

# Termodynamika a štatistická fyzika

verzia 11.12.2024

Richard Hlubina  
Univerzita Komenského Bratislava,  
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

## Predhovor

Toto je veľmi predbežná verzia skrípt. Dátum revízie je uvedený na titulnej stránke. Text je viac-menej hotový, ale budem ho postupne vylepšovať, najmä odstraňovať chyby. Použitá pracovná verzia obrázkov má zjednodušiť čítanie.

### Podmienky na udelenie kreditov

séria 12 domácich úloh; za každú domácu úlohu možno získať maximálne 2 body (plus bonusy)

polročná písomka; maximálne 16 bodov (plus bonusy)

koncoročná písomka; maximálne 16 bodov (plus bonusy)

ústna skúška; maximálne 24 bodov; treba získať aspoň 12 bodov

spolu maximálne 80 bodov (plus bonusy)

### *Hodnotenie:*

A:  $\geq 64$  bodov

B:  $\geq 58$  bodov

C:  $\geq 52$  bodov

D:  $\geq 46$  bodov

E:  $\geq 40$  bodov

FX:  $< 40$  bodov

## Obsah

|    |                                                                     |     |
|----|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 1  | Základné pojmy. Nultá a prvá veta termodynamiky                     | 5   |
| 2  | Druhá veta termodynamiky. Carnotov stroj.<br>Termodynamická teplota | 9   |
| 3  | Entropia a druhá veta termodynamiky                                 | 13  |
| 4  | Entropia - formálne vlastnosti a príklady                           | 17  |
| 5  | Teplota, tlak a chemický potenciál. Tretia veta termodynamiky       | 21  |
| 6  | Termodynamické potenciály                                           | 25  |
| 7  | Termodynamické identity. Podmienky stability                        | 29  |
| 8  | Fázové prechody                                                     | 33  |
| 9  | Viaczložkové systémy. Chemické reakcie                              | 37  |
| 10 | Boltzmannov vzorec pre entropiu. Mikrokánonický súbor               | 41  |
| 11 | Ideálny plyn: mikrokánonický popis                                  | 45  |
| 12 | Maxwellovo rozdelenie. Formula Sackura a Tetrodeho                  | 49  |
| 13 | Kánonický súbor                                                     | 53  |
| 14 | Ideálny plyn: vnútorné stupne voľnosti. Ekvipartičná veta           | 57  |
| 15 | Žiarenie čierneho telesa                                            | 61  |
| 16 | Debyeova teória merných tepiel                                      | 65  |
| 17 | Súbor $NpT$                                                         | 69  |
| 18 | Súbor $NpT$ : dve aplikácie                                         | 73  |
| 19 | Grandkánonický súbor                                                | 77  |
| 20 | Kvantový popis ideálnych plynov                                     | 81  |
| 21 | Klasická limita. Bozónový plyn pri nízkych teplotách                | 85  |
| 22 | Fermiónový plyn pri nízkych teplotách                               | 89  |
| 23 | Magnetické materiály: termodynamika a štatistická fyzika            | 93  |
| 24 | Isingov model                                                       | 97  |
| 25 | Gibbsova formula a tri interpretácie entropie                       | 101 |
| 26 | Literatúra                                                          | 106 |



# 1 Základné pojmy. Nultá a prvá veta termodynamiky

Predmetom skúmania v týchto prednáškach budú systémy s obrovským počtom častíc  $N$ . Takéto systémy sa nachádzajú všade okolo nás: napríklad v 1 dcl vody pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku sa nachádza  $N \approx 3.5 \times 10^{24}$  molekúl  $\text{H}_2\text{O}$ . Štúdiu takýchto systémov, ktoré nazývame *makroskopickými*, sa venujú dve fyzikálne disciplíny: termodynamika a štatistická fyzika.

*Termodynamika* je fenomenologická teória, ktorá neprihliada na detaily mikroskopického popisu študovaných systémov. To je jej slabinou, ale zároveň aj silnou stránkou. Mikroskopický popis sveta sa totiž neustále vylepšuje, ale tento pokrok termodynamiku v zásade neovplyvňuje. Einstein hovorí: “[Thermodynamics is] the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown.”

Na druhej strane, *štatistická fyzika* vychádza z konkrétného mikroskopického modelu skúmaného systému. Ústredným pojmom štatistickej fyziky je pojem *mikrostavu*. Povaha mikrostavu pritom závisí nielen od toho, aký systém študujeme, ale aj od toho, do akej hĺbky pri tomto popise ideme. Mikrostav pohára vody možno napríklad zadať ako sadu súradníc a hybností molekúl vody,<sup>1</sup> alebo pri hlbšom pohľade pomocou súradníc a hybností atómov vodíka a kyslíka. Takýto popis však používa klasickú fyziku, o ktorej vieme, že pre malé častice nedáva správny obraz sveta. Pri kvantovom opise mikrostavu by sme mali postupovať inakším spôsobom, pozri prednášku 20.

V tomto kurze najprv v prednáškach 1-9 predstavíme základné pojmy a výsledky termodynamiky. Štatistickej fyzike sa budeme venovať vo zvyšných prednáškach.

## Základné pojmy termodynamiky

Termodynamika skúma systémy, ktoré sa nachádzajú v tzv. *termodynamickej limite*, t.j. počet častíc v nich je veľmi veľký,  $N \rightarrow \infty$ . Dôvodom tohto obmedzenia je, že v systéme  $N$  častíc, ktoré sa nachádzajú v konečnom objeme, napr. v našom príklade v pohári vody, sa na povrchu (t.j. u nás v kontakte s pohárom alebo vzduchom) nachádza rádovo  $N^{2/3}$  molekúl, ktorých správanie je zjavne iné ako vnútri pohára. Ale zlomok častíc, ktoré sa nachádzajú na povrchu, je malý:  $N^{2/3}/N = 1/N^{1/3}$ , v našom príklade je tento zlomok  $\approx 6.6 \times 10^{-9}$ . Preto vo veľkých systémoch možno zanedbať vplyv povrchu na celkovú energiu molekúl v pohári vody  $E$  a podobné veličiny.

Pod *extenzívnymi veličinami* rozumieme veličiny, ktorú sú (pre veľké systémy) úmerné “veľkosti” systému, napríklad počtu častíc  $N$  v systéme. Predpokladáme pritom, že externé podmienky (teda v našom príklade teplotu a tlak) držíme pri porovnávaní rôzne veľkých systémov konštantné. Samozrejme, samotný počet molekúl v pohári  $N$ , ale aj objem vody  $V$  sú extenzívne veličiny. V našom výklade sa obmedzíme na skúmanie systémov, v ktorých celková (tzv. vnútorná) energia  $E$  je tiež extenzívna.<sup>2</sup>

Pod *intenzívnymi veličinami* naopak rozumieme také veličiny, ktoré sa pri raste veľkosti systému pri nezmenených externých podmienkach nemenia. V našom príklade sú takými veličinami očividne napríklad teplota a tlak, ale tiež stredný objem na jednu molekulu  $v = V/N$  alebo stredná energia na jednu molekulu  $e = E/N$ .<sup>3</sup>

Makroskopické systémy majú obvykle nasledovnú vlastnosť: ak do ich časového vývoja zvonka nezasahujeme menením externých podmienok, potom po uplynutí istého časového úseku (tzv. relaxačného času) sa makroskopické veličiny, ktoré takéto systémy popisujú, prestanú meniť. Výsledný od času nezávislý stav systému nazývame *rovnovážnym stavom*.<sup>4</sup> Predmetom týchto prednášok bude takmer výlučne štúdium vlastností rovnovážnych systémov a transformácií medzi nimi.

Ak externé podmienky meníme dostatočne pomaly, potom skúmaný systém je v každom okamihu infinitezimálne blízko k rovnovážnemu stavu a ak prestaneme meniť externé podmienky, systém ostane bezo zmien. Takéto procesy nazývame *vratnými dejmi*. Ak systém prešiel pri vratnom deji zo stavu A

<sup>1</sup>Včítane natočení molekúl a príslušných momentov hybnosti

<sup>2</sup>Existujú systémy, ktoré túto vlastnosť nemajú. Napríklad, ak systém pozostáva z rovnako nabitých častíc a jeho celkový elektrický náboj je  $Q \propto V$ , potom jeho energia je úmerná  $Q^2/V^{1/3} \propto V^{5/3}$ , t.j. rastie rýchlejšie ako extenzívne. Preto náš výklad sa bude, striktné vzaté, týkať iba elektricky neutrálnych systémov - napr. pohára vody. Podobne, gravitačná energia systému s hmotnosťou  $M$  je úmerná  $M^2/V^{1/3}$ , a teda nie je extenzívna. V príklade s pohárom vody je však gravitačná energia zanedbateľná.

<sup>3</sup>V týchto prednáškach sa budeme snažiť dodržiavať nasledovnú konvenciu: ak  $X$  je extenzívna veličina, potom veličinu vzťahnutú na jednu časticu označujeme malým písmenom:  $x = X/N$ .

<sup>4</sup>Postulát existencie rovnovážnych stavov sa niekedy nazýva “mínus prvou vetou” termodynamiky. Zvláštne číslovanie je dôsledkom historického vývoja.

do stavu B, potom otočením vonkajších pôsobení prejde naspäť z B do A. Príkladom vratného procesu je napr. pomalé (povedzme izotermické) presúvanie piestu vo valci s plynom. Pri takomto procese prechádza plyn cez sadu rovnovážnych stavov. Príkladom nevratného procesu je veľmi rýchly presun piestu do koncovej polohy. Hoci koncové stavy A a B sú pri oboch procesoch rovnaké, v nevratnom prípade proces prebieha ako postupnosť nerovnovážnych stavov.

### Veličiny charakterizujúce rovnovážny stav

Vráťme sa k príkladu s pohárom vody. Hoci sa v ňom nachádza nepreberné množstvo molekúl, ktorých mikroskopický stav by sme mali charakterizovať ešte väčším počtom čísel, pre všetky praktické účely stačí zadať trojicu čísel, ktorou opíšeme, s akým systémom máme do činenia: teplotu, tlak a objem (pre zadané chemické zloženie). Táto skutočnosť nás nijako neprekvapuje, pretože s ňou prichádzame denno-denne do kontaktu, ale mala by. Mali by sme sa opýtať: prečo nám na plnú makroskopickú charakterizáciu pohára vody stačia tri čísla?

Odpoveďou sú dva argumenty. Tým prvým je, že makroskopické merania majú malú priestorovú rozlišovaciu schopnosť: makroskopicky neregistrujeme polohy jednotlivých molekúl vody, ale iba objem  $V$ , v ktorom sa všetky z nich pohybujú.<sup>5</sup>

Druhý argument je podobný: makroskopické merania sú oproti mikroskopickým procesom extrémne pomalé. Nie sme preto schopní sledovať priebehy jednotlivých veličín v čase. Výnimku tvoria veličiny, ktoré sa v čase nemenia. V našom prípade s pohárom vody je takou veličinou počet molekúl  $N$  a celková energia  $E$ . Z mechaniky vieme, že okrem energie sa v čase zachovávajú aj hybnosť a moment hybnosti systému. V týchto prednáškach sa budeme zaujímať iba o prípady, kedy hybnosť aj moment hybnosti systému sú nulové, a preto o nich nebudeme uvažovať.

Rovnovážny stav pohára vody teda charakterizujú tri extenzívne zachovávané sa veličiny:  $E$ ,  $N$  a  $V$ . Systémy s jedným druhom častíc nazývame jednozložkové. V prípade, že skúmaný systém obsahuje častice rôzneho druhu s počtami  $N_1, N_2, \dots$ ,<sup>6</sup> rovnovážny stav systému je zjavne zadaný veličinami  $E, V, N_1, N_2, \dots$ . Vo všeobecnom prípade platí:

*Rovnovážny stav je úplne charakterizovaný zadaním hodnôt extenzívnych zachovávajúcich sa veličín.*

Ako uvidíme v prednáške 23, takýmito veličinami nemusia byť výlučne mechanické veličiny, ale napríklad aj celkový magnetický moment v prípade magnetických systémov.

### Emergentné veličiny. Nultá veta termodynamiky

V makroskopických systémoch vznikajú aj nové veličiny, o ktorých sa nedá hovoriť na úrovni jednotlivých atómov, pretože majú štatistickú povahu. Takéto veličiny nazývame *emergentnými*. Príkladom intenzívnych emergentných veličín sú tlak  $p$  a teplota  $t$ .

Tlak má jednoduchú mechanickú interpretáciu: súvisí s bubnovaním jednotlivých molekúl na steny pohára. Zároveň však má aj štatistickú povahu: toto bubnovanie je náhodné, a preto je potrebné ho ustreďovať v čase. Teplota je však veličinou bez očividnej mikroskopickej interpretácie. Makroskopicky teplota súvisí s pojmom tepelnej rovnováhy. Zrejme aj z tohto dôvodu sa pociťuje potreba sformulovať tzv. nultú vetu termodynamiky:

*Ak sú telesá A aj B v tepelnej rovnováhe s telesom C, potom aj A je v rovnováhe s B.*

Telesám A, B a C, o ktorých hovorí nultá veta, preto možno priradiť tú istú (empirickú) teplotu  $t$ .

Keďže rovnovážny stav je plne charakterizovaný veličinami  $E, V, N_1, N_2, \dots$ , pre tlak a teplotu rovnovážneho stavu platí, že musia byť funkciami týchto veličín. Príslušné funkčné vzťahy sa nazývajú *stavovými rovnicami*:

$$p = p(E, V, N_1, \dots), \quad t = t(E, V, N_1, \dots). \quad (1)$$

Ak z druhej rovnice vyjadríme energiu ako funkciu  $t, V, N_1, \dots$  a výsledok dosadíme do prvej rovnice, dostaneme rovnicu, ktorú možno zapísať v tvare  $p = p(t, V, N_1, \dots)$ . Aj táto rovnica sa niekedy nazýva stavovou rovnicou.

<sup>5</sup>Táto úvaha sa týka tekutín, t.j. kvapalín alebo plynov. Pri tuhých látkach hrá rolu nielen objem, ale aj tvar vzorky. V týchto prednáškach sa kvôli jednoduchosti obmedzíme na skúmanie termodynamiky tekutín.

<sup>6</sup>Takýto viaczložkový systém tvorí napríklad slaná voda, t.j. molekuly vody a atómy Na a Cl.

Vďaka existencii stavových rovníc (1) nemusíme rovnovážny stav nevyhnutne charakterizovať veličinami  $E, V, N_1, N_2, \dots$ . Napríklad v prípade jednozložkového systému môžeme namiesto  $E, V, N$  použiť inú trojicu premenných, napr. trojicu  $p, t, V$ , o ktorej sme hovorili v príklade s pohárom vody.

*Príklad:* Z elementárnej termodynamiky vieme, že empirické vzťahy pre ideálny jednozložkový plyn sú:

$$pV = Nk_B T, \quad E = Nc_V T, \quad (2)$$

kde  $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23}$  J/K je Boltzmannova konštanta a  $c_V$  je merné teplo ideálneho plynu pri konštantnom objeme (na 1 časticu).<sup>7</sup> V rovniciach (2) na meranie teploty používame absolútnu teplotu  $T$  a tejto voľby sa odteraz budeme stále držať (s výnimkou kapitoly 2). Ak z druhej z rovníc (2) vyjadríme teplotu ako funkciu energie a výsledok dosadíme do prvej rovnice, tieto empirické vzťahy môžeme prepísať do všeobecného tvaru (1):

$$p = \frac{k_B}{c_V} \frac{E}{V}, \quad T = \frac{1}{c_V} \frac{E}{N}.$$

### Prvá veta termodynamiky

Prvá veta termodynamiky je v podstate totožná so zákonom zachovania energie. Pri transformácii jedného rovnovážneho stavu na iný sa energia skúmaného systému môže meniť. V jednoduchom prípade systému v mechanickom a tepelnom kontakte s okolím môže systém okoliu odovzdávať prácu  $A$ , alebo naopak od neho prijímať teplo  $Q$ . Existujú aj iné spôsoby, akými sa energia systému môže meniť, ale pre jednoduchosť ich zatiaľ nebudeme brať do úvahy.<sup>8</sup> Keďže energia “vesmíru” sa zachováva, musí platiť  $\Delta E = Q - A$ . Pre infinitezimálne zmeny preto platí prvá veta termodynamiky (pre systémy s konštantným počtom častíc)

$$dE = dQ - dA. \quad (3)$$

Symbol  $dE$  zohľadňuje, že  $dE$  je rozdielom energií medzi koncovým a začiatočným stavom pri transformácii. Takáto interpretácia  $dE$  je možná, pretože ako začiatočný, tak aj koncový stav majú jednoznačne priradenú energiu. Inými slovami, energia je *stavová veličina*.

Na druhej strane, symboly pre infinitezimálnu prácu  $dA$  a infinitezimálne teplo  $dQ$  nás upozorňujú, že ani práca, ani teplo nie sú stavovými veličinami. Hovoríme, že  $dA$  a  $dQ$  nie sú úplné diferenciály.

Výraz pre  $dA$  sa však dá napísať pomocou úplného diferenciálu. Ak je totiž skúmaným systémom tekutina (t.j. kvapalina alebo plyn), potom platí  $dA = pdV$ , kde  $dV$  už úplným diferenciálom je, pretože podobne ako energia, aj objem je stavovou veličinou. V prednáške 3 uvidíme, že aj  $dQ$  možno zapísať pomocou úplného diferenciálu (istej extenzívnej emergentnej veličiny).

### Prvá veta termodynamiky pre jednozložkové systémy

Za tri nezávislé premenné charakterizujúce stav jednozložkového systému môžeme vziať  $p, V$  a  $N$ . Pri fixovanom množstve látky je teda každý rovnovážny stav systému jednoznačne zadaný dvojicou  $p, V$  a každej takejto dvojici možno jednoznačne priradiť energiu.

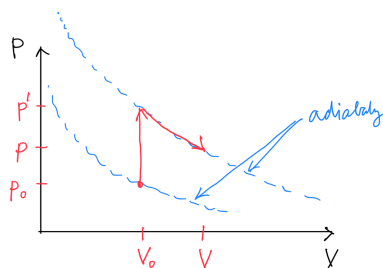
Ľahko ukážeme, že práca  $A$  nemôže byť stavovou premennou. Naozaj: skúmajme premenu látky zo stavu  $p_1, V_1$  do stavu  $p_2, V_2$ . Práca, ktorú pri takejto premene systém vykoná, je  $A = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$ . Táto práca však závisí nielen od koncových bodov  $p_2, V_2$  a  $p_1, V_1$ , ale aj od tvaru dráhy  $p(V)$  medzi nimi. Preto  $A$  nemôže byť stavovou veličinou. Naviac, keďže  $Q = \Delta E + A$ , ani  $Q$  nemôže byť stavovou veličinou.

Nakoniec preskúmajme otázku, ako možno experimentálne priradiť jednotlivým bodom roviny  $p, V$  energiu (stále pri fixovanom množstve látky). Najprv definujeme pojem adiabata: je to taká čiara  $p = p(V)$  v rovine  $p, V$ , na ktorej ležia body (stavy), do ktorých sa dá dostať zo zvoleného počiatočného stavu takým procesom, pri ktorom si systém nevymieňa teplo s okolím. Podobne izochora nech je hocikáka čiara  $V = \text{const}$ .

Referenčnému bodu  $p_0, V_0$  teraz priradíme energiu  $E_0$ . Do ľubovoľného bodu roviny  $p, V$  ležiaceho nad adiabatou prechádzajúcou cez bod  $p_0, V_0$  sa z referenčného bodu možno dostať dvomi krokmi. Prvým krokom je izochorické ohrievanie, pri ktorom sa systém dostane do bodu  $p', V_0$  ležiaceho na

<sup>7</sup> Ako neskôr uvidíme, pre plyn bezštruktúrnych častíc platí  $c_V = 3k_B/2$ .

<sup>8</sup> Napríklad sa môže meniť počet častíc v systéme alebo jeho celková magnetizácia.



adiabate prechádzajúcej cez bod  $p, V$ , ktorý skúmame. Pri tomto kroku energia systému narastie o prijaté teplo  $Q$ .<sup>9</sup> Druhým krokom je adiabatické rozpínanie (alebo stláčanie) z bodu  $p', V_0$  do bodu  $p, V$ . Pre vykonanú prácu platí  $A = \int_{V_0}^V p(V)dV$  a môžeme ju zmerať monitorovaním priebehu tlaku  $p(V)$ . Keďže pozdĺž izochory sa nekoná práca a pozdĺž adiabaty sa nevymieňa teplo, energia koncového stavu bude  $E = E_0 + Q - A$ .

### Cvičenia

V cvičeniach k tejto prednáške okrem ideálneho plynu skúmame aj iný jednoduchý termodynamický systém: fotónový plyn. Stavové rovnice pre fotónový plyn zdôvodníme v prednáške 15, tu ich len skonštatujeme:

$$T = \left( \frac{E}{bV} \right)^{1/4}, \quad p = \frac{E}{3V}, \quad (4)$$

kde  $b$  je konštanta. Všimnite si, že stavové rovnice nezávisia od počtu častíc  $N$ , ktorý samozrejme nie je fixovaný.

1. K neúplným diferenciálom. Ukážte, že veličina  $z$ , pre ktorej zmenu platí  $dz = 2ydx + xdy$ , nie je funkciou premenných  $x$  a  $y$ , t.j.  $z \neq z(x, y)$ . Ukážte, že zároveň platí  $x dz = df$ , a nájdite funkciu  $f = f(x, y)$ . Faktor  $x$ , ktorý prevádza neúplný diferenciál  $dz$  na úplný diferenciál  $df$ , sa nazýva integrujúci faktor.

2. K potrebe indexu pri výpočte parciálnej derivácie. Skúmame funkciu 2 premenných  $f(x, y) = x^2y$ . Zavedme premennú  $z = xy$ . Ak  $f$  vyjadríme ako funkciu premenných  $x, z$ , máme  $f(x, z) = xz$ . Presvedčte sa, že derivácie  $(\partial f / \partial x)_y \equiv \partial f(x, y) / \partial x$  a  $(\partial f / \partial x)_z \equiv \partial f(x, z) / \partial x$  sú rôzne.

3. Skúmame ideálny plyn. Ukážte, že integrujúcim faktorom pre diferenciál  $dQ = dE + pdV$  je  $1/T$ , t.j. platí  $dQ = TdS$ , kde  $S = S(E, V)$  je stavová veličina.

4. Rovnica izotermy. Predpokladajme, že pre jednozložkový systém poznáme funkciu  $T = T(p, V, N)$ .

a) Ukážte, že rovnica izotermy (t.j. čiary  $T = \text{const}$  v rovine  $p, V$ ) má tvar

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} = - \frac{(\partial T / \partial V)_{p, N}}{(\partial T / \partial p)_{V, N}}.$$

b) Nájdite rovnicu izotermy pre ideálny plyn.

c) Nájdite rovnicu izotermy pre fotónový plyn.

5. Rovnica adiabaty. Predpokladajme, že pre jednozložkový systém poznáme funkciu  $E = E(p, V, N)$ .

a) Ukážte, že rovnica adiabaty má tvar (návod: použite  $dE = -pdV$ ; prečo to platí?)

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S, N} = - \frac{p + (\partial E / \partial V)_{p, N}}{(\partial E / \partial p)_{V, N}}.$$

b) Nájdite rovnicu adiabaty pre ideálny plyn.

c) Nájdite rovnicu adiabaty pre fotónový plyn.

6. Aké teplo treba dodať na izobarické zväčšenie systému z objemu  $V_1$  na objem  $V_2$  pri tlaku  $p$  pre: a) ideálny plyn, b) fotónový plyn?

7. Atmosféru modelujeme ako ideálny plyn jedného druhu častíc, pričom tlak  $p(z)$ , teplota  $T(z)$  aj koncentrácia  $n(z)$  sú funkciami výšky  $z$  nad povrchom Zeme. Gravitačné zrýchlenie v celej atmosfére nech je  $g = \text{const}$ . Masy plynu v rôznych výškach  $z$  nech ležia na adiabate  $p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const}$ . Nájdite závislosti  $p(z)$ ,  $T(z)$  a  $n(z)$  v tomto tzv. adiabatickom modeli atmosféry.

8. Odhadnite energiu vnútorného pohybu 1 dcl vody, ako vodu premeníme na paru s teplotou 400 K. Paru modelujte ako ideálny plyn. Akú hmotnosť by bolo možné s takouto energiou zdvihnúť v gravitačnom poli Zeme o 1 m?

<sup>9</sup>Toto teplo môžeme dodať napríklad odporovým drôtom ponoreným do systému. Ak cez drôt pri napätí  $U$  prechádza prúd  $I$  v časovom intervale dĺžky  $t$ , potom systému dodáme teplo známej veľkosti  $Q = UIt$ .



## 2 Druhá veta termodynamiky. Carnotov stroj. Termodynamická teplota

Prvá veta termodynamiky, t.j. zákon zachovania energie, hovorí o nemožnosti vyrábať energiu z ničoho. Hlavným výsledkom termodynamiky je tzv. druhá veta, ktorá kladie obmedzenia na proces transformácie tepla na prácu. V tejto prednáške predstavíme dve formulácie tejto vety. Ukážeme, že tieto na prvý pohľad odlišné formulácie sú v skutočnosti ekvivalentné a zavedieme termodynamickú teplotu.

### Druhá veta termodynamiky

Hoci sa tento výsledok nazýva vetou, v skutočnosti ide o prírodný zákon objavený empiricky. Existuje niekoľko ekvivalentných formulácií tohto zákona. V tejto prednáške predstavíme dve historicky prvé formulácie. Formulácia lorda Kelvina (William Thomson, cca 1851):

*Majme zdroj tepla pri fixovanej teplote. Neexistuje proces, ktorého jediným výsledkom by bola premena tepla na prácu.*

Podstatné je pritom slovo jediný. Samozrejme je totiž možné zahrievať plyn v pieste a odoberať prácu, ktorú plyn koná pri rozpínaní. Ale takýto proces zároveň mení objem plynu, teda formulácia lorda Kelvina sa naň nevzťahuje.<sup>10</sup> Formulácia Clausia (Rudolf Clausius, 1850):

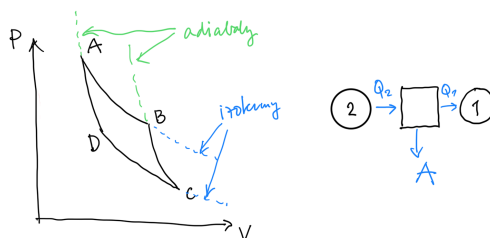
*Majme dve telesá, jedno teplejšie a druhé chladnejšie. Neexistuje proces, ktorého jediným výsledkom by bol prenos tepla  $Q > 0$  z chladnejšieho telesa na teplejšie.*

Opäť je tu podstatné slovo jediný. Chladnička totiž takýto proces realizuje, ale potrebuje motor.

### Clausius implikuje Kelvina

Naším cieľom teraz bude ukázať, že uvedené dve formulácie druhej vety sú ekvivalentné. Začneme ľahšou implikáciou a budeme dokazovať tvrdenie, že z nepravdivosti Kelvinovej formulácie vyplýva nepravdivosť Clausiovej formulácie.

Nech teda neplatí Kelvin, t.j. nech je možné odobrať teplo  $Q$  zo systému s teplotou  $T_1$  a premeniť ho na prácu  $A$ . Túto prácu použijeme povedzme na stlačenie pružiny alebo nabitie batérie. Nosič uloženej energie teraz vložme do systému pri teplote  $T_2 > T_1$  a tam uloženú energiu premeňme na pohyb, t.j. v našom príklade uvoľnime stlačenú pružinu alebo vybijeme batériu cez odporový drôt. V oboch prípadoch sa práca premení na teplo, ktoré absorbuje systém s teplotou  $T_2 > T_1$ . Čistým výsledkom opísaného procesu je teda prenos tepla z chladnejšieho telesa na teplejšie, t.j. neplatnosť Clausia.



### Carnotov stroj

Podľa Kelvina musí cyklicky pracujúci stroj vyrábajúci prácu z tepla pracovať s aspoň dvomi rezervármi tepla pri teplotách  $T_1 < T_2$ . Carnotov stroj je minimálny model takéhoto stroja. Pre konkrétnosť predstavíme Carnotov stroj pracujúci s jednodzložkovým systémom (s konštantným počtom častíc) ako pracovným médiom. Stavby média teda možno popísať ako body v rovine  $p, V$  a jeden cyklus stroja možno popísať ako uzavretú čiaru v rovine  $p, V$ . Pripomíname, že pracovným médiom nemusí byť ideálny plyn. Jeden cyklus Carnotovho stroja  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  pozostáva zo štyroch krokov:

<sup>10</sup>Stroj meniaci teplo na prácu, ktorý sme práve opísali, môže fungovať iba dovtedy, kým sa piest nedostane na koniec valca. Teda ani z praktického hľadiska nie je takýto stroj zaujímavý.

V časti  $A \rightarrow B$  cyklu je pracovné médium v dobrom tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T_2$ . Odoberá od neho teplo  $Q_2$ , v dôsledku čoho zväčšuje svoj objem a koná prácu.

V časti  $B \rightarrow C$  cyklu je pracovné médium tepelne izolované od okolia, teda nedochádza k výmene tepla. Médium sa však rozpína, preto koná prácu a pritom chladne, až dosiahne teplotu  $T_1 < T_2$ .

V časti  $C \rightarrow D$  cyklu je pracovné médium v dobrom tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T_1$ . Aby sa médium vrátilo do počiatočného stavu cyklu, zmenšuje svoj objem tým, že stroj mu dodáva prácu. Keďže teplota média zostáva rovná  $T_1$ , médium odovzdáva teplo  $Q_1$  do rezervoáru.

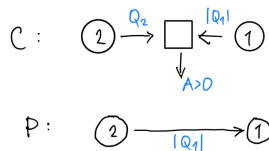
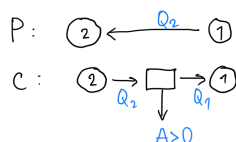
V časti  $D \rightarrow A$  cyklu je pracovné médium opäť tepelne izolované od okolia, teda nedochádza k výmene tepla. Médium pokračuje v zmršťovaní, preto prijíma prácu a zohrieva sa, až dosiahne počiatočnú teplotu  $T_2$ .

Energetická bilancia média v jednom cykle je nasledovná: médium prijme teplo  $Q_2$  od rezervoáru pri teplote  $T_2$ , odovzdá teplo  $Q_1$  rezervoáru pri teplote  $T_1$  a vykoná sumárnu prácu  $A = \oint p dV$ , ktorá je rovná ploche opísanej médiom v rovine  $pV$ . V uzavretom cykle je celková zmena energie média nulová,  $\Delta E = 0$ . Ale na druhej strane  $\Delta E = Q_2 - Q_1 - A$ , a preto pre vykonanú prácu platí  $A = Q_2 - Q_1$ . Teda účinnosť  $\eta$  Carnotovho stroja je

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práca}}{\text{dodane teplo}} = \frac{A}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (5)$$

### Kelvin implikuje Clausia

Teraz ukážeme, že z nepravdivosti Clausia vyplýva nepravdivosť Kelvina (obrázok vľavo). Nech teda neplatí Clausius a existuje proces  $\mathcal{P}$ , ktorého jediným výsledkom je, že odoberá teplo (označme ho  $Q_2$ ) z rezervoáru 1 a dodáva ho rezervoáru 2, pričom  $T_2 > T_1$ . Zostrojme Carnotov stroj  $\mathcal{C}$ , ktorý z rezervoáru 2 odoberá teplo  $Q_2$ , rezervoáru 1 odovzdáva teplo  $Q_1$  a koná prácu  $A > 0$ . Dvojica strojov  $\mathcal{P} + \mathcal{C}$  potom vo výsledku odoberá teplo  $Q_2 - Q_1$  z rezervoáru 1 a mení ho na prácu  $A > 0$ , teda neplatí Kelvin. Ekvivalencia Kelvinovej a Clausiovej formulácie druhej vety je týmto dokázaná.



Ako bonus teraz ukážme, že ak stroj koná prácu  $A > 0$ , potom médium musí rezervoáru 1 odovzdávať teplo, t.j. musí platiť  $Q_1 > 0$ .<sup>11</sup> Toto tvrdenie dokážeme sporom (obrázok vpravo). Predpokladajme, že existuje Carnotov stroj  $\mathcal{C}$ , ktorý odoberá teplo  $Q_2$  z rezervoáru 2, zároveň odoberá teplo  $|Q_1|$  z rezervoáru 1, a pritom obe teplá mení na prácu  $A > 0$ . V procese  $\mathcal{P}$  prenesme teplo  $|Q_1|$  z rezervoáru 2 do rezervoáru 1. Dvojica strojov  $\mathcal{P} + \mathcal{C}$  potom vo výsledku odoberá teplo  $Q_2 + |Q_1|$  z rezervoáru 2 a mení ho na prácu  $A > 0$ , bez iných zmien v médiu. To je ale v spore s Kelvinom. Tvrdenie  $Q_1 > 0$  je dokázané. Nakoniec, keďže  $Q_2 = Q_1 + A$ , platí aj  $Q_2 > 0$ . Odtiaľto vyplýva, že pre účinnosť Carnotovho stroja (5) platí  $\eta < 1$ .

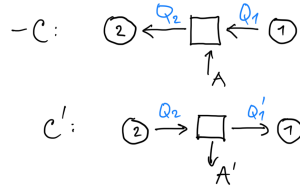
### Účinnosť vratného Carnotovho stroja

Teraz ukážeme, že účinnosti všetkých vratných strojov pracujúcich s rezervoármi pri teplotách  $T_1$  a  $T_2$  sú rovnaké.

Skúmame dva Carnotove stroje pracujúce s rezervoármi pri teplotách  $T_1$  a  $T_2$ . Nech  $\mathcal{C}$  je vratný stroj, t.j. stroj, v ktorom prebiehajú vratné procesy, a  $\mathcal{C}'$  nech môže, ale nemusí byť vratný. Nech oba stroje odoberajú rovnaké teplo  $Q_2$  z rezervoára 2.<sup>12</sup> Do rezervoára 1 nech odovzdávajú teplá  $Q_1$  a  $Q'_1$ ; práce, ktoré konajú, nech sú  $A$  a  $A'$ .

<sup>11</sup>Toto nie je očividné, ak médium nie je ideálny plyn (pre ktorý sa energia v izotermickom deji nemení).

<sup>12</sup>Túto podmienku možno splniť s ľubovoľnou presnosťou. Ak by platilo  $Q'_2 \neq Q_2$ , potom stačí zobrať  $N$  kópií stroja  $\mathcal{C}$  a  $N'$  kópií stroja  $\mathcal{C}'$ , pričom  $N'/N = Q_2/Q'_2$ . Podiel  $Q_2/Q'_2$  totiž možno s ľubovoľnou presnosťou nahradiť racionálnym číslom.



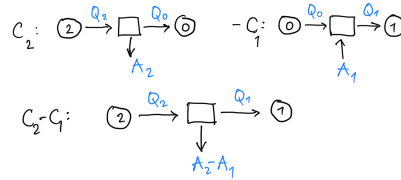
Pustime teraz vratný stroj na reverzný chod a skúmajme výsledné pôsobenie stroja  $-C + C'$ : stroj odoberá nulové teplo z rezervoára 2, z rezervoára 1 prijíma teplo  $Q_1 - Q_1'$  a koná prácu  $A' - A$ . Ale podľa Kelvinovej formulácie musí byť  $A' \leq A$ . To znamená, že stroj  $C'$  koná nanajvýš takú prácu ako vratný stroj  $C$ , a pre účinnosti oboch strojov platí

$$\eta' \leq \eta.$$

Ak by bol aj stroj  $C'$  vratný, potom by sme naopak mohli obrátiť jeho chod a zopakovaním predošlej úvahy by sme dostali opačnú nerovnosť  $\eta' \geq \eta$ . Preto účinnosti ľubovoľných dvoch vratných Carnotových strojov pracujúcich s rezervoármi pri teplotách  $T_1$  a  $T_2$  musia byť rovnaké.

### Termodynamická teplota

Doteraz sme na meranie teploty používali absolútnu teplotu definovanú stavovou rovnicou ideálneho plynu. Naša argumentácia však nijako nebola založená na konkrétnej voľbe teplotnej stupnice a namiesto teploty  $T$  sme mohli používať akúkoľvek empirickú teplotu  $t$ , ktorá spĺňa nultú vetu a Clausiovu verziu druhej vety termodynamiky. Teraz ukážeme, že pomocou Carnotových strojov možno (aspoň v princípe) zaviesť termodynamickú teplotu spôsobom, ktorý nezávisí od vlastností ideálneho plynu.



Majme dva rezervoáry 1 a 2 s empirickými teplotami  $t_1$  a  $t_2$ . Ukázali sme, že účinnosti všetkých vratných Carnotových strojov pracujúcich s týmito rezervoármi sú rovnaké, preto podiel  $Q_2/Q_1$  je univerzálnou (pre všetky vratné stroje rovnakou) funkciou  $t_1$  a  $t_2$ :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2). \quad (6)$$

Teraz ukážeme, že funkcia  $f(t_1, t_2)$  musí spĺňať nasledovnú podmienku:

$$f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}, \quad (7)$$

kde  $t_0$  je teplota tretieho, referenčného rezervoáru 0. Naozaj: Pre vratný stroj  $C_1$  s rezervoármi 0 a 1 platí  $Q_1/Q_0 = f(t_0, t_1)$  a podobne pre vratný stroj  $C_2$  s rezervoármi 0 a 2 platí  $Q_2/Q_0 = f(t_0, t_2)$ . [Opäť sme zvolili také stroje, pre ktoré je teplo  $Q_0$  rovnaké.] Odtiaľto dostávame

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2/Q_0}{Q_1/Q_0} = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)}.$$

Teraz pustime stroj  $C_2$  v priamom smere a spolu s ním stroj  $C_1$  v spätnom chode. Zložený stroj  $C_2 - C_1$  odoberá teplo  $Q_2$  z rezervoáru 2 a odovzdáva teplo  $Q_1$  rezervoáru 1, pričom s rezervoárom 0 si vo výsledku nevymieňa teplo. Teda stroj  $C_2 - C_1$  je Carnotovým strojom pracujúcim iba s rezervoármi 1 a 2, a preto preň musí platiť vzťah (6). Dosadením tohto vzťahu do výrazu pre  $Q_2/Q_1$  dostaneme výsledok (7).

