

Kapitola 4

Kanonický soubor

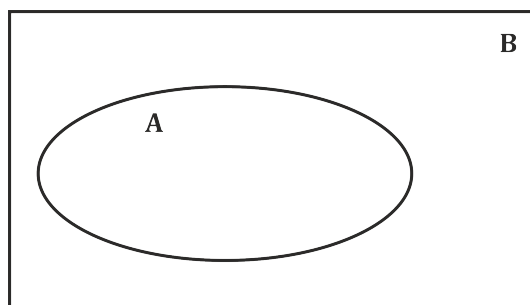
Kanonický soubor je soubor všech mikrostavů, ve kterých se může nacházet systém, který si se svým okolím může vyměňovat energii, ale nedochází k výměně částic. Takový systém v termodynamice nazýváme uzavřený. Tomuto souboru budeme věnovat v tomto textu nejvíce pozornosti. Všechny mikrostavy systému, který si s okolím nemůže vyměňovat ani energii (termodynamicky tzv. izolovaného systému), tvoří tzv. mikrokanonický soubor. O něm se také stručně zmíníme v této kapitole. Pokud by si systém mohl s okolím vyměňovat nejenom energii, ale i částice (otevřený systém), tvoří všechny jeho mikrostavy tzv. grandkanonický či velký kanonický soubor, kterému je věnována kapitola 6.

4.1 Odvození kanonické rozdělovací funkce

Naším úkolem v této kapitole je – zatím poněkud nepřesně řečeno – „najít funkci ρ , která by k danému mikrostavu přiřadila pravděpodobnost, že se v něm bude systém nalézat.“ Z Liouvilleova teorému již víme, že stačí uvažovat pouze integrály pohybu a z nich si stačí ponechat jen celkovou energii. Hodnota rozdělovací funkce ρ bude tedy záviset pouze na celkové energii systému v daném mikrostavu.

Ve shodě s ostatními texty budeme rozdělovací funkci psát jako $\rho = \rho(E)$. Je však třeba si neustále uvědomovat, že se nejedná o pravděpodobnost, že systém bude mít energii E , jak by se nám mohlo díky tomuto zápisu zdát. Rozdělovací funkci je třeba chápat jako složenou funkci, závisí sice „jen“ na celkové energii systému E , ale tato energie závisí na polohách x_j a hybnostech p_j všech částic (případně jiných proměnných, kterými popisujeme mikrostav systému), tj.

$$\rho = \rho(E) = \rho(E(x_j, p_j)).$$



Obrázek 4.1: Systém A a jeho okolí B – náčrtek k odvození kanonické rozdělovací funkce

ale o pravděpodobnost, že se systém bude nacházet v nějakém mikrostavu s celkovou energií E . Takových mikrostavů ale může být mnoho. Pokud by nás zajímala pravděpodobnost, že daný systém bude mít energii E , je třeba vysčítat, resp. zintegrovat přes všechny mikrostavy s danou energií. Zde se uplatní tzv. váhový faktor $g(E)$.

Závislost rozdělovací funkce ρ pouze na energii nás vede k myšlence, že tvar rozdělovací funkce bude mít stejný tvar bez ohledu na to, o jaký typ systému se jedná (bude mít stejný tvar např. pro ideální plyn i paramagnetickou látku). Tento předpoklad se potvrdí v následujícím odvození.

Označme náš uzavřený systém jako A a jeho okolí jako B (viz obr. 4.1). Jako okolí můžeme uvažovat třeba celý zbytek vesmíru. Dohromady budou systémy A a B izolované, tj. bude se v nich zachovávat celková energie. Protože energie E je extenzivní veličina, můžeme pro celkovou energii E obou systémů psát

$$E = E_A + E_B + E_{int.}, \quad (4.1)$$

kde E_A je energie systému A, E_B je energie jeho okolí B a $E_{int.}$ je energie interakce mezi systémy A a B. Pro další odvození potřebujeme předpokládat, že $E_{int.}$ je zanedbatelná oproti energiím systému E_A a okolí E_B . V běžně uvažovaných případech, kdy je systém prostorově ohraničen (např. plyn v balónku, kelímek vody, krystal pevné látky, makroskopický kousek paramagnetika apod.) je to dobře splněno, protože systém a okolí spolu interagují jenom pomocí částic na hranici systému a těch je zanedbatelně málo v porovnání se všemi částicemi systému. Na druhou stranu, pokud bychom uvažovali např. systém elektronů v ionizovaném plynu (např. v plameni), tak tento předpoklad neplatí. Systém (elektrony) a okolí (kationty a neionizované atomy) se v tomto případě prostorově prolínají, což by samo o sobě nevadilo. Překážkou je ale skutečnost, že každý elektron významně interaguje s kationty ve svém okolí a naopak, tuto interakční energii rozhodně nelze zanedbat.

Nadále budeme tedy předpokládat, že interakční energie systému s okolím je zanedbatelná a můžeme s dostatečnou přesností psát

$$E = E_A + E_B. \quad (4.2)$$

Dalším předpokladem, který použijeme, je nezávislost systému a jeho okolí. To znamená, že konkrétní mikrostav, který se realizuje v systému A, není nijak ovlivněn mikrostavem okolí B a naopak. V takovém případě jsou realizace konkrétního mikrostavu systému A a okolí B nezávislé jevy a pravděpodobnost, že nastanou současně, získáme jako součin pravděpodobností obou jevů.¹

Protože v tomto odvození uvažujeme systémy, ve kterých se mohou proměnné měnit spojitě (klasické systémy), nebudeme vyjadřovat pravděpodobnost, že systém A bude v konkrétním mikrostavu, ale to, že se bude nacházet v nějakém jeho (infinitesimálním) okolí. Pravděpodobnost je díky definici hustoty pravděpodobnosti dána jako $dw_A = \rho(E_A) d\Phi_A$, kde $d\Phi_A$ je fázový objem okolí daného mikrostavu (bodů fázového prostoru). Rozdělovací funkce je tedy přesně řečeno hustota pravděpodobnosti nalezení systému v daném mikrostavu (bodů fázového prostoru) a jejím definičním oborem jsou body fázového (stavového) prostoru. Podobně můžeme psát pro okolí $dw_B = \rho(E_B) d\Phi_B$. A pro celý systém $dw = \rho(E) d\Phi$. Díky vzájemné nezávislosti systému a jeho okolí platí

$$dw = dw_A dw_B, \quad (4.3)$$

$$\rho(E) d\Phi = \rho(E_A) d\Phi_A \rho(E_B) d\Phi_B \quad (4.4)$$

a po uvážení toho, že fázový prostor systému a okolí dohromady je direktním součinem fázového prostoru systému A a fázového prostoru okolí B, tj. že platí $d\Phi = d\Phi_A d\Phi_B$, dostáváme

$$\rho(E_A + E_B) = \rho(E_A)\rho(E_B). \quad (4.5)$$

Vidíme, že hledaná funkce ρ „převádí sčítání na násobení“. Může nás rovnou napadnout, že takovou vlastnost má exponenciální funkce, tj. že

$$\rho(E) \sim e^{\text{konst.} \cdot E} = \exp(\text{konst.} \cdot E). \quad (4.6)$$

Konstanta v exponentu jednak zajistí bezrozměrnost exponentu (tj. její jednotka bude $1/J$) a dále také naznačuje, že nutně nemusí být základem exponenciály Eulerovo číslo e , ale mohlo by to být i jiné nezáporné číslo různé od jedné,² což by jen změnilo její číselnou hodnotu.

Pokud by nás exponenciální funkce hned nenapadla, můžete postupovat systematictěji. Rovnici 4.5 zlogaritmuje

$$\ln \rho(E_A + E_B) = \ln (\rho(E_A)\rho(E_B))$$

¹Je to stejný případ, jako bychom hodili naráz korunou a hrací kostkou. Jevy, že padne na minci znak a na kostce trojka, jsou nezávislé (tedy pokud není mince ke kostce např. přilepená). Pravděpodobnost jevu „na minci padne znak a na kostce současně padne trojka“ získáme jako součin pravděpodobnosti padnutí znaku na minci a pravděpodobnosti padnutí trojky na kostce, tj. $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{12}$.

²Exponenciální funkci o jiném základu $a > 0 \wedge a \neq 1$ můžeme převést na exponenciálu se základem e takto $a^x = (e^{\ln a})^x = e^{x \ln a}$. Hodnota $\ln a$ může být libovolná nenulová.

a dostaneme tak díky vlastnostem logaritmické funkce

$$\ln \rho(E_A + E_B) = \ln \rho(E_A) + \ln \rho(E_B),$$

ze kterého je již patrné, že funkce vzniklá složením hledané funkce ρ a funkce \ln splňuje podmínky linearitu, tj. že musí platit

$$\ln \rho(E) = \text{konst. } E,$$

což po odlogaritmování dává

$$\rho(E) = \exp(\text{konst. } E).$$

Průběh kanonické rozdělovací funkce odpovídá exponenciále. Protože ale chceme rozdělovací funkci ρ interpretovat jako hustotu pravděpodobnosti nalezení systému v daném mikrostavu, přidáme do vztahu multiplikační konstantu, která zajistí normovanost. Konstantu v exponentu označíme v souladu se značením obvyklým i v jiných textech jako $-\beta$ a normovací konstantu jako A , takže kanonická rozdělovací funkce má tvar

$$\rho(E) = A \exp(-\beta E). \quad (4.7)$$

Normovací konstanta

Jako první krok určíme normovací konstantu A . Pokud má mít ρ význam hustoty pravděpodobnosti toho, že systém bude v daném mikrostavu, pak musí být „integrál přes všechny mikrostavy“, tj. přes celý fázový prostor, roven jedné

$$1 = \int_{f.p.} \rho(E) d\Phi = \int_{f.p.} A \exp(-\beta E) d\Phi = A \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi. \quad (4.8)$$

Odtud můžeme vyjádřit normovací konstantu A , resp. její převrácenou hodnotu, která se obvykle označuje jako Z a nazývá se **statistický integrál**

$$Z = \frac{1}{A} = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi. \quad (4.9)$$

Jak uvidíme později, statistický integrál Z je velmi významný a právě z něho budeme počítat veškeré měřitelné veličiny. V diskrétních systémech, kde místo integrování přes fázový prostor sčítáme přes všechny možné mikrostavy, se Z nazývá statistická suma³ a odvodíme ji později.

Pokud systém rozdělíme na dva neinteragující systémy C a D, pak platí, že

$$Z = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{f.p.} \exp(-\beta(E_C + E_D)) d\Phi_C d\Phi_D =$$

³V jiných textech se lze také setkat s názvy partiční funkce či partiční suma.

$$= \int_{f.p.} \exp(-\beta E_C) d\Phi_C \int_{f.p.} \exp(-\beta E_D) d\Phi_D = Z_C Z_D.$$

Vidíme, že normovací konstanty se při „spojování“ systémů mezi sebou násobí. Stejnou konstantu β jsme použili, protože jsme uvažovali rozdělení jednoho systému na dva podsystemy. Konstanta β je ale opravdu univerzální, bez ohledu na typ systému. Předpokládejme na chvíli, že je pro různé systémy různá, pak bude mít vztah 4.5 pro dva neinteragující systémy A a B tvar

$$\frac{1}{Z} \exp(-\beta E) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta(E_A + E_B)) = \frac{1}{Z_A} \exp(-\beta_A E_A) \frac{1}{Z_B} \exp(-\beta_B E_B), \quad (4.10)$$

kteřý lze splnit právě tak, že $\beta = \beta_A = \beta_B$. Kromě triviální rovnosti exponentů budou v tomto případě i normovací konstanty počítány se stejnou hodnotou konstanty β a bude pro ně platit výše uvedený vztah $Z = Z_A Z_B$.

Odvození vztahu pro vnitřní energii

Teď tedy již známe tvar kanonické rozdělovací funkce až na hodnotu konstanty β , o které ale víme, že je univerzální, tj. má stejnou hodnotu pro všechny systémy. Její hodnotu neodvodíme teoreticky, ale musíme ji určit na základě experimentu – k tomu potřebujeme najít vztah, který nám propojí mikroskopický popis pomocí rozdělovací funkce ρ či statistického integrálu Z s nějakou měřitelnou makroskopickou veličinou, např. vnitřní energií systému U , kterou ztotožníme se střední hodnotou energie

$$U = \bar{E} = \int_{f.p.} E \rho(E) d\Phi = \frac{1}{Z} \int_{f.p.} E \exp(-\beta E) d\Phi.$$

Povšimneme si, že platí

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E) = -E \exp(-\beta E).$$

což dosadíme do vztahu pro U

$$U = -\frac{1}{Z} \int_{f.p.} \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E) d\Phi.$$

Exponenciála je hladká funkce, můžeme tedy prohodit derivaci a integrál⁴ a pokračovat ve výpočtu

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi.$$

Integrál, který jsme v posledním výrazu dostali, je definiční vztah pro statistický integrál (viz vztah 4.9), takže dostáváme

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}.$$

⁴Matematici celý tento postup nazývají derivace podle parametru.

Tento vztah můžeme ještě upravit s použitím vzorce pro derivaci složené funkce na

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \quad (4.11)$$

což je tvar výhodnější pro následující výpočty.

Výpočet konstanty β

Vraťme se teď ke hledání tvaru kanonické funkce ρ . Chybí nám určit hodnota konstanty β . Protože je stejná pro všechny systémy, vezměme si nějaký jednoduchý systém – např. systém N stejných částic jednoatomového ideálního plynu – pro něj spočteme vnitřní energii U a z porovnání s experimentálně určenou hodnotou najdeme β .

Z molekulové fyziky víme, že vnitřní energie U a tepelná kapacita C_V jednoatomového plynu je rovna

$$U = \frac{3}{2} N k_B T, \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad (4.12)$$

kde T je termodynamická teplota a $k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta, jejíž hodnota byla určena experimentálně.

Pojďme teď U a C_V spočítat. Začneme statistickým integrálem Z . Označme složky hybnosti první částice jako p_1, p_2 a p_3 , druhé částice p_4, p_5 a p_6 atd. Protože se jedná o ideální plyn (interakci mezi částicemi zanedbáváme, částice můžeme s dobrou přesností považovat za hmotné body) a neuvažujeme ani žádné vnější silové pole, je celková energie systému rovna součtu kinetických energií částic

$$E = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m}, \quad (4.13)$$

kde m je hmotnost jedné částice. Energii dosadíme do vztahu 4.9 pro statistický integrál

$$Z = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{f.p.} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m}\right) d\Phi. \quad (4.14)$$

Integraci přes fázový prostor rozdělíme na integraci přes jeho prostorovou a hybnostní část

$$Z = \int_{\text{prostor.f.p.}} 1 d\Phi_x \int_{\text{hybnost.f.p.}} \prod_{k=1}^{3N} \exp\left(-\beta \frac{p_k^2}{2m}\right) d\Phi_p$$

a dále rozdělíme integraci na integrály přes jednotlivé souřadnice fázového prostoru

$$Z = \prod_{j=1}^N \left(\int_V 1 dV_j \right) \prod_{k=1}^{3N} \left(\int_{p_k=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_k^2}{2m}\right) dp_k \right), \quad (4.15)$$

kde V je objem, ve kterém se částice mohou pohybovat a dV je infinitezimální část tohoto objemu zapsaná v souřadnicích j -té částice. Protože energie nezávisí na prostorových souřadnicích, integrace přes souřadnice každé částice je rovna objemu systému V , tj. celkově dostaneme z prostorové části vztahu výraz V^N . Dále jsme využili vzájemné nezávislosti jednotlivých složek hybnosti a vícenásobný integrál jsme rozdělili na součin jednoduchých integrálů přes jednotlivé složky hybnosti.⁵ Všechny tyto integrály se ale liší jen označením integrační proměnné, takže dávají stejnou hodnotu, tj. můžeme psát

$$Z = V^N \left(\int_{p=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \right)^{3N}.$$

Integrál, který nám ve výrazu zbyl, je tzv. Gaussův integrál, jehož hodnotu známe. Dostáváme

$$Z = V^N \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right)^{3N} = V^N \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2}, \quad (4.16)$$

což je hledaný statistický integrál Z pro systém N částic jednoatomového ideálního plynu uzavřeného v objemu V .

