neznámych: ako stanoviť základné hmotnostné množstvá pre jednotlivé prvky tak, aby všetky hmotnostné pomery pre všetky reakcie vychádzali ako celočíselné násobky pomerov týchto hmotností. Vysvetlenie toho že pomery hmotnostných pomerov sú celé čísla je najprirodzenejšie tak, že látky sa skladajú z molekúl, ktoré sa pri rôznych reakciách v rôznych kombináciách "pochytávajú za ruky", nikto nesmie zvýšiť - odtiaľ celé čísla. Najjednoduchšie základné chytanie je jeden jedného, a to je základný hmotnostný pomer, všetky ostatné sa z neho dajú odvodiť pomocou celých čísel. Ale ak sa chytá jeden jedného, potom je ich rovnaký počet. Preto množstvo látky s hmotnosťou rovnou atómovej hmotnosti obsahuje rovnaký počet atómov. Odtiaľ súvis kilomólu a atómovej hmotnosti.

Úloha o stanovení atómových hmotností len z hmotnostných pomerov nie je jednoznačná, problém je napríklad s dvojatómovosťou molekúl plynov. Preto sú potrebné údaje aj o objemových pomeroch. Tu opäť vystupujú celé čísla, teraz už priamo objemové pomery sú celé čísla. Fakt, že pomery objemov plynov vstupujúcich do reakcií sú malé celé čísla vedie k hypotéze, že tie objemy obsahujú celočíselné násobky počtu kilomólov, a teda hypotéza, že v rovnakých objemoch plynov je rovnaký počet molekúl (Avogadro 1811).

Ak je to tak, potom z Guy-Lussacových (1809) meraní o objemových pomeroch vidno, že plyny vodík a kyslík sú dvojatómové: Z litra vodíka a pol litra kyslíka vznikne liter vodných pár. Preto počet častíc vodíka a vznikutej vody, je rovnaký, kým počet častíc kyslíka je polovičný. Riešenie dilemy je také, že čiastočka kyslíka sa musí dať roztrhnúť na dve, aby sa každý vodík mohol z niekým chytiť. Preto tie čiastočky kyslíka (molekuly) sú dvojatómové.

Historicky prvý odhad veľkosti Avogadrovej konštanty Loschmidtom spomenieme pri prenosových javoch.

Podstatné je uvedomiť si rôzne vzájomné súvislosti medzi základnými veličinami spolu s návaznosťou na iné poznatky so základnej fyziky. (Pozri napríklad Pišút, Zajac: O atónoch a kvantovaní). Napríklad: N a d spolu súvisia cez hustotu a mriežkovú konštantu kryštálov.

N a k súvisia cez hodnotu plynovej konštanty R .

N súvisí s Faradayovým nábojom a Millikanovou hodnotou náboja elektrónu.

N súvisí so vzťahom konštanty povrchového napätia a skupenským teplom vyparovania

Stredná energia molekúl v plynoch súvisí s veľkosťou k . Je dobré zapamätať si veľkosť konštanty k vo vzťahu k eV - súvis teploty Slnka, typických energií v elektrónových obaloch a konštanty k . Poznámka: tu sme sa opierali predovšetkým o atomizmus chemikov. Neskôr si všimneme atómovú hypotézu v súvislosti s kinetickou teóriou plynov a tieto dva prístupy si potom treba poprepájať. Napríklad že rovnakosť počtu molekúl v rovnakých objemoch súvisí s rovnakosťou strednej kinetickej energie molekúl pri rovnakých teplotách a úmernosti tlaku plynu hustote molekúl. A pod.

2. Stredné hodnoty a fluktuácie vo veľkých systémoch

Cieľom je získať predstavu o tom aké veľké čísla vystupujú v štatistickej fyzike. Vhodnou literatúrou je napr. berkeleyjský kurz. Čísla bývajú a) normálne: 1, 4, 10, 10^6

b) veľké: 10^{20} , 10^{23} , 10^{27}

c) "strašne veľké": $10^{10^{23}}$ Logaritmus má tú vlastnosť že robí zo strašne veľkých čísel veľké a z veľkých normálne. Predstavme si systém skladajúci sa z N molekúl v nádobe pomyselne rozdelené na dve polovice. Vyšetrujme pravdepodobnosť $p(n)$ toho, že v ľavej polovici nádoby je práve n molekúl. Platí

$$p(n) = \binom{N}{n} 2^{-N}$$

Táto pravdepodobnosť nadobúda maximum pri $n = N/2$. Všimnime si že takýto stav pri ktorom sa v jednej polovici nádoby nachádza práve n molekúl dá realizovať rôznymi spôsobmi, líšiacimi sa výberom ktorá n -tica molekúl sa nachádza na tej strane. Makroskopicky sa tieto rôzne realizácie ničím nelíšia. Hovoríme že jeden makrostav sa dá realizovať pomocou veľkého počtu rôznych mikrostavov. Ukážeme si, že tento počet mikrostavov realizujúcich daný makrostav je v skutočnosti dokonca "strašne veľký". Hľadaný počet mikrostavov označíme $\Omega(N/2)$. Použitím približnej Stirlingovej formuly $\ln n! = n \ln n - n$ dostaneme približne

$$\ln \Omega(N/2) = N \ln 2$$

Logaritmus počtu mikrostavov je teda číslo veľké, samotný počet je teda číslo strašne veľké. Poučenie: Makrostav sa dá realizovať pomocou strašne veľkého počtu mikrostavov. Použitím približnej formuly pre faktoriál vyšetříme chovanie výrazu $p(n)$ v okolí $n = N/2$. Derivovaním podľa n nájdeme koeficienty Taylorovho radu a dostaneme

$$\begin{aligned} \ln p(n) &= \ln(p(N/2)) - \frac{1}{N}(n - N/2)^2 \\ p(n) &= C \exp\left(-\frac{1}{N}(n - N/2)^2\right) \end{aligned}$$

Pravdepodobnosť $p(n)$ má teda gaussovské rozdelenie, stredná kvadratická odchýlka je úmerná \sqrt{N} . Toto je značne všeobecný jav: fluktuácie bývajú úmerné odmocnine veľkosti systému. (Pripomienka: chyba aritmetického priemeru na praktikách, dráha opitého námorníka.) Relatívna odchýlka preto klesá ako $1/\sqrt{N}$ a to znamená, že pre veľké systémy je maximum pravdepodobnosti veľmi ostré. Ak sa hodnota veličiny nahradí strednou hodnotou veličiny, neurobí sa veľká chyba.

3. Náhodné veličiny

Cieľom je získať elementárne znalosti o manipulovaní s náhodnými veličinami. Vhodnou literatúrou je napr. Kvasnica: Matematický aparát fyziky. Fyzikálna predstava o náhodnej veličine ako hod ihlou na jednorozmerný interval. Nutnosť uvažovať vždy konečné i keď malé intervaly hodnôt veličiny ak chceme hovoriť o pravdepodobnostiach pre spojitú veličinu. Hustota pravdepodobnosti :

$$p(a < x < b) = \int_a^b \rho(x) dx$$

Distribučná funkcia:

$$F(y) = p(x < y) = \int_{-\infty}^y \rho(x) dx$$

Pri viacrozmerných náhodných veličinách nezabúdať na správne použitie objemového elementu napríklad:

$$p(r < R) := \int_0^R \rho(r) 2\pi r dr$$

Stredná hodnota ako vážený priemer:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx$$

Všeobecne:

$$\overline{f(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \rho(x) dx$$

Špeciálne variancia (stredný kvadrát odchýlky):

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 \rho(x) dx$$

Dve náhodné veličiny x, y sa nazývajú nezávislé, ak platí

$$\rho(x, y) = \rho_x(x) \rho_y(y)$$

Gaussovým rozdelením (so strednou hodnotou μ a varianciou σ^2 sa nazýva rozdelenie dané hustotou pravdepodobnosti

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

pričom platí

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \mu \\ \overline{(x - \bar{x})^2} &= \sigma^2 \end{aligned}$$

Príklad pre použitie náhodných veličín a súčasne uvedenie si dôležitosti použitia štatistického súboru na reprezentáciu pravdepodobnostného popisu: opitý námorník.

Pohybová rovnica pre jedného námorníka je

$$x_n = x_{n-1} + \Delta_n$$

V tejto rovnici Δ_n je náhodná veličina špecifikujúca vykonaný n -tý krok. Z rovnice pre jedného námorníka priamo nevidíme nejakú vhodnú charakteristiku na vyjadrenie zákonitosti (pravda štatistickej) jeho pohybu. Ak však uvažujeme celý

súbor námorníkov, pre ktorých platia rovnaké pohybové rovnice, zákonitosť ľahko zbadáme. Napíšme si tie rovnice pod seba:

$$\begin{aligned}x_n^1 &= x_{n-1}^1 + \Delta_n^1 \\x_n^2 &= x_{n-1}^2 + \Delta_n^2 \\&\dots \\x_n^i &= x_{n-1}^i + \Delta_n^i \\&\dots\end{aligned}$$

Ak tieto rovnice sčítame a predelíme ich počtom, dostaneme rekurentný vzťah pre stredné hodnoty

$$\overline{x}_n = \overline{x}_{n-1} + \overline{\Delta}_n$$

Takémuto počítaniu stredných hodnôt, hovoríme stredovanie cez súbor. Stredná hodnota kroku je ale nulová, preto dostaneme

$$\overline{x}_n = \overline{x}_{n-1}$$

Stredná súradnica sa teda nemení, a pretože na začiatku bola nulová, je nulová stále. Pozrime sa ale čo dostaneme, ak rovnice umocníme na druhú a až potom stredujeme cez súbor. Dostaneme

$$\overline{x_n^2} = \overline{x_{n-1}^2} + 2\overline{x_{n-1}}\overline{\Delta}_n + \overline{\Delta_n^2}$$

V strednom člene sme vzhľadom na štatistickú nezávislosť veličín x a Δ nahradili strednú hodnotu súčinu súčinom stredných hodnôt. Dostaneme teda

$$\overline{x_n^2} = \overline{x_{n-1}^2} + \overline{\Delta_n^2}$$

Ak kroky sú rovnako dlhé a náhodnosť je len v znamienku kroku, dostaneme zjavne

$$\overline{x_n^2} = \overline{x_{n-1}^2} + \Delta^2$$

kde Δ je dĺžka kroku. Bude teda

$$\overline{x_n^2} = n\Delta^2$$

Stredný kvadrát vzdialenosti je teda úmerný počtu krokov, čo je typické pre difúzne procesy. Uvedomme si aj už spomínanú analógiu s typickými hodnotami fluktuácií vo veľkých systémoch.

4. Kinetická teória plynov

Ústrednou témou je Maxwellovo rozdelenie rýchlostí a kinetický tlak plynu na stenu nádoby. Ukážme si najprv na demo-príklade k čomu efektívne vedú zrážky molekúl.

Uvažujme pre jednoduchosť pružnú zrážku molekuly o hmotnosti M a rýchlosti V s molekulou o hmotnosti m a rýchlosti v . Pre rýchlosť V' molekuly M po zrážke ľahko odvodíme zo zákonov zachovania energie a hybnosti (najlepšie prechodom do ťažiskovej sústavy) že platí

$$V' = \frac{M - m}{M + m}V - \frac{2m}{M + m}v$$

Sledujme molekulu M ako sa postupne zráža s náhodnými molekulami m majúcimi náhodné rýchlosti. A majme štatistický súbor týchto molekúl M . Využitím tej istej techniky ako pri opitom námorníkovi dostaneme

$$\overline{V'^2} = \frac{(M - m)^2}{(M + m)^2}\overline{V^2} + \frac{4m^2}{(M + m)^2}\overline{v^2}$$

Ľahko nahliadneme, že zrážky postupne vedú k dosiahnutiu rovnovážneho stavu v ktorom pre stredný kvadrát rýchlosti molekuly M bude platiť (selfkonzistentná) rovnica

$$\overline{V^2} = \frac{(M - m)^2}{(M + m)^2}\overline{V^2} + \frac{4m^2}{(M + m)^2}\overline{v^2}$$

a dostaneme

$$\frac{1}{2}M\overline{V^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

zrážky molekúl teda povedú k vyrovnaniu stredných kinetických energií rôznych častíc.

Očakávame teda, že v plyne budú rýchlosti molekúl náhodné veličiny, pričom také, že stredné kinetické energie molekúl budú rovnaké.

Vyšetríme teraz bližšie hustotu pravdepodobnosti rozdelenia rýchlostí molekúl v ideálnom plyne.

Rýchlosť molekuly je trojrozmerná náhodná veličina

$$(v_x, v_y, v_z)$$

Predpokladáme, že komponenty rýchlosti sú navzájom nezávislé, preto sa hustota pravdepodobnosti musí faktorizovať na súčin jednorozmerných hustôt pravdepodobnosti

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \rho_1(v_x)\rho_1(v_y)\rho_1(v_z)$$

Okrem toho z rotačnej invariantnosti vyplýva, že (trojrozmerná) hustota pravdepodobnosti môže závisieť iba od rotačne invariantnej kombinácie premenných v_x, v_y, v_z , teda od $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Toto obmedzuje možný tvar funkcie natoľko, že ju určuje: jedinou rozumnou funkciou, ktorá "prevádza súčet na súčin" je exponenciálna funkcia, preto musí platiť

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = c_1 \exp(-c_2 v^2)$$

kde c_1, c_2 sú vhodné konštanty. Rozdelenie je teda gaussovské, konštanta c_2 určuje veľkosť stredného kvadrátu rýchlosti, konštanta c_1 je normalizačná konštanta.

Porovnaním napríklad vzorca pre tlak plynu s empirickou formulou (stavovou rovnicou) možno určiť konštantu c_2 . Z normalizácie potom určíme c_1 a dostaneme

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Pri riešení príkladov si treba uvedomiť, že rýchlosť je trojrozmerná náhodná veličina. Preto ak sa zaujímate o stredné hodnoty veľkosti rýchlosti, musíme v príslušných integráloch použiť správny výraz pre element objemu v sférických súradniciach.

Tlak plynu na stenu zistíme pomocou nasledovnej úvahy: 1. Pri náraze molekuly na stenu kolmú na smer x sa jej hybnosť zmení o hodnotu $-2mv_x$ kde v_x je zložka rýchlosti molekuly pred nárazom. Ak na jeden náraz pripadá doba Δt , potom priemerná sila pôsobiaca na stenu v dôsledku nárazu jednej molekuly je

$$f = 2mv_x/\Delta t$$

2. Všimnime si len molekuly, ktoré majú rýchlosť $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$, kde $v_x > 0$. Spomedzi týchto na plošku S steny nádoby narazia tie, ktoré sa nachádzajú v šikmom valci so základňou S a výškou $v_x \Delta t$. Ich počet je

$$dn = nSv_x \Delta t \rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Spojac myšlienky 1. a 2. dostaneme pre tlak plynu vzťah

$$p = 2mn \iiint_{v_x > 0} v_x^2 \rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Všimnime si, že integrujeme len cez oblasť $v_x > 0$. Integrál je preto rovný jednej polovici zo stredného kvadrátu komponenty rýchlosti, teda jednej šiestine zo stredného kvadrátu celkovej rýchlosti. Dostávame teda

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$$

Boltzmannovo rozdelenie: Všimnime si, že vo vzťahu pre Maxwellovo rozdelenie rýchlostí stojí v exponete kinetická energia postupného pohybu molekuly. Ako zovšeobecnenie možno postaviť hypotézu, že hustota rozdelenia pravdepodobnosti v šesťrozmernom fázovom priestore jednej častice je

$$\rho(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = C \exp\left(-\left(\frac{1}{2}mv^2 + U(x, y, z)\right)/kT\right)$$

kde $U(x, y, z)$ je potenciálna energia molekuly vo vonkajšom poli. Uvedené rozdelenie naozaj platí pre klasický ideálny plyn. Upozorníme, že viacatómová molekula má i ďalšie stupne voľnosti, na ktoré sa dá výraz ďalej zovšeobecniť. Toto rozdelenie však platí i pre viacatómovú molekulu, ak sa zaujímate len o pohyb jej ťažiska, nič nehovorí o jej rotáciách a vibráciách a prípadne ďalších vnútorných stupňoch voľnosti. Jednoduchou aplikáciou Boltzmannovho rozdelenia je potom barometrická formula závislosti koncentrácie molekúl (alebo tlaku plynu) na výške v gravitačnom poli

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

5.Deje v plynach, prvá veta termodynamická

Cieľom je vedieť spočítať pomocou stavovej rovnice, rovnice adiabaty a prvej vety termodynamickkej zmeny stavových veličín pri dejoch v plynach vrátane energetickej bilancie.