Teplotu referenčného rezervoáru  $t_0$  teraz zafixujeme raz a navždy. Potom funkcia  $f(t_0, t)$  je iba funkciou teploty  $t$ , označme ju  $\Theta(t) \equiv f(t_0, t)$ . Rovnicu (6) potom môžeme s použitím rovnice (7) zapísať v tvare

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta(t_2)}{\Theta(t_1)}.$$

Tento vzťah možno použiť ako definíciu absolútnej teploty: Priradíme fixovanej empirickej teplote  $t_1$  termodynamickú teplotu  $T_1 \equiv \Theta(t_1)$ . [Napríklad teplote  $0^\circ\text{C}$  priradíme  $273.15\text{ K}$ .] Ľubovoľnej inej teplote  $t_2$  potom priradíme absolútnu teplotu

$$T_2 = \frac{Q_2}{Q_1} T_1, \quad (8)$$

kde podiel  $Q_2/Q_1$  určíme experimentálnym štúdiom vratného Carnotovho stroja s rezervoármi pri fixovanej teplote  $t_1$  a skúmanej teplote  $t_2$ .

### Rovnosť termodynamickkej a absolútnej teploty

Nakoniec ukážeme, že absolútna teplota definovaná stavovou rovnicou ideálneho plynu spĺňa vzťah (8), a preto je akceptovateľnou termodynamickou teplotou.

Skúmame teda vratný Carnotov stroj pracujúci s ideálnym plynom ako s pracovným médiom. Keďže pozdĺž izotermy  $A \rightarrow B$  sa energia ideálneho plynu nemení,<sup>13</sup> teplo  $Q_2$  prijaté od rezervoáru 2 je rovné vykonanej práci:

$$Q_2 = \int_A^B p dV = Nk_B T_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = Nk_B T_2 \ln \frac{V_B}{V_A},$$

kde v druhej rovnosti sme využili stavovú rovnicu ideálneho plynu. Podobne pre teplo odovzdané rezervoáru 1 v procese  $C \rightarrow D$  platí  $Q_1 = Nk_B T_1 \ln(V_C/V_D)$ .

Na druhej strane, keďže rovnica adiabaty je  $TV^{\kappa-1} = \text{const}$ , pre adiabaty  $BC$  a  $DA$  platí

$$T_2 V_B^{\kappa-1} = T_1 V_C^{\kappa-1}, \quad T_2 V_A^{\kappa-1} = T_1 V_D^{\kappa-1}.$$

Keď porovnáme podiely ľavých a pravých strán týchto rovníc, dostaneme  $V_B/V_A = V_C/V_D$ . Ak použijeme tento výsledok vo výrazoch pre teploty  $Q_2$  a  $Q_1$ , napokon dostaneme  $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$ , č.b.t.d.

Pojmy termodynamická teplota a absolútna teplota budeme odteraz používať ako synonymá.

### Sumár

Druhá veta termodynamiky kladie obmedzenia na tvar prípustných procesov v prírode. Ako uvidíme v nasledovnej prednáške, tieto obmedzenia je možné kvantifikovať pomocou novej emergentnej veličiny - entropie.

### Cvičenia

1. Keď pustíme Carnotov stroj naopak, dostaneme chladničku (ktorá odoberá teplo zo studeného rezervoáru pri dodávaní práce) alebo tepelné čerpadlo (ktoré zohrieva teplý rezervoár pri dodávaní práce). Definujte zmysluplné účinnosti chladničky a tepelného čerpadla a pre vratné stroje tieto účinnosti vyjadrite pomocou teplôt rezervoárov.
2. V  $pV$  diagrame zakreslite Carnotov cyklus využívajúci fotónový plyn so stavovými rovnicami (4) pre stroj pracujúci medzi teplotami  $T_1$  a  $T_2$ . Predpokladajte, že príslušný stroj je vratný a explicitne vypočítajte jeho účinnosť.
3. Vypočítajte účinnosť Ottovho stroja pracujúceho v cykle adiabata-izochora-adiabata-izochora s a) ideálnym plynom, b) fotónovým plynom. Účinnosť porovnajte s účinnosťou Carnotovho stroja pracujúceho medzi rovnakou maximálnou a minimálnou teplotou.
4. Vypočítajte účinnosť Braytonovho-Joulovho stroja pracujúceho v cykle izobara-adiabata-izobara-adiabata s a) ideálnym plynom, b) fotónovým plynom. Účinnosť porovnajte s účinnosťou Carnotovho stroja pracujúceho medzi rovnakou maximálnou a minimálnou teplotou.
5. Vypočítajte účinnosť stroja pracujúceho v cykle izoterma-izochora-izoterma-izochora s a) ideálnym plynom, b) fotónovým plynom. Účinnosť porovnajte s účinnosťou Carnotovho stroja pracujúceho medzi rovnakou maximálnou a minimálnou teplotou.

<sup>13</sup>Toto je špeciálna vlastnosť ideálneho plynu, pozri (2).

### 3 Entropia a druhá veta termodynamiky

V tejto prednáške zavedieme kľúčový pojem termodynamiky - entropiu. Okrem iného ukážeme, ako možno pomocou tejto emergentnej veličiny preformulovať druhú vetu termodynamiky.

#### Nerovnosť pre Carnotov cyklus

V minulej prednáške sme ukázali, že účinnosť všeobecného (t.j. vratného alebo nevratného) Carnotovho stroja  $\eta$  pracujúceho medzi teplotami  $T_1 < T_2$  je nanajvýš tak veľká, ako účinnosť vratného stroja. Ale účinnosť (z definície  $\eta$  a zákona zachovania energie) závisí od  $Q_1$  a  $Q_2$ , kým účinnosť všetkých vratných Carnotových strojov je daná (z definície termodynamickej teploty) podielom  $T_1/T_2$ . Preto

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \leq 0,$$

kde znamienko rovnosti platí pre vratné deje.

V predošlej prednáške sme pracovali v znamienkovej konvencii, v ktorej  $Q_2$  bolo kladné, ak pracovné médium prijme teplo od rezervoáru 2, kým kladné  $Q_1$  znamenalo teplo odovzdané rezervoáru 1. V tejto prednáške budeme pracovať v konvencii, ktorá prideluje teplu znamienka z hľadiska pracovného média, t.j. napríklad  $Q_2$  aj  $Q_1$  sú kladné, ak médium prijme teplo. V takejto konvencii sa nerovnosť pre Carnotov stroj zmení na

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (9)$$

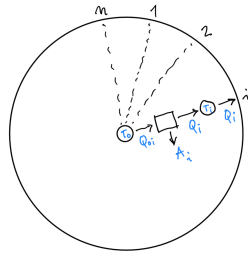
#### Nerovnosť pre cyklus s výmenou tepla s $n$ rezervoármi

V Carnotovom cykle si pracovné médium vymieňa teplo s dvomi rezervoármi. V tomto odstavci bude našim cieľom ukázať, že ak si médium v cyklickom procese  $\mathcal{C}$  vymieňa tepla  $Q_i$  s  $n$  rezervoármi s teplotami  $T_i$ , potom nerovnosť (9) treba nahradiť nerovnosťou

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (10)$$

kde rovnosť opäť nastáva pre vratné cykly.

Dôkaz. Zostrojme  $n$  pomocných vratných Carnotových cyklov  $\mathcal{C}_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , ktoré pracujú medzi referenčným rezervoárom s teplotou  $T_0$  a rezervoárom s teplotou  $T_i$ . Cyklus  $\mathcal{C}_i$  nech navyše odovzdáva rezervoáru  $i$  teplo  $Q_i$ . To znamená, že rezervoár  $i$  od pomocného cyklu  $\mathcal{C}_i$  odoberá presne také isté teplo, aké ďalej odovzdáva skúmanému cyklu  $\mathcal{C}$ .



Keďže cyklus  $\mathcal{C}_i$  je vratný, z referenčného rezervoára 0 odoberá teplo  $Q_{0i} = Q_i T_0/T_i$ . Celkové teplo  $Q_0$ , ktoré odoberá všetkých  $n$  pomocných strojov z rezervoára 0, preto je

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}. \quad (11)$$

Na druhej strane, ak prácu ktorú koná stroj  $\mathcal{C}_i$  označíme  $A_i$ , zo zákona zachovania energie vyplýva  $Q_{0i} = A_i + Q_i$ . Preto zároveň platí  $Q_0 = \sum_i Q_{0i} = \sum_i A_i + Q_{\text{med}}$ , kde  $Q_{\text{med}} = \sum_i Q_i$  je celkové teplo odovzdané (prostredníctvom rezervoárov  $i$ ) pracovnému médiu v cykle  $\mathcal{C}$ . Ale keďže cyklus  $\mathcal{C}$  je uzavretý, energia pracovného média sa po jednom obehu nezmení, t.j.  $\Delta E = Q_{\text{med}} - A_{\text{med}} = 0$ , kde  $A_{\text{med}}$  je celková práca vykonaná médiom. Preto musí platiť  $Q_{\text{med}} = A_{\text{med}}$  a následne  $Q_0 = \sum_i A_i + Q_{\text{med}} =$

$\sum_i A_i + A_{\text{med}}$ . Teda celé teplo  $Q_0$  sa premenilo na prácu pomocných strojov  $\sum_i A_i$  plus prácu  $A_{\text{med}}$  stroja  $\mathcal{C}$ . Podľa Kelvinovej formulácie druhej vety to však znamená, že musí platiť  $Q_0 \leq 0$ . Ak toto pozorovanie použijeme v (11), dostaneme nerovnosť (10).

Ak budeme v nerovnosti (10) zväčšovať počet rezervoárov  $n \rightarrow \infty$ , dostaneme integrálnu nerovnosť

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (12)$$

kde rovnosť samozrejme nastáva pre vratné cykly. Z nášho odvodu je pritom zrejmé, že teplota  $T$  vystupujúca v (12) je teplotou rezervoára, s ktorým si v danom bode cyklu pracovné médium (t.j. skúmaný systém) vymieňa teplo  $dQ$ .<sup>14</sup>

## Entropia

Výsledok (12) nám umožňuje pre všetky rovnovážne stavy A skúmaného systému definovať (až na aditívnu konštantu) nasledovnú veličinu:

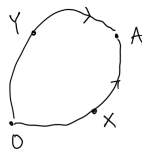
$$S_A = S_0 + \int_0^A \frac{dQ}{T}, \quad (13)$$

kde 0 je referenčný stav systému s referenčnou hodnotou  $S_0$  a integrál od 0 po A sa vedie pozdĺž vratnej dráhy, teda cez sadu rovnovážnych stavov medzi 0 a A. Veličinu  $S$  nazývame entropiou.<sup>15</sup> Ako uvidíme vo zvyšku tohto kurzu, entropia je kľúčovým pojmom termodynamiky a štatistickej fyziky.

Entropia je stavovou veličinou, t.j. hodnota  $S_A$  závisí iba od voľby stavu A a nezávisí od integračnej dráhy od 0 po A. Naozaj, porovnajme hodnotu integrálu v (13) pozdĺž dvoch dráh 0XA a 0YA. Platí:

$$\int_{0XA} \frac{dQ}{T} - \int_{0YA} \frac{dQ}{T} = \int_{0XA} \frac{dQ}{T} + \int_{AY0} \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

V prvom aj v poslednom kroku sme využili, že skúmané dráhy musia byť vratné.



Z faktu že entropia je stavovou veličinou vyplýva, že entropia je funkciou veličín charakterizujúcich rovnovážny stav, t.j.  $S = S(E, V, N_1, \dots)$ . Funkčnú závislosť  $S = S(E, V, N_1, \dots)$  budeme nazývať *fundamentálnou rovnicou* termodynamického systému (v entropickej reprezentácii).

Z definície entropie (13) vyplýva, že pre infinitezimálny vratný proces medzi dvoma blízkymi rovnovážnymi stavmi platí

$$dQ = TdS. \quad (14)$$

Tento výraz je analogický s výrazom  $dA = pdV$ : neúplné diferenciály  $dA$  a  $dQ$  sme nahradili pomocou úplných diferenciálov stavových veličín  $V$  a  $S$ . Prvú vetu termodynamiky (pre systémy s konštantným počtom častíc) teda možno pre vratné procesy zapísať v tvare

$$dE = TdS - pdV. \quad (15)$$

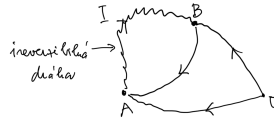
<sup>14</sup>Označme teplotu, ktorú má v danom bode cyklu médium, ako  $T'$ . Pokiaľ sa bavíme o vratných cykloch, potom samozrejme musí platiť  $T' = T$ , aby bola možná výmena tepla  $dQ$  oboma smermi. Pre vratné cykly teda nie je potrebné rozlišovať medzi  $T'$  a  $T$ . Zaujímavejšia situácia nastáva pre nevratné procesy. Ak platí  $dQ > 0$ , t.j. ak médium prijíma teplo, potom musí platiť  $T' \leq T$ , odkiaľ vyplýva  $dQ/T \leq dQ/T'$ . Na druhej strane, ak  $dQ < 0$ , t.j. ak médium odovzdáva teplo, potom musí platiť  $T' \geq T$ , odkiaľ však opäť vyplýva  $dQ/T \leq dQ/T'$ . Preto platí nerovnosť  $\oint dQ/T \leq \oint dQ/T'$  a nerovnosť (12) nekladie v princípe žiadne obmedzenia pre hodnotu integrálu  $\oint dQ/T'$ .

<sup>15</sup>Názov zaviedol Rudolf Clausius, Annalen der Physik 125, 353-400 (1865). Nemecká verzia je "der Verwandlungsinhalt", t.j. niečo ako množstvo premien, grécka verzia je  $\eta' \tau \rho \sigma \eta'$ , t.j. premena.

Keďže energia  $E$  a objem  $V$  sú extenzívne veličiny, kým teplota  $T$  a tlak  $p$  sú intenzívne, vyplýva odtiaľto, že aj entropia je extenzívna veličina.

### Entropia ako strelka času a miera nevratnosti

Skúmame proces  $I$  premeny systému z počiatočného rovnovážneho stavu A do koncového rovnovážneho stavu B. Tento proces nemusí byť postupnosťou rovnovážnych stavov, preto nemusí byť možné zakresliť jeho dráhu v priestore rovnovážnych stavov. Nech teplo prijaté od rezervoárov v procese  $I$  je  $\int_I dQ/T$ .



Proces  $I$  doplníme vhodnou vratnou dráhou zo stavu B naspäť do stavu A. Teplo prijaté od rezervoárov v tomto vratnom procese označme  $\int_B^A dQ/T$ . Podľa (12) pre výsledný cyklický proces platí

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Pre vratné dráhy medzi stavmi A, B a referenčným stavom 0 však platí

$$\int_B^A \frac{dQ}{T} = \int_0^A \frac{dQ}{T} - \int_0^B \frac{dQ}{T} = S_A - S_B.$$

To znamená, že musí platiť

$$S_B \geq S_A + \int_I \frac{dQ}{T}, \quad (16)$$

kde znamienko rovnosti nastáva pre vratné procesy  $I$  transformácie z A do B.

*Príklad:* Skúmame izochorické zohrievanie telesa z teploty  $T_A$  na teplotu  $T_B > T_A$ . Počiatočný aj koncový stav nech sú rovnovážne a merné teplo telesa  $c_V$  nech je od teploty nezávislé. Na zohriatie telesa je preto potrebné dodať teplo  $Q = Nc_V(T_B - T_A)$ . Príkladom nerovnovážneho procesu  $I$  je ustanoviť kontakt s rezervoárom pri (koncovej) teplote  $T_B$ . Pre takýto proces je teplota rezervoáru konštantná a platí  $\int_I dQ/T = Q/T_B$ . Príkladom rovnovážneho procesu je ustanoviť kontakt so sadou rezervoárov s teplotami od  $T_A$  po  $T_B$ , pričom teplo sa zakaždým prijíma od rezervoáru s rovnakou teplotou, akú aktuálne má teleso. Takýto proces možno použiť na výpočet zmeny entropie:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = Nc_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = Nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{Q}{T_B - T_A} \ln \frac{T_B}{T_A}.$$

Ľahko nahliadneme, že platí  $\Delta S > Q/T_B$ , v súlade s nerovnosťou (16).<sup>16</sup>

Transformácia z rovnovážneho stavu A do rovnovážneho stavu B prostredníctvom procesu  $I$  sa teda môže uskutočniť, len ak je splnená nerovnosť (16). V špeciálnom prípade izolovaného systému, kedy  $dQ = 0$ , dostávame z (16) nasledujúcu podmienku realizovateľnosti transformácie stavu A na stav B:

$$\boxed{S_B \geq S_A}. \quad (17)$$

Teda v izolovanom systéme môžu prebiehať iba také procesy, pri ktorých entropia neklesá. Entropia teda umožňuje rozlíšiť možné od nemožných procesov. Tým definuje “strelku času”.<sup>17</sup> O nemožnosti istej triedy procesov hovorí aj druhá veta termodynamiky (Clausiova verzia). Dostávame teda ešte jednu alternatívnu formuláciu druhej vety:

*Entropia uzavretého systému je neklesajúcou funkciou času.*

<sup>16</sup>Pre všetky kladné podiely  $x = T_B/T_A$  totiž platí nerovnosť  $\ln x \geq 1 - 1/x$ .

<sup>17</sup>Mikroskopické pohybové zákony naopak žiadnu strelku času nepoznajú!

Procesy, ktoré prebiehajú v izolovanom systéme, sú vratné iba v prípade ak  $\Delta S \equiv S_B - S_A = 0$ . Entropia je teda zároveň mierou nevratnosti procesov v izolovanom systéme.

Nakoniec poznamenajme, že v rovnovážnom stave izolovaného systému s predpísanými hodnotami  $E, V, N_1, \dots$  nadobúda entropia  $S(E, V, N_1, \dots)$  maximálnu možnú hodnotu. Je tomu tak preto, lebo všetky mysliteľné transformácie by znižovali veľkosť entropie, a preto podľa (17) nemôžu nastať.

### Základná úloha termodynamiky

Ako sa však v izolovanom systéme môžu rovnovážne stavy vyvíjať v čase? V úvahách z predošlého odstavca sme mali na mysli nasledovnú tzv. základnú úlohu termodynamiky: v počiatočnom stave pozostáva skúmaný izolovaný systém z viacerých podsystémov, z ktorých každý je v stave termodynamickej rovnováhy. Tieto podsystémy však môžu byť obmedzené väzbami, napríklad môžu mať predpísané počty častíc. Ak teraz odstránime väzby, ktoré boli pôvodne prítomné (napr. ak umožníme výmenu častíc), rovnovážny stav systému sa vo všeobecnosti zmení. Podmienka (17) umožňuje rozhodnúť, ako vyzerá nový základný stav po odstránení väzieb.

*Príklad 1 (expanzia do vákuu):* Skúmame plyn v izolovanom valci. V počiatočnom rovnovážnom stave A nech plyn vyplňa iba časť  $V_A$  z celého objemu  $V_B$  valca. Keď prepážku vo valci odstránime, plyn vyplní celý valec. Hoci v takomto procese  $\int_I dQ/T = 0$ , keďže valec je izolovaný, entropia plynu narastie o  $\Delta S > 0$ . Hodnotu  $\Delta S$  nájdeme pozdĺž vratnej dráhy z A do B. Pre jednoduchosť budeme navyše predpokladať, že plyn je ideálny. Zákon zachovania energie žiada, aby  $E_B = E_A$ , teda aj  $T_B = T_A$ . Skúmame preto vratné izotermické rozpínanie plynu. Plyn pri ňom vykoná prácu

$$A = \int_{V_A}^{V_B} p dV = Nk_B T \int_{V_A}^{V_B} dV/V = Nk_B T \ln(V_B/V_A).$$

Aby sa energia nezmenila, musí plyn zároveň prijať od rezervoáru pri teplote  $T$  teplo  $Q = A$ . Preto entropia plynu narastie o  $\Delta S = Q/T = Nk_B \ln(V_B/V_A)$ .



*Príklad 2:* Nech uzavretý systém v počiatočnom stave A pozostáva z dvoch podsystémov, ktoré sú individuálne v stave tepelnej rovnováhy, ale navzájom tepelne izolované. Nech teploty oboch podsystémov sú v počiatočnom stave rôzne. Očakávame, že po odstránení tepelnej izolácie sa v systéme ustáli nový rovnovážny stav B, v ktorom sa teploty podsystémov vyrovnajú. Pri takomto procese opäť platí  $\int_I dQ/T = 0$  a zmenu entropie  $\Delta S = S_B - S_A$  je zase potrebné určiť pomocou vhodného vratného procesu z A do B. Teraz ukážeme, že  $\Delta S$  je súčtom kladných infinitezimálnych príspevkov  $dS$ , a preto  $\Delta S > 0$ . Naozaj: nech pomalý vratný proces vyrovnávania teplôt dospel do bodu, kedy podsystém 1 má teplotu  $T_1$  a podsystém 2 má teplotu  $T_2 > T_1$ . Nech teraz podsystém 2 odvedie teplo  $dQ$  do rezervoáru s teplotou  $T_2$  a podsystém 1 prijme také isté teplo  $dQ$  z rezervoáru s teplotou  $T_1$ . Pri takejto vratnej zmene si systém ako celok nevymieňa teplo s okolím a jeho entropia sa zmení o  $dS = dQ/T_1 - dQ/T_2 > 0$ , č.b.t.d.

### Cvičenia

1. Ako sa mení entropia pri adiabatickom procese?
2. Zakreslite Carnotov cyklus do  $T - S$  diagramu. Graficky interpretujte teplo dodané teplejším rezervoárom (rep. odobrané chladnejším rezervoárom) a prácu konanú pracovným médiom.
3. Ktorý vratný cyklický dej pracujúci medzi maximálnou teplotou  $T_2$  a minimálnou teplotou  $T_1$  má maximálnu účinnosť?
4. Vypočítajte nárast entropie ideálneho plynu  $\Delta S$  pri izochorickom ohrievaní z teploty  $T_1$  na teplotu  $T_2$ . Vratnú dráhu skonštruujte kombináciou izotermu a adiabat, podobne ako pri Carnotovom cykle. (Existujú 2 možnosti.) Výsledok porovnajte s prednáškou.
5. Vypočítajte nárast entropie  $\Delta S$  dvojice systémov s konštantnými tepelnými kapacitami  $C_1, C_2$  a počiatočnými teplotami  $T_1, T_2$  po ustanovení tepelného kontaktu medzi nimi.
6. Vypočítajte nárast entropie fotónového plynu  $\Delta S$  pri izochorickom zohrievaní z teploty  $T_1$  na teplotu  $T_2 > T_1$ . Výsledok porovnajte s  $Q/T_2$ , kde  $Q$  je teplo potrebné na zohrievanie. Pomôcka:  $C_V = 4bVT^3$ .
7. Vyriešte úlohu 4 pre fotónový plyn.



## 4 Entropia - formálne vlastnosti a príklady

V minulej prednáške sme zaviedli entropiu ako extenzívnu stavovú veličinu. V tejto prednáške sa zameriame na dôsledky extenzívnosti entropie a predstavíme dva príklady fundamentálnej rovnice.

### Termodynamika v entropickej reprezentácii

Rovnovážny stav systému je charakterizovaný hodnotami extenzívnych zachovávajúcich sa veličín. V tejto prednáške sa obmedzíme na skúmanie systémov, kedy týmito veličinami sú  $E, V, N_1, \dots$ . Zákon zachovania energie pre vratné procesy v takýchto systémoch nadobúda tvar

$$dE = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \quad (18)$$

Okrem členov popisujúcich výmenu tepla a práce tu uvádzame aj členy  $\mu_i dN_i$ , ktoré súvisia s (intuitívne zrejmou) závislosťou energie  $E$  od počtu častíc. Koeфициent  $\mu_i$  nazývame chemickým potenciálom častíc typu  $i$ . Chemické potenciály  $\mu_i$  sú podobnými emergentnými veličinami ako tlak a teplota; ich fyzikálny zmysel detailne preskúame v nasledujúcej prednáške.

V tzv. entropickej reprezentácii je hlavnou úlohou nájsť závislosť entropie od veličín  $E, V, N_1, \dots$  charakterizujúcich rovnovážne stavy, t.j. nájsť tzv. fundamentálnu rovnicu  $S = S(E, V, N_1, \dots)$ . Zo znalosti fundamentálnej rovnice pre emergentnú veličinu  $S$  totiž možno odvodiť stavové rovnice pre intenzívne emergentné veličiny  $T, p, \mu_1, \mu_2, \dots$ .

Naozaj: z rovnice (18) vyplýva, že pre úplný diferenciál funkcie  $S = S(E, V, N_1, \dots)$  platí

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i. \quad (19)$$

To však znamená, že teplotu, tlak a chemické potenciály možno nájsť jednoduchým derivovaním fundamentálnej rovnice,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N_j}, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N_j}, \quad \frac{\mu_i}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E, V, N_j \neq N_i}. \quad (20)$$

Napríklad symbol  $(\partial S / \partial E)_{V, N_j}$  pritom znamená, že entropiu máme zapísať ako funkciu  $E, V, N_1, \dots$  a parciálne derivovať podľa energie  $E$ , t.j. pri derivovaní držať premenné  $V, N_1, \dots$  fixované. V danom okamihu sa toto označenie môže zdať ako zbytočne puntičkárske, ale v budúcnosti nám umožní vyhnúť sa nejasnostiam. Treba si pritom všimnúť, že rovnice (20) predstavujú stavové rovnice, pretože vyjadrujú emergentné veličiny ako funkcie veličín definujúcich rovnovážny stav, t.j.  $T = T(E, V, N_1, \dots)$ ,  $p = p(E, V, N_1, \dots)$  a  $\mu_i = \mu_i(E, V, N_1, \dots)$ .

Stojí za zmienku, že stavová rovnica pre  $T$  vyžaduje, aby entropia bola rastúcou funkciou energie.<sup>18</sup>

### Dôsledky extenzívnosti entropie

Formálnym vyjadrením extenzívnosti entropie je fakt, že pri  $\lambda$ -násobnom zväčšení extenzívnych parametrov  $E, V, N_1, \dots$  sa aj entropia zväčší  $\lambda$ -krát:

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N_1, \dots) = \lambda S(E, V, N_1, \dots). \quad (21)$$

Keď túto rovnicu zderivujeme podľa  $\lambda$ , dostaneme

$$\left( \frac{\partial S(\lambda E)}{\partial \lambda E} \right)_{V, N_j} \frac{\partial(\lambda E)}{\partial \lambda} + \left( \frac{\partial S(\lambda V)}{\partial \lambda V} \right)_{E, N_j} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \sum_i \left( \frac{\partial S(\lambda N_i)}{\partial \lambda N_i} \right)_{E, N_j \neq N_i} \frac{\partial(\lambda N_i)}{\partial \lambda} = S(E, V, N_1, \dots).$$

Ak teraz položíme  $\lambda = 1$  a využijeme stavové rovnice (20), dostaneme tzv. Eulerov vzťah pre entropiu:

$$S = \frac{1}{T}E + \frac{p}{T}V - \sum_i \frac{\mu_i}{T}N_i. \quad (22)$$

Všimnime si formálnu podobnosť tohto vzťahu so vzťahom pre diferenciály (19).

<sup>18</sup> Ak sa vyhneme štúdiu patologických systémov s tzv. zápornými teplotami.

Z rovnice (22) vyplýva, že pre energiu platí  $E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$ . Ak odtiaľto vypočítame diferenciál  $dE$  a vo výsledku použijeme prvú vetu (18), dostaneme tzv. Gibbsovu-Duhemovu rovnicu,

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0. \quad (23)$$

Táto rovnica ukazuje, že pri zmene teploty  $T$  a tlaku  $p$  sa musia zmeniť aj chemické potenciály  $\mu_i$ . Teda, hoci napr. do prvej vety (18) vstupujú intenzívne veličiny  $T$ ,  $p$  a  $\mu_i$  symetricky, tieto veličiny nie sú navzájom nezávislé.

### Entropia v jednozložkovom systéme

Počet častíc v jednozložkovom systéme označme  $N$  a v rovnici (21) zvolíme  $\lambda = 1/N$ . Dostaneme tak vyjadrenie

$$S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = \frac{1}{N} S(E, V, N).$$

Ak malými písmenami označíme hodnoty extenzívnych veličín vzťahnuté na 1 časticu,  $e \equiv E/N$  a  $v \equiv V/N$ , túto rovnosť možno zapísať v tvare  $S(E, V, N) = NS(e, v, 1)$ . Ale  $S(e, v, 1)$  je novou funkciou iba dvoch premenných  $e$  a  $v$ , ktorú označme  $S(e, v, 1) \equiv s(e, v)$ . Rovnica pre  $S(E, V, N)$  potom nadobudne tvar

$$S(E, V, N) = Ns(e, v). \quad (24)$$

To znamená, že jednak  $s(e, v)$  je entropia na 1 časticu, ale najmä, že entropia na 1 časticu závisí iba od intenzívnych veličín  $e$  a  $v$ .

Intenzívne veličiny teplota a tlak pritom dostaneme derivovaním intenzívnej veličiny  $s(e, v)$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = N \left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_{V,N} = N \left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_v \left(\frac{\partial e}{\partial E}\right)_N = \left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_v, \\ \frac{p}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = N \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_{E,N} = N \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_e \left(\frac{\partial v}{\partial V}\right)_N = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_e. \end{aligned}$$

Jednoduchým vydelením Eulerovho vzťahu (22) (pre jednozložkový systém) faktorom  $N$  naviac dostaneme vzťah pre chemický potenciál

$$\mu = e - Ts + pv. \quad (25)$$

To znamená, že v jednozložkovom systéme namiesto fundamentálnej rovnice  $S = S(E, V, N)$  stačí hľadať (intenzívnu) entropiu na 1 časticu  $s(e, v)$ , pričom platí

$$ds = \frac{1}{T} de + \frac{p}{T} dv. \quad (26)$$

Pre úplnosť na záver dodajme, že Gibbsova-Duhemova rovnica (23) nadobudne v jednozložkovom systéme jednoduchý tvar  $d\mu = -sdT + vdp$ .

### Fundamentálna rovnica ideálneho plynu

Stavové rovnice (2) pre ideálny plyn možno pomocou intenzívnych veličín zapísať v tvare  $T = e/c_V$  (kde  $c_V$  je konštanta) a  $p/T = k_B/v$ . Po dosadení do (26) tak pre prírastok  $s$  dostávame

$$ds = c_V \frac{de}{e} + k_B \frac{dv}{v}.$$

Nech entropia na 1 časticu v referenčnom bode  $e = e_0$  a  $v = v_0$  má hodnotu  $s_0$ . Integrovaním prírastkov  $ds$  tak pre entropiu vo všeobecnom bode  $e, v$  dostávame

$$s(e, v) = s_0 + c_V \ln \frac{e}{e_0} + k_B \ln \frac{v}{v_0}. \quad (27)$$

Neskôr uvidíme, že tento výsledok plne súhlasí s mikroskopickou teóriou pre ideálny plyn, pomocou ktorej je navyše možné určiť hodnoty integračných konštánt  $s_0, e_0$  a  $v_0$ .<sup>19</sup>

Fundamentálna rovnica pre entropiu ideálneho plynu má preto tvar

$$S(E, V, N) = Ns_0 + Nc_V \ln \frac{E}{Ne_0} + Nk_B \ln \frac{V}{Nv_0}. \quad (28)$$

To znamená, že ak pri fixovanom počte častíc a pri fixovanej energii zväčšíme objem systému povedzme dvakrát, entropia systému narastie o  $\Delta S = Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N$ . Ale  $2^N$  je akurát počet možností, ako rozdeliť  $N$  častíc do dvoch rovnako veľkých objemov: pôvodne obsadeného a pôvodne prázdneho. Výsledok (28) (odvodený z experimentálnych stavových rovníc) teda naznačuje, že entropia systému súvisí s logaritmom počtu mikrostavov, v ktorých by sa skúmaný makroskopický systém mohol nachádzať. Túto interpretáciu budeme neskôr, počnúc prednáškou 10, podrobne skúmať.

### Fundamentálna rovnica pre gumu

Ako druhý príklad teraz nájdeme fundamentálnu rovnicu pre materiál s exotickými termodynamickými vlastnosťami: gumu. Skúmame teda prúžok gumy (s fixovanou hmotnosťou) a zaujíma sa o jej dĺžku  $L$  pri natiahovaní silou  $F$ . Dĺžka  $L$  je zjavne analógom objemu plynu a sila  $F$  je analógom tlaku v plyne. Oproti (18) má však zákon zachovania energie pre gumu mierne odlišný tvar:

$$dE = TdS + FdL. \quad (29)$$

Namiesto člena  $-pdV$  tu figuruje  $+FdL$ , pretože na natiahnutie je gume potrebné dodať energiu. Zmenu znamienka vidno aj v smeroch silového pôsobenia: guma má tendenciu sa zmršťovať, kým plyn sa naopak rozpína. Z rovnice (29) vyplýva, že pre entropiu gumy teda platí

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{F}{T}dL. \quad (30)$$

Oveľa zaujímavejšia je však iná vlastnosť gumy. Dĺžku gumy bez silového pôsobenia označme  $L_0$ . Na natiahnutie gumy na dĺžku  $L$  treba pôsobiť silou  $F$ , ktorá je samozrejme úmerná natiahnutiu  $L - L_0$ . Na rozdiel od iných materiálov však guma pri zahrievaní tvrdne a sila  $F$  rastie s teplotou (!):

$$F = \alpha T(L - L_0), \quad (31)$$

kde  $\alpha$  je konštanta. Na druhej strane, merné teplo gumy pri konštantnej dĺžke,  $C_L$ , je zhruba od teploty nezávislé. Keďže pri konštantnej dĺžke z (29) vyplýva  $dE = dQ$ , definičný vzťah pre merné teplo žiada

$$C_L = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_L = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_L.$$

Odtiaľto vyplýva, že pre energiu ako funkciu teploty  $T$  a dĺžky  $L$  platí  $E = C_L T + E_0(L)$ . Pre jednoduchosť predpokladajme, že závislosť energie od dĺžky  $E_0(L)$  možno zanedbať. Nulu energie potom môžeme zvoliť tak, aby platil jednoduchý vzťah  $E = C_L T$ .

Ak teraz do (30) za  $F/T$  dosadíme (31) a za teplotu  $T = E/C_L$ , dostaneme

$$dS = C_L \frac{dE}{E} - \alpha(L - L_0)dL,$$

odkiaľ integráciou dostaneme fundamentálnu rovnicu pre gumu

$$S(E, L) = S_0 + C_L \ln \frac{E}{E_0} - \frac{1}{2} \alpha (L - L_0)^2, \quad (32)$$

<sup>19</sup>V skutočnosti existuje nekonečne veľa volieb konštánt  $s_0, e_0$  a  $v_0$ . Naozaj, nech trojica  $s_0, e_0$  a  $v_0$  je správnou voľbou. Potom akákoľvek iná trojica  $s'_0, e'_0$  a  $v'_0$  je rovnako dobrou voľbou, stačí ak pritom platí

$$s'_0 = s_0 + c_V \ln \frac{e'_0}{e_0} + k_B \ln \frac{v'_0}{v_0}.$$

kde  $S_0 = S(E_0, L_0)$  je entropia gumy v referenčnom bode s energiou  $E_0$  a dĺžkou  $L_0$ . Keď tento výsledok porovnáme s výrazom pre entropiu ideálneho plynu (28), vidíme, že závislosť od energie je v oboch prípadoch rovnaká, ale závislosť od objemu, resp. dĺžky je rozdielna. V prípade gumy entropia klesá pri raste dĺžky  $L$  a v prednáške 18 ukážeme, že tento výsledok možno vysvetliť poklesom počtu mikrostavov pri natáhaní.

Termodynamika nedokáže vypočítať veľkosť parametrov  $S_0, C_L, L_0$  a  $\alpha$ . Dokáže však nájsť *presné vzťahy* medzi zdanlivo nesúvisiacimi veličinami. Vo zvyšku tejto prednášky ukážeme, ako možno takéto presné vzťahy použiť na vysvetlenie faktu, že pri adiabatickom natiahnutí (resp. skrátaní) sa guma zahreje (resp. schladí), t.j. že platí<sup>20</sup>

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0. \quad (33)$$

Najprv si všimnime, že keďže platí  $E = C_L T$ , pre entropiu ako funkciu teploty  $T$  a dĺžky  $L$  platí

$$S(T, L) = S_0 + C_L \ln \frac{T}{T_0} - \frac{1}{2} \alpha (L - L_0)^2, \quad (34)$$

kde  $T_0 = E_0/C_L$ . Pre prírastok entropie  $S = S(T, L)$  pri zmene teploty a dĺžky zjavne platí

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL.$$

Samozrejme budú existovať kombinácie prírastkov  $dT_S$  a  $dL_S$ , pre ktoré sa entropia  $S$  nezmení. Pre takéto (hľadané) kombinácie platí  $(\partial S/\partial T)_L dT_S = -(\partial S/\partial L)_T dL_S$ . Ak odtiaľto vyjadríme  $dT_S/dL_S \equiv (\partial T/\partial L)_S$ , dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial L)_T}{(\partial S/\partial T)_L}. \quad (35)$$

Tento vzťah je presný, platný pre všetky funkcie  $S = S(T, L)$ .<sup>21</sup> Ak teraz derivácie na pravej strane (35) vyjadríme pomocou výrazu (34) pre entropiu gumy, dostaneme napokon

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{\alpha(L - L_0)T}{C_L} > 0,$$

v súlade s očakávaním.

### Cvičenia

1. Vypočítajte chemický potenciál ideálneho plynu.
2. Nájdite entropiu fotónového plynu  $S = S(E, V)$ . Návod: použite Eulerov vzťah pre entropiu (22) a stavové rovnice (4). Predpokladajte, že chemický potenciál fotónov  $\mu = 0$ .
3. Skúmajte systém s fundamentálnou rovnicou  $S = c(NVE)^{1/3}$ , kde  $c$  je konštanta. Je entropia extenzívna? Nájdite  $T, p, \mu$  ako funkcie  $N, V, E$ . Overte Eulerov vzťah. Nájdite izotermu  $(\partial p/\partial V)_T$  a adiabat  $(\partial p/\partial V)_S$ .
4. Nájdite fundamentálnu rovnicu  $s = s(e, v)$  systému so stavovými rovnicami  $p = 2e/(3v)$  a  $T = e^{1/2}/(Bv^{1/3})$ , kde  $B$  je konštanta.
5. Skúmajte Carnotov stroj s gumou ako pracovným médiom. Zakreslite jeden cyklus stroja do  $L - F$  diagramu. Napíšte rovnice izotermy a adiabaty. Explicitne vypočítajte účinnosť stroja pracujúceho medzi teplotami  $T_1$  a  $T_2$ .
6. Nájdite merné teplo gumy  $C_F$  pri konštantnej sile.
7. Ukážte, že pravá strana rovnice (35) sa dá vyjadriť ako podiel merateľných veličín  $-(\partial Q/\partial L)_T/C_L$ . Opíšte, ako by sa tieto veličiny dali merať.

<sup>20</sup>Tu si treba uvedomiť, že hoci zahriatie gumy pri rýchlom natiahnutí by sa potenciálne dalo vysvetliť vnútorným trením v gume, takto sa nedá vysvetliť schladenie pri skrátaní. Pozorovania teda treba vysvetliť vlastnosťami rovnovážnych systémov.