Dosaďme teď nalezené Z (vztah 4.16) do vztahu pro vnitřní energii 4.11

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(V^N \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} \right) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2m\pi) - \frac{3N}{2} \ln \beta \right) = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta}. \end{aligned}$$

Získaný vztah porovnáme se vztahem pro vnitřní energii 4.12, který známe z molekulové fyziky

$$\frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

a dostáváme, že konstanta β se rovná

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (4.17)$$

Uvědomme si, že se opravdu jedná o konstantu, protože popisujeme výhradně systémy v rovnováze, takže teplota T zde figuruje jako konstantní parametr, který určuje podmínky, za kterých se rovnováha ustanovila. Tím jsme získali úplný tvar rozdělovací funkce

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad \text{kde } Z = \int_{f.p.} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi. \quad (4.18)$$

⁵Složka hybnosti může mít i zápornou hodnotu, pokud se částice pohybuje proti směru dané osy. Budeme uvažovat všechny hybnosti, i ty extrémně vysoké. Uvědomme si ale, že hodnota integrované funkce je pro velké hodnoty složek hybnosti (kladné i záporné) extrémně malá, takže bychom dostali prakticky stejné výsledky i v případě, že bychom udělali někde hranici a řekli, že takto velké hybnosti již být nemohou (třeba odpovídající nadsvětelným rychlostem). Uvažování všech hodnot nám ale zjednodušuje výpočet.

I když jsme našli vztah mezi β a T , přesto budeme v následujících výpočtech β i nadále používat, protože zpřehledňuje výpočty, a vztah 4.17 použijeme typicky až v závěru výpočtu.

Jak uvidíte z dalších výpočtů, tak pro statistickou fyziku je mnohem praktičtější používat místo termodynamické teploty T konstantu β , vztahy jsou pak jednodušší a přehlednější. Vzhledem k tomu, že se jedná o monotónní funkci teploty T , tak β je vlastně jen jinou empirickou teplotou. Jako ilustraci výhodnosti β si uvedme formulaci třetího termodynamického zákona. Zůstaňme u toho nejjednoduššího a nejznámějšího znění – konečným počtem kroků nelze dosáhnout nulové termodynamické teploty – což obvykle lidem, kteří se s ním seznamují poprvé, přijde podivné a vyžaduje to detailnější komentář, proč tomu tak je. Pokud bychom to přeformulovali pomocí β , dostaneme, že konečným počtem kroků nelze dosáhnout empirické teploty $\beta \rightarrow \infty$, což je i při prvním seznámení velmi přirozené a nepřekvapivé.

Diskrétní systém

Ve výše uvedeném odvození jsme uvažovali systém popsaný veličinami se spojitými hodnotami, jako je poloha nebo hybnost klasických hmotných bodů. Provedme stejnou úvahu i pro systém, který má jen určitý počet možných stavů (diskrétní, kvantový) a tedy i energií. Odvození provedeme pro konečný počet mikrostavů, ale lze ho provést i pro spočetný počet. Rozdělovací funkce zde má význam pravděpodobnosti, že systém je v daném mikrostavu (tj. není to hustota pravděpodobnosti). Úplně stejnými úvahami o nezávislosti systému A a okolí B dospějeme k tomu, že kanonická rozdělovací funkce ρ musí mít také tvar

$$\rho = A \exp(-\beta E), \quad (4.19)$$

kde E je energie daného mikrostavu. Při výpočtu normovací konstanty A vyjdeme z toho, že ρ chceme interpretovat jako pravděpodobnost. Protože jeden z mikrostavů nastat musí, dostáváme

$$1 = \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} A \exp(-\beta E_j) = A \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} \exp(-\beta E_j), \quad (4.20)$$

odkud dostáváme pro statistickou sumu Z vztah

$$Z = \frac{1}{A} = \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} \exp(-\beta E_j). \quad (4.21)$$

Výraz pro β je stejný jako ve spojitém případě.

Tím jsme získali úplný tvar rozdělovací funkce i pro diskrétní případ

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad \text{kde } Z = \sum_{j=1}^{\text{počet mikrostavů}} \exp(-\beta E_j). \quad (4.22)$$

Úkol 4.1 Spočítejte Z pro následující jednoduché diskrétní systémy.

- System obsahující jedinou částici, která může mít energii ϵ_1 nebo ϵ_2 .
- System se 3 částicemi, které každá mohou mít nezávisle na sobě energii ϵ_1 nebo ϵ_2 .
- Zobecněte předchozí případ na systém N částic.
- System obsahující jednu, resp. více částic, pokud každá může nabývat právě 4 různé energie.
- System obsahující jedinou částici, která může nabývat energii ve tvaru $E = k\epsilon$, kde ϵ je pevně daná konstanta a $k = 0, 1, 2, 3, \dots$

Doplňme ještě vyjádření Z pomocí váhového faktoru $g = g(E)$ pro spojitý případ

$$Z = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{E=E_{min}}^{\infty} \exp(-\beta E) g(E) dE. \quad (4.23)$$

A v případě diskrétního (kvantového) systému pomocí stupně degenerace energetické hladiny $g = g(E)$

$$Z = \sum_{j=1}^{\text{počet mikrostavů}} \exp(-\beta E_j) = \sum_{k=0}^{\infty} \exp(-\beta E_k) g(E_k). \quad (4.24)$$

Zde je názorně vidět, že v prvním vyjádření sčítáme přes všechny mikrostavy, které může systém nabývat, a ve druhém sčítáme „jen“ přes všechny možné energie, ale „příslušnou exponenciálu“ násobíme počtem mikrostavů s danou energií, proto jsou výsledky totožné.

Úkol 4.2 Vlastními slovy formulujte význam statistického integrálu/sumy Z .

Určete jednotku Z pro různé situace, např. systém obsahující jedinou částici, několik částic, diskrétní systém s konečným počtem možných energií, až po zcela obecně zadaný systém popsany N dvojicemi sdružených proměnných – zobecněnými souřadnicemi q_j a k nim příslušejícími zobecněnými hybnostmi p_j .

Neinteragující částice

Následující odvození zobecňuje výsledky Úkolu 4.1, kde naleznete ilustraci na konkrétním příkladě s malým počtem částic.

Uvažujme systém N stejných navzájem neinteragujících částic. V takovém případě lze celkovou energii systému napsat jako součet energií (kinetických i potenciálních) jednotlivých částic, tj. můžeme psát

$$E = \sum_{k=1}^N E_k, \quad (4.25)$$

kde $E_k = E_k(\vec{r}_k, \vec{p}_k)$ je energie k -té částice a závisí jen na její poloze \vec{r}_k a hybnosti \vec{p}_k , nikoli na polohách či hybnostech ostatních částic. Spočítejme statistický integrál tohoto systému

$$Z = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{f.p.} \exp(-\beta \sum_{k=1}^N E_k) d\Phi = \prod_{k=1}^N \int_{f.p.} \exp(-\beta E_k) d\Phi_k,$$

kde Φ_k je element fázového prostoru k -té částice. Při poslední úpravě jsme využili skutečnost, že celková energie k -té částice E_k nezávisí na souřadnicích ostatních částic. Protože částice jsou stejné, bude stejný i výraz pro jejich energii a budou mít stejný jednočásticový fázový prostor. To znamená, že všechny integrály jsou shodné a můžeme psát

$$Z = \left(\int_{f.p.} \exp(-\beta E_1) d\Phi_1 \right)^N.$$

Integrál v závorce je statistickým integrálem Z_1 systému, který by obsahoval právě jednu částici, tedy

$$Z = Z_1^N. \quad (4.26)$$

Tento vztah můžeme slovně vyjádřit tak, že pokud máme systém stejných a navzájem neinteragujících částic, pak nám stačí spočítat statistický integrál pro systém s jedinou částicí a výsledek umocnit na počet částic.

Úkol 4.3 Prohlédněte si výpočet Z pro jednoatomový ideální plyn, který jsme použili při odvození vztahu pro β . Šlo by v něm vzorec 4.26 použít?

Úkol 4.4 Odvodte vztah obdobný vztahu 4.26 i pro statistickou sumu diskrétních systémů.

Úkol 4.5 Uvažujme systém, ve kterém mohou jednotlivé částice nabývat právě dvě různé energie. Celkem jsou v systému dvě částice. Určete statistickou sumu pro případ

- rozlišitelných částic,
- nerozlišitelných bosonů,
- nerozlišitelných fermionů.

Diskutujte použitelnost vztahu 4.26 v jednotlivých situacích.

4.2 Systém neinteragujících harmonických oscilátorů

Než se pustíme do odvozování dalších vztahů, pojdme si ukázat, jak využít rozdělovací funkci, ale zejména statistický integrál a sumu na konkrétním příkladě, který je sice velmi zjednodušený, ale nějaké výsledky srovnatelné s realitou také dává.

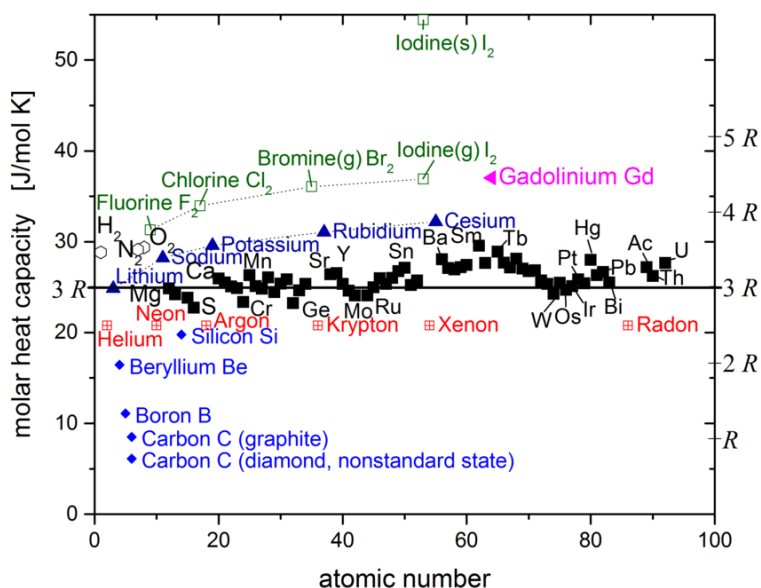
Uvažujme systém N stejných jednodimenzionálních harmonických oscilátorů, které kmitají nezávisle na sobě. Můžeme ho brát jako opravdu hodně jednoduchý model krystalu, ve kterém atomy kmitají kolem svých rovnovážných poloh nezávisle na sobě a se stejnou frekvencí. Každý takový atom představuje 3 nezávislé jednodimenzionální harmonické oscilátory, tj. pokud by krystal měl N_{atom} atomů, pak se jedná o systém $3N_{atom}$ oscilátorů.

V rámci **klasické fyziky** můžeme pro energii jednoho oscilátoru psát:

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

a statistický integrál jednoho oscilátoru je

$$Z_1 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}\right) dx \right) =$$



Obrázek 4.2: Na obrázku je závislost molární tepelné kapacity jednotlivých prvků při teplotě 25 °C na atomovém čísle. Uvedena je hodnota pro plynný bróm, pro jód je uvedena hodnota jak pro pevné, tak plynné skupenství (převzato z [1])

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta m \omega^2}{2}}} = \left(\frac{2\pi}{\beta\omega} \right).$$

Pro N oscilátorů tedy statistický integrál bude mít tvar

$$Z = \left(\frac{2\pi}{\beta\omega} \right)^N.$$

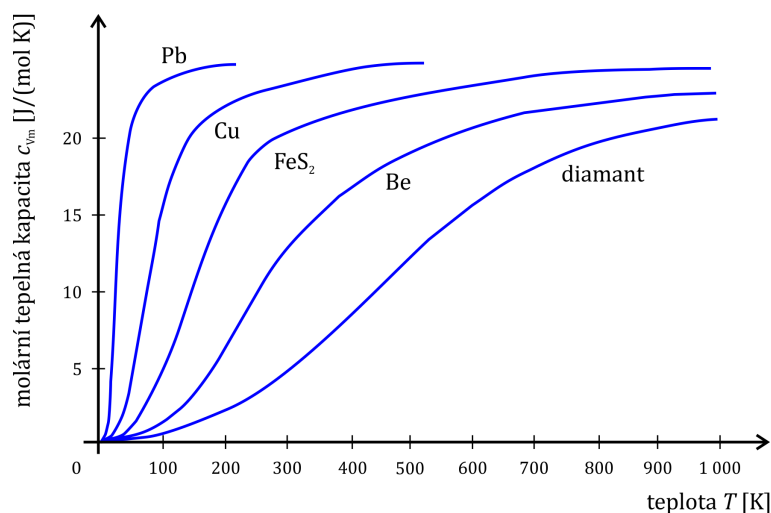
A odtud spočítáme vnitřní energii (střední hodnotu energie) U

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} (N \ln(2\pi) - N \ln \beta - N \ln \omega) = \frac{N}{\beta} = N k_B T$$

a tepelnou kapacitu

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k_B, \quad (4.27)$$

což odpovídá Dulongovu-Petitovu zákonu, který popisuje chování tepelné kapacity krystalu pro vyšší teploty.



Obrázek 4.3: Závislost tepelné kapacity na teplotě pro vybrané materiály, Dulongův-Petitův zákon, vytvořeno na základě [2]

Dulongův-Petitův zákon říká, že molární tepelná kapacita všech krystalů je stejná (viz graf na obr. 4.2). Z posledního vztahu vidíme, že celková tepelná kapacita nezávisí na hmotnosti atomu (oscilátoru), pouze na jejich počtu. Můžeme ho upravit tak, že počet oscilátorů N nahradíme počtem atomů N_{atom} , který vyjádříme pomocí látkového množství n

$$C_V = Nk_B = 3N_{atom}k_B = n 3N_A k_B$$

takže vidíme, že molární tepelná kapacita⁷ $c_{V,m}$ je rovna

$$c_{V,m} = \frac{C_V}{n} = 3N_A k_B, \quad (4.28)$$

což je opravdu konstanta. Ale měrná tepelná kapacita c_V , se kterou se setkáváme častěji, závisí na molární hmotnosti M_m , která se pro různé krystaly liší

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{\frac{m}{M_m} 3N_A k_B}{m} = \frac{3N_A k_B}{M_m}.$$

Na obrázku 4.3 je závislost molární tepelné kapacity na teplotě pro několik látek. Z obrázku je patrné, že konstantní tepelná kapacita je až pro dostatečně vysoké teploty a také, že tato hranice je různá pro různé látky.

⁷Součin $N_A k_B = R$ se nazývá univerzální plynová konstanta. Porovnejte tento výsledek také s ekvipartičním teorémem.

Úkol 4.6 Pomocí středoškolských tabulek ověřte vztahy 4.27 a 4.28.

Pro běžné teploty tedy výsledek našeho velmi jednoduchého modelu odpovídá chování reálných krystalů. Z experimentu ale víme, že při velmi nízkých teplotách tepelná kapacita klesá⁸ a její pokles odpovídá $C_V \sim T^3$. Zkusme, zda by toto odlišné chování při nízkých teplotách nešlo vysvětlit pomocí kvantového výpočtu.