Literatúra: Ilkovič, Veis - Maďar - Martišoviš. Zavedenie absolútnej teploty a fenomenologické zákony najlepšie podľa Zajac, Šebesta: Historické pramene súčasnej fyziky.

Boyle-Mariottov zákon (pre izotermický dej)

$$pV = P_0V_0$$

a jeho zrejmy súvis s formulou z kinetickej teórie plynov

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

ak predpokladáme, že konštantná teplota znamená konštantné rozdelenie rýchlostí, čo sme už anticipovali pri diskusii Maxwellovho rozdelenia.

Treba si uvedomiť ako vyzerajú izotermy na p-V diagrame, ktoré z nich zodpovedajú vyšším a ktoré nižším teplotám.

Guy-Lussacov zákon (pre izobarický dej)

$$V = V_0(1 + \gamma t)$$

Treba si uvedomiť ako vyzerajú tieto izobary na V-t diagrame. Sú to priamky pretínajúce sa v bode $t = -1/\gamma = -273.15^\circ\text{C}$. (pozri Zajac, Šebesta). Univerzálnosť koeficientu rozťažnosti γ pre ideálne plyny, odtiaľ možnosť zavedenia absolútnej teploty fenomenologicky zo zákonov ideálneho plynu v tvare $T = t + 273.15$.

Stavová rovnica plynov (pre jeden kmol)

$$pV = RT$$

kde R je univerzálna plynová konštanta

$$R = kN_A = 8314\text{Jkmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Všimnime si teraz, že to isté dostávame zo vzťahu

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

ak si uvedomíme, že $n = N/V$ v prípade že platí

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

Teraz vidíme, že pri diskusii Maxwellovo rozdelenia sme parameter vystupujúci v tomto rozdelení nie náhodou označili ako T. Fyzikálny význam tohto parametra sme totiž pri úvahách o rozdelení rýchlostí bezprostredne nevideli, až tu tento význam vidno.

Práca plynu pri malej zmene objemu

$$A = p\Delta V$$

aby sme zvýraznili, že práca sa týka nejakého deja a nie nejakého stavu (práca nie je stavová veličina!) píšeme v diferenciálnom tvare

$$\delta A = pdV$$

Symbol δA definitorky vyjadruje, že pravidlo pre výpočet práce súvisiacej s dejom (prechodom zo stavu 1 do stavu 2 po nejakej stavovej krivke spájajúcej stavy 1 a 2 sa vypočíta ako

$$A = \int_{\text{krivka z 1 do 2}} pdV$$

Symbol dV zasa znamená, že ide naozaj o prírastok stavovej veličiny, t.j. zmena tejto veličiny počas nejakého deja sa dá vypočítať ako rozdiel koncovej hodnoty a počiatočnej hodnoty, teda že platí

$$\int_{\text{krivka z 1 do 2}} dV = V_2 - V_1$$

Oproti tomu práca nie je stavová veličina, neexistuje čosi ako práca charakterizujúca stav 2 a stav 1 a **nedá sa písať**

$$\int_{\text{krivka z 1 do 2}} pdV = A_2 - A_1 \text{ CHYBA!!}$$

Ešte je dobré si uvedomiť, že ak píšem $\delta A = pdV$ potom ide o prácu ktorú koná plyn na vonkajšom systéme, napríklad na pieste. Táto práca môže byť aj záporná (v prípade $\Delta V < 0$) vtedy plyn koná zápornú prácu, t.j. vonkajší systém vlastne koná prácu na plyne. Preto $\delta A = pdV$ je práca vykonaná plynom, kým $\delta A' = -pdV$ je práca vykonaná vonkajším systémom na plyne.

Ďalej je treba si uvedomiť, že existuje stavová veličina energia systému U , ktorá je naozaj charakteristikou stavu. V termodynamike sa jej niekedy hovorí vnútorná energia, aby sa zdôraznilo, že ju "makroskopicky nevidíme". Nie je na nej ale nič mystické, U je prosto celková energia systému v uvažovanom stave, nič podstatné sa na pojme energie nemení faktom, že do tejto energie prispievajú energie (okom neviditeľných) molekúl.

Osobitosťou štatistických systémov je však to, že energiu im môžeme odovzdávať aj iným spôsobom než tak, že by sme na nich konali makroskopickú prácu. Takémuto inému spôsobu dodávania energie hovoríme dodávanie tepla. Mikroskopicky stále ide o konanie práce (molekuly okolitého prostredia konajú prácu v zrážkach s molekulami plynu) pričom ale žiadne vonkajšie makroskopické stavové parametre (objem) sa nemenia. Teplo je vlastne práca vykonaná mikroskopickým spôsobom. Z toho tiež vidno, že teplo, podobne ako práca (ďalej už slovo práca budeme používať len vo význame makroskopická práca) nie je stavovou veličinou, **nemá zmysel** pýtať sa "Koľko tepla je skrytého v stave 1?". Preto podobne ako pri práci **platí** pre množstvo tepla Q odovzdané plynu pri zmene stavu z 1 na 2

$$Q = \int_{\text{krivka z 1 do 2}} \delta Q$$

ale **nedá sa písať**

$$\int_{\text{krivka z 1 do 2}} p dV = Q_2 - Q_1 \quad \text{CHYBA!!}$$

Celková energetická bilancia je potom vyjadrená v prvej vete termodynamickej

$$\delta Q = dU + \delta A$$

resp.:

$$\delta Q = dU + p dV$$

Uvedomme si teraz: vnútorná energia je stavová veličina, pritom stav plynu (makrostav) je jednoznačne zadaný hodnotami p, V, T . (Dokonca, vzhľadom na stavovú rovnicu stačia dva z nich.) Preto sa musí dať vyjadriť energia U ako funkcia ľubovoľnej dvojice z parametrov p, V, T . Zoberme si model jednoatómového ideálneho plynu. Tam platí

$$U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} = N \frac{3}{2} kT$$

Dostávame teda

$$U = \frac{3}{2} NKT$$

Dostali sme, že pre ideálny plyn závisí energia len od jedného stavového parametra, teploty. Pre ideálny plyn teda

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Tento fakt súvisí so skutočnosťou, že v prípade ideálneho plynu molekuly "necítia" svoje vzájomné vzdialenosti, preto pri zachovaní teploty (t.j. strednej kinetickej energie postupného pohybu molekúl) sa pri zväčšení rozmeru nádoby (a teda aj zväčšení stredných vzdialeností medzi molekulami) energia ideálneho plynu nezmení. Preto ideálny plyn pri adiabatickej (za tepelnej izolácie vykonanej) expanzii do vakuu nezmení svoju teplotu. Pri expanzii do vakuu totiž nekoná prácu, kvôli tepelnej izolácii sa nedodáva teplo, teda energia sa nezmení a teda ani teplota - pri ideálnom plyne - sa nezmení.

Pri reálnych plynch to už nie je pravda. Zmena objemu pri konštantnej teplote spravidla vedie k zmene vnútornej energie reálneho plynu, a teda reálny plyn pri expanzii do vakuu zmení svoju teplotu. Tento jav sa nazýva Joulov - Thomsonov jav.

Zaujímajme sa teraz o problém, koľko tepla treba dodať plynu, aby sme zvýšili jeho teplotu. Ak sa plyn nachádza v nejakom stave p_1, V_1, T_1 , potom nestačí, keď povieme, aká bude jeho konečná teplota T_2 , ba ani keď povieme, aký bude konečný stav p_2, V_2, T_2 , pretože dodané teplo závisí od spôsobu, teda od cesty, ktorou sa tá zmena stavu vykonala. Vyšetříme dva špeciálne prípady: zmeny izochorické a izobarické.

Pri stálom objeme (izochorická zmena) plyn nekoná prácu, preto celé teplo bude použité na zvýšenie energie. Pri jednoatómovom plyne bude

$$Q = \frac{3}{2} Nk\Delta T$$

preto pre kilomólové teplo pri stálom objeme dostaneme

$$C_V = \frac{3}{2}Nk$$

Všimnime si: vnútorná energia ideálneho plynu nezávisí od objemu, len od teploty a je to stavová veličina. Preto prírastok vnútornej energie pre ideálny plyn závisí len od prírastku teploty a nezáleží na ceste, ktorou sa zmena teploty udeje. Preto pre zmenu vnútornej energie ideálneho plynu **pri akomkoľvek deji** platí

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Ak sa teplota zvyšuje izobaricky, plyn sa rozfahuje, a teda sa koná aj práca. Preto bude platiť

$$Q = \Delta U + p\Delta V = C_V \Delta T + R\Delta T = (C_V + R)\Delta T$$

keď sme dosadili zo stavovej rovnice pre jeden kilomól

$$p\Delta V = R\Delta T$$

Dostaneme teda tzv. Mayerov vzťah

$$C_P = C_V + R$$

Pre ideálne plyny, ktorých molekuly pozostávajú z viacerých atómov, už nemožno v rámci klasickej fyziky nájsť dostatočne presné vyjadrenie pre C_V . Ak však vyjdeme z toho, že dvojatómová molekula má navyše k trom stupňom voľnosti postupného pohybu ešte dva rotačné stupne voľnosti, a viac ako dvojatómová molekula má tri rotačné stupne voľnosti, potom môžeme čakať, že platí približne

$$C_{V,2\text{-atóm.}} = \frac{5}{2}kN$$

$$C_{V,\text{viac-atóm.}} = \frac{6}{2}kN$$

Vyšetrimo teraz tzv. adiabatický dej, ktorý prebieha pri tepelnej izolácii. Pri takomto deji teda $Q = 0$ a dostaneme podmienku

$$dU + pdV = 0$$

$$C_V dT + pdV = 0$$

Všimnime si, že táto rovnica, ktorú môžeme chápať ako podmienku adiabatčnosti deja hovorí, že na V-T diagrame krivka, ktorá zodpovedá adiabatickému procesu musí z momentálneho stavu vychádzať so sklonom

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{p}{C_V}$$

Táto rovnica je diferenciálnou rovnicou adiabaty. Častejšie však rovnicu adiabaty píšeme v súradniciach p-V. Zo stavovej rovnice dostávame

$$dpV + pdV = RdT$$

preto v podmienke adiabatčnosti možno písať

$$\begin{aligned} C_V \frac{1}{R}(dpV + pdV) + pdV \\ pdV(C_V + R) + VdpC_V = 0 \\ \frac{dp}{p} = -\frac{C_V + R}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\kappa \ln \frac{V}{V_0}$$

a konečně teda dostávame

$$pV^\kappa = p_0V_0^\kappa$$

kde $\kappa = C_P/C_V$ je tzv. Poissonova konštanta.

6. Tepelné stroje, druhá veta termodynamická

Pozn.: Toto je časť technicky jednoduchá ale logicky náročná. Treba zvládnuť logiku argumentu o spriahnutí chladničky a tepelného stroja ako hypotetického perpetua mobile druhého druhu. Dá sa to čítať v Ilkovičovi i v knihe Veis, Mačar, Martišoviš.

Argumentácia beží zhruba nasledovne:

1. Plyn pri rozpínaní môže konať prácu iba na úkor dodávaného tepla. Technicky sa ale rozpínanie musí niekedy zastaviť. Trvale využiteľný stroj musí teda pracovať cyklicky.
2. Po rozopnutí plynu nemožno jednoducho stroj zaizolovať a vrátiť sa do počiatočného stavu, lebo adiabaty sú strmšie ako izotermy, čistou adiabatou sa nedá vrátiť do pôvodného stavu.
3. Pri návrate teda treba stroj aspoň na nejakom úseku odizolovať, t.j. priviesť do kontaktu s okolím pri inej teplote T_2 . Pritom sa ale do okolia odvedie nejaké teplo, teda nie všetko teplo prijaté pri teplote T_1 sa dá premeniť na užitočnú prácu.
4. Modelovým príkladom vratného tepelného stroja je Carnotov stroj pracujúci v cykle izoterma - adiabata - izoterma - adiabata. Jeho účinnosť je

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Tento výsledok si naozaj odvodte.

5. Carnotov stroj je vratný, môže pracovať ako tzv. tepelná pumpa (chladnička) s rovnakou energetickou bilanciou. (Pri nevratnom stroji by energetické bilancie stroja a chladničky neboli rovnaké.)
6. Predstavme si, že máme iný hypotetický tepelný stroj pracujúci tiež medzi teplotami T_1 a T_2 , ale s vyššou účinnosťou. Spriahnime ho s Carnotovou chladničkou nasledovne. Stroj odoberie ohrievaču teplo Q_1 , vyrobí prácu A a chladiču odovzdá teplo Q_2 . Pomocou vyrobenej práce budeme poháňať Carnotovu chladničku, jej výkon prispôbíme tak, aby práve odvádzala z chladiča teplo Q_2 . Keďže účinnosť hypotetického stroja je vyššia ako Carnotovho, vyrobí viac práce, ako treba na poháňanie Carnotovej chladničky. Celkovo teda spriahnutie dvoch strojov vedie k tomu, že chladiču sa efektívne neodovzdáva žiadne teplo a na strane tepelného stroja ostáva prebytok užitočnej práce.
7. Spriahnutie "tepelný stroj + Carnotova chladnička" pracuje teda ako perpetum mobile druhého druhu: trvale cyklicky koná užitočnú prácu len na úkor tepla odoberaného ohrievaču bez toho aby sa časť toho tepla odovzdávala chladiču.
8. Zovšeobecnenie experimentálnej ľudskej činnosti však vedie k záveru, sformulovanému ako prírodný zákon: "Nedá sa vyrobiť perpetum mobile druhého druhu". Tomuto zákonu sa hovorí druhá veta termodynamická.
9. Spriahnutie hypotetického účinného tepelného stroja s Carnotovou chladničkou teda vedie k sporu s Druhou vetou termodynamickou.
10. Preto žiaden tepelný stroj nemôže byť účinnejší ako Carnotov stroj.

11. Ak by hypotetický stroj bol vratný, mohli by sme ho použiť ako chladničku spriahnutú s Carnotovým strojom a naopak by sme dostali tvrdenie, že Carnotov stroj nemôže byť účinnejší ako hypotetický vratný stroj. Preto: Všetky vratné stroje pracujúce medzi tými istými teplotami majú rovnakú účinnosť.

Alternatívne dovedenie do sporu:

6'. Spriahnutie Carnotovej chladničky a hypotetického účinného stroja urobme alternatívne takto: nastavme výkon Carnotovej chladničky tak, aby spotrebovala celú prácu vyrobenú v stroji. Potom bude môcť Carnotova chladnička odobrať z chladiča viac tepla, než do neho dodal stroj. Toto teplo sa nakoniec odovzdá ohrievaču pri vyššej teplote, inak sa všetko vracia do pôvodného stavu.

7'. Takéto spriahnutie teda pracuje tak, že navonok sa ani nevykonáva ani neprijíma práca, všetko sa dostane do pôvodného stavu, len nejaké teplo prešlo z chladiča (prostredia s nižšou teplotou) do ohrievača (do prostredia s vyššou teplotou).

8'. Zovšeobecnenie experimentálnej skúsenosti, sformulované ako prírodný zákon hovorí: "Bez vynaloženia vonkajšej práce (t.j. spontánne) prechádza teplo vždy z telesa teplejšieho na teleso chladnejšie a nikdy nie naopak". Toto je alternatívna formulácia Druhej vety termodynamickej.

9'. Spriahnutie hypotetického účinného tepelného stroja s Carnotovou chladničkou teda vedie k sporu s Druhou vetou termodynamickou. Súčasne vidno, že obidve formulácie Druhej vety termodynamickej sú navzájom ekvivalentné.