<sup>21</sup>Hľadaniu podobných vzťahov sa budeme systematicky venovať v prednáške 7.

## 5 Teplota, tlak a chemický potenciál. Tretia veta termodynamiky

V predchádzajúcej prednáške sme predstavili formálny prístup k termodynamike: základným objektom teórie je fundamentálna rovnica pre entropiu  $S(E, V, N_1, \dots)$  a termodynamické veličiny ako teplota, tlak a chemické potenciály dostaneme z fundamentálnej rovnice deriváciami. V tejto prednáške ukážeme, že definičné vzťahy pre  $T, p, \mu$ , ktoré sme postulovali, možno veľmi prirodzene interpretovať. Ozrejníme tiež fyzikálny zmysel chemického potenciálu. S týmto cieľom budeme skúmať tri verzie základnej úlohy termodynamiky. Na konci prednášky tiež preskúmame vlastnosti entropie ako funkcie energie.

Pri skúmaní základnej úlohy budeme zakaždým predpokladať, že v počiatočnom stave študovaný (navonok) uzavretý systém pozostáva z dvoch jednozložkových podsystemov 1 a 2, pričom celková energia  $E_{\text{tot}}$ , celkový objem  $V_{\text{tot}}$  a celkový počet častíc  $N_{\text{tot}}$  sú fixované. Navyše budeme predpokladať, že v počiatočnom stave sú podsystemy navzájom izolované tepelne, mechanicky, a nevymieňajú si častice. Postupne preskúmame tri prípady: podsystemom umožníme (i) výmenu tepla, (ii) výmenu tepla a mechanický kontakt, a (iii) výmenu tepla a častíc. Naším cieľom bude zakaždým nájsť novoustálený rovnovážny stav, t.j. stav s maximálnou prípustnou celkovou entropiou  $S_1 + S_2$ , a interpretovať význam derivácií entropie. Vo všetkých prípadoch pritom budeme predpokladať, že vo výslednom rovnovážnom stave sú stavy podsystemov charakterizované trojicami  $E_1, V_1, N_1$  a  $E_2, V_2, N_2$ , takže celková entropia systému je

$$S_{\text{tot}} = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (36)$$

### Podsystemy s tepelným kontaktom

Po odstránení tepelnej izolácie sú objemy  $V_i$  a počty častíc  $N_i$  nezmenené oproti ich hodnotám v počiatočnom stave, ale energie  $E_1$  a  $E_2$  nadobudnú také hodnoty, ktoré optimalizujú  $S_{\text{tot}}$ . Pri malej odchýlke od rovnováhy  $E_1 + dE$  a  $E_2 - dE$ , ktorá zachováva celkovú energiu  $E_{\text{tot}}$ , sa celková entropia systému (36) zmení o hodnotu

$$dS_{\text{tot}} = \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \right] dE = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dE,$$

kde sme použili definičný vzťah pre  $1/T$  z predošlej prednášky. V maxime entropie musí samozrejme platiť  $dS_{\text{tot}} = 0$ , odkiaľ dostávame podmienku rovnováhy pri tepelnom kontakte

$$\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}}. \quad (37)$$

V súlade s očakávaním teda dostávame výsledok, že v tepelnom kontakte sa musia vyrovnáť teploty oboch podsystemov. V prípade  $T_1 = T_2$  teda budú podsystemy v rovnováhe, ale potečie teplo správnym smerom, ak povedzme  $T_2 > T_1$ ? Ľahko nahliadneme, že v tomto prípade dostaneme rast entropie  $dS_{\text{tot}} > 0$  iba v prípade, ak zvolíme  $dE > 0$ , t.j. ak teplo tečie z 2 do 1, opäť v súlade s očakávaniami. Tým je kontrola definičného vzťahu pre  $1/T$  ukončená.

### Podsystemy s tepelným a mechanickým kontaktom

Po odstránení tepelnej a mechanickej izolácie zostanú počty častíc  $N_i$  nezmenené oproti ich hodnotám v počiatočnom stave, ale energie  $E_1, E_2$  a objemy  $V_1, V_2$  nadobudnú také hodnoty, ktoré optimalizujú  $S_{\text{tot}}$ . Pri malej odchýlke od rovnováhy  $E_1 + dE$  a  $E_2 - dE$ , ktorá zachováva celkovú energiu  $E_{\text{tot}}$ , a podobne pri odchýlke  $V_1 + dV$  a  $V_2 - dV$ , ktorá zachováva celkovú energiu  $V_{\text{tot}}$ , sa celková entropia systému (36) zmení o hodnotu

$$dS_{\text{tot}} = \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \right] dE + \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2} \right] dV.$$

Ak teraz parciálne derivácie prepíšeme pomocou definičných vzťahov pre  $1/T$  a  $p/T$  z predošlej prednášky, dostaneme odtiaľto

$$dS_{\text{tot}} = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dE + \left[ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] dV.$$

Keďže odchýlky  $dE$  a  $dV$  sú nezávislé, v rovnovážnom stave je potrebné vynulovať oba príspevky k  $dS_{\text{tot}}$  osve. Z prvého člena tak dostaneme nám už známu podmienku rovnosti teplôt (37). Ak v druhom člene využijeme, že teploty sú rovnaké, dostaneme odtiaľto podmienku mechanickej rovnováhy

$$\boxed{p_1 = p_2}, \quad (38)$$

opäť v súlade s očakávaniami. Predpokladajme navyše, že teploty podsystemov sú rovnaké,  $T_1 = T_2$ , a pre tlaky platí povedzme  $p_1 > p_2$ . V takom prípade rast entropie  $dS_{\text{tot}} > 0$  dostaneme, ak zvolíme  $dV > 0$ , t.j. ak podsystem 1 narastie na úkor podsystemu 2, opäť v súlade s očakávaniami. Tým je ukončená aj kontrola definičného vzťahu pre  $p/T$ .

### Podsystemy s tepelným kontaktom a s výmenou častíc

Po odstránení tepelnej izolácie a umožnení výmeny častíc zostanú objemy  $V_i$  nezmenené oproti ich hodnotám v počiatočnom stave, ale energie  $E_1, E_2$  a počty častíc  $N_1, N_2$  nadobudnú také hodnoty, ktoré optimalizujú  $S_{\text{tot}}$ . Pri malej odchýlke od rovnováhy  $E_1 + dE$  a  $E_2 - dE$ , ktorá zachováva celkovú energiu  $E_{\text{tot}}$ , a podobne pri odchýlke  $N_1 + dN$  a  $N_2 - dN$ , ktorá zachováva celkový počet častíc  $N_{\text{tot}}$ , sa celková entropia systému (36) zmení o hodnotu

$$dS_{\text{tot}} = \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2, N_2} \right] dE + \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2, V_2} \right] dN.$$

Ak teraz parciálne derivácie prepíšeme pomocou definičných vzťahov pre  $1/T$  a  $\mu/T$  z predošlej prednášky, dostaneme odtiaľto

$$dS_{\text{tot}} = \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dE + \left[ \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right] dN.$$

Keďže odchýlky  $dE$  a  $dN$  sú nezávislé, v rovnovážnom stave je potrebné vynulovať oba príspevky k  $dS_{\text{tot}}$  osve. Z prvého člena tak opäť dostaneme podmienku rovnosti teplôt (37). Ak v druhom člene využijeme, že teploty sú rovnaké, dostaneme odtiaľto podmienku “chemickej” rovnováhy

$$\boxed{\mu_1 = \mu_2}. \quad (39)$$

To znamená, že pri výmene častíc hrá chemický potenciál obdobnú úlohu ako teplota pri výmene tepla a tlak pri výmene objemu: v rovnovážnom stave musia byť tieto emergentné veličiny rovnaké v oboch podsystemoch.

A aké procesy pobežia, ak  $\mu_2 > \mu_1$ ? V takomto prípade rast entropie  $dS_{\text{tot}} > 0$  dostaneme, ak zvolíme  $dN > 0$ , t.j. ak sa častice presunú z podsystemu 2 do podsystemu 1. Inými slovami, častice sa presunú z podsystemu s vyšším chemickým potenciálom do podsystemu s nižším  $\mu$ . Tento výsledok je opäť obdobný ako pri výmene tepla, resp. objemu: teplo tečie z podsystemu s vyššou teplotou a objem narastá podsystemu s vyšším tlakom.

Teplota, tlak a chemický potenciál sú teda príbuzné veličiny. S teplotou a tlakom máme pomerne priamočiaru zmyslovú skúsenosť, a preto obvykle nemáme problém akceptovať ich existenciu. V skutočnosti však máme aj zmyslový orgán, ktorý meria rozdiely chemických potenciálov pre niektoré látky: je ním čuch.<sup>22</sup>

### Viacero druhov častíc a chemická rovnováha

Skúmame systém obsahujúci viacero druhov molekúl, ktoré môžu vstupovať do chemických reakcií, napr. molekuly vodíka, kyslíka a vody. Počty molekúl označme  $N_{H_2}$ ,  $N_{O_2}$  a  $N_{H_2O}$ . Predpokladajme, že systém je uzavretý, a preto počty atómov vodíka  $N_H$  a atómov kyslíka  $N_O$  sú nemenné. Medzi skúmanými molekulami beží reakcia  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ . Pýtajme sa, aké budú počty molekúl  $N_{H_2}$ ,  $N_{O_2}$  a  $N_{H_2O}$  v rovnovážnom stave uzavretého systému pri zadanej energii  $E$  a objeme  $V$  systému.

Rovnovážny stav je zadaný parametrami  $E, V, N_{H_2}, N_{O_2}$  a  $N_{H_2O}$ . Preto všetky stavové veličiny, okrem iného aj chemické potenciály molekúl  $i$ , sú funkciami týchto premenných, čiže môžeme písať

<sup>22</sup>Čuch v princípe meria rozdiel medzi chemickým potenciálom sledovanej molekuly vo vzduchu  $\mu_{\text{vzduch}}$  a v nose  $\mu_{\text{nos}}$ . Ak  $\mu_{\text{nos}} < \mu_{\text{vzduch}}$ , potom molekuly prechádzajú zo vzduchu do nosa a my ich vnímame.

$\mu_i = \mu_i(E, V, N_{H_2}, N_{O_2}, N_{H_2O})$ . Počty molekúl musia samozrejme reprodukovat počty atómov  $N_H$  a  $N_O$ , teda musí platiť

$$2N_{H_2} + 2N_{H_2O} = N_H, \quad 2N_{O_2} + N_{H_2O} = N_O. \quad (40)$$

To sú však iba dve rovnice pre tri neznáme  $N_{H_2}, N_{O_2}, N_{H_2O}$ . Tretiu rovnicu dostaneme z maximalizácie entropie v rovnovážnom stave.

Reakciu prebiehajúcu v systéme zapíšme v tvare  $2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0$ . Vo všeobecnom prípade, ak reaktanty označíme  $A_i$ , potom reakciu možno zapísať v tvare  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , kde pre výstupné reaktanty berieme  $\nu_i > 0$  a naopak pre vstupné reaktanty  $\nu_i < 0$ . Pri doprednom behu jednej reakcie sa počty reaktantov  $A_i$  zmenia o  $dN_i = \nu_i$ , a preto entropia sa zmení o

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dN_i = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \nu_i.$$

Ale v rovnováhe má byť  $dS = 0$ , odkiaľ vyplýva podmienka rovnováhy

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (41)$$

V našom prípade má táto rovnica tvar  $2\mu_{H_2O} = 2\mu_{H_2} + \mu_{O_2}$ , čo je hľadaná tretia rovnica pre počty molekúl. Na záver si všimnime, že ak  $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$ , t.j. ak výstupy reakcie majú nižší “priemerný chemický potenciál” ako vstupy, potom reakcia pobeží v doprednom smere (pretože vtedy  $dS > 0$ ).

### Podmienka homogenity energie

Položme si otázku: kedy je homogénny stav termodynamického systému stabilný? Nutnú podmienku pre stabilitu voči prerozdeleniu energie nájdeme nasledovne. Rozdeľme (navonok uzavretý) systém s energiou  $2E$ , objemom  $2V$  a počtom častíc  $2N$  na dve rovnaké polovice a pripustíme, že jedna polovica je charakterizovaná parametrami  $E + \Delta E, V, N$  a druhá zas parametrami  $E - \Delta E, V, N$ . Homogénny stav bude stabilný, ak (pre  $\Delta E \neq 0$ ) platí

$$S(E + \Delta E, V, N) + S(E - \Delta E, V, N) < 2S(E, V, N). \quad (42)$$

Ak teraz výraz na ľavej strane rozvineme podľa mocnín malej fluktuácie  $\Delta E$  do druhého rádu, dostaneme nutnú podmienku stability voči fluktuáciám energie v systéme:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V,N} < 0. \quad (43)$$

Teda okrem toho, že entropia  $S = S(E, \dots)$  je monotónne rastúcou funkciou energie,  $(\partial S / \partial E) \dots > 0$ , táto funkcia zároveň musí byť konkávna,  $(\partial^2 S / \partial E^2) \dots < 0$ .

### Tretia veta termodynamiky

Je empirickým faktom, že funkcia  $S = S(E, \dots)$  spĺňa okrem dvoch podmienok uvedených v predošlom odstavci ešte jednu podmienku, tzv. tretiu vetu termodynamiky:

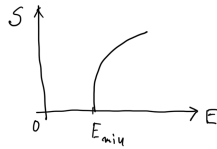
*V bode  $E = E_{\min}$ , kde má funkcia  $S = S(E, \dots)$  popisujúca entropiu rovnovážneho systému nekonečný sklon, platí  $S = S(E_{\min}, \dots) = 0$ .*

Ak prijmeme interpretáciu, že entropia je úmerná logaritmu počtu mikrostavov, potom je tento fenomenologický zákon veľmi prirodzený: pri najmenšej možnej energii  $E = E_{\min}$  sa systém nachádza v jedinom základnom stave.<sup>23</sup>

Treba upozorniť, že v prírode existujú systémy, ktorých entropia zdanlivo nespĺňa tretiu vetu termodynamiky. Obvykle však tieto systémy alebo nie sú v skutočnej rovnováhe (ako napríklad sklá), alebo skúmané energie nie sú dostatočne blízko k  $E_{\min}$ .

Sumárny pohľad na entropiu uzavretého systému ako funkciu energie  $S = S(E, \dots)$  je teda nasledovný: Funkcia je definovaná pre energie  $E \geq E_{\min}$ , kde  $E_{\min}$  je minimálna energia systému za daných

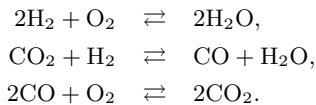
<sup>23</sup>Základný stav potenciálne môže byť degenerovaný. V skutočnosti stačí, aby degenerácia nebola makroskopicky veľká.



podmienok (objem, počet častíc, ...). Funkcia  $S = S(E, \dots)$  začína v bode  $E = E_{\min}$  z nuly s nekonečným sklonom. Pre  $E > E_{\min}$  je funkcia monotónne rastúca, ale rýchlosť rastu  $1/T(E) \equiv (\partial S/\partial E) \dots$  sa s rastom energie spomaľuje. To znamená, že teplota  $T = T(E)$  rastie ako funkcia energie systému. Hodnote  $E = E_{\min}$  pritom zodpovedá teplota  $T = 0$ . Tretia veta teda hovorí, že pri nulovej teplote je aj entropia rovnovážneho systému nulová.

### Cvičenia

- Skúmame dva podsystémy 1 a 2 uzavretého systému, ktoré sú oddelené bariérou dovoľujúcou iba výmenu energie. Stavové rovnice nech sú  $E_1 = c_{V1}N_1T_1$  a  $E_2 = c_{V2}N_2T_2$ . a) Nájdite teplotu v rovnovážnom stave, ak poznáme počty častíc  $N_1$  a  $N_2$  a celkovú energiu  $E = E_1 + E_2$ . b) Riešte tú istú úlohu, ak poznáme počiatočné hodnoty  $N_1, N_2, T_1, T_2$  pred ustanovením tepelného kontaktu.
- Skúmame dva ideálne plyny vo valci rozdelenom piestom, ktorý umožňuje dokonalú výmenu tepla medzi plynmi. Nech piest je v počiatočnom stave nepohyblivý a plyny sú charakterizované parametrami  $N_1, V_1$  a  $N_2, V_2$  a tou istou teplotou  $T$ . Piest uvoľníme a študujeme výsledný rovnovážny stav. Aký bude tlak v rovnovážnom stave? Ako sa zmení celková energia systému? Ako sa zmení celková entropia systému?
- Nájdite chybu v nasledovnej úvahe: tlak je daný vzťahom  $p = -\partial E/\partial V$ . Pre energiu ideálneho plynu platí  $E = Nc_VT$ , teda energia nezávisí od objemu  $V$ . Preto tlak v ideálnom plyne je nula. Táto úvaha sa však dá opraviť a tlak sa dá hľadať aj derivovaním energie podľa objemu. Urobte to.
- V uzavretej nádobe je  $N_H$  atómov vodíka,  $N_O$  atómov kyslíka a  $N_C$  atómov uhlíka. Nájdite rovnice pre  $N_{H_2}$ ,  $N_{O_2}$ ,  $N_{H_2O}$ ,  $N_{CO_2}$  a  $N_{CO}$  za predpokladu, že v nádobe sa nachádzajú iba tieto molekuly a bežia medzi nimi reakcie

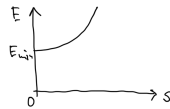


- Nech dva podsystémy (uzavretého systému) obsahujúce častice typu A a B sú oddelené membránou, ktorá umožňuje výmenu tepla a častíc typu A. Nájdite rovnice, ktoré kontrolujú prerozdelenie energie a častíc typu A medzi podsystémy.
- Ukážte, že ak má byť uzavretý systém homogénny, musí platiť  $(\partial^2 S/\partial V^2)_{E,N} < 0$  a tiež  $(\partial^2 S/\partial N^2)_{E,V} < 0$ .



## 6 Termodynamické potenciály

V entropickej reprezentácii je základným objektom termodynamiky tzv. fundamentálna rovnica pre entropiu,  $S = S(E, V, N_1, \dots)$ . Rovnovážny stav pritom maximalizuje entropiu  $S$  pri zadaných hodnotách  $E, V, N_1, \dots$ . Hoci v princípe možno všetky úlohy termodynamiky riešiť v entropickej reprezentácii, často je takýto postup nepraktický, pretože je obvykle ťažké kontrolovať hodnoty premenných  $E, V, N_1, \dots$ , ktoré sú v princípe známe iba pre uzavretý systém. V tejto prednáške postupne zavedieme štyri ekvivalentné reprezentácie, ktoré sa v zásade navzájom líšia voľbou nezávislých premenných.



### Energetická reprezentácia

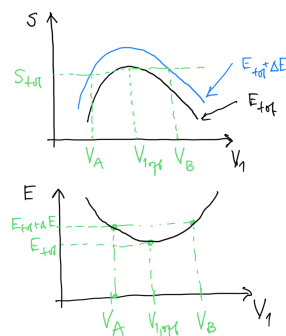
Funkcia  $S = S(E, V, N_1, \dots)$  je monotónne rastúcou funkciou energie  $E$ , a preto ju možno invertovať. Výsledkom takejto operácie je funkcia  $E = E(S, V, N_1, \dots)$ , t.j. energia ako funkcia premenných  $S, V, N_1, \dots$ . Keďže funkcia  $S = S(E, \dots)$  je rastúca a konkávna, inverzná funkcia  $E = E(S, \dots)$  je tiež rastúca, ale konvexná. Podľa tretej vety funkcia  $E(S, \dots)$  má v bode  $S = 0$  nulový sklon a hodnotu  $E(0, \dots) = E_{\min}$ . Z prvej vety pre vratné deje navyše vyplýva, že

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (44)$$

Preto stavové rovnice pre termodynamické veličiny majú v energetickej reprezentácii tvar

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_j}, \quad p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j \neq N_i}. \quad (45)$$

Teraz ukážeme, že riešenia základnej úlohy termodynamiky v entropickej a energetickej reprezentácii navzájom úzko súvisia. Pre konkrétnosť skúmajme povedzme úlohu o výmene objemu medzi podsystémami 1 a 2. Nech objemy podsystémov sú  $V_1$  a  $V_{\text{tot}} - V_1$ .



Úlohu najprv riešime v entropickej reprezentácii. Skúmajme teda závislosť celkovej entropie  $S$  od  $V_1$  pri fixovanej hodnote celkovej energie  $E_{\text{tot}}$ . Nech funkcia  $S(V_1, E_{\text{tot}})$  má maximum v bode  $V_1 = V_{1,\text{opt}}$ , pričom hodnota v maxime je  $S_{\text{tot}} = S(V_{1,\text{opt}}, E_{\text{tot}})$ . Potom  $V_{1,\text{opt}}$  je rovnovážny objem podsystému 1 pri celkovej energii  $E_{\text{tot}}$ .

Ak teraz závislosť entropie od  $V_1$  preskúmame pre celkovú energiu  $E_{\text{tot}} + \Delta E$ , dostaneme krivku  $S = S(V_1, E_{\text{tot}} + \Delta E)$ , ktorá leží nad krivkou  $S(V_1, E_{\text{tot}})$ , lebo entropia rastie s energiou. Entropia  $S = S(V_1, E_{\text{tot}} + \Delta E)$  nadobudne hodnotu  $S_{\text{tot}}$  pre dve hodnoty objemu, nazvime ich povedzme  $V_A$  a  $V_B$ , pričom platí  $V_A < V_{1,\text{opt}} < V_B$ .

Skúmajme teraz ten istý problém v energetickej reprezentácii. Predpíšme teda celkovú entropiu systému  $S_{\text{tot}}$  a skúmajme, ako závisí celková energia systému od  $V_1$ . Z entropickej reprezentácie vieme, že ak  $V_1 = V_{1,\text{opt}}$ , potom celková energia  $E = E_{\text{tot}}$ . Na druhej strane, ak  $V_1 = V_A$  alebo  $V_1 = V_B$ ,

potom hodnote  $S = S_{\text{tot}}$  zodpovedá energia  $E = E_{\text{tot}} + \Delta E$ . To však znamená, že maximum krivky  $S = S(V_1)$  v bode  $V_1 = V_{1,\text{opt}}$  zodpovedá minimum krivky  $E = E(V_1)$  v tom istom bode. Preto platí:

*Rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami  $S, V, N_1, \dots$   
minimalizuje hodnotu energie  $E = E(S, V, N_1, \dots)$ .*

### Helmholtzova reprezentácia

Skúmame systém v tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ . Predpokladáme pritom, že rezervoár je omnoho väčší ako skúmaný systém, a preto jeho teplotu považujeme za konštantnú. Sústavu “systém + rezervoár” nazvime skráteno “vesmírom”. Vesmír považujeme za uzavretý systém a skúmame ho v energetickej reprezentácii. Nech teda celková entropia vesmíru je  $S_{\text{tot}}$ . Našou úlohou je zistiť, ako sa entropia  $S_{\text{tot}}$  prerozdelení medzi entropiu systému  $S$  a entropiu rezervoára  $S_R = S_{\text{tot}} - S$ .

V rovnovážnom stave má energia vesmíru  $E_{\text{tot}}$  nadobúdať minimálnu hodnotu. Energia  $E_{\text{tot}}$  je pritom súčtom energie systému<sup>24</sup>  $E(S)$  a energie rezervoára, pre ktorú platí

$$E_R(S_R) = E_R(S_{\text{tot}} - S) = E_R(S_{\text{tot}}) - S \frac{\partial E_R}{\partial S_R} = E_R(S_{\text{tot}}) - TS.$$

Našou úlohou je teda minimalizovať (podľa  $S$ ) veličinu  $F \equiv E(S) - TS$ . Keďže  $E(S)$  je konvexnou funkciou  $S$ , aj funkcia  $F(S)$  je konvexná a extrém tejto funkcie  $S$  je zároveň minimum.

Derivovaním  $F$  podľa  $S$  zistíme, že pre optimálnu hodnotu  $S$  platí  $(\partial E / \partial S)_{V, N_j} = T$ . Táto rovnosť samozrejme znamená, že teplota systému (ľavá strana) má byť rovná teplote rezervoára  $T$ . Keďže optimálna entropia je funkciou teploty,  $S = S(T)$ , optimálna hodnota funkcie  $F$  je tiež funkciou teploty,  $F = F(T) = E[S(T)] - TS(T)$ . Pre optimálnu (t.j. rovnovážnu) hodnotu entropie pritom platí jednoduchý vzťah,  $S = -(\partial F / \partial T)$ . Naozaj:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_j} = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_j} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_j} - S - T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N_j} = -S.$$

Transformácia prevádzajúca funkciu  $E(S)$  na funkciu  $F(T)$  sa nazýva Legendreovou transformáciou. Funkciu  $F$  nazývame Helmholtzovou voľnou energiou a pre jej diferenciál platí  $dF = d(E - TS) = dE - TdS - SdT$ . Ak sem za  $dE$  dosadíme prvú vetu (44), dostaneme

$$\boxed{dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i}. \quad (46)$$

Teda Helmholtzova voľná energia je funkciou  $F = F(T, V, N_1, \dots)$ . Štúdium tejto funkcie nazývame Helmholtzovou reprezentáciou termodynamiky. Z (46) vyplýva, že stavové rovnice pre termodynamické veličiny majú v tejto reprezentácii tvar

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_j}, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j \neq N_i}. \quad (47)$$

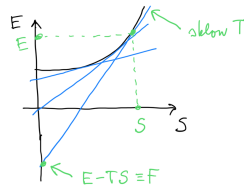
Teraz ukážeme, ako možno riešiť základnú úlohu termodynamiky pomocou Helmholtzovej voľnej energie. Skúmame systém s objemom  $V$  v kontakte s tepelným rezervoárom pri teplote  $T$ . Nech systém povedzme obsahuje dva podsystemy s objemami  $V_1$  a  $V_2$ , pričom  $V_1 + V_2 = V$ , a hľadáme optimálne prerozdelenie objemu medzi podsystemy. V energetickej reprezentácii máme minimalizovať energiu celého vesmíru pri fixovanej entropii vesmíru. Videli sme, že tepelný kontakt s rezervoárom vyžaduje minimalizovať veličinu  $E_1(S_1, V_1) + E_2(S_2, V_2) - T(S_1 + S_2) \equiv F_1(T, V_1) + F_2(T, V - V_1)$ . Teda platí:

*Rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami  $T, V, N_1, \dots$   
minimalizuje hodnotu Helmholtzovej voľnej energie  $F = F(T, V, N_1, \dots)$ .*

### Geometrický význam Legendreovej transformácie

Skúmame monotónne rastúcu konvexnú funkciu  $E = E(S)$ . S rastom  $S$  rastie aj sklon krivky  $T =$

<sup>24</sup>Kvôli prehľadnosti zápisu tu nevypisujeme ostatné veličiny ako  $V, N_1, \dots$ , od ktorých energia tiež závisí.



$dE/dS$ , čiže hodnota  $S$  jednoznačne predpisuje hodnotu  $T$  a naopak. V každom bode  $(S, E)$  na krivke  $E = E(S)$  teraz zostrojme dotyčnicu k tejto krivke a k hodnote  $S$  priradíme polohu priesečníka takejto dotyčnice s osou  $S = 0$ , t.j. hodnotu  $F = E - TS$ . Legendreova transformácia teda k funkcii  $E = E(S)$  jednoznačným spôsobom priraduje funkciu  $F = F(T)$ . Na druhej strane, každá dvojica  $(T, F)$  definuje v rovine  $S - E$  polpriamku so sklonom  $T$  štartujúcu z bodu  $(0, F)$ . Obáľkovou funkciou k súboru týchto polpriamok je krivka  $E = E(S)$ . Teda funkcia  $F = F(T)$  jednoznačne určuje funkciu  $E = E(S)$  a pri Legendreovej transformácii sa žiadna informácia o funkcii  $E = E(S)$  nestráca.

### Entalpická reprezentácia

Skúmame systém v mechanickom kontakte s rezervoárom s tlakom  $p$ . Predpokladáme pritom, že rezervoár je omnoho väčší ako skúmaný systém, a preto tlak v ňom považujeme za konštantný. Sústavu “systém + rezervoár” nazveme skrátene “vesmírom”. Vesmír považujeme za uzavretý systém a skúmame ho v energetickej reprezentácii. Nech teda celkový objem vesmíru je  $V_{\text{tot}}$ . Našou úlohou je zistiť, ako sa objem  $V_{\text{tot}}$  prerozdelení medzi objem systému  $V$  a objem rezervoára  $V_R = V_{\text{tot}} - V$ .

V rovnovážnom stave má energia vesmíru  $E_{\text{tot}}$  nadobúdať minimálnu hodnotu. Energia  $E_{\text{tot}}$  je pritom súčtom energie systému  $E(V)$  a energie rezervoára, pre ktorú platí

$$E_R(V_R) = E_R(V_{\text{tot}} - V) = E_R(V_{\text{tot}}) - V \frac{\partial E_R}{\partial V_R} = E_R(V_{\text{tot}}) + pV.$$

Našou úlohou je teda minimalizovať (podľa  $V$ ) veličinu  $H \equiv E(V) + pV$ . Keďže  $E(V)$  je konvexnou funkciou  $V$ , aj funkcia  $H(V)$  je konvexná a extrém tejto funkcie  $V$  je zároveň minimom. Derivovaním  $H$  podľa  $V$  zistíme, že pre optimálnu hodnotu  $V$  platí  $-(\partial E/\partial V)_{S, N_j} = p$ . Táto rovnosť samozrejme znamená, že tlak v systéme (ľavá strana) má byť rovný tlaku v rezervoári  $p$ .

Funkciu  $H$  nazývame entalpiou. Pre diferenciál entalpie platí  $dH = d(E + pV) = dE + pdV + Vdp$ . Ak sem za  $dE$  dosadíme prvú vetu (44), dostaneme

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (48)$$

Teda entalpia  $H = E + pV$ , podobne ako Helmholtzova voľná energia, vzniká z energie Legendreovou transformáciou. Štúdium funkcie  $H = H(S, p, N_1, \dots)$  nazývame entalpickou reprezentáciou termodynamiky. Z (48) vyplýva, že stavové rovnice pre termodynamické veličiny majú v tejto reprezentácii tvar

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N_j}, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_j \neq N_i}. \quad (49)$$

Podobnou úvahou ako pre Helmholtzovu voľnú energiu (tentokrát však povedzme o rozdelení entropie medzi podsystémy) možno ukázať, že platí:

$$\begin{aligned} &\text{Rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami } S, p, N_1, \dots \\ &\text{minimalizuje hodnotu entalpie } H = H(S, p, N_1, \dots). \end{aligned}$$

### Gibbsova reprezentácia

Skúmame systém v súčasnom tepelnom aj mechanickom kontakte s rezervoárom s teplotou  $T$  a tlakom  $p$ . Predpokladáme pritom, že rezervoár je omnoho väčší ako skúmaný systém, a preto teplotu a tlak v ňom považujeme za konštantné. Sústavu “systém + rezervoár” nazveme skrátene “vesmírom”. Vesmír považujeme za uzavretý systém a skúmame ho v energetickej reprezentácii. Nech teda celková entropia a objem vesmíru sú  $S_{\text{tot}}$  a  $V_{\text{tot}}$ . Našou úlohou je zistiť, ako sa entropia a objem prerozdedia medzi entropiu a objem systému  $S$  a  $V$ , resp. entropiu a objem rezervoára  $S_R = S_{\text{tot}} - S$  a  $V_R = V_{\text{tot}} - V$ .

V rovnovážnom stave má energia vesmíru  $E_{\text{tot}}$  nadobúdať minimálnu hodnotu. Energia  $E_{\text{tot}}$  je pritom súčtom energie systému  $E(S, V)$  a energie rezervoáru, pre ktorú platí

$$E_R(S_R, V_R) = E_R(S_{\text{tot}} - S, V_{\text{tot}} - V) = E_R(S_{\text{tot}}) - S \frac{\partial E_R}{\partial S_R} - V \frac{\partial E_R}{\partial V_R} = E_R(S_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) - TS + pV.$$

Našou úlohou je teda minimalizovať (podľa  $S$  a  $V$ ) veličinu  $G \equiv E(S, V) - TS + pV$ . Keďže  $E(S, V)$  je konvexnou funkciou  $S, V$ , aj funkcia  $G(S, V)$  je konvexná a extrém tejto funkcie  $S, V$  je zároveň minimom. Derivovaním  $G$  zistíme, že v minime platí  $(\partial E / \partial S) = T$  a  $-(\partial E / \partial V) = p$ , čiže teplota a tlak v systéme sú rovnaké ako v rezervoári.

Funkciu  $G$  nazývame Gibbsovou voľnou energiou. Pre jej diferenciál platí  $dG = d(E - TS + pV) = dE - TdS - SdT + pdV + Vdp$ . Ak sem za  $dE$  dosadíme prvú vetu (44), dostaneme

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i}. \quad (50)$$

Teda dvojité Legendreova transformácia prevádza energiu  $E = E(S, V, N_1, \dots)$  na Gibbsovú voľnú energiu  $G = G(T, p, N_1, \dots) = E - TS + pV$ . Ak použijeme Eulerov vzťah  $E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$ , pre Gibbsovú voľnú energiu dostaneme

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (51)$$

V jednodielkovom systéme teda platí  $G = \mu N$ , čiže chemický potenciál je totožný s Gibbsovou energiou na jednu časticu.

Štúdium funkcie  $G = G(T, p, N_1, \dots)$  nazývame Gibbsovou reprezentáciou termodynamiky. Z (50) vyplýva, že stavové rovnice pre termodynamické veličiny majú v tejto reprezentácii tvar

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_j}, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j \neq N_i}. \quad (52)$$

Podobnou úvahou ako pre Helmholtzovu voľnú energiu (tentokrát však povedzme o rozdelení častíc medzi podsystémy) možno ukázať, že platí:

*Rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami  $T, p, N_1, \dots$   
minimalizuje hodnotu Gibbsovej voľnej energie  $G = G(T, p, N_1, \dots)$ .*

### Cvičenia

1. Riešte úlohu o výmene tepla medzi podsystémami 1 a 2 uzavretého systému v energetickej reprezentácii. Explicitne ukážte, že rovnovážny stav minimalizuje celkovú energiu systému.
2. Nájdite termodynamické potenciály  $F, H, G$  ako funkcie prirodzených premenných:
  - a) pre fotónový plyn.
  - b) pre ideálny plyn. Spĺňa ideálny plyn tretiu vetu?
3. Skúmame systém so stavovými rovnicami  $T = 3As^2/v$  a  $p = As^3/v^2$ , kde  $A$  je konštanta.
  - a) Nájdite fundamentálnu rovnicu  $\mu = \mu(T, p)$ . Pomôcka: použite Gibbsovu-Duhemovu rovnicu (23).
  - b) Nájdite fundamentálnu rovnicu  $e = e(s, v)$ . Pomôcka: použite prvú vetu.
  - c) Explicitným výpočtom overte, že platí  $\mu = e - Ts + pv$ .
4. Riešením úlohy o rozdelení entropie medzi podsystémy ukážte, že rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami  $S, p, N$  minimalizuje hodnotu entalpie  $H = H(S, p, N)$ .
5. Riešením úlohy o rozdelení častíc medzi podsystémy ukážte, že rovnovážny stav systému s predpísanými hodnotami  $T, p, N$  minimalizuje hodnotu Gibbsovej voľnej energie  $G = G(T, p, N)$ .
6. Skúmame systém v tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ , ktorý vratne koná prácu. Ukážte, že ak sa energia a entropia systému zmenia z hodnôt  $E_1, S_1$  na  $E_2, S_2$ , potom vykonaná práca je  $A = F_1 - F_2$ , kde  $F_i = E_i - TS_i$ . (Odtiaľ názov voľná energia.) Prečo nie je práca rovná  $E_1 - E_2$ ?

## 7 Termodynamické identity. Podmienky stability

Termodynamika nedáva predpovede pre číselné hodnoty jednotlivých fyzikálnych veličín, ale predpovedá presné vzťahy medzi rôznymi veličinami, napríklad nasledovnú identitu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (53)$$

Túto identitu možno ľahko overiť napr. pre ideálny plyn, ale (53) platí pre všetky systémy! V tejto prednáške ukážeme, akým spôsobom možno dokazovať podobné identity. V našich úvahách sa obmedzíme na skúmanie druhých derivácií termodynamických potenciálov jednozložkových systémov. Nájdeme tiež podmienky stability takýchto systémov.

### Maxwellove vzťahy

Celú triedu identít, tzv. Maxwellove vzťahy, dostaneme z požiadavky, aby druhé derivácie termodynamických potenciálov nezáviseli od poradia derivovania. Skúmame napríklad druhú deriváciu  $(\partial^2 F / \partial T \partial V)_N$  Helmholtzovej voľnej energie. Pripomíname, že platí  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ . Dve poradia derivovania dávajú nasledovné výsledky:<sup>25</sup>

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_N = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)_N = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T}.$$

Ich porovnaním dostaneme identitu (53). Je zrejmé, že podobným postupom možno vygenerovať veľké množstvo Maxwellových vzťahov.

### Základné druhé derivácie

Spomedzi všetkých druhých derivácií termodynamických potenciálov teraz vyberieme tri s jasnou fyzikálnou interpretáciou. Dá sa ukázať, že všetky ostatné druhé derivácie možno nájsť pomocou tejto trojice. Za základné druhé derivácie budeme brať teplotnú rozťažnosť  $\alpha$ , izotermickú stlačiteľnosť  $\kappa_T$  a merné teplo pri konštantnom tlaku  $c_p$ . Všetky z nich možno odvodiť z Gibbsovej voľnej energie  $G(T, p, N)$  parciálnymi deriváciami a sú definované vzťahmi:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad (54)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad (55)$$

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}. \quad (56)$$

### Analýza funkcií viacerých premenných

Termodynamické funkcionály sú funkciami viacerých premenných, pričom voľba premenných závisí od voľby reprezentácie. Preto bude výhodné definovať nasledovný jakobián, ktorý popisuje transformáciu od súradníc  $(x, y)$  k súradniciam  $(u, v)$ :

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}. \quad (57)$$

V tomto odstavci ukážeme niekoľko užitočných vlastností jakobiánu (57). Najprv si všimnime, že parciálne derivácie vystupujúce v termodynamike možno zapísať nasledovnou špeciálnou voľbou jakobiánu:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}, \quad \text{lebo :} \quad \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

<sup>25</sup>Indexy  $N, V, T$  pri jednotlivých deriváciách nám zakaždým pripomínajú, že máme derivovať funkcie premenných  $N, V, T$ . Ak sa derivácia vedie podľa premennej  $X$ , potom túto premennú samozrejme neuvádzame ako index.

Platia tiež nasledovné užitočné identity:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}. \quad (58)$$

Prvú z týchto identít ukážeme,<sup>26</sup> ak využijeme, že súčin determinantov je determinant súčinu: najprv vypočítame súčin matíc na pravej strane a až potom vezmeme jeho determinant. Využijeme tiež pravidlo o derivovaní zloženej funkcie, t.j. napríklad

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_t \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)_y.$$

Druhá identita v (58) pochádza z vlastností determinantu pri zámene riadkov alebo stĺpcov.