V **kvantové mechanice** je energie harmonického oscilátoru kvantována a může nabývat hodnot

$$E_j = \hbar\omega \left(j + \frac{1}{2} \right), \text{ kde } j = 0, 1, 2, \dots$$

Spočítejme statistickou sumu Z_1 pro jeden oscilátor

$$Z_1 = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(j+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega j}.$$

Vidíme, že máme sečíst geometrickou řadu, jejíž kvocient je roven $q = e^{-\beta\hbar\omega}$. Součet nekonečné geometrické řady je roven $\frac{a_0}{1-q}$. Protože první člen řady označený jako a_0 je roven jedné, dostáváme

$$Z_1 = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}},$$

což po úpravě dává

$$Z_1 = \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}.$$

Pro N oscilátorů dostáváme

$$Z = \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)^{-N} = 2^{-N} \left[\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^{-N}.$$

Spočítáme vnitřní energii

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -(-N) \frac{\cosh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right) = \frac{1}{2} N \hbar\omega \coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)$$

$$U = \frac{1}{2} N \hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (4.29)$$

⁸Naše neklesající tepelná kapacita i při teplotách blízkých absolutní nule porušuje třetí termodynamický zákon. Proto je zřejmé, že náš model nepopisuje dobře reálný systém za takovýchto teplot.

a tepelnou kapacitu

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} N \hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) = \frac{1}{2} N \hbar \omega \frac{-1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} \left(-\frac{\hbar \omega}{2k_B T^2} \right)$$

$$C_V = N \frac{\hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2} \sinh^{-2} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right). \quad (4.30)$$

Pokud nejste příliš zkušení ve výpočtech s hyperbolickými funkcemi, můžete veškeré výpočty provést i s exponenciálami, výrazy jsou jen o maličko delší. Pro vnitřní energii dostaneme

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right) = N \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)}{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)}$$

a pro tepelnou kapacitu dostaneme (převědeme si nejprve derivaci podle teploty na derivaci dle parametru β)

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} N \frac{1}{2} \hbar \omega \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)}{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)},$$

což musíme derivovat jako součin

$$C_V = -\frac{1}{k_B T^2} N \frac{1}{2} \hbar \omega \cdot$$

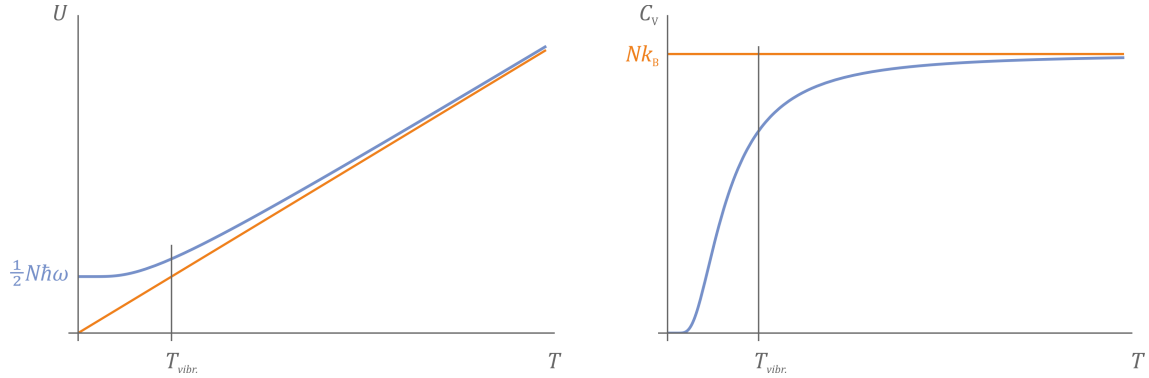
$$\frac{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right) \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right) - \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right) \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)}{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)^2} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right) =$$

$$= -\frac{N \hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2} \frac{-4}{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \right)^2} = \frac{N \hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)^{-2}.$$

Závislost vnitřní energie a tepelné kapacity na teplotě je znázorněna grafy na obr. 4.4. Z nich vidíme, že při vysokých teplotách je vnitřní energie úměrná teplotě a tepelná kapacita konstantní, což se shoduje s klasickým výpočtem. Při velmi nízkých teplotách klesá tepelná kapacita k nule, jak vyžaduje třetí termodynamický zákon. Vnitřní energie neklesne k nule, ale má nenulovou hodnotu rovnou $\frac{1}{2} N \hbar \omega$ (viz výpočet limity 4.31).

Pojďme uvedená pozorování podpořit i výpočtem limit pro vysoké i nízké teploty. Začneme **vysokými teplotami**

$$T \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \xi = \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \rightarrow 0.$$



Obrázek 4.4: Tvar závislosti vnitřní energie U (vlevo) a tepelné kapacity C_V (vpravo) na teplotě T pro systém oscilátorů – klasický výpočet oranžově, kvantový výpočet modře

Pro velmi malé hodnoty ξ můžeme použít rozvoj

$$\sinh \xi = \xi + \frac{1}{3!}\xi^3 + \dots \quad \text{a} \quad \cosh \xi = 1 + \frac{1}{2!}\xi^2 + \dots$$

takže pro vnitřní energii dostaneme

$$\begin{aligned} U &= \frac{N\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = Nk_B T \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \frac{\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \doteq \\ &\doteq Nk_B T \frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2\right)}{\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \frac{1}{6}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^3 + \dots} \rightarrow Nk_B T \end{aligned}$$

a pro tepelnou kapacitu

$$C_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \sinh^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = Nk_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2}{\left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \frac{1}{3}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^3 + \dots\right]^2} \rightarrow Nk_B.$$

I limity můžeme spočítat bez použití hyperbolických funkcí. Pro vnitřní energii

$$\begin{aligned} U &= Nk_B T \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \frac{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right)}{\left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right)} = Nk_B T \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \frac{1 + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots + 1 - \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots}{1 + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots - 1 + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots} = \\ &= Nk_B T \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \frac{2 + \dots}{2\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots} \doteq Nk_B T. \end{aligned}$$

Pro tepelnou kapacitu dostaneme

$$C_V = Nk_B 4 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}\right)^{-2} =$$

$$= Nk_B \frac{4 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots - 1 + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots \right)^2} = Nk_B \frac{4 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2}{\left(2 \frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \dots \right)^2} \doteq Nk_B.$$

Vidíme, že kvantový výpočet dává pro velké teploty výsledky shodné s výpočtem klasickým. Postupné „přibližování“ kvantového výpočtu ke klasickému při zvyšování teploty T je patrné zejména na grafech 4.4. Ještě by bylo dobré se zamyslet, co to znamená vysoké teploty. Rozvoje děláme za předpokladu

$$\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad T \gg \frac{\hbar\omega}{2k_B} = T_{vibr.},$$

což nám po dosazení hodnot $\hbar \doteq 10^{-34}$ J s, $k \doteq 10^{-23}$ J/K a typické maximální frekvence, při kterých kmitají atomy v krystalu $\omega \approx 10^{12}$ s⁻¹, dává⁹

$$T \gg T_{vibr.} = \frac{10^{-34} \cdot 10^{12}}{2 \cdot 10^{-23}} \text{ K} = 5 \text{ K},$$

takže vidíme, že za vysoké teploty můžeme s dobrou přesností považovat i pokojové teploty.

Pojďme se teď podívat na chování vnitřní energie a tepelné kapacity **při nízkých teplotách**. Pro

$$T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \rightarrow \infty$$

dostaneme

$$U = \frac{1}{2} N \hbar \omega \frac{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} + e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)} \rightarrow \frac{1}{2} N \hbar \omega \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} + 0}{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - 0} = \frac{1}{2} N \hbar \omega, \quad (4.31)$$

což odpovídá tomu, že všechny oscilátory jsou v základním stavu (mají nejnižší možnou energii, jedná se o tzv. nulové kmity).

Pokud provedeme limitu pro tepelnou kapacitu, dostaneme

$$C_V = Nk_B 4 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right)^{-2} \rightarrow 4Nk_B \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - 0} \right)^2 \rightarrow 0,$$

což znamená, že tepelná kapacita klesá se snižující se teplotou k nule. I když nám limita vyšla správně, tak z experimentu víme, že pro velmi nízké teploty se tepelná kapacita

⁹Uvedená hodnota $T_{vibr.}$ udává polohu „schodu“ v grafu tepelné kapacity (viz obr. 4.4).

krystalu chová jako T^3 . Nám ale v tomto modelu vyšla tepelná kapacita jako sudá funkce teploty, tj. rozhodně se nemůže chovat v souladu s experimentem.

Tento extrémně jednoduchý model se poměrně dobře shoduje s vlastnostmi krystalu zejména za pokojových teplot. Při nízkých teplotách nám kvantový výpočet dal výsledek, který není ve sporu s třetím termodynamickým zákonem, ale průběh závislosti tepelné kapacity při velmi nízkých teplotách stále neodpovídá experimentu (další jeho zpřesnění najdete v kapitole 6).

V této podkapitole jsme zkusili prozkoumat jeden ze systémů, další příklady, již více odpovídající realitě, najdete v kapitole 5. V této kapitole budeme pokračovat teoretičtějšími partiemi.

4.3 Ekvipartiční teorém a tepelná kapacita víceatomových plynů

Úvodní úvahy

Z termodynamiky či molekulové fyziky známe ekvipartiční teorém ve znění, že

*na každý stupeň volnosti připadá střední hodnota energie
o velikosti $\frac{1}{2}k_B T$ na každou částici.*

V nejjednodušších formulacích se mluví jen o stupních volnosti translačního pohybu pro soustavu neinteragujících hmotných bodů (tj. řeší se ideální jednoatomový plyn). Jednoatomová molekula plynu má tři stupně volnosti, neboť její poloha v prostoru je jednoznačně určena třemi souřadnicemi. Její pohyb je chaotický, žádný směr není preferován. Energie jedné částice je dána jako $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$, tj. třemi kvadratickými členy. Vnitřní energie a tepelná kapacita systému N takových částic je dána již dříve zmíněným vztahem (4.12)

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad C_V = \frac{3}{2}Nk_B.$$

U dvouatomových molekul musíme uvažovat i další stupně volnosti. Lze k tomu přistoupit dvěma způsoby.

1. Dvě nezávislé částice (atomy) by znamenaly šest stupňů volnosti, ale jeden se „spotřebuje“ na vazebnou podmínku stanovující pevnou vazebnou vzdálenost mezi atomy.

plyn		M_m g mol	c_V kJ kg K	c_{Vm} J mol K	c_{Vm}/R	c_p kJ kg K	c_p/c_V
helium	He	4,003	3,21	12,8	1,54	5,2	1,63
neon	Ne	20,180	0,63	12,7	1,52	1,03	1,64
argon	Ar	39,948	0,32	12,8	1,53	0,52	1,65
krypton	Kr	83,800	0,15	12,6	1,51	0,25	1,69
xenon	Xe	131,293	0,10	13,1	1,57	0,16	1,67
vodík	H ₂	2,016	10,2	20,6	2,47	14,4	1,41
dusík	N ₂	28,013	0,74	20,7	2,49	1,04	1,40
kyslík	O ₂	31,998	0,66	21,1	2,53	0,92	1,40
chlorovodík	HCl	36,461	0,58	21,1	2,54	0,8	1,39
oxid uhelnatý	CO	28,010	0,74	20,7	2,49	1,04	1,40
oxid dusnatý	NO	30,006	0,72	21,6	2,59	1,0	1,39
oxid uhličité	CO ₂	44,010	0,65	28,6	3,43	0,84	1,29
sulfan	H ₂ S	34,079	0,80	27,3	3,27	1,0	1,31
amoniak	NH ₃	17,031	1,66	28,3	3,39	2,1	1,30
oxid siřičitý	SO ₂	64,064	0,50	32,0	3,84	0,64	1,27
methan	CH ₄	16,043	1,69	27,1	3,25	2,21	1,31
ethan	C ₂ H ₆	30,069	1,45	43,6	5,23	1,73	1,19
ethen = etylén	C ₂ H ₄	28,053	1,25	35,1	4,20	1,55	1,24
ethin = acetylen	C ₂ H ₂	26,037	1,37	35,7	4,28	1,67	1,23

Tabulka 4.1: Tepelné kapacity vybraných jednoatomových, dvouatomových a víceatomových plynů, údaje převzaty z [4]

2. Pokud se budeme na molekulu dívat jako na tuhé těleso, dostáváme obecně tři stupně volnosti dané translačním pohybem molekuly jako celku a tři stupně volnosti dané jejím rotačním pohybem. Dvouatomová molekula má ale tvar „úsečky“, proto rotace kolem přímky procházející oběma atomy má nulovou energii (moment setrvačnosti rotace kolem této osy je nulový), takže má smysl uvažovat jen rotace kolem dvou na sebe kolmých os kolmých zároveň i na spojnici atomů. I takto dostáváme celkem $3 + 2 = 5$ stupňů volnosti.

Každému stupni volnosti přísluší ve vztahu pro energii jedné molekuly člen, ve kterém je složka hybnosti (translační či úhlové) v druhé mocnině. Pro vnitřní energii dvouatomového ideálního plynu dostáváme podle ekvipartičního teorému

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T, \quad C_V = \frac{5}{2}Nk_B.$$

Z předchozích úvah plyne, že u nelineárních molekul by mělo být šest stupňů volnosti a vnitřní energie by měla být rovna tedy $U = 3Nk_B T$, což ale měření již úplně neodpo-

vidá. Experimentální hodnoty pro vybrané plyny jsou uvedeny v tabulce 4.1. Pro molární tepelnou kapacitu při konstantním objemu platí

$$c_{V,m} = c_V M_m = \text{konst. } N_A k_B = \text{konst. } R.$$

kde $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ je tzv. univerzální plynová konstanta. Uvedená konstanta je spočítána ve zvýrazněném sloupci. Vidíme, že pro jednoatomové plyny (první část tabulky) nám vychází konstanta velmi blízká hodnotě $3/2$ a pro dvouatomové molekuly (druhá a třetí část tabulky) blízká $5/2$, což je ve shodě s teorií.

Ve spodní části tabulky 4.1 jsou uvedené plyny se složitějšími molekulami a vidíme, že je jejich tepelná kapacita vyšší než námi zatím předpovězená hodnota. Můžeme nás napadnout, zda je správné uvažovat molekuly jako tuhá tělesa, resp. soustavy pevně rozmístěných hmotných bodů (atomů). Atomy kolem svých rovnovážných poloh v molekule kmitají. To by mělo přinést další členy do výrazu pro energii jedné molekuly. Když se vrátíme k dvouatomové molekule a bude uvažovat kmitání jako zkracování a prodlužování vzájemné vzdálenosti obou atomů, pak nám přinese do výrazu pro energii jedné molekuly dva členy – kinetickou a potenciální energii

$$E_{kmitani} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2,$$

kde x je vzájemná vzdálenost obou atomů a ω frekvence kmitání. Je ale otázkou, jak tyto členy započítat do „stupňů volnosti“ zmíněných v úvodním znění ekvipartičního teorému. „Zrušením“ pevné vzdálenosti obou atomů by tedy mělo být 6 stupňů volnosti (podle toho, jak jsme rozuměli stupňům volnosti v teoretické mechanice), na druhou stranu se nám zde objevila nová energie (potenciální energie pružnosti – pokud si molekuly představujeme jako dva hmotné body propojené pružinou, resp. obecněji vazebná energie závislá na vzájemné vzdálenosti), a právě ze vztahu pro energii částice veškeré naše úvahy vycházejí.

V tomto místě naše jednoduché úvahy ukončíme a pustíme se do přesného výpočtu, který nám pomůže výše uvedené potíže vyřešit.

Odvození ekvipartičního teorému

Úvodní úvahy nám přinesly pozorování, že se ve výrazu pro energii jedné částice objevují ve spojení se stupni volnosti členy, ve kterých se poloha či hybnost vyskytují v druhé mocnině (tzv. kvadratické členy). Pojdme teď tedy opravdu spočítat, co nám k vnitřní energii a tepelné kapacitě dokáže říci statistická fyzika.