Absolútna termodynamická stupnica teploty:

Fakt, že všetky vratné tepelné stroje pracujúce medzi dvoma teplotami majú rovnakú účinnosť (nezávisle na konštrukčných detailoch stroja) možno využiť na meranie teploty. Zvolíme nejakú teplotu za referenčnú (napríklad teplotu trojného bodu vody) a každú inú teplotu budeme s ňou porovnávať meraním účinnosti ideálneho vratného stroja pracujúcom medzi referenčnou teplotou a meranou teplotou. Ak zmeriame účinnosť stroja η , potom meranú teplotu vypočítame zo vzťahu

$$\eta = \frac{T_{\text{merané}} - T_{\text{referenčné}}}{T_{\text{merané}}}$$

a dostaneme

$$T_{\text{merané}} = \frac{T_{\text{referenčné}}}{1 - \eta}$$

Takto je v skutočnosti definovaná jednotka tepelného rozdielu (Kelvin) v sústave SI.

7. Niektoré poznatky z kvantovej mechaniky

Poznatky z kvantovej mechaniky potrebné pre pochopenie ďalších častí nijako neprekračujú základné poznatky získané v prednáške z atómovej fyziky. Kto si ich potrebuje obnoviť nájde všetko potrebné v knižke Pišút, Zajac. Tu uvedieme (heslovito) všetko, čo je potrebné naozaj vedieť.

1. Mikrosvet je diskretný. Existujú význačné diskkrétne stacionárne stavy mikrosystémov, ktoré sa obvykle zadávajú vymenovaním tzv. kvantových čísel.
2. Stacionárnym stavom prislúcha ostrá hodnota energie. Z diskrétnosti stacionárnych stavov potom plynie diskretnosť energetických hladín.
3. Jednej energetickej hladine, t.j. jednej hodnote energie, môže prislúchať viacero odlišných stacionárnych stavov. Tomuto javu hovoríme degenerácia. Počet stacionárnych stavov prislúchajúci danej hladiny nazývame degeneráciou tejto hladiny.
4. Všeobecný stav systému sa dá vyjadriť ako superpozícia stacionárnych stavov.
5. Diskretnosť stavov mikročastíc sa dá intuitívne vysvetliť priradením de Broglieho vlny stavu častice. Energia a hybnosť častice potom súvisia s frekvenciou a vlnovou dĺžkou vzťahmi:

$$E = \hbar\omega$$

$$p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda}$$

6. Stacionárne stavy bezspinovej častice viazanej na úsečku o dĺžke L sú popísané pomocou kvantového čísla n , ktoré nadobúda hodnoty z množiny $1, 2, 3, \dots$. Príslušné energetické hladiny sú nedegenerované a dané vzťahom

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

7. Stacionárne stavy bezspinovej častice viazanej v kocke o hrane L sú popísané pomocou trojice kvantových čísel n_1, n_2, n_3 , ktoré nadobúdajú hodnoty z množiny $1, 2, 3, \dots$. Príslušné energetické hladiny sú dané vzťahom

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Tieto hladiny sú už degenerované.

8. Stavy systému viacerých neinteragujúcich častíc sa dajú popísať pomocou jednočasticových stavov.
9. Pri popise viacčasticových systémov treba zvážiť, či ide o systém častíc navzájom rozlíšiteľných častíc alebo nerozlíšiteľných častíc.
10. Ak sú častice navzájom rozlíšiteľné (čo prakticky znamená, že každá častica je iného druhu), popisujeme N -časticový stav tak, že vymenujeme všetky častice a pri každej uvedieme v akom jednočasticovom stave sa nachádza.
11. Ak sú častice navzájom nerozlíšiteľné, najprirodzenejší popis stavu systému dostaneme pomocou obsadzovacích čísel. Znamená to, že N -časticový stav popisujeme tak, že vymenujeme všetky možné jednočasticové stavy a ku každému jednočasticovému stavu pripíšeme kvantové číslo, ktoré hovorí, koľkokrát je ten jednočasticový stav v uvažovanom N -časticovom stave obsadený. Teda koľko častíc sa nachádza v danom jednočasticovom stave. Takýto popis prirodzene nerozlišuje permutácie častíc ako

rôzne stavy. V princípe sa dá použiť i popis ako keby častice boli rozlíšiteľné, potom ale stavy líšiac sa navzájom len permutáciami častíc sú chápané ako odlišné stavy. A vznikne tak falošná degenerácia hladín. V štatistickej fyzike potom zväčša stačí opraviť efekt tejto falošnej degenerácie predelením počtu stavov počtom permutácií - odtiaľ výrazy typu $\frac{1}{N!}$.

12. Existujú dva výrazne odlišné druhy častíc, fermióny a bozóny. Fermióny sú častice s poločíselným spinom, povolené obsadzovacie čísla jednočasticových fermiónových stavov sú len 0 a 1. Bozóny sú častice s celočíselným spinom, povolené obsadzovacie čísla bozónových jednočasticových stavov sú ľubovoľné nezáporné celé čísla.

8. Entropia

V tejto kapitole ide o to získať rádové predstavy o počte mikrostavov pre typické situácie v ideálnom plyne. Podstatné je zavedenie pojmu entropie. Najbližšie k nášmu spôsobu výkladu je text tretej hlavy v Berkeleyjskom kurze štatistickej fyziky. Potrebujeme sa tiež oprieť o elementárne poznatky z kvantovej mechaniky.

Budeme pracovať s kvantovomechanickým modelom ideálneho plynu. Výhodou oproti klasickému modelu je skutočnosť že stavy sa dajú počítať "ako diskkrétne kusy". Budeme sa zaoberať ideálnym plynom totožných častíc so spinom 0. Vystačíme s modelovým systémom častíc v nekonečne hlbokoj potenciálovej jame tvaru kocky o hrane L . Jednočasticové stacionárne stavy sú charakterizované troma kvantovými číslami n_1, n_2, n_3 a ich energie sú

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Odhadnime teraz, koľkými mikrostavmi sa dá realizovať typický makrostav ideálneho plynu.

Zoberme si najprv situáciu jednej častice. Označme $\varphi(\varepsilon)$ počet jednočasticových stavov, ktorých energia je menšia ako ε . Ak ε je dostatočne veľké, potom tento počet možno odhadnúť jednoducho. Myslíme si abstraktný priestor tvorený vektormi $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$. Stavom v tomto priestore zodpovedajú body s kladnými celočíselnými súradnicami. Na jednu elementárnu kocku s jednotkovým objemom v \vec{n} -priestore pripadá priemerne jeden bod s celočíselnými súradnicami. Energii ε pritom zodpovedajú body, ktoré ležia na povrchu gule s polomerom

$$|\vec{n}_\varepsilon| = \left(\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} \varepsilon \right)^{1/2}$$

Počet stavov s energiou menšou ako ε teda bude

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} \varepsilon \right)^{3/2}$$

V hrubom priblížení môžeme výraz $\varphi(\varepsilon)$ interpretovať i ako počet jednočasticových stavov, ktorých energia je rádovo porovnateľná s ε .

Označme teraz $\Phi(E)$ počet stavov **celého systému** ktorých energia je menšia ako E . (Upozorníme znovu, že E je energia celého N -časticového systému.) Hodnotu $\Phi(E)$ môžeme hrubo odhadnúť, ak uvážime, že dominujúcimi mikrostavmi s celkovou energiou E budú také mikrostavy, v ktorých častice stavy majú približne rovnakú hodnotu energie $\varepsilon \approx E/N$.

Uvažujme popis priradením jednočasticového stavu každej častici (potom budeme deliť $N!$). Prvá častica sa môže typicky nachádzať v jednom z $\varphi(\varepsilon)$ jednočasticových stavov, podobne druhá až N -tá. Celkovo teda dostaneme

$$\Phi(E) = \frac{1}{N!} \varphi(\varepsilon)^N$$

Označme teraz $\Omega(E)$ počet stavov celého systému, ktorých energia je v úzkom intervale ΔE v okolí hodnoty E . Platí

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{d\Phi(E)}{dE} \Delta E \\ \Omega(E) &= \frac{1}{N!} N \varphi(\varepsilon)^{N-1} \frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dE} \Delta E \\ \Omega(E) &= \frac{1}{N!} \varphi(\varepsilon)^{N-1} \frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \Delta E\end{aligned}$$

Uvažujme teraz namiesto funkcie $\Omega(E)$ jej logaritmus. Dostaneme

$$\ln(\Omega(E)) = \ln\left(\frac{1}{N!}\right) + (N-1) \ln \varphi(\varepsilon) + \ln \frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \ln \Delta E$$

a po použití Stirlingovej formuly dostaneme

$$\ln(\Omega(E)) = -N \ln N + N + (N-1) \ln \varphi(\varepsilon) + \ln \frac{d\varphi(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \ln \Delta E$$

Všimnime si, že prvý a tretí člen sú úmerné $N \ln N$ (v druhom člene je jedno N schované vo veľkosti objemu V vystupujúcom vo výraze pre $\varphi(\varepsilon)$). Typická veľkosť prvých troch členov je rádovo rádovo 10^{23} , kým ostatné členy sú nanajvýš rovné $\ln 10^{23}$ a teda zanedbateľné. Platí to i o poslednom člene $\ln \Delta E$, ktorý je značne neurčitý (presnosť určenia energie nepoznáme ani rádovo), ale po logaritmovaní i ten je zanedbateľný. Tu vidíme jeden zo základných trikov štatistickej fyziky: počet mikrostavov realizujúcich daný makrostav je značne neurčitý. Pretože však ide o mimoriadne obrovské číslo typu $10^{10^{23}}$, jeho logaritmus je určený s vyhovujúcou presnosťou na zhruba 20 platných číslic.

Tento **logaritmus počtu mikrostavov realizujúcich daný makrostav** má osobitné meno: **entropia**. (Presnejšie, z historických dôvodov voľby jednotiek ide o k krát tento logaritmus, kde k je Boltzmannova konštanta.) Definujeme teda

$$S(E) = k \ln \Omega(E)$$

Pre náš model jednoatómového ideálneho plynu, keďže sme postupovali len veľmi približne, sa obmedzíme len na vyjadrenie zmeny entropie medzi dvoma stavmi. Predpokladáme totiž, že priblíženia, ktorých sme sa dopustili, nebudú potom už hrať úlohu. Po dosadení dostaneme vyjadrenie:

$$S(V, E) = S_0 + kN(\ln(V/V_0) + 3/2kN \ln(E/E_0))$$

Tento vzťah vyjadruje hodnotu stavovej veličiny - entropie - ako funkciu iných dvoch stavových veličín objemu a energie. Pravda, ľahko možno entropiu prepísať ako funkciu inej dvojice stavových veličín.

Význam entropie spočíva v tom, že pomocou nej môžeme určiť, kedy sa nejaký systém nachádza v rovnováhe. Predpokladáme totiž, že rovnovážny makrostav je taký makrostav, ktorý sa (za daných vonkajších podmienok) dá realizovať najväčším počtom mikrostavov, teda to bude stav s najväčšou entropiou.

Ukážeme si to na jednoduchom príklade. Uvažujme dva izolované systémy, každý z nich v rovnováhe. Ich stav je zadán hodnotami E_1 , V_1 resp. E_2 , V_2 . Privedieme tie systémy do kontaktu, tak, že si môžu tepelne vymieňať energiu, ich objemy

ostávajú nezmenené. Vznikne tak jeden spoločný systém, ktorý je charakterizovaný celkovou energiou $E = E_1 + E_2$ a objemom $V = V_1 + V_2$. Vo všeobecnosti ale vzniknutý systém nebude v rovnováhe, jeho dva podsystemy si začnú vymieňať energiu (prerozdeľovať energiu), kým rovnováha nenastane. Pri fixnej hodnote celkovej energie E , je rozdelenie energie medzi dva podsystemy jednoznačne zadané hodnotou E_1 , energiu E_2 už dopočítame zo vzťahu $E_2 = E - E_1$. Celková entropia bude súčtom entropií podsystemov (pretože celkový počet mikrostavov bude súčinom počtu stavov podsystemov a entropia je logaritmus počtu). Dostaneme teda

$$S = S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E - E_1)$$

Na hodnotu E_1 sa pozeráme ako na parameter, ktorý sa mení dovtedy, kým nenastane rovnováha, t.j. dovtedy, kým entropia S nebude maximálna. Jednoduchým derivovaním sa presvedčíme, že to nastane vtedy, keď platí:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_V = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_V$$

Pretože S aj E sú stavové veličiny, je aj parciálna derivácia $\frac{\partial S}{\partial E}$ nejakou stavovou veličinou. Predchádzajúci vzťah hovorí, že podsystemy si budú vymieňať energiu dovtedy, kým táto (zatiaľ nepomenovaná) stavová veličina nebude v oboch podsystemoch rovnaká. Vidíme teda, že takáto stavová veličina musí nejakou bezprostredne súvisieť s teplotou. Tento súvis si overíme na našom konkrétnom modeli ideálneho plynu, kde máme explicitné vyjadrenie entropie ako funkcie energie. Výpočet ukáže, že platí:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$$

Tento vzťah platí všeobecne, nielen pre ideálny plyn, v podstate ide o definíciu teploty pre izolovaný systém (zadaný objemom a energiou). K tomuto faktoru sa ešte vrátíme neskôr pri diskusii mikrokánonického rozdelenia.

Uvažujme teraz, že **navyše** k výmene tepelnej energie pre dva spojené podsystemy môže dochádzať k prerozdeleniu celkového objemu. Parameter V_1 je potom voľný parameter, ktorý musíme stanoviť z podmienky maxima entropie podobne, ako sme stanovili hodnotu E_1 . Jednoduchým derivovaním sa presvedčíme, že maximum nastane, keď platí:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E-E_1}$$

Vieme ale, že prerozdelenie objemov bude pokračovať dovtedy, kým sa nevyrovnajú tlaky v oboch systémoch. Preto veličina

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$$

musí nejakou jednoducho súvisieť s tlakom v systéme. Výpočtom na našom modeli ideálneho plynu sa presvedčíme o tom, že platí

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T}$$

Tento vzťah opäť platí všeobecne, nielen pre ideálny plyn.

Práve sme si odvodili vzťahy pre hodnoty parciálnych derivácií entropie podľa energie i podľa objemu platné v rovnováhe. Keďže entropia je funkciou energie a objemu a poznáme obe parciálne derivácie v rovnováhe, môžeme vyjadriť úplný diferenciál entropie pre rovnovážne (teda vratné) zmeny. Dostaneme

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE$$

Po dosadení dostaneme

$$dS = \frac{1}{T}(dE + pdV)$$

Porovnaním s prvou vetou termodynamickou zistíme, že **pre vratné zmeny** platí

$$\delta Q = TdS$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Vidíme teda, že hoci δQ nie je úplný diferenciál (čo značí, že Q nie je stavová veličina) výraz $\frac{\delta Q}{T}$ už je úplný diferenciál a teda pre zmenu zo stavu 1 do stavu 2 integrál

$$\int_{\text{krivka z 1 do 2}} \frac{\delta Q}{T}$$

nezávisí od trajektórie ale len od koncových bodov. Uvedomiac si tento fakt, môžeme si znovu, a podstatne jednoduchšie, vypočítať účinnosť Carnotovho stroja. Celková zmena entropie pri cyklickom deji musí byť nulová, zmeny entropie na jednotlivých úsekoch triviálne vypočítame a dostaneme už známy vzťah pre účinnosť.

9. Štatistické súbory

Toto je centrálna kapitola prednášky o štatistickej fyzike. Ukazuje základnú myšlienku: štúdiom jedného veľkého systému nahradím štúdiom celého súboru rovnakých systémov, z ktorých každý sa nachádza v nejakom (v zásade odlišnom) mikrostave. Celý súbor pritom reprezentuje jeden makrostav jedného systému. V celej tejto kapitole pojmom mikrostav budeme rozumieť kvantový stacionárny stav uvažovaného systému. Celá teória sa dá budovať aj v čisto klasickom duchu, ale uvažovanie diskretných kvantových stavov podstatne zjednodušuje všetky úvahy. Nič pritom nebráni tomu, aby sme na konci úvah nevykonali kvaziklasické priblíženie, a tak dostali vzťahy, ktoré platia v klasickej štatistike.