Prvú identitu v (58) budeme často používať v tvare

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} = \frac{\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}}, \quad \implies \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} = \frac{1}{\frac{\partial(t, s)}{\partial(u, v)}},$$

a budeme ju nazývať “rozšírením” jakobiánu. Uvádzame tu tiež špeciálny prípad pre voľbu  $x = u$  a  $y = v$ , ktorý budeme volať “prevrátením”.

### Vyjadrenie druhých derivácií pomocou $\alpha$ , $\kappa_T$ a $c_p$

V tomto odstavci ukážeme niekoľko príkladov, ako možno s využitím vlastností jakobiánov vyjadriť fyzikálne zaujímavé druhé derivácie termodynamických potenciálov pomocou  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  a  $c_p$ . Vo všetkých príkladoch budeme počet častíc  $N$  považovať za fixovaný a pre jednoduchosť ho nebudeme nikde uvádzať ako index, hoci by sme mali.

Začnime skúmaním izochorickej zmeny tlaku pri zmene teploty (53). Prepisom derivácie pomocou jakobiánu a vhodným rozšírením jakobiánu postupne dostávame

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(p, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad (59)$$

kde v tretej rovnici sme jednoducho vymenili riadky v jakobiáne v menovateli a vzniknuté jakobiány sme zapísali pomocou parciálnych derivácií.

V druhom prípade sa pozrime na adiabatickú stlačiteľnosť a počítajme:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} = \frac{c_V}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

kde sme využili definičný vzťah pre tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme  $Nc_V = T(\partial S/\partial T)_V$  a prevrátenie jakobiánu. Odtiaľto vyplýva, že medzi adiabatickou a izotermickou stlačiteľnosťou platí vzťah

$$\kappa_S = \frac{c_V}{c_p} \kappa_T. \quad (60)$$

Preskúmame aj vzťah medzi mernými teplami  $c_V$  a  $c_p$ . Platí:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2,$$

kde v treťom kroku sme explicitne rozpísali jakobián v čitateli. V poslednom kroku sme použili prevrátenie jakobiánu a Maxwellov vzťah (53). Ak teraz použijeme vzťah (59) a definíciu (54), dostaneme napokon výsledok

$$c_p = c_V + \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (61)$$

<sup>26</sup>Táto identita samozrejme platí len ak  $t, s$  sú nezávislé kombinácie premenných  $x, y$ .

### Podmienky stability v energetickej reprezentácii

Podobne ako v prednáške 5, skúmame podmienky stability homogénneho stavu. Teraz však pracujeme v energetickej reprezentácii a pripustíme fluktuácie všetkých veličín. Rozdelíme (navonok uzavretý) systém s entropiou  $2S$ , objemom  $2V$  a počtom častí  $2N$  na dve rovnaké polovice a pripustíme, že jedna polovica je charakterizovaná parametrami  $S + \Delta S, V + \Delta V, N$  a druhá zas parametrami  $S - \Delta S, V - \Delta V, N$ . Dá sa ukázať, že stabilita voči fluktuáciám  $N$  je už v našej úvahe zahrnutá. Homogénny stav bude stabilný, ak pre  $\Delta S \neq 0$  a  $\Delta V \neq 0$  platí

$$\boxed{E(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + E(S - \Delta S, V - \Delta V, N) > 2E(S, V, N)}, \quad (62)$$

t.j. ak energia  $E(S, V, N)$  je konvexnou funkciou  $S$  aj  $V$ . Ak teraz ľavú stranu rozvineme podľa mocnín malých fluktuácií  $\Delta S$  a  $\Delta V$  do druhého rádu, dostaneme nutnú podmienku stability voči fluktuáciám:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,N} \Delta S^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_N \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,N} \Delta V^2 > 0.$$

Ľahko nahliadneme, že táto nerovnosť bude splnená pre všetky voľby  $\Delta S$  a  $\Delta V$ , ak platia podmienky

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{S,N} > \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_N^2. \quad (63)$$

Pritom platí  $(\partial^2 E / \partial S^2)_V = (\partial T / \partial S)_V = T / (N c_V)$ , takže prvá podmienka (63) žiada splnenie nerovnosti  $c_V > 0$ . Podobne platí  $(\partial^2 E / \partial V^2)_S = -(\partial p / \partial V)_S = 1 / (V \kappa_S)$ , takže druhá podmienka (63) žiada  $\kappa_S > 0$ . Napokon z tretej podmienky vyplýva

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_N^2 = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p, T)}{\partial(S, V)} > 0,$$

kde zmiešanú deriváciu sme počítali raz v jednom, raz v opačnom poradí. Ale pre jakobián platí

$$\frac{\partial(p, T)}{\partial(S, V)} = \frac{\frac{\partial(p, T)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{N V c_V \kappa_T},$$

teda tretia podmienka (63) sa redukuje na  $c_V \kappa_T > 0$ . Podmienky stability (63) spolu so vzťahmi (60) a (61) preto vyžadujú splnenie vzťahov

$$c_p \geq c_V > 0, \quad \kappa_T \geq \kappa_S > 0. \quad (64)$$

Stojí za zmienku, že znamienko teplotnej rozťažnosti  $\alpha$  však termodynamika neobmedzuje.

Podmienky (64) znamenajú, že v stabilnom systéme existuje tzv. záporná spätná väzba: Ak je merné teplo  $c$  kladné, potom (fluktuálny) transfer tepla z časti 1 do časti 2 systému zvýši teplotu časti 2 a zníži teplotu časti 1, v dôsledku čoho teplo potečie naspäť. Podobne ak je stlačiteľnosť  $\kappa$  kladná, potom (fluktuálny) nárast objemu časti 2 (na úkor objemu oblasti 1) spôsobí zníženie tlaku v časti 2 a jeho zvýšenie v časti 1, v dôsledku čoho začne expandovať časť 1 na úkor časti 2.

### Podmienky stability v reprezentáciách $F, H, G$

V Helmholtzovej reprezentácii platí

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{N c_V}{T} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} > 0, \quad (65)$$

teda Helmholtzova voľná energia je konkávnou funkciou teploty  $T$  a konvexnou funkciou objemu  $V$ .

Podobne v entalpickej reprezentácii platí

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{N c_p} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -V \kappa_S < 0, \quad (66)$$

teda entalpia je konvexnou funkciou entropie  $S$  a konkávnou funkciou tlaku  $p$ .

Nakoniec v Gibbsovej reprezentácii platí

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{Nc_p}{T} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T < 0, \quad (67)$$

teda Gibbsova voľná energia je konkávnou funkciou teploty  $T$  aj tlaku  $p$ . Dá sa ukázať, že  $G$  je konkávna aj pri zohľadnení zmiešaných fluktuácií teploty a tlaku.

Sumárne si všimnime, že potenciály  $E, F, H, G$  sú konvexné ako funkcie extenzívnych premenných a konkávne ako funkcie intenzívnych premenných.

### Cvičenia

1. Nájdite, akou veličinou musí byť  $\heartsuit$ , aby platil Maxwellov vzťah

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,\heartsuit} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial \heartsuit}\right)_{V,N}.$$

2. Vyjadrite  $(\partial H/\partial V)_{T,N}$  pomocou  $\alpha, \kappa_T$  a  $c_p$ . Pomôcka: použite  $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ .

3. Vyjadrite  $(\partial S/\partial F)_{p,N}$  pomocou  $\alpha, \kappa_T$  a  $c_p$ . Pomôcka: počítajte prevrátenie a použite  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ . Použite aj vzťahy (53) a (59).

4. Explicitným výpočtom overte platnosť vzťahu (61): a) pre ideálny plyn, b) pre fotónový plyn.

5. Predpokladajte, že fundamentálna rovnica pre hustotu entropie má tvar  $s(e, v) = Ae^\alpha v^\beta$ , kde  $A, \alpha, \beta$  sú konštanty. Aké obmedzenia kladie stabilita na hodnoty exponentov  $\alpha, \beta$ ?

6. Ukážte, že ak pre teplotnú rozťažnosť platí  $\alpha = 1/T$ , potom tiež platí  $(\partial c_p/\partial p)_{T,N} = 0$ .

7. Ukážte, že ak v jednozložkovom systéme okrem stability voči prerozdeleniu entropie a objemu vyžadujeme i stabilitu pri prerozdelení počtu častíc, nedostaneme žiadnu dodatočnú podmienku.

8. Vyjadrite  $(\partial \mu/\partial N)_{S,V}$  pomocou  $\alpha, \kappa_T$  a  $c_p$ . Ukážte, že  $(\partial \mu/\partial N)_{S,V} > 0$ .

9. Ukážte, že Gibbsova voľná energia  $G$  je konkávna aj pri zohľadnení zmiešaných derivácií podľa  $p$  a  $T$ .

10. Ukážte, že prvú vetu termodynamiky pre funkciu  $e = e(T, v)$  možno vyjadriť pomocou merateľných veličín nasledovne:

$$de = c_v dT + \left(-p + \frac{T\alpha}{\kappa_T}\right) dv.$$

To znamená, že funkciu  $e = e(T, v)$  možno skonštruovať integrovaním experimentálnych dát.



## 8 Fázové prechody

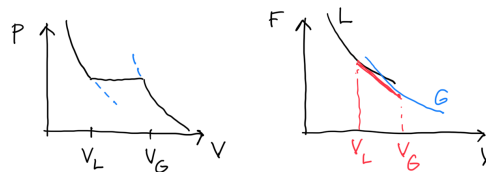
V tejto prednáške sa pre jednoduchosť obmedzíme na štúdium jednodrožkových systémov. Experimenty ukazujú, že aj v prípade, že máme do činenia iba s jedným typom molekúl, makroskopické množstvá týchto molekúl sa môžu nachádzať v termodynamických stavoch s rôznym usporiadaním - v tzv. fázach (alebo skupenstvách). Na príklade reálneho plynu v tejto prednáške preskúmame, za akých okolností môžu byť dve fázy v rovnováhe a čo sa deje pri premene látky z jednej fázy do druhej (t.j. pri tzv. fázovom prechode). Fázové prechody, ktoré budú predmetom skúmania v tejto prednáške, nazývame nespojitými prechodmi.<sup>27</sup>

### Izoterma pre reálne plyny

Skúmame systém s fixovaným počtom  $N$  molekúl pri (nie príliš vysokej) teplote  $T = T_0$ . Za takýchto okolností je stav systému určený zadaním ešte jedného parametra, povedzme objemu  $V$ . Meňme teda objem  $V$  systému a pritom monitorujeme závislosť tlaku od objemu,  $p = p(V)$ . Experiment ukazuje, že kým je objem malý,  $V < V_L$ , systém sa nachádza v kvapalnom stave (index L). V súlade s podmienkami stability je tlak  $p = p(V)$  klesajúcou funkciou objemu. Tlak pri objeme  $V = V_L$  označme  $p_0$ . Experiment ukazuje, že pri ďalšom zvyšovaní objemu systému tlak zostáva konštantný a rovný  $p_0$  v rozmedzí objemov  $V_L < V < V_G$ . V oblasti  $V > V_G$  potom tlak ďalej klesá s rastom objemu, opäť v súlade s podmienkami stability. V tejto oblasti sa systém premenil na plyn (index G). Experiment ďalej ukazuje, že v oblasti  $V_L < V < V_G$  koexistujú obe fázy: kvapalná aj plyná. Ak podiel molekúl v kvapalnej fáze označíme  $x$ , pre objem systému bude platiť

$$xV_L + (1 - x)V_G = V, \quad x = \frac{V - V_G}{V_L - V_G}. \quad (68)$$

Koexistenciu oboch fáz v oblasti  $V_L < V < V_G$  nazývame fázovou separáciou.



### Metastabilné stavy

Pri rýchlom zväčšovaní objemu z hodnoty  $V < V_L$  možno kvapalný stav (po istú konečnú dobu) pozorovať aj v oblasti  $V > V_L$ . Pre takéto tzv. metastabilné stavy krivka  $p = p(V)$  hladko extrapoluje funkciu  $p = p(V)$  z oblasti  $V < V_L$ . Podobné metastabilné stavy možno pozorovať aj pri rýchlom znižovaní objemu z hodnoty  $V > V_G$  do oblasti  $V < V_G$ . Aj v tomto prípade krivka  $p = p(V)$  hladko extrapoluje funkciu  $p = p(V)$ , tentokrát z plynnej oblasti  $V > V_G$ .

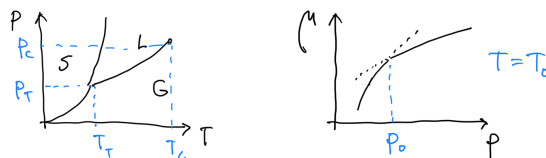
Keď teraz určíme Helmholtzovu voľnú energiu  $F(T_0, V)$  z dát pre  $p = p(V)$  numerickou integráciou vzťahu  $dF = -pdV$ , dostaneme dve konvexné monotónne klesajúce funkcie objemu  $F = F_L(T_0, V)$  a  $F = F_G(T_0, V)$ , popisujúce kvapalný a plyný stav. V oblasti  $V_L < V < V_G$  sa minimum realizuje prostredníctvom konvexnej obáľkovej funkcie k týmto dvom funkciám. Fázovo separovaný stav, ktorému táto obálka zodpovedá, je globálnym minimom voľnej energie  $F$ .

### Čiara koexistencie a podmienka rovnováhy v $(T, p)$ diagrame

V predošlých odstavcoch sme popísali, že kvapalná a plyná fáza pri teplote  $T = T_0$  koexistujú iba pri jednej hodnote tlaku  $p = p_0$ . Tlak  $p_0$  pritom závisí od teploty  $T_0$  a dvojice  $(T_0, p_0(T_0))$  vytvoria v rovine  $(T, p)$  čiaru, pozdĺž ktorej možno pozorovať fázovú separáciu. Táto čiara sa nazýva aj krivkou nasýtených pár.<sup>28</sup> Krivka nasýtených pár obvykle končí (pri malých teplotách) v trojnóm bode  $(T_T, p_T)$ . V tomto bode s kvapalinou a plynom koexistuje aj tuhá fáza. Pri veľkých teplotách končí krivka nasýtených pár v kritickom bode  $(T_c, p_c)$ . Pri teplotách  $T > T_c$  sa (pri žiadnom tlaku) nepozoruje fázová separácia medzi kvapalinou a plynom.

<sup>27</sup>Starší názov pre takéto prechody, s ktorým sa stále možno stretnúť, je fázové prechody 1. druhu.

<sup>28</sup>Pary (teda plyná fáza) sa nazývajú nasýtenými, pretože tlak v nich je akurát tak veľký, aby procesy vyparovania z kvapaliny boli kompenzované procesmi kondenzácie z pár.



Pri predpísaných hodnotách teploty a tlaku skúmaný systém minimalizuje Gibbsovu voľnú energiu  $G(T, p, N)$ . Každá fáza (t.j. skupenstvo, usporiadanie) je popísaná vlastnou funkciou  $\mu(T, p)$ . Chemické potenciály pre kvapalný a plyný stav označíme  $\mu_L(T, p)$  a  $\mu_G(T, p)$ . Ak počty molekúl, ktoré sa nachádzajú v oboch fázach označíme  $N_L$  a  $N_G$ , pričom samozrejme  $N_L + N_G = N$ , potom Gibbsova voľná energia systému je<sup>29</sup>

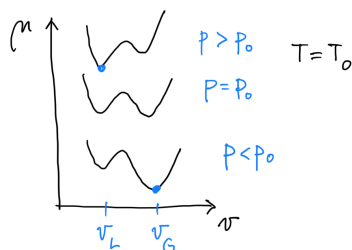
$$G(T, p, N) = N_L \mu_L(T, p) + N_G \mu_G(T, p). \quad (69)$$

Ak sa obe fázy nachádzajú v stave termodynamickej rovnováhy, potom sa pri fluktuácii počtu častíc  $N_L \rightarrow N_L + dN$  a  $N_G \rightarrow N_G - dN$  nemá zmeniť Gibbsova energia, t.j. má platiť  $dG = dN(\mu_L - \mu_G) = 0$ . Odtiaľto vyplýva podmienka rovnováhy fáz:

$$\boxed{\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)}. \quad (70)$$

Rovnica (70) definuje čiaru v rovine  $(T, p)$ , v súlade s experimentálnymi pozorovaniami.

Teraz preskúmame chemické potenciály oboch fáz pri fixovanej teplote  $T = T_0$  ako funkcie tlaku. Z podmienok stability vieme, že chemický potenciál je popísaný monotónne rastúcou konkávnou funkciou tlaku. Z rovnice  $d\mu = -s dT + v dp$  naviac vyplýva, že závislosť  $\mu(T_0, p)$  od tlaku môžeme získať integrovaním experimentálnych dát pre  $v = v(p)$ . Tieto dáta dostaneme zamenou osí v  $pV$  diagrame. Keďže  $v_G > v_L$ , chemický potenciál  $\mu_G(T_0, p)$  je popísaný funkciou, ktorá rastie strmšie ako funkcia  $\mu_L(T_0, p)$ . Obe funkcie sa pretínajú v bode  $p = p_0$ . Pre tlaky  $p < p_0$  platí  $\mu_G(T_0, p) < \mu_L(T_0, p)$  a stabilná je plyná fáza, kým pre  $p > p_0$  naopak  $\mu_G(T_0, p) > \mu_L(T_0, p)$  a stabilná je kvapalná fáza.



Pre tlaky  $p$  v blízkosti  $p_0$  je zaujímavé skúmať závislosť chemického potenciálu  $\mu(T_0, p, v)$  od objemu na časticu  $v$ . Samozrejme, v stave termodynamickej rovnováhy sa zrealizuje iba stav s hodnotou  $v$ , ktorá minimalizuje funkciu  $\mu(T_0, p, v)$ . Pre všetky tlaky v blízkosti  $p_0$  má funkcia  $\mu(T_0, p, v)$  dve lokálne minimá: jedno pri  $v = v_L$  a druhé pri  $v = v_G$ . Pre  $p < p_0$  sa globálne minimum nachádza v bode  $v = v_G$ , pre  $p > p_0$  je to naopak v bode  $v = v_L$ . V bode prechodu  $p = p_0$  sú hodnoty chemického potenciálu v oboch minimách rovnaké. Pri rastúcom tlaku teda globálne minimum funkcie  $\mu(T_0, p, v)$  pri hodnote  $p = p_0$  preskočí z hodnoty  $v_G$  na hodnotu  $v_L$ . Preto hovoríme o nespojitom prechode.

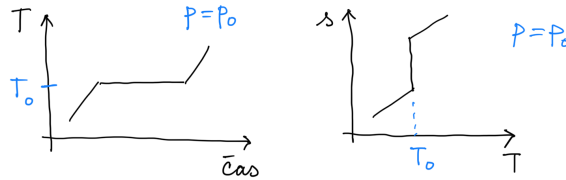
### Skupenské teplo

Keďže chemický potenciál je Gibbsova energia na jednu časticu, platí  $\mu = e - Ts + pv$ , čiže  $\mu$  je kombináciou energie, entropie a objemu na jednu časticu. Vo všeobecnom prípade sú veličiny  $e, s, v$  v bode prechodu rôzne v oboch fázach a iba ich kombinácia  $\mu$  je rovnaká pre obe fázy. Z rovnosti (70) pritom vyplýva nasledovná podmienka:

$$e_L = e_G + p(v_G - v_L) - T(s_G - s_L). \quad (71)$$

<sup>29</sup>Zanedbávame pritom energiu rozhrania medzi fázami. To je oprávnený predpoklad pre systémy v termodynamickej limite, ale pri skúmaní kinetiky prechodu medzi fázami ho treba opustiť.

Rovnicu (71) možno interpretovať nasledovne: skúmame izotermické stlačenie plynu na kvapalinu v bode koexistencie. Počiatočná energia systému (na 1 časticu) bola  $e_G$ , systém prijme prácu  $p(v_G - v_L)$  a jeho energia sa zmení na  $e_L$ . Posledný člen na pravej strane (71) teda popisuje (tzv. skupenské) teplo  $q = T(s_G - s_L)$ , ktoré sa v procese transformácie plynu na kvapalinu uvoľní do rezervoáru pri teplote  $T$ . Pri opačnom procese premeny kvapaliny na plyn sa všetky znamienka otočia: systém vykoná prácu  $p(v_G - v_L)$  a prijme teplo  $q = T(s_G - s_L)$ .



Skupenské teplo  $q$  možno merať podobným spôsobom ako rozdiel  $v_G - v_L$ : Skúmame izobarické zohrievanie systému pri  $p = p_0$ . Systému dodávame konštantný tepelný výkon  $P$  a monitorujeme jeho teplotu. Kým sa systém nachádza v kvapalnej fáze, teplota ako funkcia času rastie, kým nedosiahne hodnotu  $T_0$ . Ďalšie dodávanie tepla nemení teplotu systému, ale postupne premieňa kvapalinu na plyn. Po dodaní tepla  $Q = Nq$  sa všetka kvapalina premení na plyn a až od tohto okamihu začne teplota opäť rásť. Pri takomto izobarickom procese sa entropia systému na 1 časticu mení nasledovne: kým je teplota nižšia než  $T_0$ , entropia rastie podľa  $(\partial s / \partial T)_p = c_{pL} / T$ , kde  $c_{pL}$  je merné teplo kvapaliny. Pri teplote  $T_0$  entropia narastie o konečnú hodnotu  $s_G - s_L = q / T_0$ , a pri ďalšom raste teploty entropia rastie podľa  $(\partial s / \partial T)_p = c_{pG} / T$ , kde  $c_{pG}$  je merné teplo plynu. Napríklad pre vodu pri atmosférickom tlaku a teplote  $T_0 = 100^\circ\text{C}$  máme<sup>30</sup>  $c_{pL} \approx 4.2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ ,  $c_{pG} \approx 2.1 \text{ kJ}/(\text{kg K})$  a  $q \approx 2265 \text{ kJ}/\text{kg}$ .

Dá sa ukázať, že entropia vysokoteplotnej fázy musí byť vždy vyššia než entropia nízko-teplotnej fázy. V našom prípade to znamená, že musí platiť  $q > 0$ . Naozaj: skúmame systém v bode prechodu  $T_0$ . Nech sa lokálnou fluktuáciou časť kvapaliny premení na plyn. Keby platilo  $q < 0$ , potom by sa pri tejto premene uvoľnilo teplo, lokálna teplota by narástla a (zosilnený) proces by pokračoval, čiže systém by bol nestabilný. Teda je to stabilita systému, ktorá žiada  $q > 0$ .

Rovnaký argument možno použiť aj pre rozdiel objemov: fáza, ktorá je stabilná pri vyššom tlaku, musí mať menší objem na 1 časticu. Naozaj: skúmame systém v bode prechodu  $p_0$ . Nech sa lokálnou fluktuáciou časť plynu premení na kvapalinu. Keby platilo  $v_G < v_L$ , potom by tlak v okolitom plyne narástol a (zosilnený) proces by pokračoval, čiže systém by bol nestabilný. Teda je to opäť stabilita systému, ktorá žiada  $v_G > v_L$ .

### Rovnica Clausia-Clapeyrona

Teraz ukážeme, že pomocou podmienky rovnováhy (70) možno nájsť diferenciálnu rovnicu pre čiaru koexistencie  $p = p(T)$  medzi fázami. Predpokladajme, že ako bod  $(T, p)$ , tak aj bod  $(T + dT, p + dp)$  ležia na čiare koexistencie, t.j. že platí

$$\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p), \quad \mu_L(T + dT, p + dp) = \mu_G(T + dT, p + dp).$$

Teraz obidve rovnice odčítajme a použime Gibbsovu-Duhemovu rovnicu  $d\mu = -sdT + vdp$ . Tak dostaneme  $-s_L dT + v_L dp = -s_G dT + v_G dp$  a po úprave

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_G - s_L}{v_G - v_L} = \frac{q}{T(v_G - v_L)}. \quad (72)$$

Toto je hľadaná rovnica Clausia-Clapeyrona. Podobné rovnice možno aplikovať na akékoľvek rozhranie, nielen na rozhranie medzi fázami L a G.

Presnú rovnicu (72) teraz použijeme na približný odhad tvaru rozhrania kvapalina-plyn. Budeme predpokladať, že objem na 1 časticu v plyne je omnoho väčší než v kvapaline, a preto  $v_G - v_L \approx v_G \approx k_B T / p$ , kde  $v_G$  sme odhadli pomocou vzťahu pre ideálny plyn. Pre jednoduchosť navyše zanedbajme

<sup>30</sup>Pozor: uvádzame tu hodnoty na 1 kg a nie na 1 časticu!

závislosť skupenského tepla od teploty.<sup>31</sup> Tak dostaneme diferenciálnu rovnicu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{k_B} \frac{p}{T^2}, \quad \int_A^B \frac{dp}{p} = \frac{q}{k_B} \int_A^B \frac{dT}{T^2}$$

odkiaľ vyplýva

$$p_B = p_A \exp \left[ \frac{q}{k_B} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \right].$$

Ak vezmeme bod A ako pevný a bod B ako premenlivý so súradnicami  $(T, p)$ , a ak navyše zavedieme označenie  $p_0 = p_A \exp[q/(k_B T_A)]$ , potom pre čiaru koexistencie dostávame  $p = p_0 \exp[-q/(k_B T)]$ . Pre vodu toto priblíženie platí veľmi dobre od  $0^\circ\text{C}$  až takmer po kritický bod, pričom tlak sa mení zhruba o 4 rády.

### Cvičenia

1. Ukážte, že skupenské teplo je rovné rozdielu entalpií.
2. Fenomenologická van der Waalsova rovnica pre reálny plyn má tvar

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T, \quad (73)$$

kde  $a, b$  sú konštanty. Načrtnite izotermy van der Waalsovho plynu, identifikujte ich nefyzikálny úsek a nájdite súradnice kritického bodu  $(T_c, p_c)$ .

3. Predpokladajte, že van der Waalsov plyn okrem stavovej rovnice (73) spĺňa aj stavovú rovnicu  $e = c_V T - a/v$ . Overte, že stavové rovnice pre  $p/T$  a  $1/T$  spĺňajú Maxwellov vzťah pre  $ds = \frac{1}{T} de + \frac{p}{T} dv$ ,

$$\frac{\partial}{\partial e} \left( \frac{p}{T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \right)_e$$

Nájdite entropiu a chemický potenciál van der Waalsovho plynu.

4. Skúmame dve tuhé fázy jednej látky pri nízkych teplotách a tlakoch blízkyh k  $p_0$ . Nech chemické potenciály fáz sú

$$\mu_1(T, p) = \mu_{01} + a_1(p - p_0) - c_1 T^4, \quad \mu_2(T, p) = \mu_{02} + a_2(p - p_0) - c_2 T^4,$$

kde  $\mu_{0i}$ ,  $a_i$  a  $c_i$  sú kladné konštanty. Predpokladajte, že  $a_1 > a_2$ ,  $c_1 > c_2$  a že v bode  $T = 0$ ,  $p = p_0$  tieto fázy koexistujú.

- a) Nájdite krivku koexistencie týchto fáz v rovine  $(T, p)$  a načrtnite ju.
- b) Určte, ktorá fáza je stabilná v oblasti nad a pod čiarou koexistencie.
- c) Nájdite skupenské teplo  $q$  ako funkciu  $T$ . Rozhodnite, či pri fázovom prechode z 1 do 2 treba teplo dodať alebo odobrať.
- d) Napíšte rovnicu Clausia-Clapeyrona pre čiaru koexistencie. Rovnicu vyriešte a výsledok porovnajte s bodom a).

<sup>31</sup>Ako sme už uviedli, pre vodu pri  $100^\circ\text{C}$  je  $q \approx 2265 \text{ kJ/kg}$ , kým pri  $0^\circ\text{C}$  je  $q \approx 2485 \text{ kJ/kg}$ , teda zmena  $q$  v tomto intervale teplôt nie je veľká.

## 9 Viaczložkové systémy. Chemické reakcie

Ako ďalšiu aplikáciu pojmu chemický potenciál preskúmame podmienky rovnováhy v zmesiach ideálnych plynov, v ktorých bežia chemické reakcie, a nájdeme výraz pre teplo uvoľňované v reakciách. Nájdeme tiež výraz pre entropiu miešania.

### Chemické potenciály vo viaczložkovom systéme

Skúmame systém v mechanickom a tepelnom kontakte s rezervoárom pri tlaku  $p$  a teplote  $T$ . V systéme nech sa nachádzajú molekuly typu  $A_1, \dots, A_r$  s počtami  $N_1, \dots, N_r$ , pričom celkový počet molekúl nech je  $N = \sum_{i=1}^r N_i$ .

Gibbsova voľná energia  $G$  takéhoto systému je funkciou premenných  $T, p, N_1, \dots, N_r$ , preto aj chemické potenciály  $\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T, p, \dots}$  sú funkciami tých istých premenných. Ale  $\mu_i$  sú intenzívne premenné, preto sa nesmú zmeniť pri zväčšení systému  $\lambda$ -krát, čiže musí platiť  $\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_r) = \mu_i(T, p, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r)$  pre ľubovoľné  $\lambda$ . Ak v tomto vzťahu vezmeme  $\lambda = 1/N$ , zistíme, že chemické potenciály možno písať ako funkcie iba intenzívnych premenných,

$$\mu_i = \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_r),$$

kde  $x_i = N_i/N$  sú percentuálne koncentrácie rôznych typov molekúl. Samozrejme, platí pritom  $\sum_i x_i = 1$ , teda pre  $r$  typov molekúl existuje iba  $r - 1$  nezávislých premenných  $x_i$ .

### Zmes ideálnych plynov

V tomto odstavci nájdeme výraz pre chemické potenciály  $\mu_i(T, p, x_1, \dots, x_r)$  molekúl za predpokladu, že molekuly tvoria zmes ideálnych plynov.

Skúmame zmes v nádobe s objemom  $V$  pri teplote  $T$ . Plyn bodových častíc sa nemôžu navzájom ovplyvňovať, preto entropia zmesi  $S(T, V, N_1, \dots, N_r)$  je súčtom príspevkov jednotlivých molekúl pri tých istých parametroch nádoby  $T$  a  $V$ , čiže  $S(T, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_i S_i(T, V, N_i)$ . Pritom platí

$$S_i(T, V, N_i) = N_i \left[ s_{0,i} + c_{V,i} \ln \frac{T}{T_{0,i}} + k_B \ln \frac{V}{N_i v_{0,i}} \right],$$

kde sme použili výsledok pre  $S_i$  z prednášky 4. Použili sme tiež vzťah  $E_i = N_i c_{V,i} T$  pre kinetickú energiu molekúl typu  $i$  v ideálnom plyne a pre jednoduchosť sme zaviedli teplotu  $T_{0,i} = e_{0,i} / c_{V,i}$ .

Celkový tlak  $p = \sum_i p_i$  v nádobe je súčtom parciálnych tlakov  $p_i = k_B T N_i / V$  molekúl typu  $i$ . Preto platí  $V = N k_B T / p$ , kde  $N$  je celkový počet molekúl v nádobe. Pomocou tohto vzťahu môžeme entropiu molekúl typu  $i$  prepísať ako funkciu premenných  $T, p$  a počtov molekúl:

$$S_i(T, p, N_1, \dots, N_r) = N_i \left[ s_i^0(T, p) - k_B \ln \frac{N_i}{N} \right], \quad s_i^0(T, p) = s_{0,i} + c_{V,i} \ln \frac{T}{T_{0,i}} + k_B \ln \frac{k_B T}{p v_{0,i}}$$

kde  $s_i^0(T, p)$  je entropia na 1 časticu, ktorú by mali molekuly typu  $i$ , keby v systéme pri teplote  $T$  a tlaku  $p$  boli prítomné iba tieto častice. Treba si však uvedomiť, že platí  $N = \sum_i N_i$ , a preto entropia  $S_i$  molekúl typu  $i$ , ak je vyjadrená pomocou  $T$  a  $p$ , je funkciou všetkých počtov molekúl!

Celková Gibbsova voľná energia zmesi je  $G = E - TS + pV$ . Ak zohľadníme, že molekuly typu  $i$  majú pokojovú energiu  $\varepsilon_i$ , potom platí  $E = \sum_i N_i (\varepsilon_i + c_{V,i} T)$ . Keďže zároveň  $pV = \sum_i N_i k_B T$ , pre  $G$  tak dostávame výsledok

$$G(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i N_i \left[ \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln \frac{N_i}{N} \right], \quad \mu_i^0(T, p) = \varepsilon_i + c_{p,i} T - T s_i^0(T, p),$$

kde  $\mu_i^0(T, p)$  je chemický potenciál, ktorý by mali molekuly typu  $i$ , keby v systéme pri teplote  $T$  a tlaku  $p$  boli prítomné iba tieto častice. Zaviedli sme tiež označenie  $c_{p,i} \equiv c_{V,i} + k_B$ . Ale  $G$  možno vyjadriť pomocou chemických potenciálov  $\mu_i$  vo všeobecnom tvare  $G = \sum_i N_i \mu_i$ , pozri (51). Porovnaním dostávame výsledok pre chemický potenciál molekúl typu  $i$  v zmesi ideálnych plynov

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln x_i. \quad (74)$$

Všimnime si, že  $\mu_i(T, p, x_i) \leq \mu_i^0(T, p)$ , teda v zmesi sa chemický potenciál molekúl (pri inak fixovaných parametroch  $T$  a  $p$ ) znižuje. Stojí tiež za zmienku, že v zmesi ideálnych plynov chemický potenciál pre molekuly typu  $A_i$  závisí iba od  $x_i$  a nezávisí od ostatných koncentrácií.

Pre úplnosť ešte dodajme, že pre celkovú entropiu zmesi dostávame výsledok

$$S(T, p, N_1, \dots, N_r) = \sum_i N_i s_i^0(T, p) - k_B N \sum_i x_i \ln x_i, \quad (75)$$

Prvý člen predstavuje entropiu sady oddelených ideálnych plynov, pričom každý z nich sa nachádza pri teplote  $T$  a tlaku  $p$ . Druhý člen popisuje nárast entropie, ku ktorému dôjde po odstránení bariér medzi plynmi a nazýva sa entropiou miešania. Máme tu na mysli porovnanie nasledovných dvoch situácií. Nádobu s objemom  $V = \sum_i V_i$  (pri teplote  $T$ ) najprv rozdelíme na  $r$  častí: v každej z nich sa v objeme  $V_i = k_B T N_i / p$  hýbe  $N_i$  molekúl typu  $i$ , ktoré vytvárajú tlak  $p$ . Tieto časti nech sú navzájom v tepelnom aj mechanickom kontakte, ale nevymieňajú si molekuly. Entropia takejto sústavy je potom daná prvým členom v (75). Po umožnení výmeny molekúl medzi jednotlivými časťami sa molekuly typu  $i$  môžu hýbať v celom objeme  $V$ , preto (parciálny) tlak týchto molekúl klesne na hodnotu  $p_i = (V_i/V)p = x_i p$ . Ale  $r$  typov molekúl spolu vytvorí celkový tlak  $\sum_i p_i = p$ . Entropia zmesi pri tlaku  $p$  bude daná oboma členmi v (75).

### Chemické reakcie

Nech v systéme môžu bežať chemické reakcie typu  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , pričom pre výstupy (produkty) reakcie berieme  $\nu_i > 0$  a pre vstupné reaktanty berieme  $\nu_i < 0$ . V rovnováhe sa počty molekúl nastavia tak, aby minimalizovali Gibbsovu voľnú energiu systému  $G$ . Ak v (makroskopickom) systéme prebehne jedna reakcia v doprednom smere, počty molekúl  $A_i$  sa zmenia o  $\Delta N_i = \nu_i$ , a preto Gibbsova voľná energia sa zmení o  $\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i$ . Z podmienky minima však vyplýva, že musí platiť  $\Delta G = 0$ . Teda pre každú reakciu, ktorá beží v systéme, dostávame rovnicu

$$\sum_i \nu_i \mu_i(T, p, x_1, \dots, x_r) = 0. \quad (76)$$

Rovnice takého istého tvaru (ale s inými nezávislými premennými) sme odvodili k prednáške 5. Neznámymi sú koncentrácie  $x_i$  jednotlivých molekúl. Na ich určenie potrebujeme  $r - 1$  rovníc. Tie dostaneme napísaním rovníc pre jednotlivé reakcie, ale aj zohľadnením ďalších väzieb, napr. zadaním množstiev jednotlivých prvkov tvoriacich molekuly.

### Zákon účinku aktívnych hmôt

Odteraz sa obmedzíme na skúmanie reakcií v zmesi ideálnych plynov. Ak do výrazu pre zmenu Gibbsovej energie v jednej reakcii  $\Delta G$  dosadíme (74), podmienku rovnováhy (76) môžeme prepísať v tvare

$$\sum_i \nu_i \ln x_i = -\frac{\Delta G_0}{k_B T},$$

kde sme zaviedli veličinu  $\Delta G_0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p)$ . Táto veličina charakterizuje tú-ktorú chemickú reakciu (prostredníctvom koeficientov  $\nu_i$ ). Všimnime si tiež, že  $\Delta G_0$  je funkciou  $T$  a  $p$ , ale nezávisí od koncentrácií  $x_i$ . Exponenciováním rovnice pre  $x_i$  dostaneme tzv. zákon účinku aktívnych hmôt:

$$\Pi_i x_i^{\nu_i} = K(T, p), \quad K(T, p) = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right)$$

kde  $K(T, p)$  je tzv. rovnovážna konštanta. Ak predpokladáme, že prvých  $k$  koeficientov  $\nu_i$  popisuje vstupy do reakcie a ďalších  $r - k$  koeficientov jej výstupy, môžeme zákon účinku aktívnych hmôt zapísať v obvyklej explicitnejšej forme:

$$\frac{x_{k+1}^{\nu_{k+1}} \cdots x_r^{\nu_r}}{x_1^{|\nu_1|} \cdots x_k^{|\nu_k|}} = K(T, p). \quad (77)$$

Vidíme, že ak rovnovážna konštanta rastie, rastie aj koncentrácia výstupov reakcie. Samozrejme, stále pritom platí  $\sum_i x_i = 1$ .

*Príklad.* Skúmajte reakciu  $A + A \rightleftharpoons A_2$  v nádobe pri tlaku  $p$  a teplote  $T$ . Nájdite rovnovážne počty atómov  $A$  a molekúl  $A_2$ ; označte ich  $N_1$  a  $N_2$ . Predpokladajte, že atómy aj molekuly možno popísať ako ideálne plyny. Rovnovážna konštanta nech je  $K$ . Celkový počet jadier  $N_1 + 2N_2$  nech je daný a rovný  $M$ .