Budeme uvažovat N navzájem neinteragujících částic, což nám umožní spočítat statistický integrál celého systému jako N -tou mocninu statistického integrálu pro jednu částici (viz

4.26). Dále budeme předpokládat, že energie jedné částice se dá napsat jako součet dvou částí – kvadratických členů a pak nějakého případného dodatku, tj.

$$E = \sum_{k=1}^s A_k q_k^2 + B(q_{s+1}, \dots, q_n), \quad (4.32)$$

kde q_k jsou souřadnice fázového prostoru (nezáleží na tom, zda se jedná o prostorové souřadnice nebo hybnosti, případně v jejich zobecněné formě), A_k jsou konstanty, s označuje počet kvadratických členů a B je funkce souřadnic, které nemají ve výrazu pro energii pouze kvadratický člen. Dále připouštíme, že energie částice může mít i nějakou další, nekvalitickou složku B , ale v ní se vyskytují pouze souřadnice, které nejsou v první části.

Úkol 4.7 a) Napište si vztah pro celkovou energii volné částice a určete, čemu se budou rovnat q_k , A_k , s a B .

b) Stejný úkol řešte i pro jednodimenzionální či třídimenzionální harmonický oscilátor.

c) Dále napište a diskutujte případ dvou hmotných bodů spojených pružinou (model dvouatomové molekuly). Použijte jednak souřadnice obou hmotných bodů, jednak souřadnice hmotného středu a vzájemné relativní souřadnice. Diskutujte vhodnost obou přístupů.

d) Napište vztah pro celkovou energii hmotného bodu obíhajícího v poli centrální gravitační (či elektrostatické) síly. Má tato energie výše uvedený tvar? Pokud ano, určete hodnoty jednotlivých částí. Případně zdůvodněte, proč ne.

Spočtěme teď statistický integrál Z_1 pro jednu částici

$$Z_1 = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{f.p.} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^s A_k q_k^2 - \beta B(q_{s+1}, \dots, q_n)\right) dq_1 dq_2 \dots dq_n.$$

Integrál rozdělíme na dílčí integrály podle souřadnic

$$Z_1 = \left[\prod_{k=1}^s \int_{q_k=-\infty}^{\infty} \exp(-\beta A_k q_k^2) dq_k \right] \int \exp(-\beta B(q_{s+1}, \dots, q_n)) dq_{s+1} \dots dq_n,$$

kde integrály podle prvních s souřadnic v hranaté závorce jsou tzv. Gaussovy integrály a můžeme je spočítat. Poslední integrál (obsahující neznámou funkci B) spočítat nemůžeme, označíme tedy jeho hodnotu¹⁰ jako $Z_{\text{další}}$

$$Z_1 = \prod_{k=1}^s \sqrt{\frac{\pi}{\beta A_k}} \cdot Z_{\text{další}} = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{s/2} \sqrt{\frac{1}{A_1 \cdot \dots \cdot A_s}} \cdot Z_{\text{další}}.$$

¹⁰ $Z_{\text{další}}$ nezávisí sice na polohových ani hybnostních souřadnicích, ale může záviset na β .

Statistický integrál systému s N takovými částicemi bude roven $Z = (Z_1)^N$.

Spočítejme teď vnitřní energii tohoto systému pomocí vztahu 4.11

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{sN}{2} \ln \pi - \frac{sN}{2} \ln \beta - \frac{N}{2} \ln(A_1 \dots A_s) + \ln Z_{\text{další}} \right) = \\ &= \frac{sN}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial \ln Z_{\text{další}}}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

Po dosazení za β a označení druhého členu jako $U_{\text{další}}$, dostáváme

$$U = s \frac{1}{2} N k_B T + U_{\text{další}}, \quad C_V = s \frac{1}{2} N k_B + c_{V\text{další}}, \quad (4.33)$$

což můžeme interpretovat tak, že na každou souřadnici (prostorovou či hybnostní), která má ve výrazu pro energii jedné částice právě jen kvadratický člen, dostaneme ve výrazu pro vnitřní energii člen $\frac{1}{2} N k_B T$ a ve výrazu pro tepelnou kapacitu příspěvek $\frac{1}{2} N k_B$ nezávislý na teplotě. Tím jsme si ukázali, které souřadnice se „započítávají do tzv. stupňů volnosti“ ve zjednodušeném vyjádření ekvipartičního teorému na začátku této podkapitoly. Ostatní souřadnice ale mohou do celkové energie přispívat také.

Dvouatomový ideální plyn

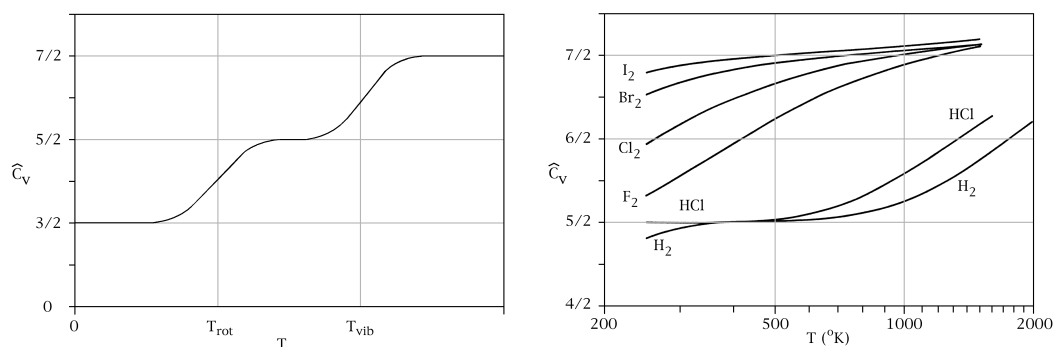
Vraťme se zpět k dvouatomovému ideálnímu plynu. Celková energie jedné molekuly obsahuje 3 kvadratické členy za její translační pohyb (3 složky hybnosti hmotného středu), dva členy odpovídající rotaci molekuly¹¹ (úhlová rychlost kolem dvou os kolmých na spojnici atomů) a dva členy odpovídající kmitání (zde je člen jak s hybností relativního pohybu, tak s relativní souřadnicí). Z experimentu ale víme, že za běžných podmínek se hodnoty vnitřní energie a tepelné kapacity dvouatomových plynů velmi blíží hodnotám odpovídajících pouze pěti, nikoli všech sedmi stupňům volnosti. Proč tomu tak je?

Celý výpočet jsme udělali klasicky. Ale z předchozí podkapitoly 4.2 již víme, že tento přístup u kmitání selhává pro „nízké teploty“. Přesnější výpočet je kvantový, který dává výsledky ve shodě s experimentem jak pro nízké, tak pro vysoké teploty, pro které jeho výsledky odpovídají klasickému výpočtu. Vnitřní energie a tepelná kapacita systému nein-teragujících oscilátorů jsou dány vztahy 4.29 a 4.30, jsou zobrazeny na obr. 4.4. Zejména z grafu je dobře patrné, že pro nízké teploty je tepelná kapacita nulová, potom v poměrně malém intervalu teplot naroste a potom zůstává prakticky konstantní. Teplotě $T_{\text{vibr.}}$, při které se hodnota tepelné kapacity změní, se říká vibrační, označíme ji $T_{\text{vibr.}}$ a její hodnotu

¹¹Moment setrvačnosti sice závisí na vzdálenosti, ale můžeme předpokládat, že výchylky z rovnovážných poloh obou atomů při kmitání budou velmi malé vzhledem ke vzdálenosti obou atomů. Díky tomu zde uvažujeme moment setrvačnosti jako konstantu.

plyn		vibrační teplota $T_{vibr.}$	rotační teplota $T_{rot.}$
vodík	$^1\text{H}_2$	6 332 K	88 K
těžký vodík	$^2\text{H}_2$	4 487 K	44 K
dusík	N_2	3 393 K	2,9 K
kyslík	O_2	2 274 K	2,1 K
fluor	F_2	1 283 K	1,3 K
chlor	Cl_2	805 K	0,4 K
fluorovodík	FH	5 955 K	30 K
chlorovodík	HCl	4 304 K	15 K
oxid uhelnatý	CO	3 122 K	2,8 K

Tabulka 4.2: Vibrační a rotační teploty pro vybrané dvouatomové plyny (převzato z [5])



Obrázek 4.5: Závislost tepelné kapacity na teplotě, vlevo schematický náčrtek, který ukazuje, jak se začínají uplatňovat další členy při překročení rotační a vibrační teploty, vpravo je průběh tepelné kapacity pro vybrané dvouatomové molekuly, převzato z [6]

dostaneme tak, že položíme argumenty hyperbolických funkcí ve výrazech 4.29 a 4.30 rovny jedné

$$\frac{\hbar\omega}{2k_B T_{vibr.}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_{vibr.} = \frac{\hbar\omega}{2k_B}.$$

Zjednodušeně řečeno bychom mohli říci, že pod uvedenou hraniční teplotou se tento stupeň volnosti neuplatňuje a nad ní již ano (viz graf na obrázku 4.5). Hodnoty vibračních teplot pro některé dvouatomové plyny uvádí tabulka 4.2. Vidíme z ní, že běžné teploty jsou příliš nízké na to, aby se vibrační stupně volnosti uplatnily.

Zastavme se ještě u rotačních stupňů volnosti. Stejně jako je kvantovaná energie u oscilátoru, tak díky kvantování momentu hybnosti je kvantována i rotační energie. Rotační

kinetická energie $E_{rot.}$ je úměrná druhé mocnině velikosti momentu hybnosti L^2

$$E_{rot.} = \frac{L^2}{2J},$$

kde J je moment setrvačnosti (stejně jako hmotnost představuje charakteristiku dané částice). Pokud je daný pohybový stav popsán kvantovým číslem l , pak je jeho energie rovna

$$E_{rot.} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J},$$

kde $l = 0, 1, 2 \dots$. Při výpočtu statistické sumy jedné částice musíme vzít také v úvahu, že na rozdíl od jednodimenzionálních oscilátorů jsou energetické hladiny degenerované, stupeň degenerace je roven $2l + 1$. Dostáváme dle vzorce 4.24

$$Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} l(l+1) \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}\right).$$

Tato řada se bohužel nedá analyticky sečíst.¹² Uvedme zde jen to, že průběh závislosti tepelné kapacity na teplotě má podobný charakter jako u oscilátoru. Takže i rotační stupně volnosti se uplatňují až od určité teploty, která se nazývá rotační $T_{rot.}$. Odhadnout hodnotu rotační teploty můžeme stejně jako u oscilátoru tak, že argument exponenciály ve statistické sumě položíme roven nule

$$\frac{\hbar^2}{2Jk_B T_{rot.}} = 1 \quad \Rightarrow \quad T_{rot.} = \frac{\hbar^2}{2Jk_B}. \quad (4.34)$$

Pro běžné dvouatomové plyny je rotační teplota velmi nízká (viz tab. 4.2), proto se za běžných teplot již zcela uplatňují.

Úkol 4.8 Modelujme dvouatomovou molekulu jako dva hmotné body s pevnou vzájemnou vzdáleností. Spočítejte moment setrvačnosti vůči ose kolmé spojnici obou atomů přicházející hmotným středem molekuly. Pomocí vztahu 4.34 spočítejte rotační teplotu $T_{rot.}$ a porovnejte s experimentálními údaji v tabulce 4.2.

Délky vazeb l (převzato z [5])

plyn	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	HF	HCl	CO
l [pm]	74,14	109,76	120,75	198,75	91,68	127,45	112,81

¹²Zájemci si mohou detailní rozbor vyhledat v pokročilejších textech, často pod názvem kvantový rotátor.

Diskutovali jsme kvantování vibračních i rotačních členů. Zbývají translační stupně volnosti – tj. vlastně kinetická energie volné částice. Pokud je částice prostorově neomezená, pak i v kvantovém výpočtu není její kinetická energie kvantovaná. Reálné systémy jsou ale v prostoru omezené, u systémů s makroskopickými rozměry jsou ale rozdíly mezi energetickými hladinami extrémně malé, takže efekty kvantování kinetické energie nemusíme uplatňovat.

Pojďme udělat jednoduchý odhad. Uvažujme systém s makroskopickými rozměry $L \approx 1$ m. Částice se pohybuje uvnitř volně, ale předpokládáme, že se mimo náš systém nemohou dostat, tj. uvažujeme o systému jako o nekonečné potenciální jámě (pro jednoduchost krychlové). Protože jsou složky hybností všech částic nezávislé, každá přispívá do celkové energie členem

$$E_{\text{kin.}} = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2},$$

kde $n = 1, 2, 3, \dots$ je kvantové číslo určující stav. Podobně jako u vibračních a rotačních pohybů porovnejme energii základního stavu¹³ pro $n = 1$ s výrazem $k_B T_{\text{transl.}}$.

$$k_B T_{\text{transl.}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad \Rightarrow \quad T_{\text{transl.}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2 k_B}.$$

Označíme jako M_r relativní molekulovou hmotnost a pro hmotnost molekuly potom platí $m = M_r m_u$ (atomová hmotností konstanta $m_u \doteq 1,66$ kg). Hodnoty bezrozměrné M_r pro typické molekuly se pohybují řádově v desítkách. Po dosazení řádových hodnot dostáváme

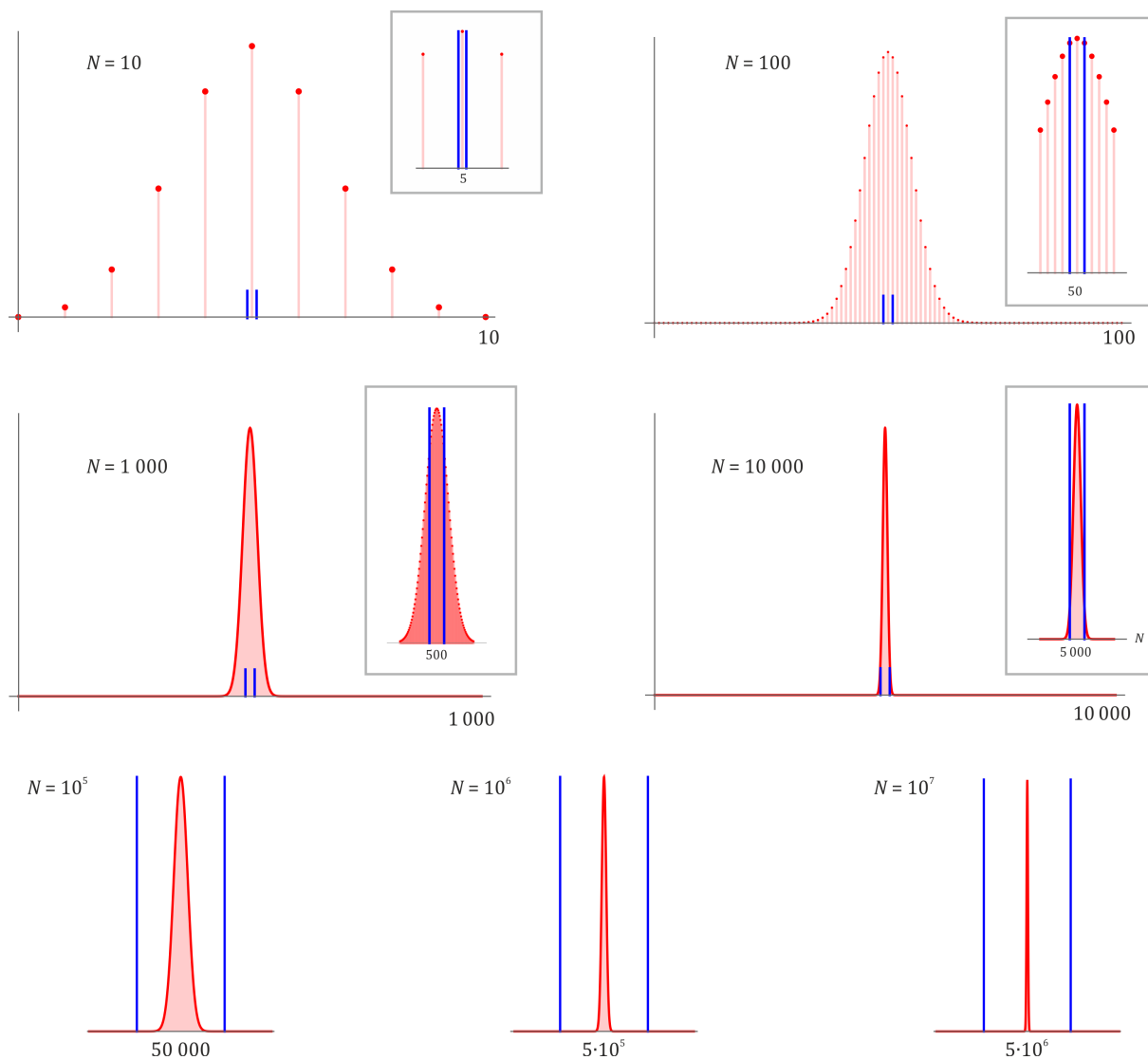
$$T_{\text{transl.}} \approx \frac{10 \cdot (10^{-34})^2}{M_r \cdot 10^{-27} \cdot 1^2 \cdot 10^{-23}} \text{ K} = \frac{10^{-17}}{M_r} \text{ K}.$$

Vidíme, že se translační energie uplatňuje už od opravdu extrémně nízkých teplot.