”Umenie” štatistickej fyziky spočíva v tom, vedieť nájsť štatistický súbor, ktorý adekvátne reprezentuje skúmaný makrostav. Vychádza sa z podmienok, za ktorých skúmaný makrostav ”žije”. Budeme sledovať tri odlišné situácie:

- a) izolovaný systém - tomu zodpovedá mikrokánonický súbor
- b) systém v kontakte s tepelným rezervoárom - tomu zodpovedá kánonický súbor
- c) systém v kontakte s rezervoárom častíc - tomu zodpovedá grandkánonický súbor

Mikrokánonický súbor

Ak skúmame makrostav dostatočne veľkého systému, potom reprezentujúci štatistický súbor môžeme vytvoriť nasledovne:

Vychádzame z toho, že pre izolovaný systém platí zákon zachovania energie. Preto izolovaný systém je charakterizovaný v zásade ostrou hodnotou energie E . Do reprezentujúceho mikrokánonického súboru potom zaradíme všetky mikrostavy ktoré zodpovedajú energii E , každý z nich práve raz.

Poznamenajme, že celá konštrukcia má zmysel len pre systémy s veľkým počtom stupňov voľnosti (s veľkým počtom častíc), lebo len vtedy bude počet stavov v mikrokánonickom súbore dostatočne veľký, aby sa mohli prejavíť zákony štatistiky (zákony veľkých čísel).

Ak označíme ako $\Omega(E)$ počet mikrostavov, ktoré majú energiu E (teda vlastne počet stavov v mikrokánonickom súbore), potom entropia makrostavu reprezentovaného mikrokánonickým súborom bude

$$S = k \ln \Omega(E)$$

Pre mikrokánonický súbor je jeho energia primárnou (prirodzenou) stavovou veličinou. Teplota tu vystupuje ako odvodená veličina, definovaná vzťahom

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

kde V vo všeobecnosti symbolizuje vonkajšie parametre.

Pod vonkajším parametrom rozumieme parameter, ktorý určuje energetické spektrum systému, teda hodnoty energetických hladín. V prípade ideálneho plynu

je naozaj objem v tomto zmysle vonkajším parametrom, explicitne vystupuje vo vzťahu pre energie jednočasticových hladín a teda aj celého systému:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Vo všeobecnosti takýchto vonkajších parametrov môže byť aj viac, popri objeme napríklad vonkajšie elektrické alebo magnetické pole a pod. Energie mikrostavov teda závisia od vonkajších parametrov, preto ak sa menia hodnoty vonkajších parametrov, mení sa energia stavu, a teda sa koná práca. Ide o prácu v užšom slova zmysle, ktorú sme nazvali makroskopickou prácou A . Jedná sa totiž o prácu súvisiacu so zmenou vonkajšieho parametra. Vonkajší parameter sa môže meniť externým činiteľom (niekto hýbe piestom), tento externý činiteľ potom koná prácu nad systémom a naopak systém koná prácu nad tým externým činiteľom. Naša konvencia je taká, že makroskopickú prácu popisujeme z hľadiska systému ktorý koná prácu nad vonkajším činiteľom.

So zmenou vonkajšieho parametra teda súvisí vykonaná práca a preto aj príslušná zovšeobecnená sila. Tak so zmenou objemu súvisí zovšeobecnená sila: tlak. Tlak systému je preto definovaný vzťahom,

$$p_i = -\frac{\partial E_i}{\partial V}$$

kde sme pridali i index i aby sme explicitne naznačili, že tlak ako zovšeobecnená sila pridružená k parametru V je definovaná pre každý mikrostav systému.

Tlak p charakterizujúci makrostav systému potom vypočítame ako strednú hodnotu cez súbor

$$p = \bar{p} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_i p_i$$

Všimnime si, že dostaneme to isté ako podľa vzťahu

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

Všimnime si tiež, že ak označíme $p(i) = 1/\Omega(e)$ ako pravdepodobnosť výskytu i -teho mikrostavu v mikrokánonickom súbore (všetky stavy s danou energiou sú rovnako pravdepodobné, teda pravdepodobnosť je konštantná), potom formálne možno písať aj entropiu akoby strednú hodnotu cez súbor v tvare

$$S = k \sum_i (-\ln p(i)) p(i)$$

Pripomeňme však, že entropia (a z nej odvodená veličina teplota) sú stavové veličiny, ktoré sú charakteristikou makrostavu (a teda vlastne celého štatistického súboru), hovoriť o teplote alebo entropii mikrostavu nemá dobrý zmysel. U veličín, u ktorých má zmysel hovoriť o ich hodnote v určitom mikrostave, používame ako ich stavovú hodnotu pre makrostav ich strednú hodnotu. (V zmysle strednej hodnoty

cez súbor.) Teda napríklad pre plyn má zmysel hovoriť o tlaku charakterizujúcom mikrostav i ale nemá zmysel hovoriť o entropii mikrostavu alebo teplote mikrostavu.

Kánonický súbor

Budeme teraz skúmať makrostav systému, ktorý je v tepelnom kontakte s veľmi veľkým systémom, oveľa väčším, než je skúmaný systém, nazvime ho rezervoár. Tepelný kontakt znamená, že systémy si môžu vymieňať energiu. Keďže rezervoár je veľmi veľký, môžeme jeho teplotu považovať za prakticky konštantnú, nezávislú na okamžitom rozdelení energie medzi systém a rezervoár. Systém a rezervoár spolu tvoria jeden veľký systém, nazvime ho "supersystémom". Supersystém považujeme za izolovaný, jeho celková energia E_{super} bude konštantná, supersystém bude adekvátne popísaný mikrokánonickým rozdelením. Mikrostavy supersystému môžeme označiť dvojicou (i, J) kde i je mikrostav "systému" a J je mikrostav "rezervoára". Mikrokánonický súbor supersystému sa skladá zo všetkých možných stavov (i, J) . Týmto súborom je všetko určené, môžeme napríklad vypočítať strednú hodnotu akejkoľvek fyzikálnej veličiny. I takej, ktorá charakterizuje samotný systém a nijako sa netýka rezervoára. Proste urobíme strednú hodnotu cez celý mikrokánonický súbor supersystému. Pri takomto výpočte však vo vzorcoch budú zbytočne figurovať stavy rezervoára, ktoré sú irelevantné pre výpočet strednej hodnoty veličiny týkajúcej sa len systému. Má preto zmysel otázka, aký ekvivalentný súbor, skladajúci sa len zo stavov systému by sme mali vytvoriť, aby pre takéto veličiny dával rovnaké stredné hodnoty ako mikrokánonický súbor celého supersystému.

Zamerajme sa teda na jeden konkrétny mikrostav systému i a pýtajme sa, koľkokrát zaváži do výpočtu strednej hodnoty nejakej veličiny. Zjavne toľkokrát, koľko rôznych stavov J rezervoára existuje takých, že stav supersystému (i, J) patrí do mikrokánonického súboru. Ak stav i má energiu E_i , potom príslušné stavy J musia mať energiu $E_J = E_{super} - E_i$. Ich počet je daný entropiou rezervoára. Preto relatívna "dôležitosť" stavu i je úmerná hodnote

$$p(i) \sim \exp\left(\frac{1}{k} S_{rez}(E_{super} - E_i)\right)$$

Rozvojom do prvého rádu dostaneme

$$p(i) \sim \exp\left(\frac{1}{k} S_{rez}(E_{super}) - \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} E_i\right)$$

$$p(i) \sim C \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Posledný vzťah predstavuje kánonické rozdelenie, udáva relatívnu pravdepodobnosť i -teho stavu v kánonickom súbore. Ak chceme mať vyjadrenú absolútnu pravdepodobnosť, musíme určiť normalizačnú konštantu: označíme ju Z

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Normalizačná konštantu Z je funkciou teploty a vonkajších parametrov (napr. objemu). Z nazývame štatistickou sumou systému. Kánonické rozdelenie je teda dané vzťahom

$$p(i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Z rozdelenia už možno určiť obvyklým spôsobom strednú hodnotu akejkoľvek veličiny, ktorá je definovaná pre jeden mikrostav. Napríklad stredná hodnota energie systému je

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Stredná hodnota tlaku

$$\bar{p} = \frac{1}{Z} \sum_i -\frac{\partial E_i}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

O niečo komplikovanejšia je situácia s entropiou. Tú máme definovanú zatiaľ len pre izolovaný systém, nie pre systém v kontakte s rezervoárom. To však stačí. Uvedomíme si totiž, že entropia je dobre definovaná len pre veľký systém. Makrostav veľkého systému je však prakticky rovnaký, bez ohľadu na konkrétny spôsob fixovania vonkajších podmienok (stavových veličín). Entropiu teda určíme takto: Majme systém v kontakte s rezervoárom pri teplote T . Z kánonického rozdelenia určíme strednú hodnotu energie \bar{E} . Potom si predstavíme ten istý systém, tentoraz už izolovaný pri fixovanej energii E takej veľkej ako bola predtým stredná hodnota energie \bar{E} . Pre tento mikrokánonický systém už máme definovanú entropiu

$$S = k \ln \Omega(\bar{E})$$

Túto hodnotu teraz definitórsky nazveme entropiou kánonického systému, z ktorého sme vyšli. Keďže zodpovedajúce si makrostavy kánonického a mikrokánonického systému sú makroskopicky nerozlišiteľné, musí takto vypočítaná hodnota entropie súhlasiť s empirickou hodnotou.

Vyjadrieme ešte raz štatistickú sumu, teraz sumovaním cez energie. Dostaneme zrejme

$$Z = \sum_E \Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Ak si uvedomíme, že pre veľké systémy je $\Omega(E)$ rýchlo rastúcou a $\exp(-E/kT)$ rýchlo klesajúcou funkciou, potom je zrejme že vo výraze pre štatistickú sumu dominuje jeden člen a to ten, pre ktorý platí $E = \bar{E}$. Dostaneme teda

$$\ln Z = \ln(\Omega(\bar{E}) \exp(-\bar{E}/kT))$$

$$\ln Z = \ln \Omega(\bar{E}) - \bar{E}/kT$$

alebo

$$S = k \ln Z + \bar{E}/T$$

Vidíme že veličina $\ln Z$ umožňuje jednoducho vypočítať entropiu pre kánonický systém. Posledný vzťah ešte upravíme

$$S = k \ln Z + \frac{1}{T} \sum_i E_i p(i)$$

$$S = k \ln Z \sum_i p(i) - k \sum_i \frac{-E_i}{kT} p(i)$$

$$S = k \ln Z \sum_i p(i) - k \sum_i \ln \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) p(i)$$

$$S = -k \sum_i \ln \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z} p(i)$$

$$S = -k \sum_i \ln p(i) p(i)$$

a dostali sme už známy výraz pre alternatívne vyjadrenie entropie priamo zo štatistického rozdelenia.

Pozrime sa teraz ešte aj na prvú vetu termodynamickú očami kánonického rozdelenia. Strednú hodnotu energie môžeme zapísať i v tvare

$$\bar{E} = \sum_i p(i) E_i$$

Zmena strednej energie sa teda dá vyjadriť v tvare

$$d\bar{E} = \sum_i (E_i dp(i) + p(i) dE_i)$$

Poznamenajme, že zjavne uvažujeme vratné zmeny lebo stále uvažujeme rovnovážne rozdelenie. Zmena energie sa deje teda jednak v dôsledku pravdepodobnostného rozdelenia stavov, jednak v dôsledku zmeny energie stavov. Druhý člen zodpovedá zmene celkovej energie v dôsledku zmien energií mikrostavov. Zmena energie mikrostavu je možná len v dôsledku zmien vonkajších parametrov, preto druhý člen zodpovedá (makroskopickej) práci. Potom prvý člen musí zodpovedať prijatému teplu. Máme teda

$$\delta Q = \sum_i E_i dp(i)$$

$$\delta A = - \sum_i p(i) dE_i$$

Vo vzťahu pre δQ môžeme nahradiť

$$E_i = -kT \ln \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = -kT \ln p_i$$

a dostaneme

$$\delta Q = -kT \sum_i \ln(p(i)) dp_i$$

$$\delta Q = -kT \sum_i (\ln(p(i)) dp_i + p_i d \ln p_i)$$

$$\delta Q = -kT d \sum_i (p_i \ln p_i) = T dS$$

Pri úprave sme využili fakt, že vzhľadom na zachovanie celkovej pravdepodobnosti platí

$$\sum_i p_i d \ln p_i = \sum_i dp_i = d \sum_i p_i = 0$$

Veličina $\ln Z$ umožňuje jednoducho vyjadriť i strednú energiu. Výraz

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

možno totiž zjavne prepísať do tvaru

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(-1/kT)}$$

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln Z}{\partial(-1/kT)}$$

Zavádza sa preto osobitné pomenovanie pre novú stavovú veličinu, tzv. voľnú energiu:

$$F = -kT \ln Z$$

resp. obrátene

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{kT}\right)$$

Vidíme, že platí vyjadrenie

$$F = \bar{E} - TS$$

Veličina F hrá dôležitú úlohu vo fenomenologickej termodynamike.

K pojmu štatistickej sumy sme sa dostali akosi mimochodom, s potreby vyrátať normalizačnú konštantu kánonického rozdelenia. Už niekoľko uvedených vlastností ukazuje, že štatistická suma je v skutočnosti kľúčovým pojmom. Umenie počítať v štatistickej fyzike je totožné s umením spočítať štatistickú sumu daného systému. Ak sa podarí spočítať štatistická suma, potom je už vlastne spočítané všetko: v štatistickej sume, presnejšie v jej závislosti na teplote a na vonkajších parametroch je ukrytá celá informácia o makroskopických charakteristikách systému.

Už sme si ukázali, že derivovaním štatistickej sumy podľa teploty (presnejšie podľa prevrátenej teploty) zistíme strednú hodnotu energie. Ak derivujeme štatistickú sumu podľa vonkajšieho parametra zistíme strednú hodnotu príslušnej zovšeobecnenej sily. Tak napríklad strednú hodnotu tlaku spočítame ako

$$\bar{p} = \frac{1}{Z} \sum_i -\frac{\partial E_i}{\partial V} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\bar{p} = \frac{1}{Z} kT \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$\bar{p} = \frac{1}{Z} kT \frac{\partial Z}{\partial V}$$

$$\bar{p} = kT \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V}$$

Ak sa budeme zaujímať o strednú hodnotu kvadrátu tlaku, dostaneme podobné vyjadrenie, v ktorom bude vystupovať druhá derivácia podľa objemu. A podobne pre stredné hodnoty vyšších mocnín. V tom spočíva význam tvrdenia, že vo funkčnej závislosti štatistickej sumy od objemu je skrytá celá informácia o náhodnej veličine tlaku: jednotlivé momenty rozdelenia pravdepodobností získame postupným derivovaním podľa objemu. Preto štatistickú sumu nazývame i generujúcou funkciou, pretože jej derivácie podľa vonkajšieho parametra postupne vygenerujú všetky momenty rozdelenia pravdepodobnosti príslušnej zovšeobecnenej sily.

Podobne derivácie podľa teploty postupne vygenerujú momenty rozdelenia pravdepodobnosti energie.

Ak si ešte uvedomíme, že entropia tiež bezprostredne súvisí so štatistickou sumou, vidíme, že naozaj štatistická suma je nositeľom úplnej informácie o makrostave systému.

Grandkánonický súbor

Uvažujme teraz systém v kontakte s rezervoárom, ktorý si s rezervoárom môže okrem energie vymieňať i častice. Všeobecne dva systémy vo vzájomnom kontakte si budú vymieňať častice tak dlho, kým sa neustáli dynamická rovnováha. Analogickým postupom ako sme vyšetrovali rovnováhu pri výmenách energie dospejeme k záveru, že dva systémy budú v rovnováhe vzhľadom na možnú výmenu častíc vtedy, ak bude platiť

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right) = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)$$

Vidno teda, že veličina

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)$$

má významnú úlohu pre posúdenie toho, či sú dva systémy v rovnováhe vzhľadom na možnú výmenu častíc. Zavádza sa preto osobitné pomenovanie pre veličinu definovanú ako

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)$$

ktorá sa nazýva chemický potenciál. Dva systémy sú teda v rovnováhe vzhľadom na výmenu častíc ak pri rovnakej teplote majú aj rovnaký chemický potenciál. Chemický potenciál je teda ďalšou stavovou veličinou systému.