*Riešenie.* Celkový počet častíc (atómov a molekúl) v rovnovážnom stave označme  $N = N_1 + N_2$ . Potom  $x_1 = N_1/N$  a  $x_2 = N_2/N$  a zo zákona účinku aktívnych hmôt vyplýva  $x_2/x_1^2 = K$ . Keďže navyše  $x_1 + x_2 = 1$ , máme 2 rovnice pre 2 neznáme  $x_1$  a  $x_2$ . Riešením je

$$x_1 = \frac{2}{\sqrt{1+4K}+1}, \quad x_2 = \frac{\sqrt{1+4K}-1}{\sqrt{1+4K}+1}.$$

Z rovnice pre celkový počet jadier  $M = (x_1 + 2x_2)N$  potom vyplýva, že celkový počet častíc  $N$  v rovnovážnom stave, ako aj počty atómov  $N_1$  a molekúl  $N_2$  sú

$$N = \frac{\sqrt{1+4K}+1}{2\sqrt{1+4K}}M, \quad N_1 = x_1N = \frac{1}{\sqrt{1+4K}}M, \quad N_2 = x_2N = \frac{\sqrt{1+4K}-1}{2\sqrt{1+4K}}M.$$

Rovnovážna konštanta pre skúmanú reakciu má tvar  $K = \exp[(2\mu_1^0 - \mu_2^0)/(k_B T)]$ , kde  $\mu_1^0$  je chemický potenciál atómov  $A$  a  $\mu_2^0$  je chemický potenciál molekúl  $A_2$ . Ak  $2\mu_1^0 - \mu_2^0 \gg k_B T$ , potom  $K \gg 1$  a takmer všetky častice sú v molekulárnom stave. To samozrejme dáva zmysel, pretože častice minimalizujú chemický potenciál. Podobne, ak  $\mu_2^0 - 2\mu_1^0 \gg k_B T$ , potom  $K \ll 1$  a takmer všetky častice sú v atomárnom stave.

### Kinetická interpretácia zákona účinku aktívnych hmôt

Rovnicu (77) možno zdôvodniť aj pomocou nasledovnej úvahy založenej na porovnaní rýchlostí reakcie v doprednom a spätnom smere: Rýchlosť reakcie v doprednom smere je úmerná pravdepodobnosti, že sa stretne  $|\nu_1|$  molekúl  $A_1$ ,  $|\nu_2|$  molekúl  $A_2$ , a tak ďalej až napokon  $|\nu_k|$  molekúl  $A_k$ . Táto pravdepodobnosť je zjavne úmerná  $x_1^{|\nu_1|} \cdots x_k^{|\nu_k|}$ , preto rýchlosť reakcie v doprednom smere bude  $\text{const} \times x_1^{|\nu_1|} \cdots x_k^{|\nu_k|}$ . Z tej istej úvahy vyplýva, že rýchlosť reakcie v spätnom smere bude  $\text{const}' \times x_{k+1}^{\nu_{k+1}} \cdots x_r^{\nu_r}$ . Ale v rovnováhe musia byť obe rýchlosti rovnaké, odkiaľ dostaneme rovnicu rovnakého tvaru ako (77).

Na rozdiel od termodynamického odvodenia vzťahu (77), ktoré je presné,<sup>32</sup> je kinetická interpretácia zaťažená dodatočnými predpokladmi, ktorých odôvodnenosť nie je zrejmá. Napríklad, dopredná reakcia s  $k$  vstupmi a jediným výstupom nemusí prebehnúť v jedinej zrážke  $|\nu_1| + \dots + |\nu_k|$  molekúl, ale reaktanty sa môžu postupne priliepať, až vytvoria hotový produkt.

Druhým rozdielom medzi termodynamickým a kinetickým odvodením zákona účinku aktívnych hmôt (77) je tá skutočnosť, že termodynamika predpovedá nielen existenciu, ale aj veľkosť rovnovážnej konštanty  $K$ .

### Reakčné teplo

Keď prebehne jedna reakcia v doprednom smere, energia systému sa zmení o veličinu  $\Delta E = Q - p\Delta V$ , kde  $Q$  je tzv. reakčné teplo, t.j. teplo, ktoré systém prijme v dôsledku reakcie a  $\Delta V$  je zmena objemu systému spôsobená reakciou.<sup>33</sup> Teda  $Q > 0$  znamená, že systém prijíma teplo a takúto reakciu nazývame endotermickou. Podobne  $Q < 0$  znamená, že systém odovzdáva teplo a reakciu nazývame exotermickou.

Pre reakčné teplo teda platí  $Q = \Delta E + p\Delta V$ . Ale keďže tlak  $p$  je konštantný, reakčné teplo je rovné zmene entalpie systému,  $Q = \Delta(E + pV) = \Delta H$ .

Teraz ukážeme, ako možno entalpiu  $H$  získať jednoduchými manipuláciami s Gibbsovou voľnou energiou  $G$ . Začnime s definičným vzťahom medzi  $H$  a  $G$ ,  $H/T = G/T + S$ . Teraz vyjadrieme veličiny na oboch stranách ako funkcie  $T, p, N_1, \dots$  a vykonajme deriváciu oboch strán  $(\partial/\partial T)_{p, N_1, \dots}$ . Ak si pritom uvedomíme, že  $(\partial H/\partial T)_{p, N_1, \dots} = T(\partial S/\partial T)_{p, N_1, \dots}$ , dostaneme napokon hľadaný vzťah:

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_{p, N_1, \dots}.$$

<sup>32</sup>To je pravda, ak sú reagenty v dokonalej rovnováhe. Ak reakcie bežia pomaly, napr. ak je pri nich potrebné prekonať veľkú energetickú bariéru, tento predpoklad nemusí byť splnený. Navyše, všetky reagenty sa musia správať ako ideálne plyny.

<sup>33</sup>Systém, v ktorom beží reakcia, si s okolím nevymieňa žiadne častice (pretože reakcie bežia vnútri systému). Preto zmena energie systému  $\Delta E$  pozostáva iba z výmeny tepla a práce s okolím.

Ale tento vzťah platí pre všetky rovnovážne stavy, preto pre dvojicu stavov bude platiť analogicky

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_{p, N_1, \dots}.$$

Porovnajme teda dva stavy líšiace sa o jednu reakciu. Vieme, že zmena  $G$  systému pri jednej doprednej reakcii je daná vzťahom  $\Delta G/T = \Delta G_0/T + k_B \sum_i \nu_i \ln x_i$ . Derivácia druhého člena podľa  $T$  však vypadne,<sup>34</sup> a preto zmena entalpie nezávisí od koncentrácií  $x_i$ :

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_0}{T} \right)_{p, N_1, \dots}.$$

Ak si napokon uvedomíme, že platí  $Q = \Delta H$  a ak  $\Delta G_0$  vyjadríme pomocou rovnovážnej konštanty  $K(T, p)$ , dostaneme van't Hoffov vzorec pre reakčné teplo:

$$Q = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p. \quad (78)$$

Aby sme ozrejmili zmysel rovnice (78), predpokladajme najprv, že vo výrazoch pre chemické potenciály molekúl  $\mu_i^0(T, p)$  dominuje (od teploty nezávislá) interná energia molekúl, čiže  $\mu_i^0 \approx \varepsilon_i$ . Potom pre reakčné teplo dostávame výsledok  $Q \approx \sum_i \nu_i \varepsilon_i$ , t.j.  $Q$  je dané energiou produktov mínus energiou vstupov. Ak napríklad produkty majú nižšiu energiu ako vstupy (t.j. ak v reakcii vznikajú silnejšie väzby), potom  $Q < 0$  a reakcia odovzdáva teplo, čiže je exotermická.

Na druhej strane, v limite veľmi vysokých teplôt možno chemické potenciály molekúl odhadnúť vzťahom  $\mu_i^0 \approx -c_{p,i} T \ln(T/T_{0,i})$ . V takom prípade pre reakčné teplo dostávame výsledok  $Q \approx \sum_i \nu_i c_{p,i} T$ . Rolu energií väzieb  $\varepsilon_i$  hrajú v tomto prípade tepelné energie  $c_{p,i} T$ .

### Cvičenia

1. Študujeme zmes ideálnych plynov s dvomi typmi molekúl s počtami  $N_1 = (1-x)N$  a  $N_2 = xN$ .

a) Preskúmajte entropiu miešania  $S_{\text{mix}}(x)$  ako funkciu  $x$ .

b) Nech molekuly 2 sú vlastne rovnaké ako molekuly 1, ale nachádzajú sa v excitovanom stave s excitačnou energiou  $\varepsilon$ . Akú hodnotu nadobúda  $x$  v rovnovážnom stave, ak zmes je v kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ ?

2. Nájdite rovnovážnu koncentráciu plynu elektrónov a pozitronov pri teplote  $k_B T \ll mc^2$ . Pomôcka: skúmajte reakciu  $e^+ + e^- \rightleftharpoons$  fotóny. Chemický potenciál fotónov je nula. Chemické potenciály elektrónov a pozitronov popíšte vzťahom

$$\mu_i^0(T, p) = \varepsilon_i - k_B T \ln(2S_i + 1) - k_B T \ln \frac{k_B T}{p \lambda_i^3}, \quad (79)$$

kde  $\lambda_+ = \lambda_- = 2\pi\hbar/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ ,  $S_+ = S_- = 1/2$  je spin elektrónu alebo pozitronu a  $\varepsilon_+ = \varepsilon_- = mc^2$ . Uvážte, že platí  $v_+ = v_- = v$  a použite stavovú rovnicu pre ideálny plyn  $p = 2k_B T/v$ .

3. Nájdite pravdepodobnosť ionizácie vodíka. Pomôcka: skúmajte reakciu  $e^- + H^+ \rightleftharpoons H$ , kde  $H^+$  je protón a  $H$  je neutrálny atóm vodíka. Chemické potenciály reaktantov popíšte vzťahom (79), v ktorom  $\varepsilon_+ = \varepsilon_- = 0$  a zároveň  $\varepsilon_H = -\Delta E$ , kde  $\Delta E$  je väzobná energia pre elektrón v atóme vodíka (prečo?). Dá sa ukázať, že ak zanedbáme spin-orbitálnu interakciu, príspevky od spinov k  $\Delta G_0$  sa vyrušia. Použite stavovú rovnicu pre ideálny plyn  $p = (n_+ + n_i + n_H)k_B T$ .

4. Zistíte, pri akej teplote  $T^*$  je kvapalná voda v rovnováhe s vlhkým vzduchom pri predpísanom tlaku  $p$  (povedzme atmosférickom). Teplotu  $T^*$  nazývame teplotou rosného bodu. Predpokladajme, že kvapalná voda je chemicky čistá. Vlhký vzduch si pre jednoduchosť predstavme ako ideálny plyn, v ktorom  $x$  je podiel molekúl vody a  $1-x$  je podiel "molekúl suchého vzduchu".

5. Ukážte, že entropiu sady oddelených plynov možno interpretovať ako  $N\bar{s}(T, p)$ , t.j. ako entropiu  $N$  "priemerných" častíc s entropiami na jednu časticu  $\bar{s}(T, p) = \bar{s}_0 + k_B \ln \frac{k_B T}{p \bar{v}_0} + \bar{c}_V \ln \frac{T}{T_0}$ , kde  $\bar{s}_0$ ,  $\bar{v}_0$ ,  $\bar{c}_V$  a  $\bar{T}_0$  sú vhodne spriemerované parametre  $s_{0,i}$ ,  $v_{0,i}$ ,  $c_{V,i}$  a  $T_{0,i}$ .

<sup>34</sup>Máme derivovať pri konštantnom tlaku  $p$  a konštantných  $N_i$  (a teda aj  $x_i$ ). Preto funkcia  $f(T) \equiv \Delta G/T$  je iba funkciou teploty. V rovnovážnom stave samozrejme platí  $f(T) = 0$ . To však neznamená, že aj  $df(T)/dT$  je nula!



## 10 Boltzmannov vzorec pre entropiu. Mikrokánonický súbor

V tejto prednáške budeme skúmať veľmi jednoduchý termodynamický systém: kryštál s defektmi. Na tomto príklade predstavíme Boltzmannov prístup k mikroskopickému popisu termodynamických systémov v rovnovážnom stave.

### Kryštál s defektmi

Skúmame kryštál, v ktorom sa jednotlivé štruktúrne jednotky (volajme ich atómy) môžu nachádzať v jednom z dvoch mikroskopických stavov, ktorých energie označíme  $-\varepsilon$  a  $+\varepsilon$ . Z hľadiska termodynamiky je rovnovážny stav kryštálu jednoznačne zadáný dvojicou premenných: celkovým počtom atómov  $N$  a celkovou energiou kryštálu  $E$ . Takto určený stav budeme volať makrostavom.

Z mikroskopického hľadiska je stav kryštálu určený stavmi jednotlivých atómov: pre každý z nich je potrebné určiť, v ktorom zo stavov  $-\varepsilon$  a  $+\varepsilon$  sa nachádza. Takto určené stavy budeme volať mikrostavmi. Samozrejme, pre každý makrostav zadáný dvojicou termodynamických premenných  $N$  a  $E$  existuje veľký počet mikrostavov s tými istými hodnotami  $N$  a  $E$ . Ich počet označíme  $\mathcal{N}(E, N)$ .

### Počet mikrostavov $\mathcal{N}(E, N)$

Pri výpočte  $\mathcal{N}(E, N)$  si najprv ujasníme vzťah medzi energiou kryštálu  $E$  a počtom atómov  $k$  v excitovanom stave s energiou  $+\varepsilon$ . Keďže v základnom stave s energiou  $-\varepsilon$  musí byť  $N - k$  atómov, celková energia kryštálu je  $E = -(N - 2k)\varepsilon$ . Alebo naopak: počet  $k$  je určený energiou kryštálu,  $k = \frac{1}{2}(N + E/\varepsilon)$ .<sup>35</sup> Počet mikrostavov s energiou  $E$  je rovný počtu možností, ako vybrať  $k$  atómov spomedzi  $N$  atómov, čiže

$$\mathcal{N}(E, N) = \binom{N}{k} = \frac{N!}{k!(N - k)!}.$$

Keďže  $N$  je veľmi veľké číslo, faktoriály možno odhadnúť pomocou Stirlingovho vzorca,

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N} \dots \quad (80)$$

Všimnime si, že jednotlivé členy na pravej strane sú usporiadané od najväčšieho po najmenší. Ak sa obmedzíme iba na prvé dva členy Stirlingovho vzorca, pre počet mikrostavov dostávame<sup>36</sup>

$$\ln \mathcal{N}(E, N) \approx N \ln N - k \ln k - (N - k) \ln(N - k).$$

Tento výraz samozrejme neplatí pre  $k$  blízke k nule (t.j. pre  $E$  blízke k  $-N\varepsilon$ ), pretože vtedy nemožno použiť Stirlingov vzorec. Ak nakoniec využijeme vzťah  $k = \frac{N}{2}(1 + x)$  medzi počtom atómov v excitovanom stave a bezrozmernou strednou energiou kryštálu  $x = E/(N\varepsilon)$  pripadajúcou na jeden atóm, dostaneme odtiaľto výsledný vzťah pre počet mikrostavov

$$\ln \mathcal{N}(E, N) \approx -N \left[ \frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right]. \quad (81)$$

Všimnime si pritom, že platí  $\ln \mathcal{N}(2E, 2N) = 2 \ln \mathcal{N}(E, N)$ , teda veličina  $\ln \mathcal{N}(E, N)$  je extenzívna.

### Mikrokánonický súbor a postulát rovnakých pravdepodobností

Množinu všetkých prípustných mikrostavov uzavretého systému, ktoré sú kompatibilné so skúmaným makrostavom, nazývame *mikrokánonický súbor*. Stredné hodnoty veličín v uzavretom systéme možno hľadať stredovaním cez takýto súbor. Keďže makroskopicky nie je možné kontrolovať, s ktorým mikrostavom máme do činenia, je prirodzené očakávať, že pravdepodobnosti všetkých prípustných mikrostavov sú rovnaké. Tento predpoklad sa nazýva Boltzmannov postulát rovnakých pravdepodobností mikrostavov. Pravdepodobnosť  $p$  realizácie jedného konkrétneho mikrostavu  $n$  je preto daná vzťahom

$$p_n = \frac{1}{\mathcal{N}(E, N)}. \quad (82)$$

<sup>35</sup>Dá sa ukázať (pozri cvičenie 1, že fyzikálne prípustným stavom zodpovedajú hodnoty  $k$  medzi 0 a  $N/2$ ).

<sup>36</sup>Na konci prednášky vezmeme do úvahy aj tretí člen Stirlingovho rozvoja.

### Štatistická interpretácia entropie

Majme uzavretý systém obsahujúci dva kryštály s defektmi, z ktorých každý má po  $N$  atómov, pričom kryštály si navzájom môžu vymieňať energiu. Nech celková energia systému je  $2E$ . Riešme základnú úlohu termodynamiky, t.j. pýtajme sa, ako sa energia prerozdelení medzi kryštály. Energie kryštálov označme  $E + \delta E$  a  $E - \delta E$  a pre jednoduchosť predpokladajme, že oba kryštály majú rovnakú fundamentálnu rovnicu pre entropiu. Podľa druhej vety termodynamiky bude rovnovážna hodnota energie  $\delta E$  nadobúdať takú hodnotu, ktorá maximalizuje celkovú entropiu systému,

$$S_{\text{tot}}(\delta E) = S(E + \delta E, N) + S(E - \delta E, N). \quad (83)$$

Samozrejme, riešením je  $\delta E^* = 0$ .

Pri zadanej hodnote  $\delta E$  sú energie oboch kryštálov  $E + \delta E$  a  $E - \delta E$ . Počet mikrostavov kompatibilných s týmito energiami je  $\mathcal{N}(E + \delta E, N) \times \mathcal{N}(E - \delta E, N)$  a počet mikrostavov celého systému je  $\mathcal{N}(2E, 2N)$ . Preto pravdepodobnosť fluktuácie energie  $\delta E$  je podľa postulátu rovnakej pravdepodobnosti mikrostavov daná vzťahom

$$p(\delta E) = \frac{\text{priaznivé prípady}}{\text{všetky prípady}} = \frac{\mathcal{N}(E + \delta E, N) \times \mathcal{N}(E - \delta E, N)}{\mathcal{N}(2E, 2N)}. \quad (84)$$

Teda najpravdepodobnejšiu hodnotu  $\delta E^*$  dostaneme maximalizáciou tohto súčinu. Onedlho však explicitne uvidíme, že rozumne veľkú hodnotu pravdepodobnosti má iba úzke okolie jedinej hodnoty  $\delta E^*$ , v našom prípade  $\delta E^* = 0$ . Teda existuje v zásade jediná prípustná hodnota prerozdelenia energie,  $\delta E^*$ , a všetky ostatné hodnoty sú extrémne nepravdepodobné. Takto určená hodnota  $\delta E^*$  by mala byť totožná s hodnotou získanou termodynamicky.

Pretože logaritmus je monotónne rastúca funkcia, úlohu o maximalizácii funkcie  $p(\delta E)$  možno preformulovať ako úlohu o maximalizácii súčtu logaritmov,

$$\ln \mathcal{N}(E + \delta E, N) + \ln \mathcal{N}(E - \delta E, N). \quad (85)$$

Keďže ako entropia  $S(E, N)$ , tak aj  $\ln \mathcal{N}(E, N)$  sú extenzívne veličiny, ktoré navyše pri riešení základnej úlohy maximalizujú výrazy (83) a (85) s rovnakou štruktúrou, ponúka sa mikroskopická interpretácia, že entropia  $S(E, N)$  je úmerná veličine  $\ln \mathcal{N}(E, N)$ . V nasledujúcich prednáškach ukážeme, že konštanta úmernosti je  $k_B$ , t.j. že platí

$$\boxed{S(E, N) = k_B \ln \mathcal{N}(E, N)}. \quad (86)$$

Tento tzv. Boltzmannov vzťah dáva do súvisu entropiu uzavretého rovnovážneho makroskopického stavu  $S$  s počtom prípustných mikrostavov  $\mathcal{N}$ . Makroskopický stav je charakterizovaný energiou  $E$ , počtom častíc  $N$  a prípadne ďalšími zachovávajúcimi sa extenzívnymi veličinami (ako napr. objem  $V$ ). Prípustné sú všetky mikrostavy, ktorých celková energia je  $E$ , počet častíc je  $N$ , atď. Dá sa teda povedať, že entropia súvisí s počtom mikrostavov, ktoré naše rozmazané videnie sveta nedokáže rozlíšiť.

Z Boltzmannovho vzorca prirodzene vyplýva, že (ak má systém jediný základný stav) pre najmenšiu možnú energiu systému  $E_{\min}$  platí  $S(E_{\min}) = 0$  v zhode s 3. vetou termodynamiky.

V špeciálnom prípade kryštálu s defektmi kombináciou Boltzmannovho vzťahu (86) s výrazom pre počet mikrostavov (81) dostávame explicitný tvar fundamentálnej rovnice pre entropiu

$$S(E, N) = -k_B N \left[ \frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right]. \quad (87)$$

Pripomíname, že  $x = E/(N\varepsilon)$ .

### Pravdepodobnosť fluktuácie energie $\delta E$

Teraz preskúmame pravdepodobnosť  $p(\delta E)$  fluktuácie energie v zloženom systéme pozostávajúcom z dvoch kryštálov s defektmi. Logaritmovaním výrazu (84) pre  $p(\delta E)$  dostaneme

$$\ln p(\delta E) = \frac{1}{k_B} [S(E + \delta E, N) + S(E - \delta E, N) - S(2E, 2N)].$$

Očakávame, že funkcia  $\ln p(\delta E)$  má maximum v bode  $\delta E = 0$ . Ak si uvedomíme, že entropia je extenzívna,  $S(2E, 2N) = 2S(E, N)$ , a rozvineme funkcie  $S(E \pm \delta E, N)$  do druhého rádu podľa  $\delta E$  okolo  $\delta E = 0$ , dostaneme odtiaľto

$$p(\delta E) \approx \exp \left[ \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_N \frac{(\delta E)^2}{k_B} \right] = \exp \left[ -\frac{1}{1-x^2} \frac{(\delta E)^2}{N\varepsilon^2} \right]. \quad (88)$$

Druhú rovnosť sme pritom dostali derivovaním výrazu (87), pričom sme využili vzťah

$$[(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x)]'' = 2/(1-x^2).$$

Pripomínáme, že vzorec pre  $p(\delta E)$  neplatí pre  $|x| \approx 1$  (vtedy totiž nemožno použiť Stirlingovu formulu).

Z výrazu pre pravdepodobnosť fluktuácie vyplýva, že rozumne veľkú pravdepodobnosť budú mať iba tie fluktuácie, pre ktoré platí  $(\delta E)^2 \sim N\varepsilon^2$ . Ale keďže optimálna hodnota energie kryštálu má hodnotu  $E = xN\varepsilon$ , čiže  $E^2 \sim (N\varepsilon)^2$ , pre relatívnu veľkosť pozorovateľných fluktuácií energie dostávame

$$\frac{(\delta E)^2}{E^2} \sim \frac{1}{N} \ll 1.$$

Teda, pokiaľ sú oba kryštály makroskopické, pri skúmaní rozdelenia energie medzi ne možno s veľkou presnosťou zanedbať fluktuácie energie okolo optimálnej hodnoty. Túto vlastnosť prerozdelenia energie sme v skutočnosti použili pri zdôvodňovaní Boltzmannovej formuly (86).

Vo výraze (88) môžeme alternatívne použiť nasledovný termodynamický výpočet

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_N = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right)_N = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{NcT^2},$$

kde  $c$  je merné teplo kryštálu pri teplote  $T$ ,  $Nc = \partial E / \partial T$ . Tak dostávame alternatívne vyjadrenie pre pravdepodobnosť fluktuácie  $p(\delta E) \approx \exp[-(\delta E)^2 / (Nck_B T^2)]$ . Rozumne veľkú pravdepodobnosť budú teda mať iba fluktuácie, pre ktoré  $(\delta E)^2 \sim Nck_B T^2$ . Opäť sme teda dostali, že  $(\delta E)^2$  rastie s prvou mocninou veľkosti kryštálu  $N$ .

### Normalizácia funkcie $p(\delta E)$ a extenzívnosť entropie

Ak sčítame pravdepodobnosti  $p(\delta E)$  všetkých možných prerozdelení energie  $\delta E$ , musíme dostať jednotku. Náš výsledok (88) však zjavne dáva súčet väčší než 1, pretože  $p(0) = 1$  a pravdepodobnosti  $p(\delta E)$  pre všetky ostatné hodnoty  $\delta E$  sú kladné. Alternatívne, z výsledku  $p(0) \approx 1$  vyplýva, že platí

$$\mathcal{N}(2E, 2N) \approx \mathcal{N}(E, N) \times \mathcal{N}(E, N), \quad (89)$$

čiže počet mikrostavov zloženého systému je rovný súčinu počtov mikrostavov makroskopických pod-systémov (pri optimálnom rozložení energie medzi pod-systémy).<sup>37</sup> Ale vzťah (89) opäť nemôže byť presný, pretože v skutočnosti musí platiť identita

$$\mathcal{N}(2E, 2N) = \sum_{\delta E} \mathcal{N}(E + \delta E, N) \times \mathcal{N}(E - \delta E, N). \quad (90)$$

Znamená to, že náš výpočet je chybný? Ukážeme, že nie: výsledok (89) je v termodynamickej limite  $N \gg 1$  takmer správny a po drobnom spresnení výpočtu je splnený aj presný vzťah (90).

Naozaj, ak vo vzorci (81) pre počet mikrostavov zohľadníme aj (oveľa menší, iba logaritmicky rastúci) tretí člen Stirlingovej formuly, dostaneme

$$\ln \mathcal{N}(E, N) = \frac{1}{k_B} S(E, N) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \frac{1}{2} \ln(2\pi k) - \frac{1}{2} \ln(2\pi(N-k)),$$

kde prvý (explicitne extenzívny) člen rozvoja na pravej strane je daný formulou (87). Ďalšie členy rozvoja sú úmerné iba logaritmu  $E$  alebo  $N$ , a teda nie sú extenzívne. (Preto sme o nich v doterajšom výklade neuvažovali.)

<sup>37</sup>Logaritmovaním vzťahu (89) ľahko nahliadneme, že tento vzťah je ekvivalentný s extenzivitou entropie.

Ak teraz použijeme vzťah  $k = \frac{N}{2}(1+x)$  medzi počtom atómov v excitovanom stave  $k$  a celkovou energiou  $E = xN\varepsilon$ , exponenciovaním vzťahu pre  $\ln \mathcal{N}(E, N)$  dostaneme nasledovný výsledok pre  $\mathcal{N}(E, N)$ , ktorý zahŕňa aj predexponenciálny faktor  $K(E, N)$ :

$$\mathcal{N}(E, N) = K(E, N) \exp \left[ \frac{1}{k_B} S(E, N) \right], \quad K(E, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi(1-x^2)N}}.$$

Všimnime si, že závislosť počtu mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N)$  od energie je dominovaná závislosťou exponenciálneho faktora (t.j. entropie) od energie. Preto pri výpočte pravdepodobnosti  $p(\delta E)$  podľa (84) môžeme zanedbať závislosť predexponenciálnych korekčných faktorov  $K(E, N)$  od  $\delta E$ . Po dosadení korekčných faktorov do (84) tak dostaneme vylepšený výsledok pre pravdepodobnosť fluktuácie  $\delta E$ ,

$$p_{\text{nove}}(\delta E) = \frac{K(E, N)^2}{K(2E, 2N)} \times p(\delta E) = \frac{2}{\sqrt{\pi(1-x^2)N}} \exp \left[ -\frac{1}{1-x^2} \frac{(\delta E)^2}{N\varepsilon^2} \right].$$

Keďže hodnoty  $\delta E$  sa môžu meniť s krokom  $2\varepsilon$ , pre normalizáciu funkcie  $p_{\text{nove}}(\delta E)$  platí:

$$\sum_{\delta E} p_{\text{nove}}(\delta E) \approx \frac{1}{2\varepsilon} \int_{-\infty}^{\infty} d\delta E p_{\text{nove}}(\delta E) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2} = 1,$$

kde sme pri integrácii použili substitúciu  $t = \delta E/(\varepsilon\sqrt{(1-x^2)N})$ . Teda pravdepodobnosť fluktuácií  $p_{\text{nove}}(\delta E)$  je správne normalizovaná! Znamená to, že správna normalizácia fluktuácií v úlohe o výmene energie vyžaduje zohľadniť aj neextenzívne členy v  $\ln \mathcal{N}(E, N)$ .

### Upresnenie na záver

Boltzmannova formula (86) pre entropiu obsahuje aj členy, ktoré nie sú extenzívne. Entropia je však definovaná ako extenzívna časť výrazu (86). Ak počty mikrostavov naopak odhadneme z formuly

$$\mathcal{N}(E, N) = \exp [S(E, N)/k_B],$$

kde  $S(E, N)$  je extenzívna entropia, potom platia vzťahy typu (89), t.j. presné sumy typu (90) možno aproximovať maximálnym príspevkom k nim, t.j. v našom prípade členom  $\delta E = 0$ .

### Cvičenia

1. Pre kryštál s defektmi popísaný fundamentálnym vzťahom (87) nájdite energiu  $E$ , merné teplo  $c$  a entropiu  $S$  ako funkcie teploty  $T$ . Pomôcka: zaveďte označenie  $y = \varepsilon/(k_B T)$  a ukážte, že platí

$$E(T, N) = -N\varepsilon \tanh y, \quad c(T) = k_B(y/\cosh y)^2, \quad S(T, N) = Nk_B[\ln(2 \cosh y) - y \tanh y].$$

Užitočné pomocné vzťahy:  $\operatorname{arctanh}(x) = \frac{1}{2} \ln(1+x) - \frac{1}{2} \ln(1-x)$  a  $\cosh y = 1/\sqrt{1-\tanh^2 y}$ . Načrtnite grafy funkcií  $E = E(T)$ ,  $S = S(T)$  a  $c = c(T)$ . Aká je najväčšia dovolená hodnota energie  $E$ ?

2. V krabici sú dve kocky. Trasieme ňou a na kockách padajú hodnoty  $x_1, x_2$ , pričom odčítame ich súčet  $x = x_1 + x_2$ . Nájdite entropiu  $S$  ako funkciu  $x$ . Ktorý súčet je najpravdepodobnejší? Aká je jeho pravdepodobnosť?

3. Numericky skontrolujte presnosť Stirlingovho vzorca pre  $\ln N!$ .

4. Pomocou Boltzmannovho vzorca vypočítajte entropiu trojzložkovej dobre miešateľnej zliatiny s pevne danou mriežkou, ak zliatina obsahuje  $N_1, N_2, N_3$  atómov jednotlivých zložiek, a tie obsadzujú  $N = N_1 + N_2 + N_3$  mriežkových bodov. Výsledok vyjadrite cez  $N$  a koncentrácie  $x_i = N_i/N$ . Čo vám tento výsledok pripomína?

5. Ukážte, že riešenie funkcionálnej rovnice  $f(xy) = f(x) + f(y)$  je  $f(x) = k \ln x$ . Návod: vezmite  $y = 1 + \varepsilon$ . Najprv preskúmajte  $\varepsilon = 0$ , potom malé konečné  $\varepsilon$ .

6. Ukážte, že pre entropiu mikrokánonického súboru platí  $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$ , kde  $n$  sú prípustné mikrostavy a  $p_n$  sú ich pravdepodobnosti.

## 11 Ideálny plyn: mikrokánonický popis

V tejto a nasledujúcej prednáške budeme hľadať formulu pre entropiu ideálneho plynu  $N$  častíc bez vnútornej štruktúry v uzavretom systéme s objemom  $V$ . Celková energia systému častíc nech je  $E$ . Podľa Boltzmannovej formuly máme teda vyhodnotiť výraz

$$S(E, N, V) = k_B \ln \mathcal{N}(E, N, V), \quad (91)$$

kde  $\mathcal{N}(E, N, V)$  je počet mikrostavov kompatibilných so zadanými hodnotami  $E, N, V$ .

### Fázový priestor

Podľa klasickej mechaniky je mikroskopický stav každej z častíc zadaný šiestimi súradnicami: tromi zložkami vektora hybnosti  $\mathbf{p}$  a tromi zložkami vektora polohy  $\mathbf{x}$ . Preto mikroskopický stav plynu s  $N$  (bezštruktúrnymi) atómami je zadaný  $6N$  súradnicami. Teda každý mysliteľný mikrostav plynu predstavuje jeden bod v  $6N$ -rozmernom priestore (tzv. fázovom priestore). Ak hamiltonián systému označíme  $H$ , potom energia systému v bode fázového priestoru  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  bude mať veľkosť  $H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

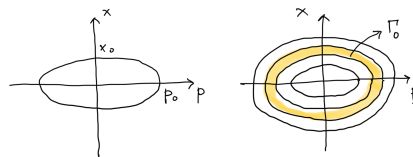
Pri výpočte počtu mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N, V)$  budeme predpokladať, že celková energia systému nie je presne známa a pohybuje sa v rozmedzí medzi  $E$  a  $E + \Delta E$ . Neskôr sa ukáže, že presná hodnota  $\Delta E$  nie je dôležitá. Hľadaný počet mikrostavov systému s hamiltoniánom  $H$  bude zjavne úmerný objemu fázového priestoru  $\Gamma(E, N, V)$ , v ktorom ležia prípustné stavy:

$$\Gamma(E, N, V) = \int_{E < H < E + \Delta E} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N.$$

V ideálnom plyne je celková energia súčtom kinetických energií častíc,  $H = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / (2m)$ , kde  $m$  je hmotnosť jednotlivých častíc. Teda  $H$  nezávisí od polôh jednotlivých častíc, a preto výraz pre  $\Gamma(E, N, V)$  možno zjednodušiť nasledovne:

$$\Gamma(E, N, V) = V^N \int_{E < H < E + \Delta E} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N. \quad (92)$$

Tu si treba uvedomiť, že  $\Gamma(E, N, V)$  nie je bezrozmerný objekt. Bezrozmerný počet mikrostavov by však z neho bolo možné získať, keby fázový priestor bol “zrnitý”, t.j. keby ho bolo možné rozdeliť na elementárne bunky s objemom  $\Gamma_0^{3N}$ , kde  $\Gamma_0$  je veličina s rozmerom dĺžka  $\times$  hybnosť = účinok.  $\Gamma_0$  by potom bolo možné interpretovať ako zrnitosť (dvojrozmerného) fázového priestoru pre pohyb častice v jednom (priestorovom) rozmere. Pre počet mikrostavov by potom platilo  $\mathcal{N}(E, V, N) = \Gamma(E, N, V) / \Gamma_0^{3N}$ .



### Zrornosť fázového priestoru

Teraz ukážeme, že existenciu elementárnej bunky  $\Gamma_0$  možno zdôvodniť pomocou kvantovej mechaniky. Keďže očakávame, že hodnota  $\Gamma_0$  by mala byť univerzálna, hodnota  $\Gamma_0$  by nemala závisieť od skúmaného systému. My jej hodnotu nájdeme v jednoduchom prípade jednorozmerného harmonického oscilátora.<sup>38</sup>

Hamiltonián harmonického oscilátora s hybnosťou  $p$  a súradnicou  $x$  má tvar

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

Podľa klasickej mechaniky sa bod fázového priestoru, ktorý zobrazuje aktuálny stav oscilátora s energiou  $E$ , pohybuje po elipse v priestore  $(p, x)$ . Rovnica tejto elipsy je

$$\frac{p^2}{p_0^2} + \frac{x^2}{x_0^2} = 1, \quad p_0^2 = 2mE, \quad x_0^2 = \frac{2E}{m\omega^2}.$$

<sup>38</sup>Na cvičeniach preskúmame iný prípad s tým istým výsledkom.

Plocha elipsy vo fázovom priestore je  $\Gamma(E) = \pi p_0 x_0 = 2\pi E/\omega$  a samozrejme závisí od energie  $E$  oscilátora.

Podľa klasickej mechaniky sa harmonický oscilátor môže nachádzať v stave s ľubovoľnou hodnotou energie  $E$ . Podľa kvantovej mechaniky sú však prípustné iba diskkrétne hodnoty energie  $E$ , pričom rozdiel medzi energiami dvoch susediacich dovolených hladín energie je  $\Delta E = \hbar\omega$ . Ak vo fázovom priestore vykreslíme elipsy iba pre dovolené hodnoty energie, potom v ňom dostaneme sadu sústredných elips, pričom rozdiel plôch medzi susednými elipsami je  $\Delta\Gamma = 2\pi\Delta E/\omega = 2\pi\hbar$ . Veličinu  $\Delta\Gamma$  je prirodzené interpretovať ako hľadanú zrnitosť fázového priestoru  $\Gamma_0$ , čiže  $\Gamma_0 = 2\pi\hbar$ .

### Gibbsov faktor

Mohlo by sa zdať, že hľadaný počet mikrostavov má byť daný formulou

$$\mathcal{N}(E, N, V) \stackrel{?}{=} \Gamma(E, N, V)/(2\pi\hbar)^{3N}.$$

Teraz však ukážeme, že túto formulu je potrebné modifikovať, pretože entropia  $S(E, N, V)$ , ktorú tento vzorec implikuje, nie je extenzívna.

Naozaj, podľa (92) je fázový priestor  $\Gamma(E, N, V)$  súčinom faktora  $V^N$  a integrálu v  $3N$ -rozmernom priestore hybností. Podľa vzťahu (91) je preto entropia ideálneho plynu súčtom dvoch príspevkov: príspevku polôh a príspevku hybností. V nasledujúcej prednáške uvidíme, že príspevok hybností je extenzívny.

Príspevok od polôh však nie je extenzívny. Naozaj, skúmajme nasledovný myšlienkový experiment. Na začiatku máme dva rovnaké plyny (plyn 1 a plyn 2) o veľkosti  $N, V$ . Príspevok polôh k entropii každého z nich je  $S_{\text{polohy}}(N, V) = c \ln V^N = cN \ln V$ , kde  $c$  je konštanta nezávislá od  $N, V$ . Teraz plyny zmiešajme, t.j. vytvoríme plyn o veľkosti  $2N, 2V$ . Príspevok polôh k entropii dvakrát väčšieho systému bude  $S_{\text{polohy}}(2N, 2V) = 2cN \ln(2V) = 2S_{\text{polohy}}(N, V) + 2cN \ln 2$ , čiže entropia je priveľká!

Ak tento zmiešaný plyn naspäť rozdelíme na dva plyny o veľkosti  $N, V$ , v každom z výsledných plynov bude príspevok polôh k entropii rovný  $S_{\text{polohy}}(N, V) + cN \ln 2$ , teda vznikol v nich prírastok entropie  $\Delta S = cN \ln 2$ . Podľa vzťahu (91) to však znamená, že počet mikrostavov bol nesprávne nadhodnotený multiplikatívnym faktorom  $2^N$ . Toto pozorovanie sa nazýva *Gibbsov paradox*. Je ľahké identifikovať, odkiaľ tento faktor pochádza: každý atóm v systéme o veľkosti  $N, V$  môže po zmiešaní pochádzať buď z plynu 1 alebo z plynu 2.