4.4 Význam fluktuací a mikrokanonické rozdělení

Na mikroskopické úrovni je rovnováha tzv. dynamická, což znamená, že se hodnoty mikroskopicky počítaných veličin mění kolem svých středních hodnot. Příkladem může být třeba i energie ideálního plynu – pokud spočítáme celkovou energii jako součet kinetických energií jednotlivých částic, tak se tato hodnota bude v čase měnit i v případě, že je systém v termodynamické rovnováze s okolím. Za makroskopickou veličinu – v tomto případě vnitřní energii – považujeme střední hodnotu této veličiny. Ergodická hypotéza nám umožňuje zaměnit definiční časovou střední hodnotu za střední hodnotu počítanou přes všechny mikrostavy, kterých může systém nabývat.

¹³U rotačního i vibračního pohybu jsou rozdíly mezi sousedními povolenými energiemi stejné a srovnatelné s energií stavu s $n = 1$. V nekonečné jámě se vzdálenost sousedních hladin postupně zvětšuje, takže charakter teplotní závislosti tepelné kapacity je mírně odlišný. Pro jednoduchý odhad, který zde děláme, to ale opomineme.



Obrázek 4.6: Počty mikrostavů odpovídající makrostavu charakterizovaným počtem částic pro různé počty částic systému (v rámečcích je vykreslen detail střední oblasti, pro vyšší počty částic je zobrazen už jen detail střední části grafu, modré úsečky vyznačují ve všech případech oblast jednocentní odchylky od střední hodnoty)

počet částic systému N	10	100	1 000	10 000
pravděpodobnost odchylky větší než 1 %	0,754	0,764	0,507	0,044
počet částic systému N	10^4	10^5	10^6	10^7
pravděpodobnost odchylky větší než 0,1 %	0,834	0,522	0,045	0,000

Tabulka 4.3: Pravděpodobnost, že se počet částic v levé části bude od střední hodnoty odlišovat o více než jedno procento (horní část, pro 10 a 100 částic je uvedená hodnota ještě velmi ovlivněna tím, zda zahrneme i počty na okraji uvedeného intervalu, či nikoli, pro vyšší počty částic již tato skutečnost hodnoty pravděpodobnosti významně nemění) či o více než desetinu procenta (spodní část) pro systémy s různým počtem částic. Poznámka: Pro systém s 10^7 částicemi je pravděpodobnost, že relativní odchylka počtu částic bude větší než 10^{-4} , rovna 0,527.

V této části chceme ukázat matematicky to, co známe z běžné praxe – že pokud je systém dostatečně velký, pak drobné fluktuace od rovnovážné hodnoty makroskopické veličiny (téměř) nepozorujeme a pro naše uvažování jsou podstatné pouze mikrostavy odpovídající rovnovážnému stavu. Nejprve ilustrujme tuto myšlenku na systému s N částicemi, který rozdělíme na dvě stejné poloviny a budeme sledovat počet částic v jedné z nich. Počty mikrostavů odpovídající každému makrostavu (ten charakterizujeme počtem částic např. v levé polovině) pro systémy s různými počty částic jsou znázorněny grafy na obrázku 4.6. Modrými čarami je ve všech případech vyznačena oblast jednoprocenní odchylky od průměrné hodnoty. Z obrázku je patrné, že pro malý počet částic (např. $N = 10$) je velká pravděpodobnost, že se počet částic v levé části bude relativně hodně lišit od střední hodnoty. Ale se vzrůstajícím počtem částic relativní odchylka klesá. Již při $N = 10\,000$ má více než jednoprocenní odchylka v počtu částic pravděpodobnost menší než 5 % (viz tabulka 4.3). U makroskopických vzorků je počet částic typicky ještě o 20 řádů vyšší, takže význam fluktuací ještě klesne.

Úkol 4.9 Ukažte, že pokud si objem systému rozdělíme na tři stejné části, pak nejvíce mikrostavů má stav, kdy jsou částice rozděleny rovnoměrně mezi všechny tři části.

K matematickému popisu fluktuací využijeme tzv. střední kvadratickou odchylku, δF , která je pro veličinu F definována jako¹⁴

$$(\Delta F)^2 = \overline{(F - \bar{F})^2} = \bar{F}^2 - (\bar{F})^2,$$

¹⁴Druhou rovnost lze odvodit pouhým roznásobením dvojčlenu a uvážením, že střední hodnota je konstanta. Pokud vynásobíme veličinu konstantou, je střední hodnota tohoto součinu rovna střední hodnotě původní veličiny vynásobené touto konstantou.

resp. relativní střední kvadratickou odchylku

$$(\delta F)^2 = \frac{(\Delta F)^2}{(\bar{F})^2} = \frac{\overline{F^2} - (\bar{F})^2}{(\bar{F})^2}.$$

Střední hodnota veličiny F je definována jako

$$\bar{F} = \frac{1}{Z} \int_{f.p.} F \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi.$$

Připomeňme si, že mikroskopické vyjádření veličiny F uvnitř integrálu závisí na mikroskopických parametrech, ale nikoli na teplotě. Závislost makroskopické veličiny \bar{F} na teplotě se objeví díky té exponenciále. Spočítejme teď, jak se mění \bar{F} s teplotou

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{Z^2} \frac{dZ}{dT} \int_{f.p.} F \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi + \frac{1}{Z} \int_{f.p.} F \frac{E}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi.$$

Poznámka: Střední hodnota veličiny F může kromě teploty T záviset i na dalších makroskopických veličinách, jako je u plynu např. objem V . Pro jednoduchost budeme ve výpočtu psát, že derivaci děláme právě za konstantního objemu V , i když tím myslíme všechny ostatní makroskopické vnější parametry.

Výraz upravme

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{dT}\right) \frac{1}{Z} \int_{f.p.} F \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi + \frac{1}{k_B T^2} \frac{1}{Z} \int_{f.p.} F E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi.$$

Oba integrály mají význam střední hodnoty. Výraz v první závorce upravíme a dosadíme do něj ze vztahu pro vnitřní energii 4.35 (vnitřní energii ale tentokrát neoznačíme jako U , ale jako \bar{E})

$$\left(\frac{1}{Z} \frac{dZ}{dT}\right) = \frac{d \ln Z}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \bar{E}.$$

Po dosazení dostaneme

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{k_B T^2} \bar{E} \bar{F} + \frac{1}{k_B T^2} \overline{F E},$$

což dává

$$\overline{F E} - \bar{E} \bar{F} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial T}\right)_V.$$

Odvození jsme provedli pro libovolnou veličinu F , platit tedy bude i pro energii $U = \bar{E}$. Po dosazení dostáváme

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = k_B T^2 C_V.$$

Z tohoto vztahu odvodíme výraz pro relativní odchylku energie pro jednoatomový ideální plyn

$$(\delta E)^2 = \frac{k_B T^2 C_V}{(\bar{E})^2} = \frac{k_B T^2 \frac{3}{2} N k_B}{\left(\frac{3}{2} N k_B T\right)^2} = \frac{2}{3N}.$$

Vidíme, že relativní odchylka energie je úměrná

$$\delta E \approx \frac{1}{\sqrt{N}},$$

což znamená, že význam fluktuací (odchylek od střední hodnoty) klesá s velikostí souboru. Budeme-li uvažovat makroskopický soubor, jehož počet částic je srovnatelný s Avogadrovou konstantou $N_A \doteq 6 \cdot 10^{23}$, potom jsou relativní fluktuace energie na úrovni 10^{-12} , tj. k jejich naměření bychom museli měřit energii s touto přesností. Takže fluktuace energie můžeme opravdu u takového systému zanedbat, aniž bychom se dopustili velké chyby.

Podívejme se na stavy s energií jen mírně odlišnou od nějaké zadané hodnoty ještě jinak. Z předchozí kapitoly víme, že pro ideální plyn s N molekulami je objem fázového prostoru všech stavů s celkovou energií menší nebo rovnou E roven

$$\Phi(E) = \text{konstanta} \cdot V^N E^{3N/2}.$$

Spočtíme objem fázového prostoru, který odpovídá stavům, jejichž energie se od E liší jen o ΔE s využitím Taylorova rozvoje

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \Phi(E + \Delta E) - \Phi(E) \doteq \frac{d\Phi}{dE} \Delta E = \text{konstanta} \cdot V^N \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E \\ \Delta\Phi &\doteq \text{konstanta} \cdot V^N E^{3N/2} \frac{3N}{2E} \Delta E = \Phi(E) \cdot \frac{3}{2} \frac{\Delta E}{E}. \end{aligned}$$

Výraz E/N je průměrná energie připadající na jednu částici, takže pokud se budeme zajímat o stavy, jejichž energie se liší od dané hodnoty jen o hodnotu připadající na jednu částici (což je u makroskopických systémů velmi malá hodnota), tj. $\Delta E \approx E/n$, dostáváme

$$\Delta\Phi \approx \Phi(E).$$

Toto můžeme intepretovat tak, že pro makroskopické systémy je jedno, zda se budeme zajímat o všechny stavy s energií menší či rovnou dané hodnotě E , nebo o stavy, které mají energii nepříliš odlišnou od této hodnoty.¹⁵

Tato úvaha nám ukazuje, že fázový objem, ale i váhový faktor Γ

$$\Gamma \Delta E = \Delta\Phi$$

¹⁵Geometricky bychom mohli daný výraz interpretovat i tak, že onen $3N$ -dimenzionální objekt má povrchovou vrstvu o „stejném objemu“ jako je jeho celý objem.

rostou s energií mikrostavu E velmi rychle, jako mocninná funkce s exponentem odpovídajícím počtu částic (tj. opravdu velmi vysokým). Na druhou stranu „pravděpodobnost toho, že se daný mikrostav realizuje“ = tj. rozdělovací funkce $\rho(E)$ naopak exponenciálně klesá. Jejich součin má pro nějakou hodnotu maximum (rovné rovnovážné makroskopické vnitřní energii). Toto maximum je pro velký počet částic velmi úzké.

Právě jsme si ukázali, že u makroskopického kanonického souboru jsou podstatné pouze příspěvky, jejichž energie je rovna střední hodnotě energie (makroskopické vnitřní energii). To nás vede k tzv. mikrokanonickému souboru, což je soubor mikrostavů systému, ve kterém je konstantní nejenom počet částic, ale i energie.¹⁶

Rozdělovací funkce mikrokanonického rozdělení musí být konstantní, protože závisí pouze na celkové energii mikrostavu, kterou mají všechny stavy stejnou. Nenulová je jen pro danou konkrétní energii, pro ostatní musí být nulová, což nás vede k tzv. delta funkci

$$\rho_{mikro}(E) \sim \delta(E - E_0),$$

kde E_0 označuje energii systému. Zbývá určit konstantu A tak, aby integrál přes celý fázový prostor byl roven jedné. K tomu lze využít váhový faktor $g(E)$

$$1 = \int_{f.p.} \rho(E) d\Phi = \int_{E_{min.}}^{E_{max.}} \rho_{mikro}(E)g(E) dE = \int_{E_{min.}}^{E_{max.}} C\delta(E - E_0)g(E) dE = Cg(E_0).$$

Odtud dostáváme

$$C = \frac{1}{g(E_0)}$$

a mikrokanonickou rozdělovací funkci ve tvaru

$$\rho_{mikro}(E) = \frac{\delta(E - E_0)}{g(E_0)}.$$

Tvar mikrokanonické kanonické funkce odpovídá tomu, že význam váhového faktoru je nepřesně řečeno „počet stavů s danou energií“, pravděpodobnost je tedy rovnoměrně „rozdělena“ mezi všechny mikrostavy.

Diskrétní případ je ještě jednodušší. Pokud označíme jako $g(E_0)$ stupeň degenerace (tj. počet stavů) dané energie, pak je rozdělovací funkce rovna

$$\rho_{mikro}(E) = \frac{1}{g(E_0)}.$$

Součet přes všechny mikrostavy, kterých je právě $g(E_0)$, vyjde roven jedné.

¹⁶V mikrokanonickém souboru mají všechny stavy stejnou i mikroskopickou hodnotu energie, tj. energie nefluktuuje kolem střední hodnoty, kterou jsme ztotožnili s vnitřní hodnotou energie. Uvědomte si, že i v případě kanonického souboru uvažujeme rovnovážný stav, tj. makroskopická vnitřní energie se také nemění. Stavy systému mají společnou teplotu, která danou rovnováhu určuje.

4.5 Mosty mezi termodynamikou a statistickou fyzikou

Již jsme si odvodili první vztah, který propojuje mikroskopický popis typický pro statistickou fyziku a makroskopickou veličinu, kterou můžeme měřit a ověřit tak experimentálně celou teorií. Jde o vztah pro vnitřní energii 4.11

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z .$$

Ještě si ho upravme tak, aby se v něm nenacházela derivace podle parametru β , ale podle termodynamické teploty. Víme, že

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

Využijeme vztah pro derivaci složené funkce, na Z se budeme dívat jako na funkci teploty T , která je teprve závislá na β

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z (T(\beta)) = - \frac{\partial}{\partial T} \ln Z (T(\beta)) \frac{dT}{d\beta} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z (T(\beta)) \right) \frac{-1}{k_B \beta^2} ,$$

což po úpravě dává

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z . \quad (4.35)$$

I když je v principu jedno, kterou makroskopickou veličinu vyjádříme pomocí mikroskopického popisu,¹⁷ „mostem mezi termodynamikou a statistickou fyzikou“ bývá nazýváme nejčastěji vztah pro volnou energii F , protože se jedná o nejjednodušší vztah, který propojuje termodynamickou a statistickou veličinu.

Pro nalezení vztahu pro volnou energii F využijeme tzv. Helmholtzovu rovnici¹⁸ známou z termodynamiky

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) . \quad (4.36)$$

Porovnáme vztah 4.36 se vztahem pro výpočet vnitřní energie jako střední hodnoty celkové energie mikrostavu

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (4.37)$$

¹⁷Můžeme si to představit jako dva břehy jedné řeky – „mikropopis“ na jedné, „makropopis“ na druhé straně – a je jedno, který most použijeme. Pokud bude vzdálenější místu, kam chceme dojít, dojdeme to prostě po druhém břehu. Fyzikálně řečeno provedeme zbývající odvození již v rámci termodynamiky.