Ak teraz uvažujeme systém v kontakte s rezervoárom s možnou výmenou častíc, rezervoár je charakterizovaný dvoma konštantnými veličinami, teplotou T a chemickým potenciálom μ . Systém bude potom charakterizovaný štatistickým súborom, v ktorom pravdepodobnosť nájsť tento systém v stave (N, i) - t.j. v i -tom mikrostave prislúchajúcom počtu častíc N - bude

$$p(N, i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(\frac{\mu}{kT}N - \frac{E_i}{kT}\right)$$

kde \mathcal{Z} je tzv. veľká štatistická suma

$$\mathcal{Z} = \sum_{N,i} \exp\left(\frac{\mu}{kT}N - \frac{E_i}{kT}\right)$$

Ak sa potom zaujíame o stredný počet častíc v systéme, dostaneme

$$\bar{N} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,i} N \exp\left(\frac{\mu}{kT}N - \frac{E_i}{kT}\right)$$

Otázkou ostáva, ako určujeme chemický potenciál μ . Prakticky inverziou posledného vzťahu. T.j. neznámy chemický potenciál určíme tak, že počítame zo všeobecnou hodnotou μ , zistíme závislosť \bar{N} na μ a potom hodnotu μ nastavíme tak aby sa príslušná hodnota \bar{N} zhodovala s empirickou hodnotou.

Uvedomme si, že veľkú štatistickú sumu \mathcal{Z} môžeme vyjadriť pomocou štatistickej sumy Z pri fixovanom počte častíc nasledovne

$$\mathcal{Z} = \sum_N \exp\left(\frac{\mu}{kT}N\right) Z(N, V, T)$$

Teraz môžeme analogicky zopakovať úvahy o vyjadrení makroskopických charakteristík systému pomocou veľkej štatistickej sumy ako sme urobili pri štatistickej sume.

Pre makroskopický systém vo vyjadrení sumy dominujú najpravdepodobnejšie hodnoty, preto pre logaritmus veľkej štatistickej sumy dostaneme:

$$\begin{aligned}\ln(\mathcal{Z}) &= \bar{N} \frac{\mu}{kT} + \ln Z(\bar{N}, V, T) \\ \ln(\mathcal{Z}) &= \bar{N} \frac{\mu}{kT} + \frac{-\bar{E}}{kT} + \frac{1}{k} S(\bar{E})\end{aligned}$$

Dostaneme tak jednoducho nový vzťah

$$\bar{N} = kT \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu}$$

V analógii k voľnej energii zavedieme termodynamický potenciál Ω vzťahom

$$\mathcal{Z} = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right)$$

Porovnajme ešte vyjadrenia pre sumy vyskytujúce sa v grandkánonickom, kánonickom a mikrokánonickom rozdelení.

Mikrokánonické rozdelenie:

$$\Omega(N, E) = \sum_{i, \text{fix } E, N} 1$$

Kánonické rozdelenie:

$$Z(N, T) = \sum_{E, \text{fix } N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Omega(N, E)$$

Grandkánonické rozdelenie:

$$\mathcal{Z}(\mu, T) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) Z(N, T)$$

Vidno teda, že prvá suma je najobmedzenejšia, sčítavame cez všetky stavy pri fixovanej energii i počte častíc. V druhej sume sčítavame cez všetky stavy bez obmedzenia na energiu ale pri fixovanom počte častíc. V tretej sume sčítavame cez všetky stavy bez obmedzenia na energiu i na počet častíc.

10. Kvantové ideálne plyny

V tejto kapitole aplikujeme metódy štatistických súborov na prípad ideálnych plynov, t.j. systémov zložených z neinteragujúcich častíc.

Budeme uvažovať kvantové plyny. Potom, vzhľadom na nerozlíšiteľnosť častíc nie je možné vybrať z celého súboru jednu časticu a vyšetrovať ju ako vyčlenený podsystem veľkého systému. Čo však je možné urobiť, je zamerať sa na jeden jednočasticový stav uvažovaného veľkého systému. Keďže uvažujeme systém neinteragujúcich častíc, stavy celého systému je možné vyjadriť pomocou jednočasticových stavov a kvantové čísla charakterizujúce celý systém budú obsadzovacie čísla jednotlivých jednočasticových stavov. Môžeme si preto vybrať jeden z jednočasticových stavov a hľadať naň ako na nejaký fiktívny podsystem celého systému.

Logika tohto kroku je možno trochu náročná preto ju ešte raz zopakujeme:

- jednočasticový stav sa "zúčastňuje na vytváraní celkového stavu" veľkého systému tak, že je preň definované obsadzovacie číslo n , ktoré pre prípad bozónov nadobúda niektorú z hodnôt $0, 1, 2, 3, 4, \dots$, pre prípad fermiónov niektorú z hodnôt $0, 1$. Rôzne jednočasticové stavy sú označované trojicou čísel n_1, n_2, n_3 a prípadne hodnotou priemetu spinu s_z . Štvorica n_1, n_2, n_3, s_z teda spolu tvorí "meno stavu". Energia častice, ktorá by sa nachádzala v tomto stave by bola

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

- na určitý vybraný jednočasticový stav sa teraz začnem dívať akoby na podsystem celého systému, pričom jednotlivé stavy tohto podsystemu sú charakterizované práve obsadzovacím číslom n .

- na náš fiktívny podsystem, ktorý je v stave danom obsadzovacím číslom n , sa teraz môžeme dívať ako na podsystem, v ktorom sa nachádza n častíc a energia podsystemu v tomto stave je $n\varepsilon$

- náš fiktívny podsystem teraz popíšeme grandkánonickým rozdelením, charakterizovaným teplotou T a chemickým potenciálom μ .

Prípad fermiónov

Pre veľkú štatistickú sumu dostaneme

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \exp\left(\frac{\mu}{kT} 0 - \frac{0\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\mu}{kT} 1 - \frac{1\varepsilon}{kT}\right) \\ \mathcal{Z} &= 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \end{aligned}$$

Potom strednú hodnotu obsadzovacieho čísla n dostaneme ako

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(0 \exp\left(\frac{\mu}{kT} 0 - \frac{0\varepsilon}{kT}\right) + 1 \exp\left(\frac{\mu}{kT} 1 - \frac{1\varepsilon}{kT}\right) \right) \\ \bar{n} &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} \end{aligned}$$

Posledný vzťah sa volá Fermi-Diracovo rozdelenie a vyjadruje strednú obsadenosť fermiónového jednočasticového stavu s energiou ε pri teplote T a chemickom potenciáli μ .

Prípád bozónov

Pre veľkú štatistickú sumu dostaneme

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu}{kT}n - \frac{n\varepsilon}{kT}\right)$$

Sumácia je jednoduchá sumácia geometrického radu, dostaneme

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right)}$$

Potom strednú hodnotu obsadzovacieho čísla n dostaneme ako

$$\bar{n} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left(\frac{\mu}{kT}n - \frac{n\varepsilon}{kT}\right)$$

Vo výraze vystupuje sumácia typu

$$\sum nq^n = q \frac{d}{dq} \sum q^n = \frac{q}{(1-q)^2}$$

Celkovo teda dostaneme

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) - 1}$$

Posledný vzťah sa volá Boseho-Einsteinovo rozdelenie a vyjadruje strednú obsadenosť bozónovej jednočasticovej hladiny s energiou ε pri teplote T a chemickom potenciáli μ .

Klasická limita

Všimnime si teraz klasický prípad, t.j. situáciu keď stredná obsadenosť všetkých jednočasticových hladín je oveľa menšia ako jedna, teda keď

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \pm 1} \ll 1$$

Takáto situácia nastane nezávisle od toho, či uvažujeme fermióny alebo bozóny vtedy, keď platí

$$\bar{n}(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \ll 1$$

Predpokladajme teda takúto situáciu, uvažujeme klasický ideálny plyn. Naším cieľom je nájsť vyjadrenie pre chemický potenciál ideálneho klasického plynu.

Stredný počet častíc v celom uvažovanom objeme plynu dostaneme sumovaním strednej obsadenosti cez všetky jednočasticové stavy. Bude teda

$$\bar{N} = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Sumovanie cez jednočasticové stavy môžeme nahradiť sumovaním cez jednočasticové energie

$$\bar{N} = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Sumovanie teraz možno približne nahradiť integrálom cez spojité hodnoty energie

$$\bar{N} = \int d\varepsilon \varphi'(\varepsilon) \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

kde $\varphi(\varepsilon)$ udáva počet jednočasticových stavov s energiou menšou ako ε .

Podľa modelu "častica v jame" dostaneme pre častice so spinom 0

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{1}{6}\pi \left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}$$

Poznamenajme, že hoci uvažujeme klasickú limitu, pri ktorej sa stiera rozdiel medzi fermiónmi a bozónmi, fakt degenerácie hladín vzhľadom na spinové stavy prežije i klasickú limitu. Pre častice s rôznym spinom sa preto i v klasickej limite dostanú rôzne výsledky líšiac sa však len faktorom degenerácie vo výraze pre počet stavov. Preto budeme uvažovať najjednoduchší prípad bez spinovej degenerácie. Po dosadení a preintegrování dostaneme

$$\bar{N} = \frac{V}{V_Q} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

kde sme označili

$$V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}$$

Označenie nie je náhodné. Ľahko sa možno presvedčiť o tom, že objem V_Q je objem zodpovedajúci vlnovej dĺžke deBroglieho vlny prislúchajúcej častici s energiou rádo vo rovno kT . V praxi je častejší prípad, že poznáme počet častíc, a nepoznáme chemický potenciál. Obrátením odvodeného vzťahu dostaneme

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = N \frac{V_Q}{V}$$

alebo

$$\mu = kT \ln N \frac{V_Q}{V}$$

Poznamenajme, že uvedený vzťah platí len v klasickom priblížení, ktoré bude dobré ak bude platiť

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = N \frac{V_Q}{V} \ll 1$$

Vypočítajme teraz ešte veľkú štatistickú sumu. Pri výpočte teraz využijeme fakt, že sa sčítava cez všetky možné stavy bez obmedzenia, teda vlastne cez všetky možné obsadzovacie čísla všetkých možných jednočasticových stavov. To je dôvodom prečo práve veľkú štatistickú sumu ľahko vypočítame. Vo výpočte j označuje jednočasticové stavy, n_j obsadzovacie číslo j -teho jednočasticového stavu.

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_j} \exp\left(\frac{1}{kT}(\mu \sum_j n_j - \sum_j n_j \varepsilon_j)\right)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{n_j} \exp\left(\frac{1}{kT} \sum_j n_j (\mu - \varepsilon_j)\right) \\ \mathcal{Z} &= \sum_{n_j} \prod_j \exp\left(\frac{1}{kT} n_j (\mu - \varepsilon_j)\right) \\ \mathcal{Z} &= \prod_j \sum_{n_j} \exp\left(\frac{1}{kT} n_j (\mu - \varepsilon_j)\right)\end{aligned}$$

pretože v klasickej limite niet rozdielu medzi fermiónmi a bozónmi, môžeme uvažovať s fermiónmi, kde suma beží len cez obsadzovacie čísla 0 a 1. Dostaneme

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \prod_j \left(1 + \exp\left(\frac{1}{kT} (\mu - \varepsilon_j)\right)\right) \\ \ln \mathcal{Z} &= \sum_j \ln\left(1 + \exp\left(\frac{1}{kT} (\mu - \varepsilon_j)\right)\right) \\ \ln \mathcal{Z} &= \sum_j \exp\left(\frac{1}{kT} (\mu - \varepsilon_j)\right)\end{aligned}$$

a posledná suma je v klasickej priblížení rovná počtu častíc, teda

$$\ln \mathcal{Z} = N$$

11. Termodynamické potenciály

Vyjdeme z prvej vety termodynamickej zapísanej pre plyny. Naše úvahy však budú mať všeobecnejšiu platnosť ak pod V budeme vo všeobecnosti chápať ľubovoľný vonkajší parameter a pod p príslušnú zovšeobecnenú silu.

$$dE = \delta Q - pdV$$

Pre vratné zmeny potom dostaneme

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV \\ dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{1}{T}pdV \end{aligned}$$

Tento vzťah predstavuje zápis vhodný pre použitie pre izolované systémy, lebo pre ne sú prirodzenými premennými, ktoré fixujú vonkajšie podmienky práve energia a objem. Preto tieto vzťahy sú vhodné pre použitie v súvislosti s mikrokánonickým rozdelením.

Ak uvažujeme systém v kontakte s tepelným rezervoárom, a teda, kánonické rozdelenie, je vhodnejšie použiť iné vzťahy. Pri vyjadrení štatistickej sumy sa ukázala byť vhodnou veličinou voľná energia, definovaná ako

$$F = E - TS$$

Ide vlastne o Legendreovu transformáciu, pričom sa z prvej vety termodynamickej dostane

$$\begin{aligned} dF &= dE - SdT - TdS \\ dF &= TdS - pdV - SdT - TdS \\ dF &= -SdT - pdV \end{aligned}$$

To je práve vhodné vyjadrenie, pretože ukazuje, že voľná energia je prirodzenou funkciou premenných T a V , teda premenných ktoré fixujú vonkajšie podmienky pri kánonickom rozdelení.

Ak uvažujeme izotermické zmeny, dostaneme

$$dF = -pdV = -\delta A$$

pri reštrikcii na izotermické zmeny teda platí

$$A = -(F_2 - F_1)$$

Voľná energia má preto význam izotermického potenciálu práce, vyjadruje, koľko práce možno vyťažiť pri izotermickej zmene.

Analogicky k týmto úvahám môžeme zaviesť i ďalšie termodynamické potenciály.

Ak uvažujeme systém so zafixovanou energiou a tlakom dostaneme prirodzenou potenciál entalpiu

$$H = E + pV$$

potom

$$dH = TdS + Vdp$$

Preto entalpia je prirodzenou funkciou entropie a tlaku. Ak uvažujeme izobarické zmeny, dostaneme

$$\begin{aligned} dH &= TdS \\ \delta Q &= dH \end{aligned}$$

a teda pri reštrikcii na izobarické zmeny bude pre prijaté teplo platiť

$$Q = H_2 - H_1$$

Entalpia je preto izobarickým potenciálom tepla.

Ak uvažujeme systém pri zadanej teplote a tlaku, dostaneme ďalší tzv. Gibbsov potenciál, niekedy nazývaný voľná entalpia

$$G = E - TS + pV = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Doteraz sme uvažovali len systému s fixným počtom častíc. Pri systémoch s premenným počtom častíc musíme explicitne uvažovať závislosť uvedených potenciálov na počte častíc N . Z definície chemického potenciálu dostaneme modifikáciu diferenciálu entropie vo forme

$$dS = \frac{1}{T}(dE + pdV - \mu dN)$$

a potom aj

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Termodynamický potenciál G je extenzívna veličina, závisí však od dvoch intenzívnych veličín p a T a len jednej intenzívnej veličiny N . Preto sa musí dať vyjadriť v tvare

$$G = Ng(p, T)$$

kde g je už intenzívna veličina, závisiaca len od p a T . Na druhej strane ale musí platiť

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} = \mu$$

preto musí platiť

$$G = N\mu(p, T)$$

Pre grandkánonický systém nie je prirodzenou premennou počet častíc ale chemický potenciál, spolu s teplotou a objemom. Preto príslušný termodynamický potenciál pre grandkánonický systém nájdeme transformáciou voľnej energie vzhľadom k N :

$$\Omega = F - \mu N$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

porovnaním s výrazom pre Gibbsov potenciál dostaneme

$$\Omega = G - pV - \mu N = N\mu - pV - \mu N = -pV$$

Vidíme teraz, prečo pri výpočte veľkej štatistickej sumy klasického ideálneho plynu sme dostali

$$\ln \mathcal{Z} = \exp(N)$$

platí totiž

$$\ln \mathcal{Z} = \exp\left(-\frac{\Omega}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{-pV}{kT}\right)$$

a zo stavovej rovnice už dostaneme predchádzajúce vyjadrenie.