Ak by boli plyny tvorené nerozlíšiteľnými časticami, potom by spomínaný multiplikatívny faktor nemal byť prítomný. Je teda potrebné zohľadniť nerozlíšiteľnosť častíc už pri konštrukcii výrazu pre  $\mathcal{N}$ . Keďže v systéme s  $N$  časticami je každý mikrostav systému popísaný  $N!$  bodmi vo fázovom priestore, ktoré sa líšia len očíslovaniami častíc, je prirodzené žiadať, aby pre počet mikrostavov platil vzťah

$$\mathcal{N}(E, N, V) = \frac{1}{N!} \frac{\Gamma(E, N, V)}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \quad (93)$$

Entropiu plynu klasických ideálnych častíc teda treba počítať pomocou formuly (91), v ktorej za počet mikrostavov vezmeme (93). Naviac, ak ide o plyn ideálnych častíc, objem fázového priestoru možno počítať pomocou vzťahu (92).

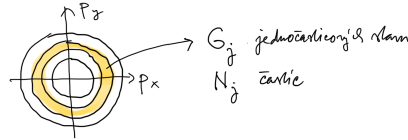
### Vrstvy v trojrozmernom priestore hybností

Pri vyhodnocovaní počtu mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N, V)$  použijeme nasledovný trik.

Energia jednej voľnej častice  $\mathbf{p}^2/(2m)$  závisí iba od veľkosti hybnosti  $p$  a nezávisí od polohy. Preto v (dostatočne tenkej) šupke hybnostného priestoru  $p_j < p < p_{j+1} = p_j + \Delta p$  majú všetky stavy energiu  $\varepsilon_j = p_j^2/(2m)$ . Keďže objem takejto šupky je  $4\pi p_j^2 \Delta p$ , integráciu cez fázový priestor možno zapísať ako sumáciu cez šupky  $j$ ,

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} \equiv \sum_j G_j, \quad G_j = \frac{V p_j^2}{2\pi^2 \hbar^3} \Delta p.$$

Zohľadnili sme pritom aj faktor  $1/(2\pi\hbar)^3$  pochádzajúci zo zrnitosti fázového priestoru. Bezrozmerné číslo  $G_j$  má pritom jednoduchý fyzikálny význam: je to počet stavov (pre jednu časticu v troch rozmeroch v objeme  $V$ ) v šupke  $j$ . Takéto stavy budeme nazývať jednočasticové stavy.



Ak počet atómov, ktorých hybnosti sa nachádzajú v šupke  $j$ , označíme  $N_j$ , potom celková energia plynu je daná vzťahom

$$H(\{N\}) = \sum_j N_j \varepsilon_j,$$

teda celková energia systému je funkcionálom vektora počtov častíc v šupkách  $\{N\} \equiv \{N_1, N_2, \dots\}$ .

Na druhej strane, porovnaním so vzťahmi (92) a (93) vidno, že pre celkový počet mikrostavov platí

$$\mathcal{N}(E, N, V) \stackrel{=}{=} \frac{1}{N!} \left( \sum_j G_j \right)^N,$$

teda pre každý atóm máme vyhodnotiť sumu  $\sum_j G_j$  a výsledky máme vynásobiť. Ak pritom zoberieme  $N_1$  atómov zo šupky 1,  $N_2$  atómov zo šupky 2, atď., zjavne dostaneme člen úmerný  $G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots$ . Znamienko “=” nás pritom upozorňuje, že počty  $N_1, N_2, \dots$  nemôžu byť ľubovoľné a okrem podmienky  $\sum_j N_j = N$  máme zohľadniť aj to, že celková energia systému je fixovaná, t.j.  $\sum_j N_j \varepsilon_j = E$ .

Na výpočet  $N$ -tej mocniny súčtu teraz použijeme nasledovnú tzv. multinomickú identitu:<sup>39</sup>

$$(x_1 + \dots + x_m)^N = \sum_{N_1 + \dots + N_m = N} \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} x_1^{N_1} \dots x_m^{N_m}.$$

Sumácia sa pritom vedie cez všetky prípustné rozklady čísla  $N$  na súčty  $m$  nezáporných celých čísel. Pre počet mikrostavov tak dostaneme nasledovný výraz

$$\mathcal{N}(E, N, V) = \sum_{\{N\}} \frac{G_1^{N_1}}{N_1!} \frac{G_2^{N_2}}{N_2!} \dots, \quad \sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j \varepsilon_j = E. \quad (94)$$

Teda počet mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N, V)$  dostaneme tak, že najprv nájdeme všetky rozklady  $N$  častíc do jednotlivých šupiek. Tieto rozklady pritom musia mať tú vlastnosť, že celková energia systému je  $E$ . Každému rozkladu priradíme súčin  $\prod_j G_j^{N_j}/N_j!$  a výsledky sčítame.

Súčinitele  $G_j^{N_j}/N_j!$  prislúchajúce každej zo šupiek pritom majú jednoduchú interpretáciu: sú to počty rozmiestnení  $N_j$  častíc medzi  $G_j$  stavov, ak je splnená podmienka  $N_j \ll G_j$ .<sup>40</sup> Naozaj, v spomínanej limite je počet rozmiestnení totožný s výberom  $N_j$  stavov, ktoré sú obsadené, spomedzi  $G_j$  stavov, ktoré sú k dispozícii. Preto preň platí

$$\binom{G_j}{N_j} = \frac{G_j(G_j - 1) \dots (G_j - N_j + 1)}{N_j!} \approx \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}.$$

<sup>39</sup>Dôkaz možno urobiť indukciou. Pre  $m = 1$  je tvrdenie očividné. Teraz predpokladajme, že tvrdenie platí pre  $m$ . Potom, ak zavedieme  $y_m = x_m + x_{m+1}$ , platí

$$(x_1 + \dots + x_m + x_{m+1})^N = (x_1 + \dots + y_m)^N = \sum_{N_1 + \dots + N_m = N} \frac{N!}{N_1! \dots N_m!} x_1^{N_1} \dots (x_m + x_{m+1})^{N_m}.$$

Ale  $(x_m + x_{m+1})^{N_m} = \sum_{k=0}^{N_m} \binom{N_m}{k} x_m^k x_{m+1}^{N_m-k}$ , a preto

$$\begin{aligned} (x_1 + \dots + x_m + x_{m+1})^N &= \sum_{N_1 + \dots + N_m = N} \sum_{k=0}^{N_m} \frac{N!}{N_1! \dots N_{m-1}! k! (N_m - k)!} x_1^{N_1} \dots x_{m-1}^{N_{m-1}} x_m^k x_{m+1}^{N_m-k} \\ &= \sum_{N_1 + \dots + N_{m+1} = N} \frac{N!}{N_1! \dots N_{m+1}!} x_1^{N_1} \dots x_{m+1}^{N_{m+1}}. \end{aligned}$$

Teda tvrdenie platí aj pre  $m = m + 1$ .

<sup>40</sup>Neskôr uvidíme, že ak podmienka  $N_j \ll G_j$  nie je splnená, potom ideálny plyn treba popisovať dôsledne kvantovo-mechanicky.

Teda podľa formuly (94) je počet mikrostavov celého systému (pre daný rozklad  $N$  atómov do jednotlivých šupiek) rovný súčinu počtov rozmiestnení atómov vnútri jednotlivých šupiek.

### Formula pre entropiu

Výraz pre počet mikrostavov (94) ideálneho plynu je v zásade presný. Hlavnou komplikáciou pri jeho používaní je požiadavka sčítať cez všetky prípustné rozdelenia častíc  $\{N\}$  medzi jednotlivé šupky. Rôznym rozdeleniam  $\{N\}$  budú samozrejme prislúchať rôzne počty mikrostavov  $\prod_j G_j^{N_j}/N_j!$ . Ide v zásade o podobnú úlohu ako pri prerozdelení energie medzi dva systémy v predošlej prednáške. V nej sme však videli, že ak sa obmedzíme na priblíženie zodpovedajúce extenzívne rastúcej entropii, potom počet všetkých mikrostavov systému je rovný počtu mikrostavov zodpovedajúcich optimálnemu prerozdeleniu energie.

Preto aj v prípade ideálneho plynu očakávame, že počet mikrostavov možno nahradiť maximálnou hodnotou súčinu  $\prod_j G_j^{N_j}/N_j!$ , čiže

$$\mathcal{N} \approx \max_{\{N\}} \left[ \prod_j \frac{1}{N_j!} G_j^{N_j} \right], \quad \sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j \varepsilon_j = E,$$

kde optimalizujeme cez všetky prípustné rozdelenia atómov  $\{N\}$  medzi jednotlivé šupky, konzistentné s predpísaným celkovým počtom atómov  $N$  a celkovou energiou  $E$ . Ak teraz využijeme Boltzmannov vzťah pre entropiu (91), dostaneme napokon

$$S(E, N, V) = \max_{\{N\}} \left[ k_B \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} \right], \quad \sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j \varepsilon_j = E, \quad (95)$$

kde sme použili Stirlingovu formulu v tvare  $\ln N! = N \ln(N/e)$ , kde  $e$  je Eulerova konštanta. Úlohu o maximalizácii entropie (95) budeme riešiť v nasledujúcej prednáške.

### Cvičenia

1. Zakreslite trajektóriu voľnej častice v jednorozmernej škatuli s dĺžkou  $L$  do fázového priestoru. Ukážte, že ak v kvantovom opise žiadame, že vlnová funkcia na koncoch škatule je nulová, potom sú dovolené iba hybnosti  $p_n = n\pi\hbar/L$ , kde  $n$  je prirodzené číslo. Nájdite plochu  $\Gamma_0$  medzi susednými dovolenými trajektóriami vo fázovom priestore.
2. Skúmajte strednú hodnotu kinetickej energie harmonického oscilátora s energiou  $E$  dvomi spôsobmi: (i) Vypočítajte v čase ustrednenú hodnotu  $\overline{p(t)^2/(2m)}$  pre jeden oscilátor. (ii) Vypočítajte strednú hodnotu  $\langle p^2/(2m) \rangle$  pre mikrokánonický súbor oscilátorov. Výsledky porovnajte.
3. Ukážte, že po zohľadnení Gibbsovho faktora má príspevok polôh k entropii ideálneho plynu tvar  $S_{\text{polohy}}(N, V) = cN[1 + \ln(V/N)]$ . Riešte úlohu vedúcu ku Gibbsovmu paradoxu v dvoch prípadoch: plyny 1 a 2 sa skladajú (i) z rovnakých častíc, (ii) z rôznych častíc. V oboch prípadoch vypočítajte nárast entropie  $\Delta S$  po zmiešaní plynov. Výsledky interpretujte. Viete predpovedať, akú hodnotu má konštanta  $c$ ?
4. Akú hodnotu by mal počet mikrostavov  $G_j$  v šupke  $j$ , keby sa atómy pohybovali v dvojrozmernom a nie trojrozmernom priestore?
5. K nahradeniu sumy (94) maximálnym členom: Skúmajte multinomickú identitu pre súčet  $(1 + \dots + 1)^N = m^N$ . Predpokladajte, že  $m \ll N$  a ukážte, že koeficient, ktorý prislúcha rovnomernému prerozdeleniu exponentov medzi  $m$  sčítancov (t.j. voľbe  $N_j = N/m$ ) je zhruba rovný  $m^N$ , a teda zhruba vyčerpáva celý súčet  $(1 + \dots + 1)^N = m^N$ .



## 12 Maxwellovo rozdelenie. Formula Sackura a Tetrodeho

V tejto prednáške pokračujeme v skúmaní entropie  $S(E, N, V)$  ideálneho plynu bezštruktúrnych častíc v mikrokánonickom súbore. Fázový priestor jednočasticových stavov sme v minulej prednáške rozdělili na šupky  $p_j < p < p_{j+1} = p_j + \Delta p$ , pričom v každej zo šupiek existuje  $G_j = V p_j^2 \Delta p / (2\pi^2 \hbar^3)$  jednočasticových stavov. Predpokladali sme, že v každej zo šupiek sa nachádza  $N_j$  atómov.

V tejto prednáške namiesto počtov atómov  $N_j$  v jednotlivých šupkách budeme pracovať s veličinou  $n_j = N_j / G_j$ . Táto veličina popisuje stredný počet atómov vo zvolenom stave zo šupky  $j$ .<sup>41</sup> Naozaj: Rovnica  $N_j = G_j \times n_j$  je kompatibilná s očividným tvrdením, že (počet atómov v šupke  $j$ ) = (počet stavov v šupke  $j$ )  $\times$  (stredný počet atómov v jednom stave zo šupky  $j$ ). Namiesto “stredného počtu atómov v danom stave” budeme alternatívne hovoriť o obsadenostiach stavov.

Rozloženie atómov do šupiek má byť také, aby maximalizovalo výraz pre entropiu

$$S(E, N, V) = k_B \sum_j n_j G_j \ln \frac{e}{n_j}, \quad (96)$$

pričom zároveň majú byť splnené okrajové podmienky

$$\sum_j n_j G_j = N, \quad \sum_j n_j G_j \varepsilon_j = E. \quad (97)$$

Postupovať budeme nasledovne: najprv nájdeme optimálne rozloženie obsadeností  $\{n\}$  a pomocou neho skonštruujeme fundamentálnu rovnicu ideálneho plynu.

### Optimálne rozloženie obsadeností $\{n\}$ .

Pri riešení problému maximalizácie entropie (96) s väzbami (97) zavedieme Lagrangeove multiplikátory  $\alpha, \beta$  (popisujúce väzbové podmienky pre celkový počet atómov  $N$  a celkovú energiu systému  $E$ ) a maximalizujeme funkciu  $\Phi(\{n\})$ , ktorá vznikne kombináciou maximalizovanej veličiny (entropie v jednotkách  $k_B$ ) a väzieb násobených multiplikátormi:

$$\Phi(\{n\}) = \sum_j n_j G_j \ln \frac{e}{n_j} - \alpha \left( \sum_j n_j G_j - N \right) - \beta \left( \sum_j n_j G_j \varepsilon_j - E \right).$$

Ďalej postupujeme nasledovne:

(i) Pre zadané  $\alpha, \beta$  najprv funkciu  $\Phi(\{n\})$  maximalizujeme takým spôsobom, ako keby väzby neboli prítomné. Pri maximalizácii podľa  $n_j$  žiadame, aby platilo  $\partial \Phi / \partial n_j = 0$ . Teda má platiť

$$\ln \frac{e}{n_j} - 1 = \alpha + \beta \varepsilon_j,$$

odkiaľ dostaneme riešenie pre  $n_j$ :

$$n_j = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j}. \quad (98)$$

(ii) Nájdene riešenie pre  $n_j$  závisí od Lagrangeových multiplikátorov  $\alpha, \beta$ . Ich hodnoty teraz zvolíme tak, aby riešenie pre  $\{n\}$  spĺňalo väzbové podmienky (97). Pre celkový počet častíc má platiť  $N = \sum_j G_j n_j$ . Po dosadení za  $n_j$  preto dostávame:

$$N = \sum_j G_j e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha} \sum_j \Delta p p_j^2 e^{-\beta p_j^2 / (2m)} = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha} \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta p^2 / (2m)},$$

kde sme najprv dosadili explicitný výraz pre  $G_j$  a v druhom kroku sme sumu zamenili za integrál. Integrál cez hybnosti prevedieme substitúciou  $p = x \sqrt{2m/\beta}$  na bezrozmerný integrál a dostaneme:

$$N = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = e^{-\alpha} V \left( \frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2}, \quad (99)$$

<sup>41</sup>Pritom predpokladáme, že tento stredný počet je rovnaký pre všetky stavy zo skúmanej šupky.

kde v druhom kroku sme využili, že  $\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \sqrt{\pi}/4$ .

Väzobná podmienka pre energiu žiada, aby platilo  $E = \sum_j G_j n_j \varepsilon_j$ . Po dosadení za  $n_j$  tak máme

$$E = \sum_j G_j \varepsilon_j e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j G_j e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta} N,$$

kde v druhej rovnici sme použili definičný vzťah pre  $N$ . Ale pretože podľa (99)  $N$  závisí od  $\beta$  prostredníctvom vzťahu  $N \propto \beta^{-3/2}$ , odtiaľto dostávame výsledok

$$\frac{\partial N}{\partial \beta} = -\frac{3}{2} \frac{N}{\beta}.$$

Z väzbovej podmienky pre energiu  $E$  preto vyplýva, že Lagrangeov multiplikátor  $\beta$  má hodnotu

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E}. \quad (100)$$

Ak teraz z rovnice (99) vyjadríme faktor  $e^\alpha$ , dostaneme

$$e^\alpha = \frac{V}{N} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{N} \left( \frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2}, \quad (101)$$

kde v druhej rovnosti sme za Lagrangeov multiplikátor  $\beta$  dosadili vzťah (100). Výraz (98) pre obsadenosti  $n_j$  spolu so vzťahmi (100) a (101) riešia úlohu o optimálnych hodnotách  $\{n_j\}$ .

### Formula Sackura-Tetrodeho pre entropiu

Podľa (96) pre entropiu ideálneho plynu platí

$$S = k_B \sum_j G_j n_j (1 - \ln n_j) = k_B \sum_j G_j n_j (1 + \alpha + \beta \varepsilon_j) = k_B (1 + \alpha) N + k_B \beta E = N k_B \left( \frac{5}{2} + \alpha \right),$$

kde v druhej rovnosti sme  $\ln n_j$  vyjadrili pomocou (98). V tretej rovnosti sme použili väzbové podmienky (97) a v poslednej rovnosti sme za  $\beta$  dosadili (100). Ak nakoniec aj za Lagrangeov multiplikátor  $\alpha$  dosadíme vyjadrenie (101), dostaneme napokon hľadaný fundamentálny vzťah pre entropiu ideálneho plynu,

$$S(E, N, V) = N k_B \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right] \right). \quad (102)$$

Tento výsledok sa nazýva formulou Sackura-Tetrodeho. Na druhej strane, z fenomenologických úvah sme pre entropiu ideálneho plynu v prednáške 4 dostali výraz

$$S(E, N, V) = N \left( s_0 + c_V \ln \frac{E}{N e_0} + k_B \ln \frac{V}{N v_0} \right) = N \left( s_0 + k_B \ln \left[ \frac{V}{N v_0} \left( \frac{E}{N e_0} \right)^{c_V/k_B} \right] \right),$$

kde  $s_0$ ,  $c_V$ ,  $e_0$  a  $v_0$  sú fenomenologické konštanty. Druhá rovnosť ukazuje fenomenologický výsledok prepísaný do tvaru, ktorý možno porovnať s mikroskopickým výpočtom. Z porovnania s (102) vidno, že funkčná závislosť fenomenologickej entropie od  $E/N$  a  $V/N$  je taká istá ako podľa formuly Sackura-Tetrodeho. Navyše, multiplikatívny faktor pri člene  $\ln(V/N)$  je rovnaký v oboch výrazoch. To znamená, že konštanta úmernosti medzi entropiou  $S(E, N)$  a počtom mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N)$  v Boltzmannovom vzorci (86) bola zvolená správne.

Z porovnania konštánt v Sackurovej-Tetrodeho formule a vo fenomenologickej formule pre entropiu ideálneho plynu dostávame nasledovné výsledky:

$$s_0 = \frac{5}{2} k_B, \quad c_V = \frac{3}{2} k_B, \quad e_0 v_0^{2/3} = \frac{3\pi\hbar^2}{m}.$$

Teda mikroskopická teória predpisuje špecifické hodnoty pre integračné konštanty, ktoré v rámci fenomenologickej teórie zostávali neznáme.<sup>42</sup>

<sup>42</sup>Pozri však poznámku v prednáške 4.

### Maxwellovo rozdelenie a ekvipartičná veta

Explicitným derivovaním fundamentálneho vzťahu (102) nahliadneme, že medzi teplotou a energiou ideálneho plynu existuje vzťah

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{k_B N}{E} = k_B \beta,$$

kde v poslednej rovnosti sme využili vzťah (100). Porovnaním začiatku a konca preto dostávame vzťah pre Lagrangeov multiplikátor  $\beta$  ako funkciu teploty:  $\beta = 1/(k_B T)$ . Po dosadení tohto vzťahu do (101) tiež dostaneme  $e^{-\alpha} = \lambda^3/v$ , teda faktor  $e^{-\alpha}$  závisí od objemu na jednu časticu  $v = V/N$  a od tzv. (de Broglieho) termálnej dĺžky<sup>43</sup>

$$\lambda(T) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (103)$$

ktorá pri znižovaní teploty rastie.

Keďže medzi hybnosťou  $\mathbf{p}$  a energiou  $\varepsilon$  jednočasticových stavov platí  $\varepsilon(\mathbf{p}) = p^2/(2m)$ , podľa (98) je stredný počet atómov v stave s hybnosťou  $\mathbf{p}$  daný tzv. Maxwellovým rozdelením,

$$n(\mathbf{p}) = \frac{\lambda^3}{v} \exp\left(-\frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{k_B T}\right). \quad (104)$$

Teda pri teplote  $T$  má väčšina atómov kinetickú energiu  $\varepsilon \lesssim k_B T$ . Pre strednú hodnotu  $\langle \varepsilon \rangle$  na jeden atóm pritom podľa (100) platí

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Keďže všetky tri komponenty kinetickej energie musia prispievať tou istou hodnotou k celkovej energii, pre jednu kartézsku zložku hybnosti (povedzme  $p_x$ ) potom platí

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}.$$

Tento výsledok sa nazýva ekvipartičnou vetou: každá zložka hybnosti (alebo súradnice), od ktorej energia častice závisí kvadraticky, prispeje k strednej hodnote energie systému pri teplote  $T$  členom  $k_B T/2$  (bez ohľadu napríklad na hmotnosť  $m$  častice). Následne takáto premenná (zložka hybnosti alebo súradnice) prispeje k mernému teplu člen  $k_B/2$ .

### Formula Sackura-Tetrodeho: experimentálne overenie

Formulu Sackura-Tetrodeho (102) teraz prepíšme na jednu časticu. V ďalšom kroku potom nahradíme premennú  $E/N$  teplotou. Napokon premennú  $v$  nahradíme tlakom pomocou stavovej rovnice  $v = k_B T/p$ . Tak dostaneme výraz pre  $s(p, T)$ :

$$s(v, T) = k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{v}{\lambda^3} \right) \right], \quad s(p, T) = k_B \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{k_B T}{p \lambda^3} \right) \right].$$

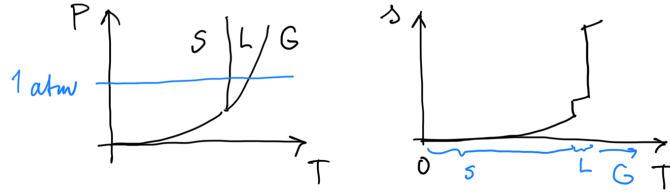
Teoreticky predpovedanú hodnotu entropie  $s(p, T)$  môžeme porovnať s experimentálnymi meraniami nasledovným spôsobom. Skúmame izobarické zohrievanie neónu povedzme pri tlaku  $p = 1$  atm.<sup>44</sup> Pri každej skúmanej teplote merajme merné teplo pri konštantnom tlaku,  $c_p(T) = T(\partial s/\partial T)_p$ . Potom entropiu nájdeme integrovaním dát pre merné teplo:

$$s(p, T) = \int_0^T dT' \frac{c_p(T')}{T'}, \quad (105)$$

pričom sme využili tretiu vetu termodynamiky  $s(p, 0) = 0$ .

<sup>43</sup>Pôvod názvu je nasledovný. Podľa de Broglieho hypotézy treba s časticou s hybnosťou  $p$  asociovať vlnu s vlnovou dĺžkou  $\lambda \sim \hbar/p$ . Preto s časticou s tepelnou kinetickou energiou  $p^2/(2m) \sim k_B T$  je asociovaná vlna s de Broglieho termálnou dĺžkou.

<sup>44</sup>Neón sa približuje k predstave ideálneho plynu bezštruktúrnych častíc: medziatómové interakcie sú slabé, spin elektrónov  $S_{\text{el}} = 0$  a spomedzi stabilných izotopov má 99.7% jadier spin  $S_{\text{jadro}} = 0$  a 0.3% jadier spin  $S_{\text{jadro}} = 3/2$ .



Vo fázovom diagrame neónu pretína izobara  $p = 1 \text{ atm}$  tri fázy. Pri nízkych teplotách  $T < T_1 \approx 24.55 \text{ K}$  sa neón nachádza v tuhej fáze. Entropia tuhého neónu pri teplote topenia, získaná integrovaním experimentálnych dát po teplotu  $T_1$ , je  $s_S \approx 14.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Pri fázovom prechode tuhá látka-kvapalina entropia neónu narastie o hodnotu  $\Delta s_{S,L} = q_{S,L}/T_1 \approx 13.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kde  $q_{S,L}$  je skupenské teplo topenia. Pri zohrievaní v kvapalnej fáze z teploty topenia  $T_1$  na teplotu vyparovania  $T_2 \approx 27.2 \text{ K}$  entropia neónu narastie o  $\Delta s_L \approx 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Napokon, pri premene kvapaliny na paru entropia neónu narastie o  $\Delta s_{L,G} = q_{L,G}/T_2 \approx 65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , kde  $q_{L,G}$  je skupenské teplo vyparovania. Experimentálna hodnota entropie v plynnej fáze pri teplote tesne nad teplotou vyparovania  $T_2$  teda je

$$s_G = s_S + \Delta s_{S,L} + \Delta s_L + \Delta s_{L,G} \approx 96.40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Táto hodnota je v dobrej zhode s predpoveďou formuly Sackura-Tetrodeho pre ideálny plyn atómov neónu pri teplote  $T_2$  a tlaku  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $s_G = 96.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

### Záver

V tejto a predošlej prednáške sme ukázali, že mikrokánonický prístup správne reprodukuje fundamentálnu rovnicu pre ideálny plyn bezštruktúrnych častíc. Ako bonus sme našli aj Maxwellovu formulu pre stredný počet atómov plynu so zadanou hybnosťou.

### Cvičenia

1. Ukážte, že pre chemický potenciál  $\mu = \mu(T, p)$  plynu ideálnych bezštruktúrnych častíc platí

$$\mu(T, p) = -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \lambda^3(T)}. \quad (106)$$

2. Ukážte, že pomocou chemického potenciálu sa Maxwellovo rozdelenie dá napísať v tvare

$$n(\varepsilon) = \exp \left[ \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right]. \quad (107)$$

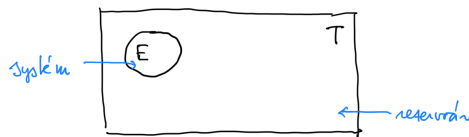
3. Overte ekvipartičnú vetu integrovaním Maxwellovho rozdelenia.
4. Nájdite najpravdepodobnejšiu hodnotu veľkosti hybnosti  $|\mathbf{p}|$  v plyne ideálnych častíc.
5. Nájdite strednú hodnotu veľkosti hybnosti  $\langle |\mathbf{p}| \rangle$  v plyne ideálnych častíc. Pomôcka:  $\int_0^\infty dx x^3 e^{-x^2} = \frac{1}{2}$ .

## 13 Kánonický súbor

Videli sme, že pri mikrokánonickom popise uzavretých termodynamických systémov s fixovanými hodnotami  $E, N, V, \dots$  je kľúčovým problémom nájsť počet mikrostavov  $\mathcal{N}(E, N, V, \dots)$  vstupujúci do Boltzmannovej formuly pre entropiu. Kombinatorickú úlohu o počte mikrostavov  $\mathcal{N}$  však vieme analyticky riešiť iba v zriedkavých prípadoch. V tejto prednáške predstavíme alternatívny a omnoho praktickejší prístup k mikroskopickému popisu termodynamických systémov.

### Systém v tepelnom kontakte s rezervoárom

Nech systém, ktorý bude predmetom skúmania (ďalej často iba “systém”), je v tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ . Počet častíc v systéme  $N$  a objem systému  $V$  nech sú fixované. Predpokladáme, že rezervoár je oveľa väčší než skúmaný systém, preto jeho teplotu môžeme považovať za konštantnú. Dvojicu “systém + rezervoár” budeme nazývať “vesmírom”. Vesmír budeme považovať za uzavretú sústavu s celkovou energiou  $E_{\text{tot}}$ . Počet mikrostavov vesmíru pri energii  $E_{\text{tot}}$  označme  $\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$ .



Nech skúmaný systém sa môže nachádzať v mikrostavoch  $n$  s energiami  $E_n$ . Našou úlohou bude vypočítať pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém sa nachádza v zadanom mikrostave  $n$ . Množina všetkých mikrostavov  $n$  systému spolu s ich pravdepodobnosťami  $p_n$  sa nazýva *kánonickým súborom*.

Ak sa systém nachádza v mikrostave  $n$  s energiou  $E_n$ , potom energia rezervoáru musí byť  $E_{\text{tot}} - E_n$ . Existuje pritom množstvo mikrostavov rezervoáru s touto energiou. Ich počet označme  $\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n)$ . Keďže celý vesmír je uzavretý a popísaný mikrokánonickým súborom, pravdepodobnosť  $p_n$  môžeme počítať tak isto ako v prednáške 10:

$$p_n = \frac{\text{priaznive prípady}}{\text{všetky prípady}} = \frac{\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n)}{\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} = \frac{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n) \right]}{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \right]},$$

kde v druhej rovnosti sme použili Boltzmannov vzťah medzi entropiou a počtom stavov. Indexy “res” a “tot” sa stále týkajú rezervoáru a vesmíru.

V rovnovážnom stave sa energia systému v kontakte s rezervoárom ustáli na hodnote, ktorú označme  $E$ . Z aditivity entropie potom vyplýva, že  $S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) = S(E) + S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E)$ , t.j. entropia vesmíru je súčtom entropie skúmaného systému v rovnovážnom stave  $S \equiv S(E)$  a entropie rezervoáru. Preto pre pravdepodobnosť  $p_n$  mikrostavu  $n$  systému platí

$$p_n = e^{-S/k_B} \times \exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n) - \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E) \right].$$

Ale keďže energia  $E_{\text{tot}}$  je omnoho väčšia než všetky zmysluplné energie systému, pri výpočte entropie  $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n)$  môžeme použiť Taylorov rozvoj  $S_{\text{res}}$  podľa energie okolo energie  $(E_{\text{tot}} - E)$  a zastaviť sa v prvom ráde:

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E) + \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E}(E - E_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E) + \frac{1}{T}(E - E_n),$$

pričom v druhej rovnosti sme využili, že pre teplotu rezervoáru platí  $1/T = \partial S_{\text{res}}/\partial E$ . Ak označíme rovnovážnu hodnotu Helmholtzovej voľnej energie skúmaného systému ako  $F = E - TS$ , po dosadení Taylorovho rozvoja do vzťahu pre  $p_n$  dostaneme konečný výsledok

$$p_n = \exp \left( \frac{F - E_n}{k_B T} \right). \quad (108)$$

Vzťah (108) udáva pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém s počtom častíc  $N$ , objemom  $V$  a pri teplote  $T$  sa nachádza v mikrostave  $n$ .

Pre súčet pravdepodobností  $p_n$  samozrejme musí platiť  $\sum_n p_n = 1$ . Z (108) preto zároveň vyplýva, že musí platiť

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right), \quad Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right). \quad (109)$$

Veličina  $Z$  sa nazýva (kánonickou) štatistickou sumou. Keďže energie  $E_n(N, V)$  jednotlivých mikrostavov vo všeobecnosti závisia od veľkosti systému, t.j. od  $N$  a  $V$ , štatistická suma je zjavne funkciou premenných  $N, V, T$ . Recept na výpočet  $Z(N, V, T)$  je (v princípe) jednoduchý: v prvom kroku je potrebné nájsť všetky možné mikrostavy systému  $n$ , potom každému z nich priradiť jeho energiu  $E_n$ , a nakoniec vykonať sumáciu v rovnici (109).

### Kánonický súbor a termodynamika

Ak porovnáme rovnice (108) a (109), voľnú energiu systému môžeme vyjadriť pomocou kánonickej štatistickej sumy:

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (110)$$

To znamená, že zo známej štatistickej sumy  $Z$  vieme vypočítať Helmholtzovu voľnú energiu ako funkciu jej prirodzených premenných  $N, V, T$ . Inými slovami, pri známom  $Z(N, V, T)$  poznáme fundamentálnu rovnicu  $F = F(N, V, T)$ , a preto aj všetky rovnovážne vlastnosti skúmaného systému.

V ďalšom výklade ukážeme, že termodynamické veličiny, ktoré možno získať derivovaním fundamentálneho vzťahu (110), možno prirodzene interpretovať aj štatisticky, pomocou znalosti pravdepodobnostnej funkcie  $p_n$ .

### Prvé derivácie voľnej energie $F$ : energia, entropia a tlak

Začnime pomocným pozorovaním. Derivovaním vzťahu (109) ľahko overíme, že platia identity:

$$\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_n p_n E_n, \quad \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{k_B T} \sum_n p_n \left( -\frac{\partial E_n}{\partial V} \right)_N.$$

Preto pre entropiu platí

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln Z + \frac{k_B T}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln Z + \frac{1}{T} \sum_n p_n E_n.$$

(i) Pre rovnovážnu hodnotu energie však platí  $E = F + TS$ , preto (ak využijeme vzťah (110)) dostávame

$$E = \sum_n p_n E_n. \quad (111)$$

Teda rovnovážna energia  $E$  je daná prirodzenou formulou: váženým priemerom energií mikrostavov  $E_n$  s váhovacími faktormi  $p_n$ .

(ii) Ak ďalej využijeme, že  $\sum_n p_n = 1$ , výraz pre entropiu sa dá prepísať do tvaru  $S = k_B \sum_n p_n [\ln Z + E_n/(k_B T)]$ . Ale objekt v hranatej zátvorke je rovný  $-\ln p_n$ , preto výraz pre entropiu možno prepísať do tvaru tzv. Gibbsovej formuly

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n. \quad (112)$$

Tento výsledok je formálne analogický výrazu (111): entropia je váženým priemerom veličín  $k_B \ln(1/p_n)$  pre jednotlivé mikrostavy.

(iii) Napokon, keďže pre tlak platí  $p = -(\partial F/\partial V)_{N,T}$ , aj v tomto prípade dostávame štatistickú interpretáciu, ktorá je analogická vzťahu (111) pre energiu:

$$p = \sum_n p_n \pi_n, \quad (113)$$

pričom  $\pi_n = -(\partial E_n / \partial V)_N$  je “tlak” asociovaný s mikrostavom  $n$ .

### Druhé derivácie $F$ : merné teplo

Merné teplo pri konštantnom objeme je definované vzťahom  $Nc_V = (\partial E / \partial T)_{N,V}$ . Ak energiu vyjadríme pomocou vzťahu (111), v ktorom ďalej použijeme výsledok (108) pre  $p_n$ , dostaneme

$$Nc_V = \sum_n E_n \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp \frac{F(T) - E_n}{k_B T} \right)_{N,V} = \sum_n p_n E_n \left( -\frac{S}{k_B T} + \frac{E_n - F}{k_B T^2} \right) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_n p_n E_n (E_n - E),$$

kde sme v druhom kroku využili, že  $(\partial F / \partial T)_{N,V} = -S$ , a v treťom kroku zase identitu  $F = E - TS$ . Ľahko tiež overíme, že platí

$$\sum_n p_n E_n (E_n - E) = \sum_n p_n (E_n - E)^2 \equiv \langle (\Delta E)^2 \rangle,$$

kde  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  je stredná kvadratická odchýlka energie od strednej hodnoty v kánonickom súbore. Výraz pre  $c_V$  teda možno zapísať v tvare

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = Nk_B c_V T^2. \quad (114)$$

Tento výsledok má tri zaujímavé dôsledky: (i) musí platiť  $c_V > 0$  v zhode s podmienkou termodynamickkej stability, (ii) fluktuácie energie  $\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle} \propto \sqrt{N}$  a teda sú malé (vo veľkých systémoch) oproti energii, pre ktorú platí  $E \propto N$ , (iii) merné teplo  $c_V$  je možné určiť z merania fluktuácií energie v kánonickom súbore.<sup>45</sup>

### Príklad: kryštál s defektmi

Teraz predvedieme efektívnosť kánonického prístupu na príklade kryštálu s defektmi, ktorý sme študovali mikrokánonicky v prednáške 10. Označme jednotlivé atómy tvoriace kryštál indexom  $i = 1, \dots, N$ . Energia  $\varepsilon_i$  atómu číslo  $i$  môže nadobúdať dve hodnoty:  $\varepsilon_i = x_i \varepsilon$ , kde  $x_i = \pm 1$ . Mikrostav  $n$  celého kryštálu je potom plne charakterizovaný zadaním hodnôt  $x_i$  pre jednotlivé atómy,  $n = \{x\}$ . Energia mikrostavu  $n$  je  $E_n = \sum_{i=1}^N x_i \varepsilon$  a štatistická suma kryštálu s defektmi má tvar

$$Z(N, T) = \sum_{x_1, \dots, x_N} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N x_i \varepsilon \right) = \left[ \sum_{x=\pm 1} \exp \left( -\frac{x \varepsilon}{k_B T} \right) \right]^N = \left[ 2 \cosh \frac{\varepsilon}{k_B T} \right]^N.$$

Kľúčový bol pritom druhý krok: štatistickú sumu pre systém s  $N$  stupňami voľnosti (t.j.  $N$  atómov) sme prepísali ako súčin  $N$  štatistických súm pre jeden stupeň voľnosti (t.j. jeden atóm). To bolo možné urobiť, pretože celková energia systému je jednoduchým súčtom energií jednotlivých stupňov voľnosti, t.j. jednotlivé stupne voľnosti sú od seba navzájom nezávislé.

Pre voľnú energiu kryštálu  $F = -k_B T \ln Z$  preto dostávame výsledok

$$F(N, T) = -Nk_B T \ln \left[ 2 \cosh \frac{\varepsilon}{k_B T} \right].$$

Ľahko možno overiť, že tento výsledok je v zhode s mikrokánonickým výpočtom v prednáške 10.

Na druhej strane, pre pravdepodobnosť  $p_n$  realizácie mikrostavu  $n = \{x\}$  dostávame

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N x_i \varepsilon \right) = \prod_{i=1}^N f(x_i), \quad f(x) = \frac{\exp \left( -\frac{x \varepsilon}{k_B T} \right)}{\exp \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)},$$

teda  $p_n$  je súčinom nezávislých pravdepodobností  $f(x_i)$  realizácie stavov  $x_i$  jednotlivých atómov. Aj toto je všeobecná vlastnosť systémov s neinteragujúcimi podsystémami.