¹⁸Platnost tohoto vztahu si lze ověřit prostým zderivováním pravé strany a následným využitím definice volné energie $F = U - TS$ a jejího diferenciálu $dF = -p dV - S dT$.

a dostaneme

$$k_B \ln Z = -\frac{F}{T} \quad \Rightarrow \quad F = -k_B T \ln Z. \quad (4.38)$$

Při odvození vztahu pro F jsme derivace jen tak „neškrkli“, ale zintegrovali jsme rovnici dle T . Tím se ale nabízí otázka, zda není chybou, že jsme neuvedli integrační konstantu. Volná energie F je podobně jako ostatní termodynamické potenciály (např. vnitřní energie U) určena až na konstantu, resp. podstatné jsou pouze její změny. Z tohoto důvodu je možné položit integrační konstantu rovnu nule.

Úkol 4.10 Pomocí diferenciálu volné energie dF

$$dF = -p dV - S dT$$

vyjádřete tlak p jako derivaci volné energie F . Do získaného vztahu dosadte výraz pro F získaný v rámci statistické fyziky. Statistický integrál Z spočítejte, nebo vyhledejte v podkapitole 4.1.

Pomocí získaného vztahu odvoďte vztah pro tlak p ideálního plynu. Poznáváte vztah, který jste tak dostali? Je to překvapivé?

Ještě si vyjádříme Z ze vztahu pro F (4.38)

$$Z = e^{-\frac{F}{k_B T}} \quad (4.39)$$

a pomocí tohoto vztahu můžeme rozdělovací funkci psát ve tvaru

$$\rho(E) = e^{\frac{F-E}{k_B T}}. \quad (4.40)$$

4.6 Entropie v kanonickém souboru

Ze statistické funkce/sumy Z umíme spočítat vnitřní energii U a volnou energii F . Entropii umíme vyjádřit z těchto veličin termodynamicky, a to dokonce dvojnásobným způsobem. Za prvé z definice volné energie

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad S = \frac{U - F}{T} \quad (4.41)$$

a za druhé z diferenciálu volné energie

$$dF = -S dT - p dV \quad \Rightarrow \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (4.42)$$

Chtěli bychom odvodit statistický vztah pro entropii. Zkusíme tedy do uvedených termodynamických vyjádření S dosadit vztahy pro U a F ze statistické fyziky.

Při odvozování vztahu pro entropii S začneme vztahem 4.41 a uvědomíme si, že makroskopické veličiny teplota T a volná energie F jsou vzhledem k integraci přes fázový prostor konstanty

$$S = \frac{U - F}{T} = \int_{f.p.} \frac{E - F}{T} \rho(E) d\Phi = -k_B \int_{f.p.} \frac{F - E}{k_B T} \rho(E) d\Phi.$$

Využijme skutečnosti, že výraz před rozdělovací funkcí můžeme vyjádřit pomocí $\ln \rho(E) = \frac{F - E}{k_B T}$

$$S = -k_B \int_{f.p.} (\ln \rho(E)) \rho(E) d\Phi.$$

Tento integrál má význam střední hodnoty funkce $\ln \rho(E)$. Dostáváme tedy

$$S = -k_B \overline{\ln \rho(E)}. \quad (4.43)$$

Statistická definice entropie tedy říká, že entropie je úměrná střední hodnotě logaritmu rozdělovací funkce. Protože rozdělovací funkce nám říká „pravděpodobnost“, že nastane daný mikrostav, je patrné, že logaritmus zde převádí násobení pravděpodobností dosažení konkrétních mikrostavů dvou částí systému na sčítání jejich entropií.¹⁹

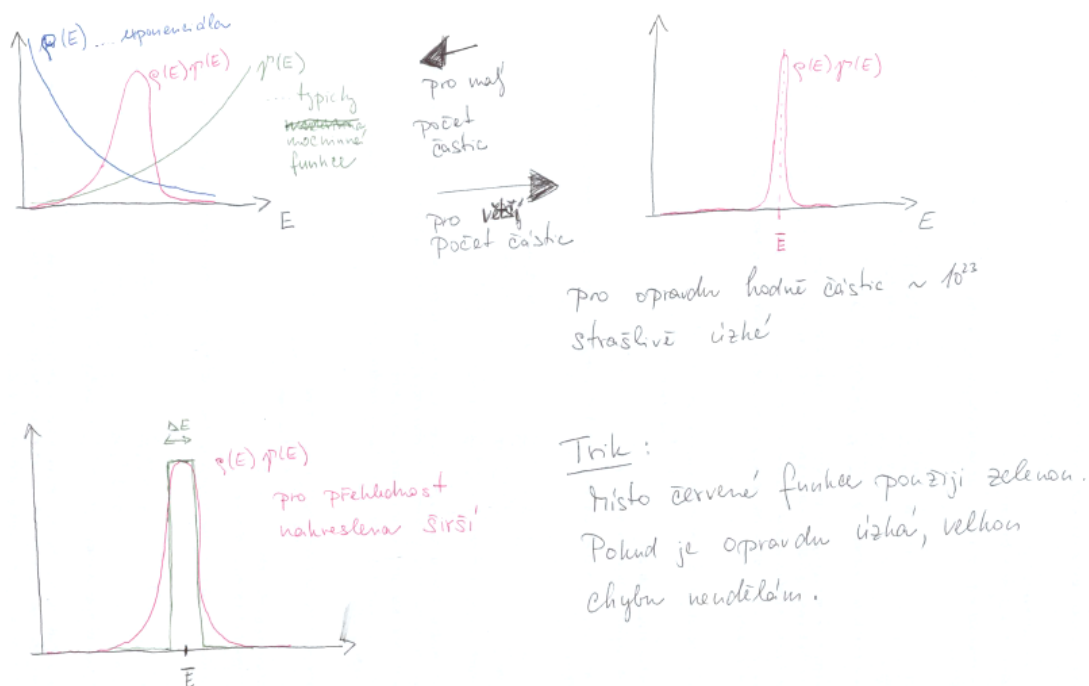
Úkol 4.11 Stejný vztah pro entropii bychom získali, i pokud bychom vyšli ze vztahu 4.42. Zkuste si to odvodit.

Již víme, že **pro velký počet částic** přechází kanonické rozdělení v mikrokanonické, tj. že fluktuace energie od střední hodnoty je velmi malá, nebo jinými slovy, že má smysl uvažovat jen mikrostavy s energií rovnou střední hodnotě nebo jen velmi nepatrně odlišnou (z nějakého malého okolí střední hodnoty). Zkusme tento poznatek aplikovat na vztah pro entropii. Nejprve přejdeme od integrace přes fázový prostor k integraci přes energii pomocí váhového faktoru $g(E)$

$$S = -k_B \overline{\ln \rho(E)} = -k_B \int_{f.p.} \ln \rho(E) \rho(E) d\Phi = -k_B \int \ln \rho(E) \rho(E) g(E) dE. \quad (4.44)$$

O součinu $\rho(E)g(E)$ víme, že má velmi malé hodnoty všude kromě malého intervalu kolem střední hodnoty energie \bar{E} . Nahradme tedy tento součin funkcí, která mimo interval $(\bar{E} - \frac{\Delta E}{2}, \bar{E} + \frac{\Delta E}{2})$ bude nulová a v tomto intervalu bude nabývat hodnoty $\rho(\bar{E})g(\bar{E})$

¹⁹Připomeňme, že entropie je extenzivní veličina. Případně si ještě připomeňte odvození rozdělovací funkce pro kanonické rozdělení a jakou roli v něm hrála extenzivnost vnitřní energie.



Obrázek 4.7: Součin rozdělovací a váhové funkce

(viz obrázek 4.7). Šířku intervalu ΔE zvolíme tak, abychom tímto nahrazením zachovali „normovanost“, tj. aby platilo

$$1 = \int \rho(E)g(E) dE = 0 + \int_{\bar{E}-\Delta E/2}^{\bar{E}+\Delta E/2} \rho(\bar{E})g(\bar{E}) dE + 0 = \rho(\bar{E})g(\bar{E}) \int_{\bar{E}-\Delta E/2}^{\bar{E}+\Delta E/2} dE,$$

$$1 = \rho(\bar{E})g(\bar{E})\Delta E. \quad (4.45)$$

Použijme toto nahrazení ve vztahu 4.44 pro entropii S a zároveň si uvědomme, že uvedený interval je velmi malý, a proto i funkci $\ln \rho(E)$ můžeme s dostatečnou přesností nahradit její funkční hodnotou $\ln \rho(\bar{E})$

$$S = -k_B \int_{\bar{E}-\Delta E/2}^{\bar{E}+\Delta E/2} \ln \rho(\bar{E}) \rho(\bar{E})g(\bar{E}) dE = -k_B \ln \rho(\bar{E}) \rho(\bar{E})g(\bar{E})\Delta E,$$

což s využitím vztahu 4.45 dává

$$S = -k_B \ln \rho(\bar{E}).$$

Použijme vztah 4.45 ještě jednou k vyjádření hodnoty rozdělovací funkce pro hodnotu energie \bar{E} , tj. pro $\rho(\bar{E})$

$$\rho(\bar{E}) = \frac{1}{g(\bar{E})\Delta E},$$

tím dostaneme

$$S = -k_B \ln \frac{1}{g(\bar{E})\Delta E} = k_B \ln g(\bar{E}) + \text{konst.}$$

Pokud si uvědomíme význam váhového faktoru, tak můžeme říci, že entropie je úměrná logaritmu počtu mikrostavů, které realizují rovnovážný makrostav.

Úkol 4.12 V diskretních systémech s málo částicemi se opíráme právě o poslední uvedené tvrzení. Uvažujme systém 18 magnetických momentů (spinů) v magnetickém poli, které míří buď proti směru magnetického pole a mají energii ε , nebo ve směru pole a jejich energie je nulová. Tento systém rozdělíme na část A s šesti momenty a část B tvořenou dvanácti momenty. Magnetické momenty uvažujeme jako nepohyblivé, takže uvažujeme pouze magnetickou energii a také není možné, aby moment přešel z části A do části B.

- Určete počty mikrostavů a makrostavů obou dílčích systémů A a B i celého systému.
- Určete, kolik mikrostavů realizuje každý konkrétní makrostav systému A. Diskutujte souvislost s entropií.
- Uvažujme, že celý systém je v rovnováze a jeho celková energie je rovna 9ε . Určete počty mikrostavů části A a B, které odpovídají stavům celého systému s danou energií. Ukažte, že rovnovážný stav dílčích systémů A a B (tak, jak je chápeme) odpovídá maximální entropii.

Výpočet rozdělovací funkce ze skutečnosti, že rovnováha odpovídá maximu entropie

Vyjděme ze skutečnosti, že v termodynamice jsme zjistili, že v rovnovážném stavu má entropie maximum, a zkusme odvodit, jaká rozdělovací funkce tomuto požadavku vyhoví. Hledáme tedy takovou funkci $\rho(E)$, pro kterou entropie S (kterou zde chápeme matematicky jako funkcionál) daná vztahem

$$S = -k_B \int_{f.p.} \ln \rho(E) \rho(E) d\Phi$$

nabývá maxima. Máme zde ale ještě dva požadavky (vazebné podmínky), jednak na normovanost rozdělovací funkce

$$1 = \int_{f.p.} \rho(E) d\Phi$$

a jednak na hodnotu vnitřní energie (tato hodnota charakterizuje rovnováhu)

$$U = \int_{f.p.} E \rho(E) d\Phi.$$

Jestliže pro nějakou funkci $\rho(E)$ nabývá S maxima, potom musí nabývat maximum i funkcionál Σ , který se od S liší jen přičtením konstanty. Definujme tedy

$$\Sigma = S + \lambda_1 1 + \lambda_2 U = \int_{f.p.} (-k_B \ln \rho(E) + \lambda_1 + \lambda_2 E) \rho(E) d\Phi,$$

kde λ_1 a λ_2 jsou libovolná reálná čísla.²⁰

Pro extrém Σ platí

$$0 = \delta\Sigma = \int_{f.p.} \left[-\frac{k_B}{\rho(E)} \rho(E) + (-k_B \ln \rho(E) + \lambda_1 + \lambda_2 E) \right] \delta\rho d\Phi \quad \forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}.$$

Jestliže integrál má být nulový pro libovolnou variaci $\delta\rho$, musí být integrovaná funkce nulová, tj.

$$-k_B - k_B \ln \rho(E) + \lambda_1 + \lambda_2 E = 0$$

a odtud

$$\rho(E) = e^{\frac{\lambda_1}{k_B} - 1 + \frac{\lambda_2}{k_B} E}.$$

Pokud položíme rovno $e^{\frac{\lambda_1}{k_B} - 1} = \frac{1}{Z}$ a $-\frac{\lambda_2}{k_B} = \beta$ (zdůvodnění této „volby“ je zcela stejné jako při odvození rozdělovací funkce), dostáváme rozdělovací funkci $\rho(E)$ pro kanonické rozdělení.

Uvedené odvození nám ukazuje, že tvar rozdělovací funkce a skutečnost, že samovolný vývoj k rovnováze znamená růst entropie a v rovnovážném stavu je entropie maximální, jsou dvě rovnocenné skutečnosti, které ze sebe navzájem vyplývají.

²⁰Jde o použití metody hledání vázaných extrémů známé často pod názvem metoda Lagrangeových multiplikátorů.

Řešení úkolů z kapitoly 4

Řešení 4.1 Protože výraz pro Z (viz 4.21) obsahuje součet přes všechny mikrostavy, je třeba si vždy nejprve ujasnit, kolik a jaké mikrostavy mohou v daném systému nastat.

a) Jediná částice v systému může mít dvě hodnoty energie, jiné informace o systému nemáme, takže budeme předpokládat, že existují právě dva mikrostavy. Výraz pro Z je

$$Z = \exp(-\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta\epsilon_2).$$

b) U systému se třemi částicemi, které se mohou nacházet právě ve dvou stavech (stejně jako v části a), máme celkem $2^3 = 8$ mikrostavů. Jeden s celkovou energií $3\epsilon_1$, tři s celkovou energií $2\epsilon_1 + \epsilon_2$, tři s celkovou energií $\epsilon_1 + 2\epsilon_2$ a nakonec jeden s energií $3\epsilon_2$. Pokud počítáme příslušné exponenciály v Z , dostaneme

$$Z = \exp(-3\beta\epsilon_1) + 3 \exp(-\beta(2\epsilon_1 + \epsilon_2)) + 3 \exp(-\beta(\epsilon_1 + 2\epsilon_2)) + \exp(-3\beta\epsilon_2).$$

Povšimněte si, že opravdu je podstatná jen celková energie daného mikrostavu. Takže pokud má více mikrostavů stejnou energii, pak stačí příslušnou exponenciálu vynásobit jejich počtem – porovnejte to s obecným vyjádřením pomocí váhového faktoru 4.24.

c) Předchozí úkol nás navádí k tomu, že celkově je 2^N mikrostavů, protože každá částice si může vybrat mezi dvěma možnostmi. Celková energie se bude postupně proměňovat od $N\epsilon_1$, přes $(N-n)\epsilon_1 + n\epsilon_2$ (mikrostavy, kdy právě n částic má energii ϵ_2 a ostatní energii ϵ_1) až po $N\epsilon_2$. Pokud má mít právě n částic z N energii ϵ_2 , pak existuje právě $\binom{N}{n}$ možností, které to mohou být, což je počet mikrostavů s touto energií. Pro Z tedy dostáváme

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \exp[-\beta((N-n)\epsilon_1 + n\epsilon_2)].$$

Platnost tohoto vztahu si můžeme ještě ověřit tak, že dosadíme $N = 3$, případně mezí případ $N = 1$ a porovnáme s výsledkem části b), resp. části a). Upravme ještě výraz pro Z na

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} [\exp(-\beta\epsilon_1)]^{(N-n)} [\exp(-\beta\epsilon_2)]^n,$$

což můžeme pomocí binomické věty přepsat na

$$Z = [\exp(-\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta\epsilon_2)]^N.$$