Pozrime sa teraz ako sa modifikujú skúmané vzťahy pre uvažovaní nevratných zmien. Potom namiesto vzťahu

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

dostaneme

$$dE \leq TdS - pdV + \mu dN$$

uvedený vzťah vyjadruje nárast entropie pri nevratnej zmene relatívne k situácii pri vratnej zmene. Následne potom tiež platí

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dN$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN$$

Všimnime si že zo vzťahu

$$dS \geq \frac{1}{T}(dE + pdV - \mu dN)$$

plynie pre izolovaný systém, (t.j. pri fixnej energii, objeme a počte častíc) že entropia nadobúda za týchto podmienok v rovnovážnom stave maximum.

Podobne zo vzťahov

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN$$

plynie že pri fixovanej teplote a objeme nadobúda v rovnovážnom stave minimum voľná energia, a pri fixovanej teplote a tlaku nadobúda v rovnovážnom stave minimum Gibbsov potenciál.

Istú nejasnosť môže budiť otázka, o minimum vzhľadom k čomu vlastne ide. Ukážeme si to na príklade pre kánonické rozdelenie, teda fixovanú teplotu a vonkajší parameter.

Uvažujme príklad systém neinteragujúcich spinov vo vonkajšom magnetickom poli. Stav spinov sú dva, príslušné energie sú $-\mu B$ a $+\mu B$. Štatistická suma systému spinov pri teplote T a vonkajšom poli B teda bude

$$Z(T, B) = \sum_{\mu_j} \exp\left(-\frac{\sum_j -\mu_j B}{kT}\right)$$

$$Z(T, B) = \prod_j \sum_{\mu_j} \exp\left(\frac{\mu_j B}{kT}\right)$$

$$Z(T, B) = \prod_j \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$\ln Z(T, B) = N \ln \cosh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

a pre celkový magnetický moment systému ako zovšeobecnenú silu k vonkajšiemu parametru B dostaneme

$$\overline{M} = \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

$$\overline{M} = N \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

Toto je výsledok získaný už známou technikou. Pozrime sa teraz na techniku minimalizácie voľnej energie.

Tu budeme porovnávať voľnú energiu nerovnovážneho stavu s voľnou energiou rovnovážneho stavu. Rovnovážny stav je určený len vonkajšími podmienkami, zadaním T a B . Nimi sú už určené hodnoty všetkých ostatných rovnovážnych veličín. Naproti tomu nerovnovážny stav sa vyznačuje tým, že aspoň v jednej veličine sa musí líšiť od rovnovážneho stavu. Uvažujme preto také nerovnovážne stavy, ktoré sa od rovnovážnych líšia práve hodnotou celkového magnetického momentu M . Potom M je vlastne ďalší nezávislý parameter charakterizujúci popri T a B ten nerovnovážny stav. Preto aj voľná energia tohto nerovnovážneho stavu bude funkciou parametra M popri parametroch T a B .

V uvažovanom nerovnovážnom stave teda máme

$$F_n = F(T, B, M)$$

kým v rovnovážnom stave máme

$$F_r = F(T, B)$$

princíp minima voľnej energie potom hovorí

$$F_r = \min_M F(T, B, M)$$

pričom rovnovážna hodnota \bar{M} je práve tá hodnota M pre ktorú voľná energia nadobúda minimum.

Ako teda vypočítame nerovnovážnu hodnotu $F(T, B, M)$.

Uvažujeme také nerovnovážne stavy, ktoré sa od rovnovážnych nelíšia v ničom inom iba v hodnote M . Znamená to, že ak oproti výpočtu rovnovážnej štatistickej sumy zmeníme jedine to, že budeme uvažovať iba stavy s fixovanou celkovou magnetizáciou a inak v ničom inom nenarušíme relatívnu váhu jednotlivých stavov, dostaneme práve štatistickú sumu hľadaného nerovnovážneho stavu.

Bude teda

$$Z_n = Z(T, B, M) = \sum_{\mu_j, \text{fix } M=\sum_j \mu_j} \exp\left(\frac{\sum_j \mu_j B}{kT}\right)$$

$$Z(T, B, M) = \sum_{\mu_j, \text{fix } M=\sum_j \mu_j} \exp\left(\frac{MB}{kT}\right)$$

$$Z(T, B, M) = \exp\left(\frac{MB}{kT}\right) \sum_{\mu_j, \text{fix } M=\sum_j \mu_j} 1$$

$$Z(T, B, M) = \exp\left(\frac{MB}{kT}\right) \Omega(M)$$

kde $\Omega(M)$ je počet stavov spinového systému s celkovou magnetizáciou M . Ak z celkového počtu N spinov je n obrátených smerom hore, potom celková magnetizácia bude

$$M = nB - (N - n)B = 2nB - NB$$

Preto

$$\Omega(M) = \binom{N}{N/2 - M/(2B)}$$

Po vyjadrení

$$F(T, B, M) = -kT \ln Z(T, B, M)$$

využití Stirlingovej formuly a minimalizácii dostaneme pre rovnovážnu hodnotu magnetizácie rovnaký výraz ako vyššie.

12. Fázové prechody

Pri dostatočne vysokých teplotách a nízkych koncentráciách je chovanie reálnych plynov vyhovujúco popísané stavovou rovnicou ideálneho plynu. Odchýlky od chovania typu ideálneho plynu pri nižších teplotách a vyšších koncentráciách sa popisujú fenomenologicky. Bolo navrhnutých viacero stavových rovníc, uvedieme len jednu, van der Waalsovú, ktorá pre jeden kilomól plynu má tvar

$$\left(p + \frac{a^*}{V^2}\right)(V - b^*) = RT$$

resp. pre N častíc

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NkT$$

Člen Nb má približne zodpovedať vlastnému objemu molekúl v kilomóle plynu a má vyjadrovať fakt, že molekuly majú k dispozícii pre voľný pohyb efektívne len objem zmenšený o vlastný objem molekúl. Člen (aN^2/V^2) má vyjadrovať vplyv príťažlivých síl medzi molekulami, čo akoby viedlo k tomu, že molekuly sa efektívne chovajú ako voľné, ktoré by okrem vonkajšieho tlaku p boli vystavené i "vnútornému tlaku" a/V^2 .

Pri fixovaných hodnotách p, T predstavuje van der Waalsova rovnica implicitnú rovnicu tretieho rádu pre neznámu V . Táto rovnica môže mať jeden alebo tri reálne korene. V prípade existencie troch reálnych koreňov pri určitom tlaku a teplote interpretujeme tieto korene V ako nefyzikálne, oscilujúci tvar izotermy v oblasti existencie troch koreňov nahrádzame časťou priamky $p = \text{const}$ a interpretujeme túto časť izotermy ako oblasť fázového prechodu, pri ktorom nastáva rovnováha dvoch fáz plyn - kvapalina. Pre teploty vyššie ako tzv. kritická teplota existuje len jeden reálny koreň V a k fázovému prechodu pri stláčaní po takejto izoterme nedochádza.

Vidno teda, že k rovnováhe fáz plyn - kvapalina dochádza len pri teplotách nižších ako je kritická teplota, pritom pri zvolenej teplote fázová rovnováha nastane pri celkom určitej hodnote tlaku. Sústava dvoch fáz systému skladajúceho sa z jedného druhu molekúl má teda len jeden stupeň voľnosti.

Aby sme zistili závislosť rovnovážneho tlaku koexistencie dvoch fáz na teplote, predstavme si fiktívny Carnotov stroj pracujúci s kilomólom látky práve v oblasti fázového prechodu v cykle izoterma ($T+dT$) — adiabata — izoterma T — adiabata. Účinnosť Carnotovho stroja je

$$\eta = \frac{A}{Q_{T+dT}} = \frac{dT}{T}$$

Vykonaná práca je rovná ploche uzavretej slučkou na p - V diagrame

$$A = (V_{\text{plyn}} - V_{\text{kvap.}})dp$$

Teplo prijaté systémom na hornej izoterme je práve kilomólové teplo vyparovania ℓ . Dosadením do vzťahu pre účinnosť dostaneme Clausiusovu - Clapeyronovu rovnicu pre krivku rovnováhy dvoch fáz

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T(V_{\text{plyn}} - V_{\text{kvap.}})}$$

Pri odvodení sme nikde nevyužili fakt, že ide o rovnováhu plyn - kvapalina, preto podobná rovnica platí i pre prechodu kvapalina - tuhá látka resp. plyn - tuhá látka.

Vyšetříme ešte na všeobecne obmedzenia na podmienky rovnováhy rôznych fáz pri viackomponentných systémoch.

Uvažujme systém skladajúci sa z n komponent (t.j. z n druhov molekúl) v ktorom je v rovnováhe f fáz. V každej fáze môžu byť komponenty zastúpené v rôznych relatívnych koncentráciách. Pre každú fázu teda máme $(n - 1)$ nezávislých veličín - relatívnych koncentrácií n komponent. (Koncentrácie spolu dávajú 100 percent, preto je len $(n - 1)$ nezávislých.)

Ak ešte zväzíme premenné p a T dostaneme teda spolu

$$\text{počet premenných} = 2 + f(n - 1)$$

Podmienky rovnováhy vyžadujú rovnosť chemických potenciálov každej komponenty vo všetkých fázach. To pre každú komponentu dáva $(f - 1)$ rovníc. Spolu teda máme

$$\text{počet rovníc} = n(f - 1)$$

Potom už zrejme pre počet stupňov voľnosti n -komponentného systému za rovnováhy f fáz dostaneme

$$v = 2 + n - f$$

Tento vzťah sa volá Gibbsovo pravidlo fáz. Pre jednokomponentný systém dostaneme teda:

- systém v jednej fáze má dva stupne voľnosti
- rovnováha dvoch fáz má jeden stupeň voľnosti
- pri rovnováhe troch fáz nie je žiadny stupeň voľnosti, rovnováha troch fáz môže nastať len pri určitom tlaku a teplote, hovoríme o trojnom bode

poruchová metóda

Vráťme sa teraz k problému reálnych plynov a pozrime sa nakoľko je možné porozumieť van der Waalovej rovnici z pohľadu štatistickej fyziky. Uvažujme kánonický súbor, plyn interagujúcich častíc pri zadanom objeme a teplote. To, čo musíme zrátať je štatistická suma. Budeme uvažovať klasické priblíženie.

Zamyslime sa nad tým, v čom sa pri výpočte prejaví rozdiel oproti ideálnemu plynu, t.j. plynu neinteragujúcich molekúl. Pre neinteragujúce molekuly bude celková energia systému daná súčtom energií jednotlivých molekúl. V klasickom vyjadrení

$$E = \sum_j \frac{1}{2m} p_j^2$$

V klasickom formalizme stav systému je popísaný zadaním polohy a hybnosti každej častice, preto suma cez všetky stavy sa vyjadrí ako integrál cez $6N$ -rozmerný fázový priestor súradníc a hybností všetkých častíc.

$$Z = \frac{C}{N!} \int \prod_j (d^3 r_j d^3 p_j) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

V tomto vzťahu C predstavuje vhodnú normalizačnú konštantu, ktorá sa volí tak, aby štatistická suma vyšla v klasikom priblížení rovnako ako v limite kvantovomechanického výpočtu, kde sa neintegruje ale sčítava cez diskkrétne stavy. V tom spočíva zásadný rozdiel medzi kvantovomechanickým spôsobom výpočtu a klasickým. Kým diskkrétne stavy sa dajú v absolútnom zmysle spočítať, a teda potom v zmysle Boltzmannovej definície dostaneme absolútnu normalizáciu entropie, v klasickej fyzike sa nedá robiť súčet cez spojité stavy. Namiesto toho tu vystupuje integrál cez fázový objem, no voľba jednotiek v ktorých tento fázový objem počítame je ľubovoľná, preto v klasickej štatistike bude entropia určená len až na aditívnu konštantu.

Pretože v exponente vystupuje energia ako suma cez všetky častice dostaneme

$$Z = \frac{C}{N!} \prod_j \int (d^3 r_j d^3 p_j) \exp\left(-\frac{p_j^2}{2mkT}\right)$$

Integrál cez súradnice je triviálny. Dostaneme

$$Z = \frac{C}{N!} V^N \left(\int d^3 p \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \right)^N$$

V prípade interagujúcich častíc sa situácia komplikuje, výrez pre energiu obsahuje nielen súčet cez všetky častice, ktorý vedie k faktorizácii ale i súčet cez všetky páry častíc:

$$E = \sum_j \frac{1}{2m} p_j^2 + \sum_{i < j} U(r_i, r_j)$$

Vo výraze pre Z budú zrejme faktory pochádzajúce z integrácie cez hybnosti rovnaké ako v prípade ideálneho plynu, ale integrácia cez objem už nebude triviálna. Dostaneme teda

$$Z = \frac{C}{N!} Z_V \left(\int d^3 p \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \right)^N$$

kde

$$Z_V = \int \prod_j d^3 r_j \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_{l < k} U(r_l, r_k)\right)$$

Uvažujme teraz len príťažlivé pôsobenie molekúl. Potenciál potom môžeme považovať za malú poruchu voči prípadu ideálneho plynu. Použijeme potom techniku, známu i z iných oblastí fyziky, poruchovú metódu. Technicky to znamená, že presný výraz nahradíme radom, rozvojom podľa mocnín poruchového člena, v našom prípade podľa mocnín interakčného potenciálu. A obmedzíme sa len na najnižší netriviálny člen toho radu, teda na prvé mocniny poruchy. Ak výraz v exponente rozvineme do mocnín potenciálu, dostaneme

$$\begin{aligned} Z_V &= \int \prod_j d^3 r_j \left(1 - \frac{1}{kT} \sum_{l < k} U(r_l, r_k)\right) \\ Z_V &= \int \prod_j d^3 r_j \left(1 - \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{kT} U(r_1, r_2)\right) \int \prod_{j>2} d^3 r_j \\ Z_V &= V^N - V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2kT} \int d^3 R^* d^3 r U(r) \end{aligned}$$

keď sme využili, že interakčná energia závisí len od rozdielu súradníc a od premenných r_1, r_2 sme prešli k relatívnej súradnici r a súradnici ťažiska R^* .

Dostaneme teda približne

$$Z_V = V^N - V^{N-1} \frac{aN^2}{kT}$$

kde sme označili

$$a = -\frac{1}{2} \int dr U(r)$$

Potom tiež približne platí

$$\begin{aligned} \ln Z_V &= \ln(V^N (1 + \frac{aN^2}{kTV})) \\ \ln Z_V &= N \ln V + \ln(1 + \frac{aN^2}{kTV}) \\ \ln Z_V &= N \ln V + \frac{aN^2}{kTV} \end{aligned}$$

Stavovú rovnicu dostaneme, ak vyjadríme zo štatistickej sumy tlak:

$$\begin{aligned} p &= kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \\ p &= kT \frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \end{aligned}$$

$$p = kT\left(\frac{N}{V} - \frac{aN^2}{kTV^2}\right)$$
$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)V = NkT$$

dostali sme naozaj rovnicu tvaru Van der Waalsovej bez započítania vplyvu konečného vlastného objemu molekúl.

Opravu na konečný objem molekúl by sme počítali ako vplyv odpudivej časti potenciálu pri malých vzdialenostiach molekúl. Pretože odpudivý potenciál je veľký, nemôžeme jeho vplyv zarátať presne rovnakou technikou. Vzhľadom na to, že tento potenciál pôsobí len na malé vzdialenosti, dá sa tiež použiť poruchová metóda, ale technicky komplikovanejšia, než sme si tu ukázali.

13. Prenosové javy

Budeme sa zaoberať stacionárnymi nerovnovážnymi situáciami typu vedenia tepla. Predstavme si dva rezervoáre s rôznymi teplotami $T_1 > T_2$. Ak ich spojíme napríklad tyčou, bude tyčou prúdiť tepelná energia z teplejšieho rezervoáru do chladnejšieho. Ak sú rezervoáre veľmi veľké, potom napriek toku energie sa ich teplota prakticky nebude meniť a na tyči sa vytvorí stacionárny stav: teplota tyče bude pozdĺž tyče postupne (ukáže sa, že dokonca rovnomerne) klesať z hodnoty T_1 na hodnotu T_2 , pričom tyčou bude prúdiť konštantný tok tepla.