Teraz explicitne ukážeme, ako možno termodynamické veličiny počítať priamo zo štatistických úvah. Napríklad priemerná energia atómu číslo  $i$  pri teplote  $T$  je

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \sum_{x_i=\pm 1} f(x_i) x_i \varepsilon = -\varepsilon \tanh \frac{\varepsilon}{k_B T},$$

<sup>45</sup>Takto sa merné teplo často meria napríklad pri numerických simuláciách.

v zhode s výsledkom cvičenia 10.1 pre celkovú energiu kryštálu  $E$ . Podobne, priemerná hodnota štvorca energie v atóme číslo  $i$  je  $\langle \varepsilon_i^2 \rangle = \sum_{x_i=\pm 1} f(x_i)(x_i\varepsilon)^2 = \varepsilon^2$ , a preto

$$\langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle = \langle \varepsilon_i^2 \rangle - \langle \varepsilon_i \rangle^2 = \varepsilon^2 \left( 1 - \tanh^2 \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) = \left( \frac{\varepsilon}{\cosh \frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2 = k_B c_V T^2,$$

kde v poslednej rovnosti sme použili výsledok pre merné teplo z cvičenia 10.1. Tu si treba všimnúť, že fluktuácia energie jedného atómu vôbec nemusí byť malá.

Pre fluktuáciu energie celého kryštálu však platí  $\Delta E = \sum_i \Delta \varepsilon_i$ , a preto

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle \Delta \varepsilon_i \Delta \varepsilon_j \rangle = \sum_i \langle (\Delta \varepsilon_i)^2 \rangle = N k_B c_V T^2.$$

Tento výsledok samozrejme reprodukuje všeobecne platný vzťah (114). Dôležité je však vidieť cestu k nemu: závislosť  $\langle (\Delta E)^2 \rangle \propto N$  a nie  $\propto N^2$  pochádza z druhej rovnosti. Tá je zas dôsledkom toho, že pre  $i \neq j$  je  $\langle \Delta \varepsilon_i \Delta \varepsilon_j \rangle = 0$ , lebo fluktuácie v rôznych atómoch sú navzájom nezávislé.

### Cvičenia

1. Skúmajte nasledovný modifikovaný model pre kryštál s defektmi pri teplote  $T$ : každý z  $N$  atómov sa môže nachádzať v jednom z troch stavov, ktorých energie sú  $-\varepsilon$ ,  $0$  a  $+\varepsilon$ . a) Nájdite voľnú energiu  $F(N, T)$ , entropiu  $S(N, T)$  a energiu  $E(N, T)$  kryštálu. Načrtnite grafy teplotnej závislosti týchto veličín. b) Vypočítajte stredné počty  $N_-(T)$ ,  $N_0(T)$  a  $N_+(T)$  atómov v stavoch s energiami  $-\varepsilon$ ,  $0$  a  $+\varepsilon$  a načrtnite grafy pre ich teplotné závislosti.
2. To isté ako predchádzajúce cvičenie, ale hladina  $0$  je dvakrát degenerovaná.
3. Skúmajte kryštál z  $N$  molekúl DNA pri teplote  $T$ . Každá molekula pozostáva z  $M$  dvojíc báz. Tieto dvojice môžu byť zviazané (s energiou dvojice  $0$ ) alebo nezviazané (s energiou dvojice  $\varepsilon$ ). Každá molekula sa môže rozviazať iba z jednej (a pre všetky molekuly rovnakej) strany, povedzme ľavej. Teda každá molekula pozostáva z ľavého úseku s  $m$  nezviazanými dvojicami a pravého úseku s  $M - m$  zviazanými dvojicami, pričom  $m$  nadobúda hodnoty od  $0$  do  $M$ . a) Nájdite štatistickú sumu kryštálu. b) Nájdite entropiu kryštálu. Nájdite stredný počet  $\langle m \rangle$  nezviazaných dvojíc báz.
4. Diferencovaním výrazu pre energiu (111) dostaneme  $dE = \sum_n E_n dp_n + \sum_n p_n dE_n$ . Pomocou (112) a (113) ukážte, že prvý člen je teplo  $TdS$  a druhý člen je práca  $-pdV$ . Teda teplo súvisí s prerozdelením mikrostavov, kým práca súvisí so zmenou energie mikrostavov. Pomôcka: využite, že platí  $\sum_n dp_n = 0$ . (Prečo?)
5. Diferencovaním vzťahu (113) ukážte, že platí  $(\partial p / \partial T)_{N,V} = \langle \Delta E \Delta p \rangle / (k_B T^2)$ . Z prednášky 7 pritom vieme, že  $(\partial p / \partial T)_{N,V} = \alpha / \kappa_T$  kde  $\alpha$  je teplotná rozťažnosť a  $\kappa_T$  je izotermická stlačiteľnosť. Teda fluktuácie  $\langle \Delta E \Delta p \rangle$  v kánonickom súbore nerastú s veľkosťou systému!
6. Hádzame 3 kocky, pričom padne súčet 4. Aká je pravdepodobnosť, že na prvej kocke padlo číslo 1? (všetky 3 kocky = vesmír, prvá kocka = systém, druhá a tretia kocka = rezervoár).



## 14 Ideálny plyn: vnútorné stupne voľnosti. Ekvipartičná veta

V tejto prednáške preskúmame vlastnosti (klasických) jednodložkových plynov v kánonickom  $(N, V, T)$  formalizme. Zameriame sa najmä na príspevok vibračných stupňov voľnosti jednotlivých molekúl k voľnej energii plynu.

### Štatistická suma plynu

Ak uvážime, že mikrostavy plynu sú charakterizované polohami  $\{x\} = (\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ , hybnosťami  $\{p\} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ , ako aj prípadnými vnútornými stupňami voľnosti  $\{\alpha\} = (\alpha_1, \dots, \alpha_N)$  jednotlivých molekúl, potom skombinovaním výsledkov prednášok 11 a 13 dostávame nasledovný výraz pre kánonickú štatistickú sumu plynu:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}} \int \frac{d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp\left(-\frac{H(\{x\}, \{p\}, \{\alpha\})}{k_B T}\right), \quad (115)$$

kde  $H(\{x\}, \{p\}, \{\alpha\})$  je hamiltonián plynu. Obmedzíme sa pritom na skúmanie plynov, ktorých hamiltonián možno zapísať v tvare

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N H_{\text{int},i} + U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (116)$$

Prvý člen je súčtom kinetických energií jednotlivých molekúl a závisí od hybností  $\{p\}$ . Podobne druhý člen je súčtom vnútorných energií molekúl a závisí od ich vnútorných stavov  $\{\alpha\}$ . Tretí člen popisuje interakcie medzi molekulami.<sup>46</sup>

### Faktorizácia štatistickej sumy

Keďže v hamiltoniáne (116) sú súradnice, hybnosti a vnútorné stupne voľnosti navzájom nezávislé, štatistická suma sa faktorizuje na príspevky kinetickej energie, vnútornej energie a potenciálnej energie,

$$Z = Z_{\text{kin}} Z_{\text{int}} Z_{\text{pot}}.$$

Naviac, keďže ako kinetická tak aj vnútorná energia sú súčtami nezávislých príspevkov od jednotlivých molekúl, aj tieto možno ďalej faktorizovať. Tak dostávame:

$$Z_{\text{kin}} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \right]^{3N} \equiv (z_{\text{kin}})^{3N}, \quad (117)$$

$$Z_{\text{int}} = \left[ \sum_{\alpha} \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{k_B T}\right) \right]^N \equiv (z_{\text{int}})^N, \quad (118)$$

$$Z_{\text{pot}} = \frac{1}{N!} \int d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{k_B T}\right) \equiv \frac{V^N}{N!} z_{\text{pot}} \quad (119)$$

Voľná energia plynu  $F = -k_B T \ln Z$  je teda súčtom niekoľkých príspevkov, ktoré je výhodné rozdeliť na voľnú energiu ideálneho bezštruktúrneho plynu  $F_{\text{id}}$ , voľnú energiu interných stupňov voľnosti molekúl  $F_{\text{int}}$  a príspevok interakcií  $F_{\text{pot}}$ :

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{id}} + F_{\text{int}} + F_{\text{pot}}, \\ F_{\text{id}} &= -3Nk_B T \ln z_{\text{kin}} - k_B T \ln \frac{V^N}{N!}, \\ F_{\text{int}} &= -Nk_B T \ln z_{\text{int}}, \\ F_{\text{pot}} &= -k_B T \ln z_{\text{pot}}. \end{aligned} \quad (120)$$

Teraz postupne preskúmame všetky tri príspevky.

<sup>46</sup>Predpokladáme pritom okrem iného, že tieto interakcie nezávisia od vnútorného stavu molekúl ani od ich rýchlostí.

### Voľná energia ideálneho bezštruktúrneho plynu

Integrál (117) definujúci štatickú sumu  $z_{\text{kin}}$  budeme počítať substitúciou  $p = x\sqrt{2mk_BT}$ . Ak pritom využijeme výsledok  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\pi/a}$ , dostaneme

$$z_{\text{kin}} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_BT}\right) = \frac{1}{\lambda}, \quad \lambda(T) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_BT}},$$

kde  $\lambda$  je termálna dĺžka (známa z prednášky 12). Ak navyiac využijeme Stirlingovu formulu v druhom člene vo formule (120) pre  $F_{\text{id}}$ , dostaneme konečný výsledok pre voľnú energiu ideálneho bezštruktúrneho plynu:

$$F_{\text{id}} = -Nk_BT \left( \ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1 \right). \quad (121)$$

Ľahko možno overiť, že fundamentálna rovnica  $F = F_{\text{id}}(N, V, T)$  reprodukuje výsledky z prednášky 12.<sup>47</sup>

### Príspevok vnútorných stupňov voľnosti

Pod vnútornými stupňami voľnosti molekúl rozumieme vnútorné pohyby vnútri molekuly. Typicky ide o excitácie jadra, excitácie elektrónového obalu, vnútorné kmity atómov v molekule a rotácie molekuly ako celku. Obvykle tieto pohyby možno považovať za nezávislé, a preto

$$H_{\text{int}} = H_{\text{jadro}} + H_{\text{el}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}}.$$

Pre štatistickú sumu  $z_{\text{int}}$  preto platí  $z_{\text{int}} = z_{\text{jadro}} z_{\text{el}} z_{\text{vib}} z_{\text{rot}}$ . Ekvivalentne tiež možno písať

$$F_{\text{int}} = F_{\text{jadro}} + F_{\text{el}} + F_{\text{vib}} + F_{\text{rot}},$$

pričom  $F_j = -Nk_BT \ln z_j$ , kde  $j$  čísluje rôzne stupne voľnosti.

Všetky skúmané stupne voľnosti je v zásade potrebné opísať pomocou kvantovej mechaniky, preto napríklad štatistická suma pre stupeň voľnosti  $j = \text{vib}$  je daná vzťahom

$$z_{\text{vib}} = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{vib},n}}{k_BT}\right),$$

kde  $\varepsilon_{\text{vib},n}$  je energia  $n$ -tého excitovaného stavu vo zvolenom vibračnom móde.<sup>48</sup> Typické excitačné energie medzi základným a prvým excitovaným stavom spĺňajú sadu ostrých nerovností  $\varepsilon_{\text{jadro}} \gg \varepsilon_{\text{el}} \gg \varepsilon_{\text{vib}} \gg \varepsilon_{\text{rot}}$ .

Prípadom, že štatistické sumy  $z_j$  závisia iba od teploty. Preto príspevok  $F_{\text{int}}$  nezávisí od objemu systému a možno ho zapísať v tvare  $F_{\text{int}}(N, T) = Nf_{\text{int}}(T)$ . To však znamená, že člen  $F_{\text{int}}$  síce ovplyvňuje merné teplo, ale neovplyvňuje tvar stavovej rovnice pre tlak.

### Príspevok jadier a elektrónov

Obmedzíme sa na skúmanie teplôt, pre ktoré platí  $k_BT \ll \varepsilon_{\text{el}}$ . V takom prípade do štatistických súm  $z_{\text{jadro}}$  a  $z_{\text{el}}$  prispieva iba základný stav jadier a elektrónov, ktorý však môže byť degenerovaný. Ak degenerácie základného stavu jadier a elektrónov označíme  $2S_{\text{jadro}} + 1$  a  $2S_{\text{el}} + 1$ , potom platí

$$F_{\text{jadro}} = N\varepsilon_{\text{jadro},0} - Nk_BT \ln(2S_{\text{jadro}} + 1), \quad F_{\text{el}} = N\varepsilon_{\text{el},0} - Nk_BT \ln(2S_{\text{el}} + 1).$$

Keďže voľná energia  $F = E - TS$  a energie jadier a elektrónov sú  $N\varepsilon_{\text{jadro},0}$  a  $N\varepsilon_{\text{el},0}$ , odtiaľto vyplýva, že entropie jadier a elektrónov sú dané od teploty nezávislými konštantami  $S_{\text{jadro}} = Nk_B \ln(2S_{\text{jadro}} + 1)$  a  $S_{\text{el}} = Nk_B \ln(2S_{\text{el}} + 1)$ . Tieto výsledky sa samozrejme dali dostať aj z Boltzmannovho vzorca pre entropiu.

### Príspevok vibračných módov

Skúmame príspevok k voľnej energii od vibračného módu s frekvenciou  $\omega$ . Podľa kvantovej mechaniky

<sup>47</sup>Netreba pritom zabudnúť, že  $\lambda$  je funkciou teploty.

<sup>48</sup>Vibračných módov môže byť viac, závisí to od typu molekuly.

sa oscilátor s frekvenciou  $\omega$  môže nachádzať v stavoch  $n = 0, 1, \dots$  s energiami  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ . Štatistická suma pre takýto oscilátor preto je

$$z_{\text{vib}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - q} = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)},$$

kde sme zaviedli označenie  $q = \exp[-\hbar\omega/(k_B T)]$  a použili sme vzorec pre sumu nekonečného geometrického radu. Príspevok k voľnej energii plynu skúmaného vibračného módu potom je

$$F_{\text{vib}} = N \frac{\hbar\omega}{2} + N k_B T \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]. \quad (122)$$

Pravdepodobnosť  $f_n$ , že oscilátor sa nachádza v stave  $n$  s energiou  $\hbar\omega(n + 1/2)$ , je podľa prednášky 13 daná vzťahom

$$f_n = \frac{1}{z_{\text{vib}}} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Preto stredný počet vibračných kvánt  $\langle n \rangle$  v skúmanom vibračnom móde pri teplote  $T$  možno počítať nasledovne:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n f_n = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] \sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Sumu  $\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}$  možno počítať nasledovným trikom. Skúmame funkciu  $F(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}$ . Platí  $\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = -dF/dx$ . Ale  $F(x) = 1/(1 - e^{-x})$ . Preto  $\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = e^{-x}/(1 - e^{-x})^2$ . Po dosadení do výrazu pre  $\langle n \rangle$  tak dostávame výsledok

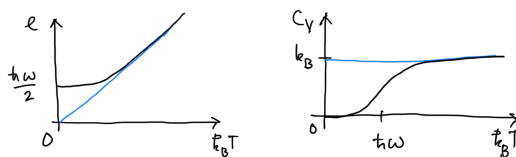
$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (123)$$

Vzťah (123) pre stredný počet kvánt pri teplote  $T$  platí pre akýkoľvek harmonický oscilátor.

Stredná hodnota energie vibračného módu pri teplote  $T$  je  $\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega(\langle n \rangle + 1/2)$ . Preto príspevok vibračného módu k energii plynu je

$$E_{\text{vib}} = N \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right].$$

V limite vysokých teplôt  $k_B T \gg \hbar\omega$  odtiaľto dostávame  $E_{\text{vib}} = N k_B T$ , a preto v tejto limite každý vibračný mód prispieva k mernému teplu plynu členom  $N c_{V,\text{vib}} = (\partial E / \partial T)_{N,V}$ , čiže  $c_{V,\text{vib}} = k_B$ . Všimnime si, že vo vysokoteplotnej limite  $E_{\text{vib}}$  nezávisí od  $\hbar$ .<sup>49</sup> Teda v tejto limite sa kvantová teória musí redukovať na klasickú teóriu.



### Ekvipartičná veta

V prednáške 12 sme ukázali, že každá zložka hybnosti každého atómu prispeje k mernému teplu plynu člen  $k_B/2$ . Všimnime si, že hamiltonián harmonického oscilátora obsahuje člen úmerný štvorcu hybnosti aj štvorcu súradnice. Takýto oscilátor zas prispieva k mernému teplu v klasickej limite členom  $k_B$ .

<sup>49</sup>  $E_{\text{vib}}$  v tejto limite nezávisí ani od vlastností oscilátora, napr. frekvencie  $\omega$ .

Ponúka sa teda interpretácia, že každá premenná (či už súradnica alebo hybnosť), od ktorej energia závisí kvadraticky, prispieje k mernému teplu členom  $k_B/2$ . Toto tvrdenie sa nazýva ekvipartičnou vetou.

Ekvipartičnú vetu možno jednoducho dokázať nasledovným spôsobom. Nech  $q$  je niektorá z premenných, ktoré popisujú stav systému (súradnica alebo hybnosť). Ďalej nech  $q$  je nezávislá od ostatných premenných a nech v hamiltoniáne systému existuje člen  $Aq^2$ , kde  $A$  je vhodný koeficient. Potom súradnica  $q$  prispieje k štatistickej sume systému multiplikatívnym faktorom

$$z = \text{const} \times \int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{Aq^2}{k_B T}\right) = \text{const} \times \sqrt{\frac{\pi k_B T}{A}}.$$

Následne táto premenná prispieje k voľnej energii členom

$$\delta F = -k_B T \left( \frac{1}{2} \ln \frac{\pi k_B T}{A} + \ln \text{const} \right) = -\frac{k_B T}{2} \ln \frac{T}{T_0},$$

kde teplota  $T_0$  je určená hodnotami  $A$  a  $\text{const}$  (ale pre náš argument ju nepotrebuje poznať). Odtiaľto vyplýva, že príspevok k entropii, energii a mernému teplu je

$$\delta S = -\frac{\partial \delta F}{\partial T} = \frac{k_B}{2} \left( \ln \frac{T}{T_0} + 1 \right), \quad \delta E = \delta F + T \delta S = \frac{k_B T}{2}, \quad \delta C_V = \frac{\partial \delta E}{\partial T} = \frac{k_B}{2}.$$

Tým je ekvipartičná veta dokázaná. Treba si však uvedomiť, že pri argumentácii sme považovali súradnice a hybnosti za nezávislé premenné. To je však pravda iba v klasickej (nekvantovej) fyzike. V limite nízkych teplôt, kedy kvantové efekty nemožno zanedbať, ekvipartičná veta neplatí.

#### \*Príspevok medzimolekulových interakcií

Medzimolekulové interakcie prispievajú k voľnej energii plynu (120) členom  $F_{\text{pot}}$ , v ktorom

$$z_{\text{pot}} = \frac{1}{V^N} \int d^3 \mathbf{x}_1 \dots d^3 \mathbf{x}_N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{k_B T}\right).$$

V ideálnom plyne bez medzimolekulových interakcií platí  $U = 0$ , a preto  $F_{\text{pot}} = 0$ . Výpočet  $z_{\text{pot}}$  v prítomnosti interakcií nie je jednoduchý a vo všeobecnosti sa dá urobiť iba približne. Tejto úlohe sa venuje rozsiahla literatúra, my sa jej však nebudeme venovať.

Často používaná približná formula pre  $F_{\text{pot}}$  má tvar

$$F_{\text{pot}} = -\frac{N^2 a}{V} + N k_B T \ln \frac{V}{V - N b},$$

kde  $a, b$  sú vhodné konštanty. Prvý člen súvisí so slabou príťažlivou interakciou medzi molekulami, kým druhý člen popisuje, že molekuly sa zhruba správajú ako tuhé gule konečného rozmeru. S takto zvolenou voľnou energiou  $F_{\text{pot}}$  má rovnica pre tlak plynu tvar

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -\left(\frac{\partial F_{\text{id}}}{\partial V}\right)_{N,T} - \left(\frac{\partial F_{\text{pot}}}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N k_B T}{V - N b} - \frac{N^2 a}{V^2},$$

čo je známa fenomenologická van der Waalsova stavová rovnica.

#### Cvičenia

1. Nakreslite voľnú energiu, energiu, entropiu a merné teplo pre harmonický oscilátor ako funkcie teploty.
2. Nájdite hodnotu výrazu  $\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}/\langle E \rangle$  pre harmonický oscilátor. Nakreslite závislosť tejto veličiny od teploty.
3. Nech moment zotrvačnosti dvojatómovej molekuly je  $J$ . Potom podľa kvantovej mechaniky dovolené hodnoty rotačnej energie sú  $\varepsilon_l = \hbar^2 l(l+1)/(2J)$ , kde  $l = 0, 1, \dots$ <sup>50</sup> Degenerácia hladiny  $l$  pritom je  $2l+1$ . Napíšte formulu pre štatistickú sumu  $z_{\text{rot}}$  takýchto rotácií. Nájdite hodnotu  $z_{\text{rot}}$  v limite vysokých teplôt. Pomôcka: sumu cez  $l$  možno nahradiť integrálom. (Prečo?) Výsledok interpretujte pomocou ekvipartičnej vety.
4. Nájdite merné teplo  $c_V$  plynu dvojatómových molekúl v klasickej limite. Návod: nájdite počet premenných, od ktorých závisí energia molekúl kvadraticky.
5. Nájdite príspevok premennej  $q$  k mernému teplu v klasickej limite, ak v hamiltoniáne systému existuje člen  $Aq^4$ .
6. Vypočítajte entropiu van der Waalsovho plynu (bezštruktúrnych častíc).

<sup>50</sup>Pre jednoduchosť pritom predpokladáme, že molekula je tvorená rôznymi atómami. Pre rovnaké atómy hrá rolu nerozlišiteľnosť jadier.

## 15 Žiarenie čierneho telesa

V tejto prednáške budeme skúmať, čo sa nachádza vnútri uzavretej (a na pohľad prázdnej) dutiny, ktorej steny držíme pri teplote  $T$ . Najprv ukážeme, že dutina nemôže byť celkom prázdna: pri konečnej teplote sa totiž časť atómov v jej stenách nachádza vo vzbudených stavoch, a tieto atómy potom môžu emitovať žiarenie do dutiny. V rovnovážnom stave však musia byť procesy emisie presne kompenzované procesmi absorpcie žiarenia. Teda v dutine bude existovať rovnovážne žiarenie, ktorého vlastnosti sú charakterizované teplotou  $T$ .

### Módy v rezonátore

Pre jednoduchosť predpokladajme, že dutina má tvar kocky s hranou  $L$ .<sup>51</sup> Elektromagnetické pole so zložkami  $\mathcal{E}$  a  $\mathcal{B}$  musí vnútri dutiny spĺňať Maxwellove rovnice bez prúdov a nábojov. Ak polia reprezentujeme pomocou vektorového potenciálu  $\mathbf{A}$  prostredníctvom vzťahov  $\mathcal{E} = -\partial\mathbf{A}/\partial t$  a  $\mathcal{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ , pričom zároveň žiadame, aby platila (tzv. kalibračná) podmienka  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ , potom tri z Maxwellových rovníc sú identicky splnené. Rovnica pre magnetické pole potom nadobudne tvar

$$\nabla \times \mathcal{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = c^2 \Delta \mathbf{A}.$$

Ak pre jednoduchosť navyše predpokladáme, že steny dutiny sú dokonale vodivé, potom na stenách dutiny majú platiť okrajové podmienky  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{n}$  a  $\mathcal{B} \perp \mathbf{n}$ , kde  $\mathbf{n}$  je normála k povrchu dutiny.

Dá sa ukázať, že vlnovú rovnicu aj okrajové podmienky spĺňajú riešenia tvaru

$$\begin{aligned} A_x(x, y, z, t) &= A(t) e_x \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \\ A_y(x, y, z, t) &= A(t) e_y \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z, \\ A_z(x, y, z, t) &= A(t) e_z \sin k_x x \sin k_y y \cos k_z z, \end{aligned}$$

kde vektor  $\mathbf{e} = (e_x, e_y, e_z)$  nazývame polarizačným vektorom a vektor  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  budeme pre krátkosť nazývať vlnovým vektorom. Ich hodnoty však nie sú ľubovoľné a musia byť splnené nasledovné podmienky:

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \quad \mathbf{e} \cdot \mathbf{k} = 0, \quad (124)$$

pričom  $n_1, n_2, n_3$  sú prirodzené čísla. Z podmienky kolmosti vektorov  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{k} = 0$  vyplýva, že pre zvolenú hodnotu  $\mathbf{k}$  budú existovať dve nezávislé voľby polarizačného vektora, ktoré budeme číslovať indexom  $\lambda$  s hodnotami 1 a 2. Tieto dve voľby budeme označovať  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$ . Pre konkrétnosť budeme predpokladať, že polarizačné vektory sú normované,  $|\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}| = 1$ . Riešenie popísané dvojicou hodnôt  $\mathbf{k}, \lambda$  budeme nazývať módom. Amplitúda módu  $A(t)$  musí navyše spĺňať pohybovú rovnicu  $\ddot{A} + \omega_k^2 A = 0$ , ktorá má rovnaký tvar ako pohybová rovnica pre harmonický oscilátor s frekvenciou  $\omega_k = c|\mathbf{k}|$ . Všimnime si, že frekvencia  $\omega_k$  závisí iba od veľkosti vektora  $\mathbf{k}$  a nezávisí od smeru polarizácie módu  $\mathbf{k}, \lambda$ .

Dá sa ukázať, že akékoľvek riešenie Maxwellových rovníc pre elektromagnetické pole možno vyskladať z práve popísaných módo. Ďalej sa dá ukázať, že energia všeobecného riešenia je súčtom energií jednotlivých módo.

### Kvantová teória elektromagnetického žiarenia

Ak označíme elektrické a magnetické pole v móde  $\mathbf{k}, \lambda$  symbolmi  $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda}$  a  $\mathcal{B}_{\mathbf{k}\lambda}$ , pre energiu elektromagnetického poľa v móde  $\mathbf{k}, \lambda$  dostaneme:<sup>52</sup>

$$E_{\mathbf{k}\lambda} = \int d^3\mathbf{x} \left[ \frac{\epsilon_0}{2} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda}^2 + \frac{\epsilon_0 c^2}{2} \mathcal{B}_{\mathbf{k}\lambda}^2 \right] = \frac{1}{2} M \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} M \omega_k^2 A^2,$$

kde sme zaviedli označenie  $M = \epsilon_0 V/8$ . Teda výraz pre energiu módu  $\mathbf{k}, \lambda$  je rovnaký ako pre energiu harmonického oscilátora s hmotnosťou  $M$ , frekvenciou  $\omega_k$  a amplitúdou  $A$ .

<sup>51</sup>Očakávame, že pre veľké  $L$  by výsledky nemali závisieť od tvaru dutiny.

<sup>52</sup>Užitočné vzťahy pritom sú  $\int_0^L dx \cos^2 kx = \int_0^L dx \sin^2 kx = L/2$ .

Podľa klasickej teórie elektromagnetického žiarenia môže energia módu nadobúdať ľubovoľnú hodnotu. Dá sa však ukázať, že podobne ako v prípade mechanického oscilátora, aj v kvantovej teórii pre žiarenie môže energia módu  $\mathbf{k}, \lambda$  nadobúdať iba diskkrétne hodnoty

$$E_{\mathbf{k},\lambda} = \hbar\omega_k(n_{\mathbf{k},\lambda} + 1/2), \quad (125)$$

kde  $n_{\mathbf{k},\lambda}$  je počet excitácií (fotónov) v tomto móde. Podľa kvantovej teórie je teda mikrostav žiarenia vnútri dutiny zadany sadou čísel  $\{n_{\mathbf{k},\lambda}\}$ , t.j. počtov fotónov v jednotlivých módoch dutiny.

### Voľná energia EM poľa v rezonátore pri teplote $T$

Keďže jednotlivé módy žiarenia v dutine sú navzájom nezávislé, štatistická suma pre systém fotónov v tepelnej rovnováhe s dutinou pri teplote  $T$  má tvar  $Z = \prod_{\mathbf{k},\lambda} z_{\mathbf{k},\lambda}$ , kde  $z_{\mathbf{k},\lambda}$  je štatistická suma pre mód  $\mathbf{k}, \lambda$ .<sup>53</sup> Pre voľnú energiu žiarenia teda platí  $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_{\mathbf{k},\lambda} \ln z_{\mathbf{k},\lambda}$ . Ak teraz využijeme výsledok pre voľnú energiu harmonického oscilátora z prednášky 14, dostaneme výraz

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_k + k_B T \sum_{\mathbf{k},\lambda} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\hbar\omega_k}{k_B T} \right) \right]. \quad (126)$$

Prvý člen v (126) nezávisí od teploty a energiu žiarenia možno merať vzhľadom na tento člen, preto o ňom ďalej nebudeme uvažovať.<sup>54</sup>

Podľa (124) ležia dovolené hodnoty “na milimetrovom papieri” v  $\mathbf{k}$ -priestore s krokom  $\pi/L$ , pričom s každým bodom je asociovaný objem v  $\mathbf{k}$ -priestore  $(\pi/L)^3$ . Naviac, keďže  $L$  nadobúda makroskopicky veľké hodnoty, “milimetrový papier” je veľmi hustý. Preto sumu cez  $\mathbf{k}$  z akejkoľvek (rozumne hladkej) funkcie  $F(\mathbf{k})$  možno chápať ako Riemannovu sumu pre integrál:

$$\left(\frac{\pi}{L}\right)^3 \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \approx \int_0^\infty dk_x \int_0^\infty dk_y \int_0^\infty dk_z F(\mathbf{k}) = \frac{1}{8} \int d^3\mathbf{k} F(\mathbf{k}),$$

kde v druhej rovnosti sme integrál rozšírili na celý priestor a predpokladali sme pritom, že funkcia  $F(\mathbf{k})$  je párnou funkciou všetkých zložiek  $k_i$ . Teda pre sumu cez  $\mathbf{k}$  možno (symbolicky) písať:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}. \quad (127)$$

Ak využijeme procedúru (127) vo výraze pre voľnú energiu žiarenia, môžeme písať

$$F = 2k_B T \frac{V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{k} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\hbar ck}{k_B T} \right) \right] = \frac{k_B T V}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\hbar ck}{k_B T} \right) \right],$$

kde multiplikatívny faktor 2 pochádza zo sumácie cez polarizácie  $\lambda$ . V druhom kroku sme prešli k integrácii vo sférických súradniciach. Ak ďalej použijeme substitúciu  $x = \hbar ck/(k_B T)$  a využijeme výsledok  $\int_0^\infty dx x^2 \ln[1 - e^{-x}] = -\pi^4/45$ ,<sup>55</sup> napokon dostaneme

$$\boxed{F = -\frac{a}{3} V T^4}, \quad a = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3}. \quad (128)$$

Výsledok (128) je hľadanou fundamentálnou rovnicou pre elektromagnetické žiarenie. Všimnime si, že platí  $F = F(V, T)$ , t.j. voľná energia nezávisí od počtu fotónov  $N$ . Teda chemický potenciál pre fotóny je  $\mu = (\partial F / \partial N)_{V,T} = 0$ . Pre entropiu, energiu a tlak žiarenia v dutine dostávame vzťahy

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4a}{3} V T^3, \quad E = F + TS = a V T^4, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{3} T^4.$$

<sup>53</sup> Mlčky pritom predpokladáme, že dutina je vyrobená z takého materiálu, ktorý umožňuje výmenu energie medzi dutinou a fotónmi vo všetkých módoch.

<sup>54</sup> Tento krok nie je celkom nevinný, pretože prvý člen v (126) je formálne divergentný.

<sup>55</sup> Integráciou per partes totiž možno integrál previesť na známejší tvar:

$$\int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \left[ \frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \right]_0^\infty - \int_0^\infty dx \frac{x^3}{3} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = -\frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Z týchto vzťahov okrem iného vyplýva, že stavová rovnica fotónového plynu má tvar  $pV = E/3$ .

Celkovú energiu fotónového plynu možno alternatívne počítať aj pomocou známeho výrazu pre stredný počet kvánt  $\langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$  v móde  $\mathbf{k}, \lambda$ :

$$E = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar ck}{\exp\left(\frac{\hbar ck}{k_B T}\right) - 1} = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty dk \frac{\hbar ck^3}{\exp\left(\frac{\hbar ck}{k_B T}\right) - 1} \equiv V \int_0^\infty d\omega \rho(\omega),$$

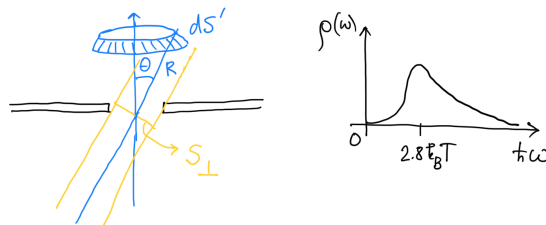
kde v tretej rovnosti sme prešli od sumy k integrálu, ktorú sme vykonali vo sférických súradniciach. V poslednej rovnosti sme zaviedli veličinu  $\rho(\omega)$ , ktorá meria hustotu energie (vzťahnutú na jednotku objemu) v intervale frekvencií medzi  $\omega$  a  $\omega + d\omega$ :

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (129)$$

Výraz pre  $\rho(\omega)$  sa nazýva Planckovým zákonom pre frekvenčné rozdelenie hustoty energie žiarenia pri teplote  $T$ .<sup>56</sup> Všimnime si, že pre malé frekvencie  $\hbar\omega \ll k_B T$  platí  $\rho(\omega) \approx \omega^2 k_B T / (\pi^2 c^3)$ , čiže hustota energie rastie so štvorcom frekvencie  $\omega$  a nezávisí od  $\hbar$ , teda ju možno dostať z čisto klasických úvah. Naopak, v limite vysokých frekvencií  $\hbar\omega \gg k_B T$  platí  $\rho(\omega) \propto \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$ , teda hustota energie klesá exponenciálne a kvantový popis je nevyhnutný.

Keďže hustota energie žiarenia je  $E/V$  a keďže zároveň všetky fotóny sa pohybujú rýchlosťou  $c$ , hustota toku energie žiarenia je  $c \times E/V$ . Zároveň sa však fotóny pohybujú všetkými možnými smermi, t.j. do plného priestorového uhla  $4\pi$ . Preto hustota toku energie, ktorá sa v rovnovážnom plyne fotónov šíri do jednotkového uhla je

$$j = \frac{\text{energia}}{\text{plocha} \times \text{čas} \times \text{uhol}} = \frac{c}{4\pi} \frac{E}{V} = \frac{ac}{4\pi} T^4.$$



### Žiarenie čierneho telesa

Teraz preskúmame tok energie za jednotku času,  $P$ , ktorý je vyžarovaný z dutiny, ak na jej povrchu vyrobíme malý otvor s plochou  $S$ . Najprv pritom preskúmame príspevky k  $dP$  od žiarenia, ktorého smer šírenia zviaza s normálou k povrchu uhol medzi  $\theta$  a  $\theta + d\theta$  a výsledky napokon sčítame.

Priestorový uhol, do ktorého skúmané žiarenie vylietava, nájdeme (z definície) pomocou plochy  $dS'$ , kam takéto žiarenie dopadá na guľu so stredom v ploche  $S$  a s (veľkým) polomerom  $R$ :

$$d\Omega = \frac{dS'}{R^2} = \frac{2\pi R \sin \theta \cdot R d\theta}{R^2} = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

Ďalej, žiarenie vylietavajúce skúmaným smerom prechádza cez plochu  $S_\perp$ , ktorá je zmenšená oproti ploche otvoru:  $S_\perp(\theta) = S \cos \theta$ . Preto výkon vyžarovaný otvorom do skúmaného uhla je  $dP = j S_\perp d\Omega$  a celkový výkon je

$$P = \int d\Omega S_\perp j = 2\pi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta \times S j = \pi S j.$$

Pre výkon vyžarovaný jednotkou plochy otvoru teda platí  $J_{\text{emisía}} = P/S = \pi j$ . Ak sem dosadíme výsledok pre  $j$ , napokon dostaneme

$$\boxed{J_{\text{emisía}} = \sigma T^4}, \quad \sigma = \frac{ac}{4} = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2}. \quad (130)$$

<sup>56</sup>Striktne vzaté, experimenty nemerajú hustotu energie, ale hustotu príslušného toku energie  $j(\omega) = \frac{c}{4\pi} \rho(\omega)$ , definovanú analogicky ako tok  $j$ , pozri ďalší výklad.

Tento výsledok sa nazýva Stefanov-Boltzmannov zákon.

Napokon ukážeme, že (130) neplatí iba pre vyžarovanie dutiny s malou dierkou, ale pre žiarenie každého absolútne čierneho telesa, t.j. telesa, ktoré pohltí všetko žiarenie, ktoré naň dopadne.

Najprv si uvedomíme, že dutina s malou dierkou je absolútne čierna: keďže dierka je malá, pravdepodobnosť, že nejaký lúč, ktorý do nej vnikne, sa odrazí od stien dutiny naspäť von, je zanedbateľná.

Ďalej uvážime, že ak je žiarenie v dutine v rovnováhe so žiarením vonku z dutiny (pri rovnakej teplote  $T$ ), potom dutina okrem toho, že žiari, zároveň pohlcuje (rovnaký) žiarivý výkon  $J_{\text{emisía}}S$ . Takýto výkon však potom pohlcuje akékoľvek čierne teleso s plochou  $S$ . Ak je však takéto teleso v tepelnej rovnováhe s okolitým žiarením, musí zároveň vyžarovať ten istý výkon  $J_{\text{emisía}}S$ .

Vyžarovanie je však vlastnosťou telesa pri teplote  $T$ , teda bez ohľadu na to, či je teleso obklopené tepelným žiarením, ak toto teleso má teplotu  $T$ , potom jednotková plocha jeho povrchu bude vyžarovať výkon  $J_{\text{emisía}}$ .