Nejedná se jen o nějakou náhodnou možnost, ale o konkrétní příklad toho, jak lze spočítat Z pro systém neinteragujících částic. Porovnejte tento výpočet s později uvedeným odvozením vztahu 4.26.

d) Pro jednu částici je to snadné, podobně jako v části a) označíme energie $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ a ϵ_4 a můžeme psát statistickou sumu Z

$$Z_1 = \exp(-\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta\epsilon_2) + \exp(-\beta\epsilon_3) + \exp(-\beta\epsilon_4).$$

Pokud by byly částice dvě, pak máme celkem $4 \cdot 4 = 16$ mikrostavů, napíšeme Z se všemi 16 sčítanci a navíc si exponenciálu, která má v argumentu součet obou energií, napíšeme jako součin dvou exponenciál, tj. např. místo $\exp(-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_3))$ budeme psát $\exp(-\beta\epsilon_1)\exp(-\beta\epsilon_3)$. Pečlivě si promyslete, že statistická suma Z má právě tyto členy

$$\begin{aligned} Z_2 = & e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_1}e^{-\beta\epsilon_4} + \\ & e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_2}e^{-\beta\epsilon_4} + \\ & e^{-\beta\epsilon_3}e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_3}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3}e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_3}e^{-\beta\epsilon_4} + \\ & e^{-\beta\epsilon_4}e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_4}e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_4}e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4}e^{-\beta\epsilon_4} , \end{aligned}$$

kvůli úspornější sazbě jsme použili jiné vyjádření exponenciály, než je v tomto textu zvykem. V každém členu je v argumentu první exponenciály energie první částice a argument druhé exponenciály obsahuje energii druhé částice. Uspořádání členů do řádků není náhodné, ale je zvoleno tak, že ve všech členech na jednom řádku je stejná energie první částice, a proto se příslušná exponenciála dá vytknout, tj. dostaneme

$$\begin{aligned} Z_2 = & e^{-\beta\epsilon_1} \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4} \right) + \\ & e^{-\beta\epsilon_2} \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4} \right) + \\ & e^{-\beta\epsilon_3} \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4} \right) + \\ & e^{-\beta\epsilon_4} \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4} \right) , \end{aligned}$$

což po vytknutí závorky dává

$$Z_2 = \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} + e^{-\beta\epsilon_4} \right)^2 .$$

Opět se tedy setkáváme s tím, že se nám podařilo statistickou sumu systému dvou částic napsat jako druhou mocninu statistické sumy systému s jedinou částicí.

Úplnou indukci můžeme odvodit, že toto platí i pro vyšší počet částic. Pokud má systém N částic, pak má 4^N mikrostavů. Rozdělme je na čtyři skupiny podle toho, jakou energii má první částice, v každé skupině bude 4^{N-1} stavů. Pokud si vezmeme skupinu, kde má první částice energii ϵ_1 , a napíšeme si příslušné členy v Z , můžeme ze všech vytknout $e^{-\beta\epsilon_1}$ a to, co nám „zbude v závorce“, bude statistická suma Z_{N-1} systému s $N-1$ částicemi. Pro Z_N dostáváme

$$Z_N = e^{-\beta\epsilon_1} Z_{N-1} + e^{-\beta\epsilon_2} Z_{N-1} + e^{-\beta\epsilon_3} Z_{N-1} + e^{-\beta\epsilon_4} Z_{N-1} = Z_1 \cdot Z_{N-1} .$$

Platnost výrazu $Z_N = Z_1^N$ pro $N=1$ (dokonce i pro $N=2$) jsme již ukázali přímým výpočtem. A teď jsme ukázali, že pokud výraz $Z_N = Z_1^N$ platí pro $N-1$, musí platit i

pro N . Takže díky úplné indukci máme dokázáno, že uvedený výraz platí pro libovolné přirozené číslo N .

e) Zde se setkáváme se spočetným počtem mikrostavů, dle vzorce 4.21 platí

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \exp(-\beta k \epsilon).$$

Tento vztah můžeme upravit tak, aby bylo zcela zjevné, že se jedná o geometrickou řadu

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} [\exp(-\beta \epsilon)]^k.$$

kteřou umíme sečíst právě v případě, že její kvocient je v absolutní hodnotě menší než jedna, tj. pokud

$$|\exp(-\beta \epsilon)| < 1,$$

což platí pro kladné hodnoty energie ϵ . Protože první člen řady (pro $k = 0$) se rovná jedné, platí

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\beta \epsilon)}.$$

Řešení 4.2 Jak bylo v textu zmíněno, statistický integrál, resp. suma hrají roli normovací konstanty. Umožňují nám rozdělovací funkci interpretovat jako hustotu pravděpodobnosti, resp. pravděpodobnost. S hustotou pravděpodobnosti jsme se potkali již v kvantové mechanice a i zde hrála normovací konstanta velkou roli – normování vlnové funkce nám umožnilo dělat předpovědi ohledně pravděpodobnosti naměření jednotlivých hodnot, počítat střední hodnoty apod. Zde je to podobné. Pokud bychom Z vynechali či mělo jinou hodnotu, tak bude mít rozdělovací funkce „stejný tvar“ (průběh), ale jiné hodnoty.

Další věcí, kterou je dobré si uvědomit je, že Z nezávisí na žádných mikroskopických charakteristikách systému (jako jsou třeba souřadnice či hybnosti jednotlivých částic, či energie jednotlivých částic). Ve vyjádření Z zůstává konstanta β , která tam vnáší termodynamickou teplotu T , kterou ale bereme pro systém v rovnováze, který popisujeme, jako neměnnou. Důležité je ale si tuto závislost uvědomit v případě, že chceme porovnávat rozdělovací funkce systému při různých teplotách.

Před určováním jednotky si připomeňme definiční vztah Z (viz 4.9)

$$Z = \frac{1}{A} = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi,$$

ze kterého je patrné, že jednotku určuje element fázového prostoru $d\Phi$. Pro systém s jedinou částicí, která se může pohybovat jen v jednom směru, je $d\Phi = dx dp$, tj. jednotka je

$$\text{m} \cdot \text{kg m s}^{-1} = \text{J s},$$

tj. stejná jednotka jako u Planckovy konstanty a momentu hybnosti. Pokud by se tato jedna částice mohla pohybovat ve všech třech směrech, pak $d\Phi = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ a jednotka je $(\text{J s})^3$. U systému s N částicemi pohybujícími se ve všech třech směrech bude jednotkou $(\text{J s})^{3N}$. Pokud bychom uvažovali systém s nějakými zobecněnými souřadnicemi, pak k zobecněné souřadnici q přísluší zobecněná hybnost $p_q = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$, kde L je Lagrangeova funkce, takže součin $dq dp_q$ bude mít také jednotku J s

$$d\Phi = dq dp = dq d\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right) \Rightarrow [\Phi] = [q] \cdot \frac{\text{J}}{\text{s}} = \text{J s},$$

kde hranaté závorky označují rozměr (jednotku) dané veličiny.

Protože je statistický integrál Z ve jmenovateli rozdělovací funkce, odpovídají uvedené jednotky tomu, že chceme rozdělovací funkci v těchto případech interpretovat jako hustotu pravděpodobnosti definovanou na fázovém prostoru.

Pokud uvažujeme i jiné než mechanické energie, může fázový prostor vypadat i jinak. Vraťte se k tomuto úkolu při studiu chování paramagnetika v kapitole 5.1. Stále ale platí, že jednotky statistického integrálu Z a objemu fázového prostoru jsou shodné.

V diskrétním případě je situace ještě jednodušší. Již z definice statistické sumy 4.21

$$Z = \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} \exp(-\beta E_j).$$

je jasně patrné, že statistická suma Z je bezrozměrná. Opět to souhlasí s interpretací rozdělovací funkce jako pravděpodobnosti realizace mikrostavu (nikoli hustoty pravděpodobnosti).

Řešení 4.3 Stručná odpověď zní ano. Částice ideálního plynu mezi sebou neinteragují, takže jejich systém splňuje podmínky pro použití vztahu $Z = Z_1^N$.

Podívejme se ale na odvození podrobněji. Nejprve si povšimněme, že výsledek (vztah 4.16)

$$Z = V^N \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)^{3N} = V^N \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2},$$

má požadovaný tvar, protože statistický integrál systému s jedinou částicí můžeme odvodit tak, že dosadíme $N = 1$

$$Z_1 = V \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

a platí $Z = Z_1^N$.

Pokud se podíváme na začátek odvození – celková energie ideálního plynu je dána vztahem 4.13

$$E = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m},$$

kde m je hmotnost jedné částice. A statistický integrál jsme začali počítat jako 4.14

$$Z = \int_{f.p.} \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m} \right) d\Phi.$$

Místo rozdělení integrálu na prostorové a hybnostní složky můžeme nejprve rozdělit integraci podle souřadnic jednotlivých částic. Označme jako element fázového prostoru první částice

$$d\Phi_1 = dx_1 dx_2 dx_3 dp_1 dp_2 dp_3,$$

kde x_1, x_2 a x_3 jsou souřadnice první částice a p_1, p_2 a p_3 složky její hybnosti. Podobně budeme definovat element fázového objemu i pro ostatní částice. Platí

$$d\Phi = d\Phi_1 d\Phi_2 \dots d\Phi_N$$

a to nám umožňuje psát

$$Z = \int_{\Phi_1} \exp \left(-\beta \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m} \right) d\Phi_1 \dots \int_{\Phi_N} \exp \left(-\beta \frac{p_{3N-2}^2 + p_{3N-1}^2 + p_{3N}^2}{2m} \right) d\Phi_N,$$

což je součin N stejných integrálů (liší se jen pojmenováním integračních proměnných) a každý z nich odpovídá statistickému integrálu systému jediné částice.

Řešení 4.4 Budeme postupovat úplně stejně jako pro spojitý systém. Předpokládáme energii ve tvaru

$$E = \sum_{k=1}^N E_k^{(j)},$$

kde $E_k^{(j)}$ je energie k -té částice v j -tém mikrostavu. Dosadíme do vztahu pro statistickou sumu

$$Z = \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} \exp(-\beta E_j) = \sum_{\substack{\text{počet} \\ \text{mikrostavů}}} \exp \left(-\beta \left(\sum_{k=1}^N E_k^{(j)} \right) \right).$$

Rozepíšeme exponenciálu na součin jednotlivých exponenciál a prohodíme součet a součin. Jde vlastně o takové vytýkaní před závorku, pokud jste neřešili předchozí úkol, bylo by vhodné se k němu vrátit, protože ukazuje význam následujícího kroku na konkrétním příkladě pro malý počet částic i mikrostavů. Pro konečný počet mikrostavů je prohození sčítání a násobení zcela v pořádku. U spočetného počtu bychom se opřeli o tzv. silnou konvergenci dané řady, která umožňuje její přerovnávání, což je podstata tohoto kroku. Takže dostáváme

$$Z = \sum_{j=1}^{\text{počet mikrostavů}} \prod_{k=1}^N \exp(-\beta E_k^{(j)}) = \prod_{k=1}^N \sum_{j=1}^{\text{počet mikrostavů}} \exp(-\beta E_k^{(j)}) .$$

To, co se mezi sebou násobí v posledním vyjádření, jsou statistické sumy pro systémy obsahující vždy jednu částici. Protože částice jsou stejné a mohou nabývat stejných stavů a energií, tak se bude jednat o stejné výrazy. Tím jsme odvodili hledaný vztah

$$Z = \prod_{k=1}^N Z_1 = Z_1^N .$$

Řešení 4.5

a) Pro dvě rozlišitelné částice, které označíme jako A a B, máme 4 různé mikrostavy.

číslo mikrostavu	1	2	3	4
částice s energií ϵ_1	A, B	A	B	
částice s energií ϵ_2		B	A	A, B

Takže dostáváme statistickou sumu ve tvaru

$$Z_{\text{rozl.}} = \exp(-2\beta\epsilon_1) + 2 \exp(-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)) + \exp(-2\beta\epsilon_2) ,$$

což můžeme upravit na tvar

$$Z_{\text{rozl.}} = [\exp(-\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta\epsilon_2)]^2 .$$

Tím jsme ověřili očekávaný výsledek, tedy že vztah $Z = Z_1^N$ (4.26) platí.

b) U nerozlišitelných bosonů jsou mikrostavy 2 a 3 stejné, tj. jde o jediný mikrostav. Statistická suma bude mít tvar

$$Z_{\text{boson}} = \exp(-2\beta\epsilon_1) + \exp(-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)) + \exp(-2\beta\epsilon_2)$$

a vidíme, že zde již vztah 4.26 neplatí.

c) U nerozlišitelných fermionů musíme ještě uvážit, že oba fermiony nemohou být ve stejném stavu, tj. mikrostavy označené v části a) jako 1 a 4 nejsou přípustné. Zbývá tedy jediný mikrostav, kdy jeden fermion je ve stavu s energií ϵ_1 a jeden ve stavu s energií ϵ_2 . Statistická suma bude mít tedy tvar

$$Z_{\text{fermion}} = \exp(-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)).$$

Z části b) a c) vidíme, že nerozlišitelnost podobně jako vzájemná interakce znemožňuje použití vztahu $Z = Z_1^N$ (4.26).

Na druhou stranu, pokud má systém mnoho tepelně dosažitelných⁶ povolených energií (např. pro translační pohyb lze uvažovat i spojitý interval povolených energií, tj. povolených energií je nekonečně mnoho), často se používá dostatečně přesný vztah

$$Z_{\text{nerozl.}} = \frac{Z_{\text{rozl.}}}{N!},$$

ve kterém je zohledněna skutečnost, že vzájemnou záměnou částic nedostáváme nový mikrostav.

Řešení 4.6 Molární tepelné kapacity v běžných středoškolských tabulkách nenajdeme, ale není obtížné je pomocí molární hmotnosti dopočítat z měrné tepelné kapacity $c_{Vm} = c_V M_m$.

Další věc, kterou zanedbáme, bude rozdíl mezi tepelnou kapacitou při konstantním objemu a při konstantním tlaku. Vzhledem k tomu, že se jedná o pevné látky (krystaly), tepelná objemová roztažnost je zanedbatelná, a tedy i rozdíl mezi tepelnými kapacitami bude malý. V následující tabulce jsou uvedeny stejné látky (až na tellur, jehož tepelná kapacita není v tabulkách uvedena) jako v původním článku Petita a Dulonga [3], ale číselné hodnoty jsou převzaty ze středoškolských tabulek [4] (zásadní rozdíl je zejména v používaných jednotkách).

⁶Tepelně dosažitelné jsou takové, pro které platí $E \lesssim k_B T$.

látka	c_V $\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$	M_m $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	c_{V_m} $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$c_{V_m}/3R$
bismut	0,12	208,98	25,08	1,01
olovo	0,13	207,2	26,94	1,08
zlato	0,14	196,97	27,58	1,11
platina	0,13	195,08	25,36	1,02
cín	0,22	118,71	26,12	1,05
stříbro	0,23	107,87	24,81	0,99
zinek	0,38	65,39	24,85	1,00
měď	0,38	63,55	24,15	0,97
nikl	0,44	58,69	25,82	1,04
železo	0,44	55,85	24,57	0,99
kobalt	0,42	58,93	24,75	0,99
síra	0,71	32,07	22,77	0,91

Z posledního sloupečku je vidět, že pro uvedené látky vztah 4.27

$$c_{V_m} = c_V M_m = 3N_A k_B = 3R.$$

platí celkem přesně.

Řešení 4.7

a) Celková energie volné částice je rovna

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

kde m je hmotnost částice a p_x , p_y a p_z jsou složky hybnosti částice.