Empiricky sa zistilo, že množstvo tepla, ktoré pretečie prierezom S tyče za čas dt bude dané vzťahom

$$\delta Q = -KS \frac{dT}{dx} dt$$

teda že tok tepla je úmerný gradientu teploty. Záporné znamienko vyjadruje fakt, že teplo tečie v smere proti gradientu teploty. Koeficient úmernosti K je materiálová konštanta a nazýva sa koeficient vedenia tepla.

Prenos tepla v plyne

Ak namiesto tyče z pevného materiálu si predstavíme dlhú trubicu naplnenú plynom, potom budeme môcť povedať o koeficient vedenia tepla i niečo viac.

Predstavme si istý prierez tyče. K prenosu tepla dochádza vďaka chaotickému pohybu molekúl, molekuly prechádzajú cez myslenný prierez oboma smermi, pričom molekuly prichádzajúce zo strany s vyššou teplotou majú v strednom vyššiu energiu ako tie, ktoré prichádzajú z opačnej strany. Po prechode myslenným prierezom sa molekuly zrážajú, a v zrážkach svoj prebytok energie odovzdávajú okolitým molekulám, alebo naopak, svoj nedostatok energie vyrovnávajú na úkor okolitých molekúl.

Môžeme si to predstaviť trošku obrazne tak, ako keby molekuly prenášali z jednej strany na druhú batohy, v ktorých majú nabalenu energiu.

Teraz dáme našim úvahám i kvantitatívny charakter, obmedzíme sa však len na rádový odhad, nebudeme sa zaujímať o presné hodnoty číselných koeficientov v získaných vzťahoch.

V hrubom priblížení teda za čas dt prejde zľava doprava $n_1 v_1 S dt$ molekúl, kde n_1 je hustota molekúl vľavo a v_1 je ich typická rýchlosť. Pritom tieto molekuly prenášajú "v batohoch" energiu, ktorej typická hodnota je ε_1 . Naopak sprava doľava prejde $n_2 v_2 S dt$ molekúl, ktoré prenášajú "v batohoch" energiu, ktorej typická hodnota je ε_2 .

Uvažujme teraz situáciu, keď sa jedná o prenos energie v čistej forme, t.j. keď nedochádza súčasne k toku častíc cez uvažovaný prierez. Vtedy musí platiť, že tok častíc zľava doprava je rovný toku sprava doľava, a teda

$$n_1 v_1 = n_2 v_2$$

Celkový tok energie za jednotku času cez plochu S potom bude

$$\delta Q = dt n v S (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

Musíme teraz odhadnúť rozdiel energetických hodnôt "v batohoch". Predstavíme si, že energia do batohu sa nabalí v zrážkach molekúl, potom rozdiel energií bude práve rozdiel stredných energií okolitých molekúl v dvoch oblastiach, ktoré sú od seba vzdialené o hodnotu ℓ , t.j. o dĺžku strednej voľnej dráhy. Bude teda:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{d\bar{\varepsilon}}{dx} \ell$$

Stredná energia jednej molekuly je pritom

$$\bar{\varepsilon} = \frac{C_V}{N_A} T$$

kde C_V je kilomólové teplo plynu a N_A je Avogadrova konštanta. Pre koeficient prenosu tepla teda dostaneme

$$K = \frac{C_V}{N_A} n v \ell$$

Zdôraznime, že náš vzťah je iba rádovo presný, preto ani bližšie nešpecifikujeme, akú rýchlosť máme na mysli keď hovoríme o typickej rýchlosti molekúl, či ide o strednú kvadratickú alebo priemernú rýchlosť a podobne. Všetky tieto rýchlosti sú totiž rádovo rovnaké.

Stredná voľná dráha molekúl pri hustote n a účinnom priereze zrážky σ je rádovo

$$\ell = \frac{1}{n\sigma}$$

Viskozita

Predstavme si, že plyn prúdi v nejakom potrubí, pričom prúdenie nie je turbulentné. Potom plyn prúdi akoby vo vrstvách rovnobežných so smerom prúdenia, pričom rýchlosti prúdenia v jednotlivých vrstvách nemusia byť rovnaké, napríklad vrstva bližšia k stene potrubia prúdi rýchlosťou menšou ako vzdialenejšia vrstva. Predstavme si teda, že plyn prúdi v smere osi x a sledujeme ako sa mení rýchlosť prúdenia vo vrstvách pri rôznej hodnote súradnice y .

Ak hovoríme o rýchlosti prúdenia plynu, musíme si uvedomiť, že hovoríme o makroskopickej rýchlosti toku molekúl. Molekuly v skutočnosti vykonávajú oveľa zložitejší chaotický pohyb. Ibaže pre stojaci plyn je stredná hodnota chaotických rýchlostí nenulová, zatiaľ čo pre prúdiaci plyn je stredná hodnota chaotických rýchlostí rovná rýchlosti prúdenia.

Ak však molekuly sa pohybujú chaoticky, potom prechádzajú i z vrstvy do vrstvy. Pričom molekuly, ktoré prejdú do rýchlej vrstvy z pomalej vrstvy rýchlu vrstvu brzdia, kým molekuly ktoré prejdú z rýchlej vrstvy do pomalej vrstvy pomalú vrstvu urýchľujú.

Predstavme si plôšku S kolmú na smer osi y . Potom sila, ktorá pripadá na túto plochu a ktorou pôsobí spodná vrstva na hornú bude úmerná tejto ploche a gradientu rýchlosti prúdenia, teda

$$F = -\eta S \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Koeficient η sa volá koeficient vnútorného trenia (viskozity).

Toto silové pôsobenie vlastne vzniká v dôsledku prenosu hybnosti cez plôšku S , sila je rovná celkovému prenosu hybnosti za jednotku času. Teda, veličina, ktorú molekuly prenášajú cez plochu S "v batohoch" a spôsobujú tak vnútorné trenie, je hybnosť.

Pre treciu silu teda dostaneme

$$F = -dtS\nu \frac{\partial(mv_{\text{prúdenia}})}{\partial y} \ell$$

a teda koeficient vnútorného trenia bude

$$\eta = m\nu\ell$$

Difúzia

Ak spojíme dva rezervoáre s nerovnakým chemickým potenciálom, čo prakticky znamená s nerovnakou hustotou molekúl, potom v spojovacom vedení sa vytvorí gradient koncentrácie molekúl a vznikne makroskopický tok molekúl v smere proti gradientu

$$dn = -DS \frac{\partial n}{\partial x} dt$$

Koeficient D sa volá koeficient difúzie.

V tomto prípade molekuly neprenášajú v batohoch nič, prenášajú "samé seba" a tok vzniká v dôsledku toho že počet prechodov v opačných smeroch je rôzny v dôsledku rôznej koncentrácie molekúl na opačných stranách prierezu S .

Poznamenajme, že uvažujeme opäť čistú difúziu, t.j. predpokladáme rovnakú teplotu a teda i rovnakú rýchlosť molekúl na oboch stranách. Pritom v podstate musíme predpokladať, že to čo počítame je difúzia molekúl jedného druhu v prostredí s molekulami i iného druhu, inak, pri jednokomponentnom systéme by sme pri homogénnej teplote ale nehomogénnej hustote molekúl mali i nehomogenitu tlaku a k difúzii by sa pridal i makroskopický drift. Dostaneme preto

$$dn = -dtSv \frac{\partial n}{\partial x} \ell$$

a teda pre koeficient difúzie dostaneme

$$D = v\ell$$

Zdôraznime opäť na záver, že vzťahy, ktoré sme v tejto kapitole odvodili sú len rádové, oproti výrazom uvádzaným v literatúre v nich nevystupujú koeficienty typu $1/3$ alebo $\sqrt{2}$ a podobne.

14. Žiarenie čierneho telesa

Budeme uvažovať rovnovážny stav elektromagnetického poľa v dutine pri teplote T . K riešeniu tohto problému je možné pristúpiť dvoma ekvivalentnými spôsobmi.

Pri prvom vyšetrujeme kánonické rozdelenie pre elektromagnetickému poľu ekvivalentný systém lineárnych harmonických oscilátorov.

Pri druhom vyšetrujeme grandkánonické rozdelenie fotónového plynu s nulovým chemickým potenciálom.

Elektromagnetické pole v dutine je vlnenie vyhovujúce vlnovej rovnici. Spomedzi možných riešení vlnovej rovnice majú osobitný význam stacionárne stavy. Stacionárne stavy elektromagnetického poľa sú vlastne stojace vlny v dutine, ktorých časová závislosť je čisté harmonické stacionárne kmitanie. Dôležitosť stacionárnych kmitov, niekedy nazývaných normálne módy, spočíva v tom, že ľubovoľný iný stav elektromagnetického poľa v dutine je možné vyjadriť ako superpozíciu stacionárnych kmitov.

Pohybová rovnica normálnych módov je pritom rovnaká ako pohybová rovnica lineárneho harmonického oscilátora.

Preto stav elektromagnetického poľa v dutine je možné ekvivalentným spôsobom zadať ako stav poľa ekvivalentného systému lineárnych harmonických oscilátorov.

Predstavme si dutinu tvaru kocky o hrane L . Stacionárne kmity sú potom stojaté vlny, ktorých vlnová dĺžka je daná geometriou dutiny úplne analogicky ako sme videli pre de Broglieho vlny v kvantovomechanickom modeli častice viazanej v kocke o hrane L .

Normálne módy sú teda označované trojicou kladných celých čísel n_1, n_2, n_3 , pričom jednej takejto trojici prislúchajú dva normálne módy čo zodpovedá dvom možným polarizáciám elektromagnetickej vlny.

Absolútna hodnota vlnového vektora stacionárneho módu teda bude daná ako

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi}{L} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}$$

Pre elektromagnetickú vlnu je vzťah frekvencie a vlnového vektora nasledovný:

$$\omega = kc$$

kde c je rýchlosť svetla.

Bude teda

$$\omega_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi c}{L} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}$$

Elektromagnetické pole v dutine je teda ekvivalentné systému nekonečného počtu nezávislých lineárnych oscilátorov, ktoré sú označené trojicami celých čísel.

Stav ľubovoľného harmonického oscilátora je daný excitačným číslom n , pričom energia oscilátora v stave n je

$$E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

Mikrostav elektromagnetického poľa v dutine preto zadáme ak zadáme excitačné čísla všetkých harmonických oscilátorov, t.j. ak zadáme excitačné čísla

$$n_{n_1, n_2, n_3}$$

pre všetky možné trojice n_1, n_2, n_3 .

S tým súvisí technický problém: pretože oscilátorov je nekonečne veľa a každý z nich má energiu minimálne $1/2\hbar\omega$ vychádza celková energia formálne nekonečná. Nulový referenčný bod energie však možno voliť ľubovoľne, a teda aj tak, aby bol rovný (formálne nekonečnej) energii nulových kmitov uvažovaného systému oscilátorov. Preto v ďalšom energiu nulových kmitov nebudeme uvažovať.

Teraz už vidíme, že elektromagnetické pole je možné ekvivalentne popísať ako plyn fotónov. Existuje totiž presná analógia medzi normálnymi stavmi poľa a jednofotónovými stavmi.

Jednofotónové stavy budú podobne ako stavy nerelativistickej častice popísané kvantovými číslami n_1, n_2, n_3 , lebo to sú vlastne stavy de Broglieho vlny, s vlnovou dĺžkou

$$\lambda = \frac{2L}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}$$

Rozdiel je v tom, ako energia častice súvisí s vlnovou dĺžkou. Pre nerelativistickú časticu platí

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right)^2$$

Pre fotón platí

$$\varepsilon = cp = c \left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda} \right)$$

Dostaneme teda

$$\varepsilon = \frac{\pi\hbar c}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

Analógia s normálnymi módmi poľa je teda zrejmá. Excitačné čísla harmonických oscilátorov potom zodpovedajú obsadzovacím číslam jednofotónových stavov.

Stredná energia harmonického oscilátora pri teplote T je

$$\frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$$

preto stredné excitačné číslo oscilátora bude

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$$

a to je presne stredné obsadzovacie číslo bozónového stavu pri nulovom chemickom potenciáli.

Vidíme teda, že elektromagnetické pole v dutine je ekvivalentné fotónovému ideálnemu plynu s nulovým chemickým potenciálom.

Počet jednofotónových stavov s energiou menšou ako ε bude

$$\varphi(\varepsilon) = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

kde úvodný faktor 2 vyjadruje fakt, že fotón má dva spinové stavy (dve polarizácie). Celkovo teda dostaneme

$$\varphi(\varepsilon) = \frac{1}{3} \pi \left(\frac{\varepsilon L}{\pi \hbar c} \right)^3$$

Pre stredný počet fotónov s energiou v intervale $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ bude platiť

$$dn(\varepsilon) = \varphi'(\varepsilon) \frac{1}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} d\varepsilon$$

Po dosadení dostaneme pre hustotu energie žiarenia pripadajúcu na interval $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

$$du(\varepsilon) = \frac{\pi \varepsilon^3}{(\pi \hbar c)^3} \frac{1}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} d\varepsilon$$

alebo po vyjadrení cez kruhové frekvencie

$$du(\varepsilon) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar \omega/kT) - 1} d\omega$$

Tento vzťah sa nazýva Planckov zákon žiarenia čierneho telesa pre spektrálnu hustotu žiarenia.

Po preintegrovaní cez frekvencie dostaneme pre celkovú hustotu žiarenia

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4$$

Ak urobíme v stenách dutiny, v ktorej sa nachádza rovnovážne žiarenie otvor, bude otvorom prúdiť žiarivá energia. Množstvo energie, ktoré vytečie za časovú jednotku cez plochu S bude

$$\frac{1}{4} cU$$

kde faktor $1/4$ súvisí s geometriou výtoku energie cez plochu S . Dostaneme teda

$$J = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4$$

Tento vzťah sa nazýva Stefanov zákon, konštanta pri T^4 sa volá Stefanova Boltzmannova konštanta.

15. Chemické reakcie

Chemický potenciál vo vonkajšom poli

Pre chemický potenciál ideálneho klasického plynu v objeme V pri teplote T sme odvodili vzťah

$$\mu = kT \ln\left(\frac{NV_Q}{V}\right)$$

kde

$$V_Q = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}$$

Ak namiesto voľného ideálneho plynu uvažujeme ideálny plyn v konštantnom potenciáli U (čo prakticky znamená len predefinovanie nulového bodu energie jednočasticových stavov $\varepsilon = p^2/(2m) + U$, dostali by sme pre po zopakovaní predchádzajúceho postupu pre chemický potenciál vzťah

$$\mu = kT \ln\left(\frac{NV_Q}{V}\right) + U$$

Zmena energie o konštantnú hodnotu nemá fyzikálne dôsledky, no predchádzajúci vzťah môžeme veľmi užitočne využiť, ak uvažujeme rôzne systémy v kontakte s výmenou častíc. Predstavme si dva ideálne klasické plyny zložené z rovnakých častíc, z ktorých jeden je vo vonkajšom poli U_1 a druhý vo vonkajšom poli U_2 . Ak sú tie dva plyny v rovnováhe, pričom si môžu vymieňať teplo i častice, vieme, že rovnováha sa dosiahne, ak v oboch podsystemoch bude rovnaký chemický potenciál. Musí teda platiť

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_2 \\ kT \ln\left(\frac{N_1 V_Q}{V_1}\right) + U_1 &= kT \ln\left(\frac{N_2 V_Q}{V_2}\right) + U_2 \end{aligned}$$

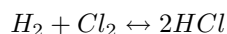
keď sme už využili fakt, že systémy v tepelnom kontakte v rovnováhe musia mať rovnakú teplotu. Pre objemové hustoty častíc $n_i = N_i/V_i$ teda dostaneme

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{kT}\right)$$

Toto je vzťah, ktorý už poznáme ako barometrickú formulu a odvodili sme ho z kánonického rozdelenia. Tento alternatívny postup cez chemický potenciál v niektorých situáciách je transparentnejší.

Chemické reakcie

Uvažujme chemickú reakciu ako



Uvažujme plynný stav všetkých reagentov. Reakcia môže prebiehať oboma smermi. Fakt, že pri zlúčení vodíka a chlóru sa uvoľní energia väzby môžeme najjednoduchšie vyjadriť tak, že nulovú energiu molekúl HCl posunieme o hodnotu uvoľnenej energie pripadajúcej na jednu molekulu, ako keby sa molekuly HCl nachádzali vo vonkajšom poli nachádzali vo vonkajšom poli s energiou $-U$. Stechiometrické pomery

v chemickej reakcii vyjadríme číslami ν_i , kladnými pre molekuly do reakcie vstupujúce a zápornými pre molekuly z reakcie vystupujúce a vyjadrujúcimi počty molekúl v reakcii (čítanej zľava doprava). Pre uvedenú konkrétnu reakciu

$$\nu_{H_2} = 1, \quad \nu_{Cl_2} = 1, \quad \nu_{HCl} = -2$$

Uvažujme teda zmes plynov, v ktorej sú tri druhy molekúl, H_2 , Cl_2 , HCl .

Ak prebehne dN chemických reakcií zľava doprava, potom počty molekúl sa zmenia o hodnoty

$$dN_i = -\nu_i dN$$

Gibbsov potenciál zmesi plynov bude

$$G = \sum_i N_i \mu_i$$

V rovnovážnom stave za zadaného tlaku a teploty bude Gibbsov potenciál minimálny a dostaneme

$$dG = -dN \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

Podmienkou rovnováhy teda bude

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

V konkrétnom prípade

$$\begin{aligned} \mu_{H_2} &= kT \ln(n_{H_2} V_{Q,H_2}) \\ \mu_{Cl_2} &= kT \ln(n_{Cl_2} V_{Q,Cl_2}) \\ \mu_{HCl} &= kT \ln(n_{HCl} V_{Q,HCl}) - U \end{aligned}$$

kde kvantové objemy sú funkciami len teploty ale už nie hustôt molekúl.

Podmienka rovnováhy bude

$$\ln(n_{H_2} V_{Q,H_2}) + \ln(n_{Cl_2} V_{Q,Cl_2}) - 2(\ln(n_{HCl} V_{Q,HCl}) + 2U/(kT)) = 0$$

a po odlogaritmovaní dostaneme

$$\frac{n_{H_2} n_{Cl_2}}{n_{HCl}^2} = \exp\left(-\frac{2U}{kT}\right) \frac{V_{Q,HCl}^2}{V_{Q,H_2} V_{Q,Cl_2}}$$

Na pravej strane je len funkcia teploty, preto pri zadanej teplote je ľavá strana konštantná bez ohľadu na počiatkové podmienky pred dosiahnutím rovnováhy. Tak napríklad zvýšenie počtu molekúl vodíka v počiatkovej zmesi vedie k zníženiu počtu nezreagovaných molekúl chlóru v rovnováhe a pod.

16. Tepelná kapacita tuhých látok

Pri výpočte tepelnej kapacity tuhých látok vychádzame z toho, že atómy v tuhej látke sedia v uzloch mriežky a interagujú so susednými atómami tak, že vytvárajú systém viazaných oscilátorov. Z mechaniky vieme, že pre malé kmity sa systém viazaných oscilátorov dá previesť na systém (prechodom k normálnym módom) na systém nezávislých lineárnych oscilátorov, pričom celkový počet stupňov voľnosti sa nemení. Preto mriežka obsahujúca N častíc sa dá previesť na systém $3N$ lineárnych nezávislých harmonických oscilátorov; Tieto oscilátory zodpovedajú stacionárnym zvukovým kmitom mriežky.

Preto výpočet strednej energie kmitov mriežky bude veľmi podobný výpočtu energie žiarenia v dutine. Rozdiel je len v tom, že počet oscilátorov, ktorými ekvivalentne vyjadrujeme pole v dutine je nekonečný (prítomné sú ľubovoľne veľké frekvencie resp. ľubovoľne malé vlnové dĺžky), počet oscilátorov vyjadrujúci kmity mriežky je konečný. Preto v prípade kmitov mriežky existuje najvyššia frekvencia stacionárných kmitov a jej zodpovedajúca najmenšia vlnová dĺžka. Hodnotu najvyššej tzv. Debyovej frekvencie nájdeme z podmienky, že celkový počet oscilátorov je rovný $3N$:

$$3N = \int^{\omega_D} d\omega \varphi'(\omega)$$

Oproti oscilátorom reprezentujúcim elektromagnetické pole je i ďalší rozdiel, a to v degenerácii. Kým elektromagnetické vlny sú priečne, preto pri každej vlne uvažujeme dve možné polarizácie, kmity mriežky môžu byť tak pozdĺžne ako i priečne, preto musíme uvažovať tri polarizácie.

Bude preto platiť

$$\begin{aligned}\varphi(\omega) &= 3 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n_\omega^3 \\ \varphi(\omega) &= 3 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L\omega}{\pi c} \right)^3 \\ \varphi(\omega) &= \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^3\end{aligned}$$

kde c je rýchlosť zvuku.

Pre Debyovu frekvenciu dostaneme

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N c^3}{V} \right)^{1/3}$$

Namiesto Debyovej frekvencie sa niekedy pre lepšiu názornosť používa Debyova teplota, definovaná vzťahom

$$kT_D = \hbar\omega_D$$

Pre typické tuhé látky býva Debyova teplota rádovo 100K. Vypočítame teraz strednú energiu kmitov mriežky pri teplote T . Dostaneme

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \int_0^{\omega_D} d\omega \rho'(\omega) \hbar\omega \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \\ \bar{E} &= \frac{9N\hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/(kT)) - 1} \\ \bar{E} &= \frac{9N(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}\end{aligned}$$

a pre teploty T oveľa menšie ako T_D môžeme hornú hranicu v integráli nahradiť nekonečnom. Potom dostaneme

$$\bar{E} = \frac{9N(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

Integrál sa dá vypočítať a je rovný $\pi^4/15$. (Kvalitatívne je však významné iba to, že ide o konštantu.)

Dostaneme potom v priblížení malých teplôt

$$\bar{E} = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5T_D^3}$$

Tepelnú kapacitu dostaneme potom derivovaním podľa teploty:

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Pre teploty nižšie ako Debyova teda tepelná kapacita mriežky tuhých látok klesá k nule ako T^3 . Pri normálnych teplotách, ktoré sú podstatne vyššie ako Debyova, je naopak pre všetky ω je výraz v exponente Boseho-Einsteinovho rozdelenia malý, môžeme nahradiť

$$\frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1} = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

a dostaneme v zhode s klasickým priblížením

$$C_V = 3Nk$$

17. Boseho kondenzácia

Bozóny sú častice, ktoré môžu obsadzovať jednočasticové stavy v ľubovoľnom počte. Základný stav bozónového systému preto vyzerá tak, že všetky častice sa nachádzajú v najnižšom jednočasticovom stave. Preto pri nulovej absolútnej teplote makrostav systému bude totožný so základným stavom systému, všetky častice budú v najnižšom jednočasticovom stave.

Otázkou je, či pri teplote síce nízkej, ale realisticky odlišnej od nuly, napríklad pri 1K bude stále ešte významná časť zo všetkých častíc v najnižšom jednočasticovom stave.

Odhadneme to numericky pre prípad kvapalného hélia, ktoré budeme veľmi hrubo považovať za ideálny bozónový plyn v krabici s rozmerom 1cm^3 , kde sa nachádza rádovo 10^{22} častíc.

Energia najnižšieho jednočasticového stavu v tejto situácii bude rádovo 10^{-18}eV , energia prvého excitovaného jednočasticového stavu bude dvakrát väčšia.

Stredná obsadenosť najnižšej hladiny bude

$$n(\epsilon_0) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_0 - \mu}{kT}\right) - 1}$$

Predpokladajme, že v najnižšom stave je významná časť častíc, potom

$$n(\epsilon_0) = 10^{22}$$

a teda

$$\frac{\epsilon_0 - \mu}{kT} = 10^{-22}$$

v tejto situácii pre obsadenosť prvej excitovanej jednočasticovej hladiny pri teplote 1K dostaneme

$$\begin{aligned} n(\epsilon_1) &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_1 - \mu}{kT}\right) - 1} \\ n(\epsilon_1) &= \frac{1}{\exp\left(\frac{2\epsilon_0 - \mu}{kT}\right) - 1} \\ n(\epsilon_1) &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_0 - \mu}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) - 1} \\ n(\epsilon_1) &= \frac{1}{10^{-22} + 10^{-13}} \\ n(\epsilon_1) &= 10^{13} \end{aligned}$$

čo predstavuje zanedbateľnú časť z celkového počtu 10^{22} častíc. Takže i pri od nuly rozdielnych teplotách môže nastať situácia, že významná časť častíc bude v najnižšom jednočasticovom stave a uvidíme makroskopický kvantový jav, Boseho kondenzáciu.

Doteraz sme pre výpočet stredného počtu častíc v grandkónonickom rozdelení používali vzťah

$$N = \int d\epsilon \varphi' \frac{1}{\exp(\frac{\epsilon_0 - \mu}{kT}) - 1}$$

Tento integrál sme dostali náhradou sumy cez diskkrétne stavy integrálom. Takáto náhrada je však nepoužiteľná, ak prvý člen sumy je veľmi veľký, a to je náš prípad, keď obsadzovacie číslo najnižšej hladiny je veľké, kým hodnota funkcie $\varphi(\epsilon)$ je v nule nulová, a teda do integrálu najnižší jednočasticový stav prakticky neprispieva.

Želanú sumu cez všetky stavy preto lepšie aproximuje výraz

$$N = n(\epsilon_0) + \int d\epsilon \varphi'(\epsilon) \frac{1}{\exp(\frac{\epsilon - \mu}{kT}) - 1}$$

v ktorom sme z celej diskkrétnej sumy ponechali explicitne prvý člen a len ostatné sme nahradili integrálom. Ten integrál má potom význam počtu častíc v excitovaných jednočasticových stavoch, pritom počiatok energetickej škály volíme tak, aby najnižší jednočasticový stav mal nulovú energiu.

Podľa vyššie uvedeného numerického príkladu je zrejmé, že ak v základnom stave bude podstatná časť častíc, nedopustíme sa veľkej chyby, ak v tom integráli položíme $\mu = 0$. Dostaneme potom

$$N = n(\epsilon_0) + \int d\epsilon \varphi'(\epsilon) \frac{1}{\exp(\frac{\epsilon}{kT}) - 1}$$

po dosadení a vhodnej substitúcii dostaneme pre počet častíc v excitovaných stavoch

$$N_e = \frac{V}{4} \left(\frac{2mkT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \int dx \frac{x^{1/2}}{\pi^{1/2}(\exp(x) - 1)}$$

Integrál sa dá vyčísliť numericky a je rovný 1,306. (Kvalitatívne je podstatné iba to, že ide o konštantu.) Jav Boseho kondenzácie vymizne pri teplote T_0 pri ktorej prakticky všetky častice budú v excitovaných stavoch teda ak bude platiť

$$N = 2,612V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Pre teplotu Boseho kondenzácie T_0 teda dostaneme odhad

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{km} \left(\frac{N}{2,612V} \right)^{2/3}$$

Numericky pre prípad hélia dostaneme hodnotu 3K, kým experimentálna hodnota pre objavenie sa supratekutej fázy je 2.17K. Rádovo hodnota sedí, nepresnosť je zapríčinená zanedbaním interakcie medzi molekulami.

Pre počet častíc v Boseho kondenzáte v závislosti na teplote teda platí

$$N_0 = N - N_e = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right)$$

18. Degenerovaný fermiónový plyn

Stav fermiónového ideálneho plynu v blízkosti nulovej absolútnej teploty je taký, že všetky jednočasticové stavy až po istú energiu sú obsadené jedným fermiónom a všetky stavy s vyššou energiou sú neobsadené.

Energia najvyššieho ešte obsadeného jednočasticového stavu za nulovej teploty sa nazýva Fermiho energia ε_F .

Fermiho energiu ľahko vypočítame, ak si uvedomíme, že počet jednočasticových stavov s energiou menšou ako Fermiho energia musí byť práve rovný počtu všetkých častíc v plyne. Dostaneme preto podmienku

$$N = \varphi(\varepsilon_F)$$

resp.

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

kde sme volili faktor za spinovú degeneráciu jednočasticových stavov rovný 2 ako pre častice so spinom 1/2.

Z Fermiho Diracovho rozdelenia je zrejmé, že chemický potenciál ideálneho plynu fermiónov pri nulovej teplote je rovný práve Fermiho energii, teda

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F$$

Pri teplotách blízkyh k nule sa dá predpokladať že hodnota chemického potenciálu nebude príliš odlišná od Fermiho energie a stredné obsadzovacie čísla jednočasticových stavov sa budú odlišovať od svojich hodnôt pri nulovej teplote iba pre stavy v okolí Fermiho hladiny a to v páse o šírke kT .

Tento kvalitatívny obraz sa podstatne nezmení až kým sa nedosiahne tzv. Fermiho teplota

$$T = T_F = \frac{\varepsilon_F}{k}$$

Fermiónový plyn pri teplotách nižších ako Fermiho teplota sa nazýva degenerovaný Fermiho plyn.

Typickým degenerovaným Fermiho plynom je napríklad plyn vodivostných elektrónov v kove. Odhadnime numericky typickú hodnotu Fermiho teploty elektrónov v kove. Napríklad pre draslík, ktorý má jeden valenčný elektrón dostaneme vychádzajúc z jeho hustoty, že hustota elektrónov v mriežke je $1,34 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ a pre Fermiho energiu dostaneme hodnotu približne 2eV, čomu zodpovedá Fermiho teplota 24000K.

Vidíme teda, že pri obvyklých teplotách je elektrónový plyn v kovovej mriežke vysoko degenerovaný. Ukážme si, že potom pri bežných teplotách je tepelná kapacita elektrónového plynu prakticky zanedbateľná.

Budeme pracovať v priblížení, že chemický potenciál je rovný Fermiho energii. Potom môžeme tepelnú kapacitu vyjadriť v tvare

$$C_V = \frac{d\bar{E}}{dT} = \int d\varepsilon \varphi'(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{d}{dT} \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}) + 1}$$

kde sme rafinovane zapísali nulu v tvare

$$0 = \varepsilon_F \frac{dN}{dT} = \varepsilon_F \frac{d}{dT} \int d\varepsilon \varphi'(\varepsilon) \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}) + 1}$$

Tento trik sme použili preto, aby sme mohli ľahko urobiť substitúciu v integráli v tvare

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}$$

Uvedomíme si teraz, že pre nízke teploty sa stredné obsadzovacie čísla menia z jednotkových na nulové v úzkom páse šírky kT v okolí Fermiho energie. Preto aj hodnota derivácie Fermiho Diracovho rozdelenia podľa teploty bude veľká iba v oblasti energií blízko Fermiho hladiny. Preto podintegrálne funkcie, ktoré sa v okolí Fermiho hladiny menia len pomaly môžeme nahradiť konštantou, teda ich hodnotou pri Fermiho energii. Konkrétne pôjde o funkciu $\varphi'(\varepsilon)$. V tomto priblížení dostaneme

$$C_V = k^2 T \varphi'(\varepsilon_F) \int_{-\varepsilon_F/kT}^{\infty} dx x^2 \frac{\exp(x)}{(\exp(x) + 1)^2}$$

Pre teploty oveľa nižšie ako Fermiho teplota možno dolnú hranicu integrovania nahradiť $-\infty$ a dostaneme

$$C_V = k^2 T \varphi'(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{\exp(x)}{(\exp(x) + 1)^2}$$

Integrál možno vypočítať, je rovný $\pi^2/3$. (Kvalitatívne je však podstatné len to, že ide o konštantu.)

Po dosadení nakoniec dostaneme

$$C_V = \frac{1}{2} \pi^2 N k \frac{T}{T_F}$$

Tepelná kapacita teda v blízkosti absolútnej nuly klesá lineárne s teplotou. Pre teploty oveľa nižšie ako Fermiho teplota je tepelná kapacita elektrónového plynu v kovovej mriežke prakticky zanedbateľná.