Souřadnice fázového prostoru s pouze kvadratickou závislostí q_k jsou právě složky hybnosti, počet těchto souřadnic je $s = 3$, konstanty $A_1 = A_2 = A_3 = \frac{1}{2m}$ a $B = 0$.

b) U jednodimenzionálního oscilátoru platí

$$E = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2,$$

a vidíme, že jsou dvě souřadnice s výhradně kvadratickou závislostí, a to $q_1 = p$, $q_2 = x$, $s = 2$ a příslušné konstanty jsou $A_1 = \frac{1}{2m}$ a $A_2 = \frac{1}{2} m \omega^2$ a funkce $B = 0$.

U třídimenzionálního oscilátoru je energie

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

Celkově je zde šest souřadnic s pouze kvadratickým členem v energiích, tj. $s = 6$, jsou to složky hybnosti a souřadnice. Příslušné konstanty příslušející k hybnostem jsou $A_1 = A_2 = A_3 = \frac{1}{2m}$, konstanty příslušející souřadnicím jsou $A_4 = A_5 = A_6 = \frac{1}{2}m\omega^2$ a funkce $B = 0$.

c) Pokud použijeme souřadnice a hybnosti obou částic, dostáváme pro celkovou energii vztah

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m_1} (p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2) + \frac{1}{2m_2} (p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2) + \frac{1}{2}K |\vec{r}_1 + \vec{r}_2|^2 = \\ &= \frac{1}{2m_1} (p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2) + \frac{1}{2m_2} (p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2) + \\ &\quad + \frac{1}{2}K [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]. \end{aligned}$$

V tomto vztahu je 6 souřadnic s kvadratickou závislostí, jsou to složky hybností obou částic. Veškerou závislost na souřadnicích musíme zahrnout do funkce B , a to i přesto, že se zde vyskytují členy s kvadrátem souřadnice. Vztah 4.32 vyžaduje, aby daná souřadnice měla **pouze** kvadratický člen.

Můžeme ale použít souřadnice hmotného středu

$$\begin{aligned} \text{poloha :} \quad & \vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} = (X, Y, Z), \\ \text{hybnost :} \quad & \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = (P_X, P_Y, P_Z), \end{aligned}$$

a relativní souřadnice

$$\begin{aligned} \text{vzájemnou polohu :} \quad & \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = (x, y, z), \\ \text{vzájemnou hybnost :} \quad & \vec{p} = m_r \left(\frac{d\vec{r}_1}{dt} - \frac{d\vec{r}_2}{dt} \right) = (p_x, p_y, p_z). \end{aligned}$$

Celkovou hmotnost označíme $M = m_1 + m_2$ a redukovanou hmotnost $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. Pro energii platí

$$E = \frac{1}{2M} (P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2) + \frac{1}{2m_r} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}K_r (x^2 + y^2 + z^2).$$

V těchto souřadnicích máme devět souřadnic, které mají ve vztahu pro energii pouze kvadratický člen, tj. $s = 9$. Další členy zde nejsou, tj. $B = 0$. Oba přístupy nejsou v rozporu, ale ukazují nám, že volbou vhodných souřadnic si můžeme výpočet zjednodušit.

d) Pro hmotný bod obíhající v poli centrální gravitační síly platí

$$\begin{aligned} E &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{GmM}{r} = \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{GmM}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \\ &= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\vartheta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) + \frac{GmM}{r}, \end{aligned}$$

kde součin GmM je součin gravitační konstanty, hmotností hmotného bodu a centrálního tělesa. První vyjádření je invariantní, v druhém jsou použity kartézské souřadnice a ve třetím souřadnice sférické. Vidíme, že v kartézských souřadnicích jsou tři souřadnice s kvadratickými členy (složky hybnosti) a ve sférických souřadnicích je to pouze radiální složka hybnosti.

Poznámka: Uvědomte si, že nemůžeme hybnost vyjadřovat v kartézských souřadnicích a polohu ve sférických, protože definice fázového prostoru vyžaduje navzájem sdruženou (zobecněnou) polohu a (zobecněnou) hybnost.

Řešení 4.8 Pro rotační teplotu $T_{rot.}$ máme vztah 4.34

$$T_{rot.} = \frac{\hbar^2}{2Jk_B}.$$

V případě molekuly složené ze dvou stejných atomů je hmotný střed přesně ve středu molekuly a moment setrvačnosti J je roven

$$J = 2m \left(\frac{l}{2} \right)^2 = \frac{ml^2}{2},$$

kde l je délka vazby a m hmotnost jednoho atomu. V případě molekuly složené ze dvou různých (různě těžkých) atomů určíme nejprve polohu hmotného středu tak, že si označíme jako l_1 vzdálenost prvního atomu (s hmotností m_1) od hmotného středu a l_2 vzdálenost druhého atomu (s hmotností m_2). Pak platí

$$l = l_1 + l_2, \quad m_1 l_1 = m_2 l_2 \quad \Rightarrow \quad l_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} l, \quad l_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} l.$$

Moment setrvačnosti J má tvar

$$J = m_1 l_1^2 + m_2 l_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} l^2,$$

kde poznáváme redukovanou hmotnost a vzájemnou vzdálenost obou atomů.

Po dosazení uvedených hodnot dostaneme:

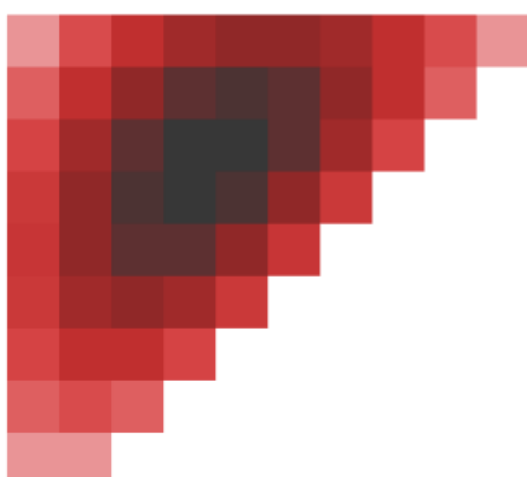
plyn		délka vazby	rel. atom. hmotnost		rot. teplota
		l pm	A_r		$T_{rot.}$ K
vodík	H ₂	74,14	1,008		87,4
dusík	N ₂	109,76	14,01		2,9
kyslík	O ₂	120,75	16,00		2,1
chlor	Cl ₂	198,75	35,45		0,3
fluorovodík	HF	91,68	1,008	19,00	28,9
chlorovodík	HCl	127,45	1,008	35,45	14,9
oxid uhelnatý	CO	112,81	16,00	12,01	1,4

Jak vidíme, tak se naše výsledky velmi dobře shodují s experimentálními hodnotami uvedenými v tabulce 4.2. Jedinou výjimkou je oxid uhelnatý, kde nám vyšla poloviční hodnota.

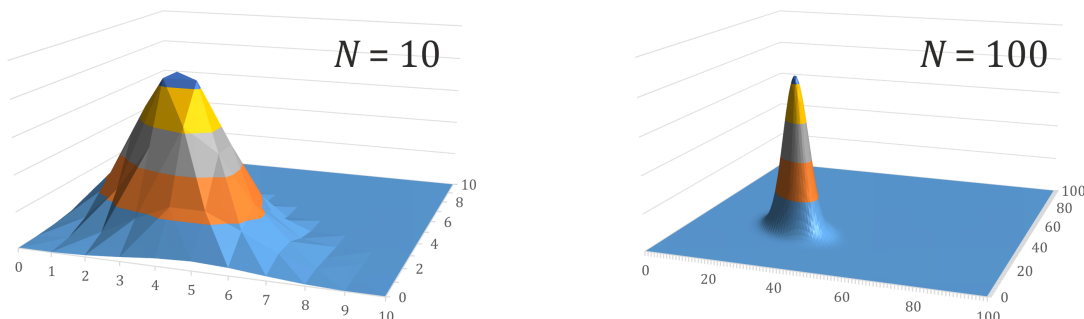
Řešení 4.9 Tentokrát budou data představovat „tabulku“, kde ve svislém směru bude počet částic v první části, ve vodorovném směru počet částic ve druhé části. Počet částic ve třetí části systému už je jednoznačně dán. Pro systém s 10 částicemi ukazuje počet mikrostavů následující tabulka, prázdné buňky znamenají, že daná kombinace není možná.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1
1	10	90	360	840	1260	1260	840	360	90	10	
2	45	360	1260	2520	3150	2520	1260	360	45		
3	120	840	2520	4200	4200	2520	840	120			
4	210	1260	3150	4200	3150	1260	210				
5	252	1260	2520	2520	1260	252					
6	210	840	1260	840	210						
7	120	360	360	120							
8	45	90	45								
9	10	10									
10	1										

Nejvyšší hodnoty jsou znázorněny tučně. Vidíme, že se jedná o takové mikrostavy, kdy jsou částice rozděleny mezi jednotlivé části nejrovnoměrněji, jak je to možné. Tabulku můžeme znázornit i graficky.



Na dalším obrázku je ukázáno, že se zvyšujícím se počtem částic roste relativní počet mikrostavů, které se příliš neliší od rovnovážného rozdělení.



Řešení 4.10 Z termodynamiky víme, že volná energie $F = F(V, T)$ má totální diferenciál

$$dF = -p dV - S dT.$$

Z matematické části o totálních diferenciálech víme, že obecně platí

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT.$$

Porovnáním obou vyjádření dostaneme

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Alternativní odvození může představovat poněkud „dřevorubecká“ práce s diferenciály. Nejprve si přepíšeme diferenciály na makroskopické rozdíly (diference)

$$\Delta F = -p \Delta V - S \Delta T,$$

vydělíme diferenciálem ΔV

$$\frac{\Delta F}{\Delta V} = -p - S \frac{\Delta T}{\Delta V},$$

čímž dostaneme podíly, které limitním přechodem převedeme zpět na derivace. U derivací v termodynamice musíme vždy uvést podél jaké cesty derivujeme, protože pracujeme s funkcemi více proměnných. Pravá strana získané rovnosti by se zjednodušila, pokud bychom postupovali podél izotermy $T = \text{konst.}$, tj. $\Delta T = 0$. Výsledný vztah v tomto případě je

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p.$$

Volnou energii F jsme vyjádřili jako

$$F = -k_B T \ln Z,$$

a po dosazení do vztahu pro tlak dostáváme

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T.$$

Statistický integrál pro ideální plyn je

$$Z = V^N (2m\pi k_B T)^{\frac{3N}{2}}.$$

Po dosazení do vztahu pro tlak dostáváme

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \left[N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2m\pi k_B T) \right]}{\partial V} \right)_T = k_B T \frac{N}{V},$$

což po úpravě dává

$$pV = Nk_B T,$$

tj. termickou stavovou rovnicí ideálního plynu.

Na první pohled nás může tento výsledek překvapit, ale pokud si uvědomíme, že statistickou fyziku budujeme právě proto, aby nám pomohla z mikroskopického popisu systému odvodit makroskopické stavové rovnice, pak nás získaný výsledek jen ujišťuje, že jsme počítali správně.

Řešení 4.11 Odvození provedeme velmi přímočaře. Začneme od vztahu 4.42 a dosadíme do něj vztah pro volnou energii F

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} (-k_B T \ln Z) = k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V,$$

kde máme derivaci statistického integrálu Z

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \int_{f.p.} \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) d\Phi = \int_{f.p.} \frac{E}{k_B T^2} \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) d\Phi.$$

Ještě než dosadíme tuto derivaci do vztahu pro entropii S , odvodme vyjádření energie E z rozdělovací funkce ρ

$$\rho = \frac{1}{Z} \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{E}{k_B T} = - \ln Z - \ln \rho.$$

Obojí dosadíme do vztahu pro entropii S

$$S = k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \int_{f.p.} \frac{-\ln Z - \ln \rho}{T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi.$$

Dále víme, že Z a T jsou vzhledem k integraci přes fázový prostor konstanty, takže dostáváme

$$S = k_B \ln Z - k_B \ln Z \frac{1}{Z} \int_{f.p.} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi - k_B \int_{f.p.} \ln \rho \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi.$$

První integrál je roven statistickému integrálu Z , v druhém integrálu je rozepsaná rozdělovací funkce ρ

$$S = k_B \ln Z - k_B \ln Z \frac{1}{Z} Z - k_B \int_{f.p.} \ln \rho \rho d\Phi,$$

první dva členy se odečtou a integrál v posledním členu odpovídá střední hodnotě $\ln \rho$

$$S = -k_B \overline{\ln \rho},$$

což je hledaný vztah.

Řešení 4.12 a) Při počítání mikrostavů musíme uvažovat obě možná natočení každého momentu. Systém má 18 momentů, každý dva možné stavy, tj. počet mikrostavů je roven 2^{18} . Makrostav je charakterizován celkovou energií systému. Ta může nabývat hodnot $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, 18\varepsilon$, tj. je celkem 19 různých makrostavů. Podobně určíme, že část A má 2^6 možných mikrostavů a 7 makrostavů, část B má 2^{12} mikrostavů a 13 makrostavů.

Povšimněme si, že mikrostav celého systému je dán tak, že nezávisle na sobě může nastat libovolný mikrostav části A i libovolný mikrostav části B. Proto je počet mikrostavů celého systému dán součinem počtu mikrostavů obou jeho částí.

b) Část A má sedm různých makrostavů, energii určuje počet momentů, které mají být natočeny proti směru pole. Počet mikrostavů tedy bude dán tím, kolik existuje způsobů, jak vybrat příslušný počet momentů z celkového počtu. Zapišme to do tabulky.

energie makrostavu	$k\varepsilon$	0ε	1ε	2ε	3ε	4ε	5ε	6ε
počet momentů natočených proti poli	k	0	1	2	3	4	5	6
počet mikrostavů	$\binom{6}{k}$	1	6	15	20	15	6	1

Entropie je úměrná logaritmu počtu mikrostavů, takže největší entropii by měl makrostav s energií 3ε , kdy jsou obě natočení zastoupena stejně.

c) Známe celkovou energii systému, ale nevíme jak je rozdělena mezi dílčí části A a B, proto budeme uvažovat všechny možnosti. Určíme počty mikrostavů A a B (jejich součin dává počet mikrostavů celého systému). Opět si vytvoříme tabulku s možným rozložením energie mezi obě části a počty mikrostavů.

energie části A	$k\epsilon$	0	ϵ	2ϵ	3ϵ	4ϵ	5ϵ	6ϵ
počet momentů v A natočených proti poli	k	0	1	2	3	4	5	6
počet mikrostavů A	$\binom{6}{k}$	1	6	15	20	15	6	1
energie části B	$(9-k)\epsilon$	9ϵ	8ϵ	7ϵ	6ϵ	5ϵ	4ϵ	3ϵ
počet momentů v B natočených proti poli	$9-k$	9	8	7	6	5	4	3
počet mikrostavů B	$\binom{12}{9-k}$	220	495	792	924	792	495	220
celkový počet mikrostavů		220	2 970	11 880	18 480	11 880	2 970	220

Entropie celého systému je úměrná počtu mikrostavů systému, tj. je maximální, pokud se energie rozdělí v poměru velikostí obou částí, což odpovídá chování extenzivní veličin pro systémy v rovnováze.

Literatura

- [1] Graf je převzat ze stránky https://en.wikipedia.org/wiki/Dulong-Petit_law
- [2] Graf vytvořen na základě grafu dostupného v https://www.wikiwand.com/es/Ley_de_Dulong-Petit
- [3] Petit, A.-T.; Dulong, P.-L. (1819). Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. Annales de Chimie et de Physique (in French). 10: 395–413. Anglický překlad dostupný online [cit. 15. 11. 2021] <https://web.lemoyne.edu/~giunta/PETIT.html>
- [4] Mikulčák J. a kol. (2003) Matematické, fyzikální a chemické tabulky a vzorce pro střední školy. Praha: Prometheus. Dotisk 1. vydání. ISBN 978-80-7196-264-9
- [5] Atkins P., de Paula J. (2013) Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 978-80-7080-930-6
- [6] Grafy jsou převzaty ze stránky https://en.wikipedia.org/wiki/Molar_heat_capacity