Ak skúmané teleso nie je absolútne čierne a ak pohlcuje povedzme iba zlomok  $A < 1$  naň dopadajúcej energie, potom takéto teleso vyžaruje iba zlomok  $A \times J_{\text{emisía}}$  z jednotkovej plochy povrchu.<sup>57</sup>

### Cvičenia

1. a) Ukážte, že ak EM pole reprezentujeme prostredníctvom vektorového potenciálu, Maxwellove rovnice sa redukujú na vlnovú rovnicu pre  $\mathbf{A}$ . b) Ukážte, že módy  $\mathbf{k}, \lambda$  spĺňajú okrajové podmienky a aj kalibračnú podmienku. c) Skontrolujte hodnotu  $M$  vo výraze pre energiu módu  $E_{\mathbf{k}\lambda}$ . d) Ukážte, že indukované plošné hustoty náboja a prúdu na povrchu dutiny z ideálneho vodiča spĺňajú rovnicu kontinuity.
2. Vypočítajte stredný počet fotónov v dutine s objemom  $V$  pri teplote  $T$ . Aká veľká entropia pripadá v priemere na jeden fotón?
3. Skúmame ideálny plyn v dutine s koncentráciou atómov  $n$ . Pre aké teploty  $T$  dominuje vnútri dutiny tlak plynu, resp. žiarenia?
4. Entropia vesmíru je dominovaná entropiou fotónov. Pri rozpínaní vesmíru sa nemení rozdelenie fotónov, preto ich entropia  $S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n$  je konštantná. Ukážte, že pri náraste objemu dutiny (=vesmíru)  $V \rightarrow r \times V$  energia módu klesne podľa  $\hbar\omega \rightarrow \hbar\omega/r^{1/3}$ . Ak sa pritom rozdelenie fotónov nemá zmeniť, ako sa musí meniť teplota vesmíru pri rozpínaní? Napište rovnicu adiabaty pre vesmír. Výsledok porovnajte s termodynamickým výpočtom entropie.
5. Odhadnite teplotu povrchu Slnka. Vstupné údaje: zo Slnka na Zem dopadá tok energie  $J \approx 1400 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2}$ . Vzdialenosť Slnko-Zem je  $1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ . Polomer Slnka je  $7 \times 10^8 \text{ m}$ .
6. Majme dve rovnobežné absolútne čierne platne udržiavané pri teplotách  $T_2 > T_1$ . Nech platne majú rovnaké plochy  $S$  a medzi nimi nech sa nachádza vákuum. Potom z platne 2 do platne 1 prúdi tok energie  $I = \sigma(T_2^4 - T_1^4)S$ . Ako sa zmení tento tok, ak medzi platne vložíme tretiu (absolútne čiernu) platňu a počkáme, až sa jej teplota ustáli na hodnote  $T$ ?
7. Termodynamické odvodenie fundamentálnej rovnice pre tepelné žiarenie. Kvôli extenzivite predpokladajte, že  $F(T, V) = Vg(T)$ , kde  $g(T)$  je nejaká funkcia teploty. Predpokladajte tiež, že platí  $E = 3pV$  (čo je rovnica, ktorá platí pre ideálny plyn častíc, ktorých energia lineárne závisí od  $k$ , pozri prednášku 21). Ukážte, že potom musí platiť  $F(T, V) \propto VT^4$ . Pomocou podmienok stability fixujte znamienko pravej strany v tejto závislosti.

<sup>57</sup> V tejto úvahe možno zohľadniť, že absorpčný koeficient je frekvenčne závislý,  $A = A(\omega)$ .



## 16 Debyeova teória merných tepiel

Excitácie tuhej látky možno obvykle rozdeliť do dvoch navzájom slabo interagujúcich skupín: kmity mriežky na jednej strane a excitácie elektrónov na strane druhej. Ak tuhej látke zvyšujeme teplotu, potrebujeme dodať teplo obom skupinám excitácií. Preto merné teplo tuhej látky bude súčtom dvoch príspevkov. V tejto prednáške preskúmame iba príspevok kmitov mriežky k mernému teplu tuhej látky. Čo sa týka príspevku elektrónov, v prípade izolantov ho možno obvykle zanedbať. V prípade kovov tento príspevok preskúmame neskôr.

### Pozdĺžne kmity jednorozmernej tyče

Najprv sa obmedzíme na najjednoduchší prípad pozdĺžnych kmitov jednorozmernej tyče. V takom prípade sa bod  $x$  nedeformovaného kryštálu v čase  $t$  premiestni do bodu so súradnicou  $x + u(x, t)$ . Pole  $u(x, t)$  nazývame poľom výchyliek. Pre jednorozmernú tyč dĺžky  $L$  s pevnými koncami dostávame okrajové podmienky  $u(0, t) = u(L, t) = 0$ . Ak hmotnosť tyče je  $M$ , potom  $\rho = M/L$  je jednorozmerná hustota tyče.

Hmotnosť úseku tyče medzi  $x$  a  $x + dx$  je  $\rho dx$ , preto kinetická energia tohto úseku je  $\frac{1}{2}\rho(\partial u/\partial t)^2 dx$ . Relatívne natiahnutie skúmaného úseku je  $[u(x + dx) - u(x)]/dx = \partial u/\partial x$ . Keďže potenciálna energia deformácie úseku je úmerná štvorcu relatívneho natiahnutia, dostávame pre ňu  $\frac{1}{2}\lambda(\partial u/\partial x)^2 dx$ , kde  $\lambda$  je vhodná konštanta. Preto energia kmitajúcej tyče je

$$E = \int_0^L dx \left[ \frac{1}{2}\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2}\lambda \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right].$$

Podobne ako pre elektromagnetické pole, aj v prípade kmitajúcej tyče teraz rozložíme pole výchyliek do módov charakterizovaných vlnovým vektorom  $k$  a amplitúdou  $U_k(t)$ :

$$u_k(x, t) = \sqrt{2}U_k(t) \sin kx.$$

Kvôli okrajovým podmienkam pritom musíme žiadať, aby  $k = n\pi/L$ , kde  $n$  je prirodzené číslo. Dosađením tohto vzťahu do výrazu pre  $E$  dostávame energiu módu  $k$ :

$$E_k = \frac{1}{2}M \left( \frac{\partial U_k}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2}\lambda L k^2 U_k^2 = \frac{1}{2}M \left( \frac{\partial U_k}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2}M\omega_k^2 U_k^2,$$

kde sme zaviedli frekvenciu  $\omega_k = vk$ , pričom  $v = \sqrt{\lambda/\rho}$ . Výraz pre  $E_k$  možno interpretovať ako energiu harmonického oscilátora s hmotnosťou  $M$ , frekvenciou  $\omega_k$  a súradnicou  $U_k$ . Ako je známe z mechaniky, príslušný kmitavý pohyb je zvuk a  $v$  je jeho rýchlosť.

Podľa klasickej fyziky môže energia  $E_k$  kmitov v móde  $k$  nadobúdať ľubovoľné hodnoty. Avšak podľa kvantovej mechaniky sú dovolené iba energie  $\hbar\omega_k(n_k + 1/2)$ , kde  $n_k$  nadobúdajú hodnoty  $0, 1, 2, \dots$ . Dá sa ukázať, že energie jednotlivých módov sú nezávislé, a preto pre energiu tyče platí

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right). \quad (131)$$

Mikrostav tyče je teda popísaný súborom počtov excitácií  $\{n_k\}$  (tzv. fonónov - t.j. kvánt zvuku) v jednotlivých módoch.

### Kmity trojrozmerného kryštálu

Čo sa zmení, ak máme do činenia s trojrozmerným kryštálom? Jednak, polohy v kryštáli nie sú charakterizované jednou súradnicou  $x$ , ale polohovým vektorom  $\mathbf{x}$ . Preto vlny sa môžu šíriť všetkými smermi a dovolené hodnoty vlnového vektora budú

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3),$$

kde  $n_i$  sú prirodzené čísla, rovnako ako v predošlej prednáške. Naviac, aj výchylka v mieste  $\mathbf{x}$  nie je popísaná jedným číslom, ale vektorom  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ . Pre zvolený smer šírenia vlny  $\mathbf{k}$  preto prichádza do úvahy buď výchylka rovnobežná s  $\mathbf{k}$ , alebo dva rôzne smery  $\mathbf{u}$  kolmé na  $\mathbf{k}$ . Príslušné módy nazývame

pozdlžným alebo (dvomi) priečnymi zvukmi a rozlišujeme ich indexom  $\lambda$ , ktorý nadobúda hodnoty 1, 2, 3. Teda kmitavý mód je charakterizovaný dvojicou  $\mathbf{k}, \lambda$ . Rýchlosti pozdlžného a priečného zvuku sú pritom vo všeobecnosti rôzne. Ak ich označíme  $v_{\parallel}$  a  $v_{\perp}$ , pre frekvencie módov  $\mathbf{k}, \lambda$  platí

$$\omega_{k\parallel} = v_{\parallel}k, \quad \omega_{k\perp} = v_{\perp}k.$$

Teda frekvencie módov závisia len od veľkosti vlnového vektora  $k$  a nie od jeho smeru.

V kvantovej teórii je mikrostav kryštálu opäť popísaný počtami fonónov  $\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}$  v jednotlivých módoch, pričom dovolené hodnoty  $n_{\mathbf{k}\lambda}$  sú 0, 1, 2, ... Celková energia mikrostavu je pritom daná vzťahom

$$H = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} (n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (132)$$

v úplnej analógii s výrazom (131) pre jednorozmernú tyč.

Suma cez vlnové vektory v hamiltoniáne (132) beží podľa nášho doterajšieho výkladu cez nekonečný počet bodov. Ale našou ambíciou je použiť výsledok (132) na popis konečného kryštálu s  $N$  atómami, ktorý má  $3N$  stupňov voľnosti. Keďže rolu stupňov voľnosti v (132) hrajú módy  $\mathbf{k}, \lambda$ , ich počet tiež musí byť rovný  $3N$ . Inými slovami, dovolených má byť iba  $N$  hodnôt vlnového vektora  $\mathbf{k}$ . Preto žiadame, aby dovolené vektory ležali vnútri gule s polomerom  $k_{\max}$ .<sup>58</sup> Má teda platiť:

$$N = \sum_{|\mathbf{k}| < k_{\max}} 1 \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_{\max}} d^3\mathbf{k} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} dk k^2 = \frac{V k_{\max}^3}{6\pi^2},$$

kde šípka popisuje nahradenie sumy integrálom podobne ako v predošlej prednáške. Pre maximálny vlnový vektor sme teda dostali výsledok

$$k_{\max} = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (133)$$

### Štatistická mechanika kmitov kryštálu

Stredný počet kvánt  $\langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle$ , ktoré sú prítomné v móde  $\mathbf{k}, \lambda$ , sme vypočítali v prednáške 14. Ak tento výsledok použijeme pri vyhodnotení energie (132), dostaneme

$$E(T) = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} \left( \langle n_{\mathbf{k}\lambda} \rangle + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{k_B T}\right) - 1} + E(0),$$

kde  $E(0) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}/2$  je energia nulových kmitov kryštálu. Keďže táto energia nezávisí od teploty a preto neovplyvňuje tepelné vlastnosti kryštálov, odteraz ju nebudeme brať do úvahy.<sup>59</sup> Po prechode od sumy k integrálu nakoniec pre teplotne závislú časť energie kmitov kryštálu dostaneme výsledok

$$E(T) = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \int_0^{k_{\max}} dk \frac{\hbar v_{\lambda} k^3}{\exp\left(\frac{\hbar v_{\lambda} k}{k_B T}\right) - 1}. \quad (134)$$

Túto formulu teraz budeme vyhodnocovať v dvoch limitných prípadoch.

#### Limita nízkych teplôt

Najprv predpokladajme, že maximálna energia kmitov mriežky je vo všetkých módoch oveľa väčšia než energia tepelného pohybu, t.j.  $\hbar v_{\lambda} k_{\max} \gg k_B T$ . V takom prípade je príspevok módov s veľkými

<sup>58</sup>Okrem toho, že dovolených hodnôt  $\mathbf{k}$  má byť  $N$ , pritom zároveň žiadame, aby tieto hodnoty boli najmenšie možné. To vychádza z predstavy, že veľké vlnové vektory zodpovedajú malým vlnovým dĺžkam, ale zmysluplné vlnové dĺžky v kryštáli nemôžu byť kratšie ako vzdialenosť susedných atómov v kryštále  $a$ . Náš výpočet naozaj ukáže, že hraničný vlnový vektor  $k_{\max}$  je rádovo rovný  $1/a$ .

<sup>59</sup>Pre jednoduchosť tu predpokladáme, že rýchlosti  $v_{\parallel}$  a  $v_{\perp}$  nezávisia od teploty. Ukazuje sa, že pri nie príliš vysokých teplotách je to dobré priblíženie.

energiami silno potlačený exponenciálnou funkciou v menovateli. Ak teda nahradíme  $k_{\max}$  v hornej medzi integrálu, dopustíme sa zanedbateľne malej chyby:

$$E(T) = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \int_0^\infty \frac{dk \hbar v_\lambda k^3}{\exp\left(\frac{\hbar v_\lambda k}{k_B T}\right) - 1} = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v_\lambda)^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}.$$

V druhej rovnosti sme premennú  $k$  nahradili bezrozmernou premennou  $x = \hbar v_\lambda k / (k_B T)$ . Ak teraz využijeme nám už známy výsledok  $\int_0^\infty dx x^3 / (e^x - 1) = \pi^4/15$ , dostaneme výraz pre energiu kmitov mriežky, ktorý má rovnaký tvar ako energia žiarenia:

$$E(T) = aVT^4, \quad a = \frac{\pi^2}{10} \frac{k_B^4}{\hbar^3 v^3}, \quad \frac{1}{v^3} \equiv \frac{1}{3} \frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{3} \frac{1}{v_{\perp}^3}.$$

Konštanta  $a$  sa líši od výsledku z prednášky 15 na dvoch miestach. (i) jednak, keďže v tuhej látke sú pre každý vlnový vektor prípustné tri polarizácie oproti dvom polarizáciám pre fotóny, výsledok pre kmity mriežky sa líši od energia žiarenia dodatočným faktorom 3/2. (ii) rýchlosť svetla  $c$  je samozrejme nahradená rýchlosťou zvuku  $v$ , ktorá je vhodne spriemerovaná cez všetky polarizácie.

Pre energiu kmitov mriežky vzťahnutú na jeden atóm,  $e(T) = E(T)/N$ , potom s využitím vzťahu (133) dostávame

$$e(T) = \frac{3\pi^4}{5} \frac{k_B T^4}{\theta_D^3}, \quad k_B \theta_D \equiv \hbar v k_{\max}, \quad (135)$$

kde sme maximálnu energiu fonónov označili  $k_B \theta_D$ , pričom  $\theta_D$  sa nazýva Debyeovou teplotou. V bežných tuhých látkach má  $\theta_D$  hodnotu rádovo  $10^2$  K. Pre merné teplo pri konštantnom objeme v limite nízkych teplôt preto dostávame výsledok

$$c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \approx 234 k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \quad (136)$$

Tento výsledok platí v limite  $T \ll \theta_D$  a nazýva sa Debyeovým zákonom.

### Limita vysokých teplôt

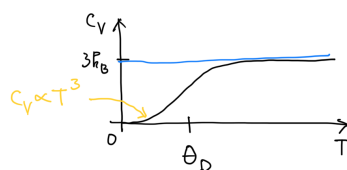
Ak je naopak tepelná energia oveľa väčšia než najväčšie energie fonónov, t.j. ak platí  $\hbar v_\lambda k_{\max} \ll k_B T$ , v menovateli výrazu (134) môžeme použiť rozvoj pre malé  $x$ ,  $e^x - 1 \approx x$ , a dostávame

$$E(T) = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda=1}^3 \int_0^{k_{\max}} dk k^2 \times k_B T = 3 \frac{V k_{\max}^3}{6\pi^2} \times k_B T = 3N k_B T,$$

kde v poslednom kroku sme použili vzťah (133). V limite vysokých teplôt je teda merné teplo tuhej látky dané vzťahom

$$c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_V = 3k_B.$$

Tento výsledok sa nazýva Dulongovým-Petitovým zákonom a je plne kompatibilný s ekvipartičnou vetou: každý atóm sa správa ako trojrozmerný harmonický oscilátor, preto v limite vysokých teplôt na každý atóm pripadajú 3 súradnice a 3 hybnosti, od ktorých energia závisí kvadraticky. Preto každý atóm prispeje k mernému teplu členom  $6 \times k_B/2$ .<sup>60</sup>



<sup>60</sup>Dulongov-Petitov zákon poskytuje dobrý rádoý odhad merného tepla tuhej látky pre teploty väčšie ako Debyeova teplota. Neplatí však úplne presne. Dôvodom je skutočnosť, že pri vysokých teplotách často nemožno zanedbať anharmonické korekcie ku kmitom mriežky.

**\*Teplotná rozťažnosť tuhých látok**

V prednáške 7 sme našli všeobecný termodynamický vzťah medzi teplotnou rozťažnosťou  $\alpha = \frac{1}{v}(\partial v/\partial T)_p$  a izotermickou stlačiteľnosťou  $\kappa_T = -\frac{1}{v}(\partial v/\partial p)_T$ :

$$\alpha = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \kappa_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \kappa_T, \quad (137)$$

kde v druhom kroku sme použili Maxwellov vzťah pre diferenciál  $df = -sdT - pdv$ .

Je experimentálnym faktom, že stlačiteľnosť  $\kappa_T$  je konečná a slabo závisí od teploty. Preto o teplotnej závislosti rozťažnosti  $\alpha$  rozhoduje teplotná závislosť veličiny  $(\partial s/\partial v)_T$ . Túto závislosť teraz preskúmame.

V limite nízkych teplôt  $T \ll \theta_D$  je merné teplo dané vzťahom (136). Keďže  $s(T, v) = \int_0^T dT' c_V(T')/T'$ , aj pre entropiu platí  $s(T, v) \propto T^3$ . Teda môžeme písať  $s(T, v) = A(v)T^3$ , kde koeficient úmernosti  $A(v)$  môže v princípe závisieť od objemu na časticu  $v$ . Pre teplotnú rozťažnosť tuhej látky potom platí  $\alpha = A'(v)\kappa_T T^3$ , kde  $A'(v) = dA/dv$ . Teda teplotná rozťažnosť tuhej látky v limite nízkych teplôt je úmerná  $T^3$ .

Na druhej strane, ak zvolíme teplotu  $T_0$  o dosť väčšiu než  $\theta_D$ , potom pre vysoké teploty  $T > T_0$  je merné teplo dané Dulongovým-Petitovým zákonom  $c_V = 3k_B$ . Preto pre  $T > T_0$  je entropia kryštálu daná vzťahom  $s(T, v) = s(T_0, v) + 3k_B \int_{T_0}^T dT'/T' = s(T_0, v) + 3k_B \ln(T/T_0)$ . To však znamená, že k derivácii  $(\partial s/\partial v)_T$  prispieva iba prvý člen, ktorý nezávisí od teploty. Preto pri vysokých teplotách je teplotná rozťažnosť  $\alpha$  od teploty nezávislá.

**Cvičenia**

1. Ukážte, že energia kmitov jednorozmernej tyče  $E$  je súčtom energií jednotlivých módov  $E_k$ .
2. Vypočítajte fluktuácie energie  $\langle(\Delta E)^2\rangle/\langle E\rangle^2$  v Debyeovom modeli. Skúmajte kryštál s  $N = 10^{20}$  atómami. (Aký bude zhruba jeho rozmer?) Pri akých teplotách budú fluktuácie energie rádu 1?
3. Porovnajte experimentálnu hodnotu merného tepla pre 1 kg tekutého  $^4\text{He}$  pri nízkych teplotách,  $C_V = \text{const} \times T^3$  kde  $\text{const} = 20.4 \text{ J/K}^4$ , s predpoveďou Debyeovej teórie. Uvážte, že v kvapalinách je prítomný len pozdĺžny zvuk. Užitočné údaje: rýchlosť zvuku  $v = 238 \text{ m/s}$  a hustota  $\rho = 145 \text{ kg/m}^3$ .
4. S akou mocninou teploty sa mení merné teplo  $c_V$  jednorozmernej a dvojrozmernej kvapaliny pri nízkych teplotách?
5. Skúmajte nasledovnú modelovú voľnú energiu tuhej látky platnú pre nízke teploty:

$$f(T, v) = e_0(v) - \frac{1}{4}A(v)T^4$$

kde  $e_0(v)$  a  $A(v)$  sú funkcie objemu na časticu  $v$ . Vypočítajte entropiu, tlak, merné teplo  $c_V$ , izotermickú stlačiteľnosť  $\kappa_T$  a teplotnú rozťažnosť  $\alpha$  ako funkcie  $T, v$ . Pomôcka: počítajte  $1/\kappa_T$ . Rozťažnosť  $\alpha$  nájdite pomocou vzťahu (137). Čo vyplýva z podmienok stability pre derivácie  $e_0(v)$  a  $A(v)$ ? Aký je fyzikálny význam funkcie  $e_0(v)$ ?

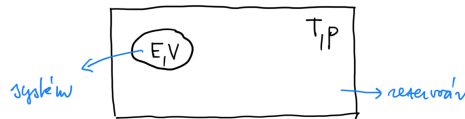
6. V jednoduchých kovoch možno energiu  $e_0(v)$  z predchádzajúceho cvičenia odhadnúť ako energiu (vodivostného) elektrónu v škatuli s objemom  $v$ , t.j.  $e_0(v) \sim \hbar^2/(mv^{2/3})$ . Za objem  $v$  je rozumné zobrať objem atómu,  $v \sim a^3$ . Odhadnite stlačiteľnosť jednoduchých kovov pomocou tohto modelu. Porovnajte s údajmi  $\kappa_T \approx 7 \times 10^{-12}/\text{Pa}$  pre meď a  $\kappa_T \approx 2.3 \times 10^{-11}/\text{Pa}$  pre olovo.

## 17 Súbor $NpT$

Doteraz sme študovali dva štatistické súbory. Mikrokánonický súbor popisuje uzavretý systém definovaný veličinami  $N, V, E$  a z termodynamického hľadiska popisuje systém v entropickej reprezentácii,  $S = S(N, V, E)$ . Kánonický súbor popisuje systém v tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ , ale počet častíc  $N$  a objem systému  $V$  sú fixované. Tento súbor popisuje termodynamiku v Helmholtzovej reprezentácii,  $F = F(N, V, T)$ . V tejto prednáške popíšeme súbor mikrostavov takého systému, ktorý si s rezervoárom pri teplote  $T$  a tlaku  $p$  vymieňa teplo aj objem.

### Pravdepodobnostné rozloženie mikrostavov systému

Nech skúmaný systém (ďalej často iba “systém”) je v kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$  a tlaku  $p$ , s ktorým si vymieňa teplo a objem. Predpokladáme, že rezervoár je oveľa väčší než skúmaný systém, preto jeho teplotu a tlak možno považovať za konštantné. Dvojicu “systém+rezervoár” budeme považovať za uzavretú sústavu s celkovou energiou  $E_{\text{tot}}$  a s celkovým objemom  $V_{\text{tot}}$  a nazveme ju vesmírom. Počet mikrostavov vesmíru označíme  $\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}})$ .



Nech skúmaný systém sa môže nachádzať v mikrostavoch  $n$  s energiami  $E_n$  a objemami  $V_n$ . Našou úlohou bude vypočítať pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém sa nachádza v mikrostave  $n$ . Množinu všetkých mikrostavov  $n$  systému spolu s ich pravdepodobnosťami  $p_n$  budeme nazývať *súborom*  $NpT$ .

Ak sa systém nachádza v mikrostave  $n$  s energiou  $E_n$  a objemom  $V_n$ , potom energia a objem rezervoáru musia byť  $E_{\text{tot}} - E_n$  a  $V_{\text{tot}} - V_n$ . Existuje pritom množstvo mikrostavov rezervoáru s touto energiou a objemom. Ich počet označíme  $\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n)$ . Keďže celý vesmír je uzavretý a popísaný mikrokánonickým súborom, pravdepodobnosť  $p_n$  môžeme počítať tak isto ako v prednáške 13:

$$p_n = \frac{\text{priaznivé prípady}}{\text{všetky prípady}} = \frac{\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n)}{\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}})} = \frac{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n) \right]}{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) \right]},$$

kde v druhej rovnosti sme použili Boltzmannov vzťah medzi entropiou a počtom stavov. Indexy “res” a “tot” sa stále týkajú rezervoáru a vesmíru.

V rovnovážnom stave sa energia a objem systému v kontakte s rezervoárom ustália na hodnotách, ktoré označíme  $E$  a  $V$ . Z aditivity entropie potom vyplýva, že

$$S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) = S(E, V) + S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V),$$

t.j. entropia vesmíru je súčtom entropie skúmaného systému v rovnovážnom stave  $S \equiv S(E, V)$  a entropie rezervoáru. Preto pre pravdepodobnosť  $p_n$  mikrostavu  $n$  systému platí

$$p_n = e^{-S/k_B} \times \exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n) - \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V) \right].$$

Ale keďže energia  $E_{\text{tot}}$  a objem  $V_{\text{tot}}$  sú omnoho väčšie než všetky zmysluplné energie a objemy systému, pri výpočte entropie  $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n)$  môžeme použiť Taylorov rozvoj  $S_{\text{res}}$  okolo energie  $(E_{\text{tot}} - E)$  a objemu  $(V_{\text{tot}} - V)$  a zastaviť sa v prvom ráde:

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V) + \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E} \right)_V (E - E_n) + \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial V} \right)_E (V - V_n).$$

Ak teraz využijeme, že pre teplotu a tlak rezervoáru platí  $1/T = (\partial S_{\text{res}}/\partial E)_V$  a  $p/T = (\partial S_{\text{res}}/\partial V)_E$ , odiaľto dostaneme

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, V_{\text{tot}} - V_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, V_{\text{tot}} - V) + \frac{1}{T}(E - E_n) + \frac{p}{T}(V - V_n).$$

Ak ďalej označíme rovnovážnu hodnotu Helmholtzovej voľnej energie skúmaného systému ako  $G = E - TS + pV$ , po dosadení Taylorovho rozvoja do vzťahu pre  $p_n$  dostaneme konečný výsledok

$$p_n = \exp\left(\frac{G - H_n}{k_B T}\right), \quad (138)$$

kde sme mikrostavy  $n$  charakterizovali ich entalpiami  $H_n = E_n + pV_n$ . Vzťah (138) udáva pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém s počtom častíc  $N$  sa pri zadaných teplote  $T$  a tlaku  $p$  nachádza v mikrostave  $n$ . Súbor mikrostavov  $n$  s pravdepodobnosťami  $p_n$  nazývame súborom  $NpT$ .

Pre súčet pravdepodobností  $p_n$  samozrejme musí platiť  $\sum_n p_n = 1$ . Z (138) preto zároveň vyplýva, že musí platiť

$$p_n = \frac{1}{Z_G} \exp\left(-\frac{H_n}{k_B T}\right), \quad Z_G = \sum_n \exp\left(-\frac{H_n}{k_B T}\right). \quad (139)$$

Veličina  $Z_G$  sa nazýva štatistickou sumou (súboru  $NpT$ ). Keďže entalpie  $H_n(N, p)$  jednotlivých mikrostavov vo všeobecnosti závisia od počtu častíc  $N$  a tlaku  $p$ , štatistická suma je zjavne funkciou premenných  $N, p, T$ . Recept na výpočet  $Z_G(N, p, T)$  je opäť (v princípe) jednoduchý: v prvom kroku je potrebné nájsť všetky možné mikrostavy systému  $n$  (s predpísaným počtom častíc, ale ľubovoľnou energiou a ľubovoľným objemom), potom každému z nich priradiť jeho entalpiu  $H_n$ , a nakoniec vykonať sumáciu v rovnici (109).

### Súbor $NpT$ a termodynamika

Ak porovnáme rovnice (138) a (139), Gibbsovu voľnú energiu systému môžeme vyjadriť pomocou štatistickej sumy:

$$G = -k_B T \ln Z_G. \quad (140)$$

To znamená, že zo známej štatistickej sumy  $Z_G$  vieme vypočítať Gibbsovu voľnú energiu ako funkciu jej prirodzených premenných  $N, p, T$ . Inými slovami, pri známom  $Z_G(N, p, T)$  poznáme fundamentálnu rovnicu  $G = G(N, p, T)$ , a preto aj všetky rovnovážne vlastnosti skúmaného systému.

V ďalšom výklade ukážeme, že termodynamické veličiny, ktoré možno získať derivovaním fundamentálneho vzťahu (140), možno prirodzene interpretovať aj štatisticky, pomocou znalosti pravdepodobnostnej pravdepodobnostnej funkcie  $p_n$ .

### Prvé derivácie voľnej energie $G$ : entropia, entalpia, energia a objem

Postupovať budeme veľmi podobne ako v prednáške 13.

(i) Pre entropiu platí

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,p} = k_B \ln Z_G + \frac{k_B T}{Z_G} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial T}\right)_{N,p} = k_B \sum_n p_n \left[\ln Z_G + \frac{H_n}{k_B T}\right],$$

kde sme v druhom kroku využili, že  $\sum_n p_n = 1$ . Ak si teraz pomocou (139) uvedomíme, že výraz v hranatej zátvorke je rovný  $-\ln p_n$ , dostaneme odtiaľto Gibbsov vzťah pre entropiu:

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n. \quad (141)$$

Tento výsledok je formálne totožný s výrazom (112) získaným pre kánonický súbor.

(ii) Pre rovnovážnu hodnotu entalpie platí  $H = G + TS$ , preto (ak využijeme vzťah (140) a medzi-výsledok pre entropiu) dostávame

$$H = -k_B T \ln Z_G + T \left(k_B \ln Z_G + \frac{1}{T} \sum_n p_n H_n\right) = \sum_n p_n H_n. \quad (142)$$

(iii) Podobne pre rovnovážny objem platí

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N,T} = -k_B T \frac{1}{Z_G} \left(\frac{\partial Z_G}{\partial p}\right)_{N,T} = \sum_n p_n V_n \quad (143)$$

(iv) a pre rovnovážnu energiu

$$E = H - pV = \sum_n p_n (H_n - pV_n) = \sum_n p_n E_n. \quad (144)$$

Teda rovnovážna entalpia  $H$ , objem  $V$  aj energia  $E$  sú všetky popísané prirodzenou formulou: váženým priemerom veličín charakterizujúcich mikrostavy  $H_n$ ,  $V_n$  a  $E_n$  s váhovacími faktormi  $p_n$ .

### Druhé derivácie $G$ : fluktuácie v súbore $NPT$

Teraz ukážeme, že všetky tri základné druhé derivácie voľnej energie  $G$ , ktoré sme zaviedli v prednáške 7, priamo súvisia s fluktuáciami v  $NpT$  súbore.

(i) Merné teplo pri konštantnom tlaku je definované vzťahom  $Nc_p = (\partial H / \partial T)_{N,p}$ . Ak entalpiu vyjadríme pomocou vzťahu (142), v ktorom ďalej použijeme výsledok (138) pre  $p_n$ , dostaneme

$$Nc_p = \sum_n H_n \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp \frac{G - H_n}{k_B T} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_n p_n H_n (H_n - G - TS) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_n p_n H_n (H_n - H),$$

kde sme v druhom kroku využili, že  $(\partial G / \partial T)_{N,p} = -S$ , a v treťom kroku zase identitu  $H = G + TS$ . Ľahko tiež overíme, že platí  $\sum_n p_n H_n (H_n - H) = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ . Tak dostávame výsledok pre fluktuácie entalpie:

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle = N k_B c_p T^2. \quad (145)$$

Veľmi podobný výsledok sme v kánonickom súbore dostali pre fluktuácie energie  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ .

(ii) Izotermická stlačiteľnosť je definovaná vzťahom  $\kappa_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_{N,T}$ . Počítajme preto deriváciu  $(\partial V / \partial p)_{N,T}$  a dostaneme:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} = \sum_n V_n \frac{\partial}{\partial p} \left( \exp \frac{G - H_n}{k_B T} \right)_{N,T} = \frac{1}{k_B T} \sum_n p_n V_n (V - V_n) = -\frac{1}{k_B T} \langle (\Delta V)^2 \rangle.$$

V druhom kroku sme využili, že  $(\partial G / \partial p)_{N,p} = V$ . Teda pre fluktuácie objemu v  $NpT$  súbore platí:

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = V \kappa_T k_B T. \quad (146)$$

(iii) Teplotná rozťažnosť je definovaná vzťahom  $\alpha = \frac{1}{V} (\partial V / \partial T)_{N,p}$ . Počítajme preto deriváciu  $(\partial V / \partial T)_{N,p}$  a dostaneme:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N,p} = \sum_n V_n \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp \frac{G - H_n}{k_B T} \right)_{N,p} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_n p_n V_n (H_n - H) = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta H \Delta V \rangle,$$

pričom v druhom kroku sme postupovali rovnako ako pri výpočte merného tepla  $c_p$ . V treťom kroku sme na pravej strane odčítali nulu zapísanú v tvare  $\sum_n p_n V (H_n - H) = 0$ . Teda v  $NpT$  súbore existuje korelácia medzi fluktuáciami objemu a entalpie:

$$\langle \Delta H \Delta V \rangle = V \alpha k_B T^2. \quad (147)$$

Spoločnou črtou všetkých výsledkov (145), (146) a (147) je to, že fluktuujúca veličina je formálne úmerná druhej mocnine veľkosti systému, ale všetky fluktuácie sú v skutočnosti umerné iba prvej mocnine, teda v termodynamickej limite sú malé.

Ďalej, keďže fluktuácie (145) a (146) sú explicitne kladné, aj merné teplo  $c_p$  a izotermická stlačiteľnosť sú kladné, v súlade s požiadavkou termodynamickej stability podľa prednášky 7. Na druhej strane, znamienko fluktuácií (147) nie je ničím fixované, a preto koeficient  $\alpha$  môže byť kladný aj záporný.

### Príklad: kryštál s defektmi premenlivej veľkosti

Skúmame nasledovnú modifikáciu modelu kryštálu s defektmi, v ktorej pripustíme, že každý "atóm" kryštálu sa môže nachádzať v jednom zo štyroch stavov. Energie a objemy týchto stavov uvádzame v tabuľke 1. Samozrejme predpokladáme, že  $v_0 > v_1$ .

| stav atómu | energia        | objem       | entalpia             |
|------------|----------------|-------------|----------------------|
| 1          | $-\varepsilon$ | $v_0$       | $pv_0 - \varepsilon$ |
| 2          | 0              | $v_0 + v_1$ | $pv_0 + pv_1$        |
| 3          | 0              | $v_0 - v_1$ | $pv_0 - pv_1$        |
| 4          | $+\varepsilon$ | $v_0$       | $pv_0 + \varepsilon$ |

Tabuľka 1: Stavy atómu v kryštáli s defektmi premenlivej veľkosti.

Keďže kryštál pozostáva z  $N$  nezávislých atómov, jeho štatistická suma je  $Z_G(N, p, T) = z^N$ , pričom

$$z(p, T) = \exp\left(\frac{\varepsilon - pv_0}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-pv_0 - pv_1}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-pv_0 + pv_1}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\varepsilon - pv_0}{k_B T}\right)$$

Z toho vyplýva, že Gibbsova voľná energia kryštálu je  $G(N, p, T) = N\mu(p, T)$ , kde

$$\mu(p, T) = pv_0 - k_B T \ln \left[ 2 \cosh \frac{\varepsilon}{k_B T} + 2 \cosh \frac{pv_1}{k_B T} \right]. \quad (148)$$

Fundamentálnou rovnicou (148) sú definované všetky rovnovážne vlastnosti kryštálu. Napríklad pre priemerný objem  $v$  jedného atómu platí

$$v = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v_0 - v_1 \frac{\sinh \frac{pv_1}{k_B T}}{\cosh \frac{\varepsilon}{k_B T} + \cosh \frac{pv_1}{k_B T}}, \quad (149)$$

čiže objem  $v$  je funkciou tlaku aj teploty. Náš model teda napr. predpovedá (pri konečnom tlaku) konečné hodnoty teplotnej rozťažnosti  $\alpha$  aj izotermickej stlačiteľnosti  $\kappa_T$ .

### Cvičenia

1. Ku kryštálu s atómami popísanými tabuľkou 1:

- Výsledok (149) interpretujte štatisticky.
  - Nájdite strednú hodnotu energie  $e$  atómu v kryštále.
  - Vypočítajte hustotu entropie  $s$  kryštálu.
  - Ako závisí základný stav kryštálu pri  $T = 0$  od tlaku? Pre konkrétnosť ďalej skúmajte kryštál v limite nízkych tlakov.
  - Preskúmajte teplotnú závislosť energie  $e$ , objemu  $v$  a entropie  $s$  v limite nízkych teplôt. Je splnená tretia veta termodynamiky?
  - Preskúmajte teplotnú závislosť energie  $e$ , objemu  $v$  a entropie  $s$  v limite vysokých teplôt. Výsledky interpretujte.
  - Vypočítajte veľkosť lokálnych fluktuácií  $\langle(\Delta v)^2\rangle$ ,  $\langle(\Delta h)^2\rangle$  a  $\langle\Delta v \Delta h\rangle$  v jednom mriežkovom bode.
2. Nájdite chemický potenciál pre kryštál, v ktorom sa “atómy” môžu nachádzať v piatich stavoch: prvé štyri sú totožné s tabuľkou 1 a piaty stav má energiu 0 a objem  $v_0$ . Porovnajte správanie tohto kryštálu s kryštálom z prednášky. V ktorej limite sa zmení správanie kryštálu viac: pri nízkych alebo pri vysokých teplotách? Svoju odpoveď zdôvodnite.
3. Pokúste sa úlohu o kryštáli s tabuľkou 1 riešiť kánonicky, t.j. v  $N, V, T$  súbore. V čom spočíva komplikácia?
4. Ukážte, že zo vzťahov (145), (146) a (147) vyplýva aj podmienka stability  $c_V = c_p - Tv\alpha^2/\kappa_T > 0$ . Pomôcka: namiesto fluktuácií veličín  $H_n - H$  a  $V_n - V$  skúmajte fluktuácie bezrozmerných veličín  $a_n = (H_n - H)/(Nk_B T)$  a  $b_n = (V_n - V)/V$ . Použite nerovnosť  $\langle a_n^2 \rangle \langle b_n^2 \rangle \geq \langle a_n b_n \rangle^2$ .



## 18 Súbor $NpT$ : dve aplikácie

V tejto prednáške ukážeme užitočnosť súboru  $NpT$  na príklade dvoch jednoduchých systémov.

### Klasický jednorozmerný plyn s nekonečnou odpudivou interakciou

Ak skombinujeme výsledok prednášky 14 pre štatistickú sumu plynu klasických bezštruktúrnych častíc s definíciou štatistickej sumy súboru  $NpT$ , dostaneme nasledovný výsledok pre štatistickú sumu  $Z_G$  klasického plynu  $N$  častíc pri teplote  $T$  a tlaku  $p$ :

$$Z_G = \frac{1}{N!} \int \frac{d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp\left(-\frac{H(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{p}\}) + pV(\{\mathbf{x}\})}{k_B T}\right). \quad (150)$$

Všimnime si, že objem systému  $V(\{\mathbf{x}\})$  je funkciou polôh atómov. Predpokladajme ďalej, že hamiltonián plynu má tvar

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (151)$$

Keďže objem  $V$  nezávisí od hybností, štatistická suma sa faktorizuje na súčin príspevkov kinetickej a potenciálnej energie,  $Z_G = Z_{\text{kin}} Z_{\text{pot}}$ . Príspevok  $Z_{\text{kin}}$  je pritom rovnaký ako v prednáške 14, t.j. platí  $Z_{\text{kin}} = \lambda^{-3N}$ , kde  $\lambda$  je termálna dĺžka. Na druhej strane, pre  $Z_{\text{pot}}$  platí

$$Z_{\text{pot}} = \frac{1}{N!} \int d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N \exp\left(-\frac{U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + pV(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{k_B T}\right).$$

Cieľom tohto odstavca je vypočítať  $Z_{\text{pot}}$  pre plyn častíc pohybujúcich sa po priamke (tzv. jednorozmerný plyn). V takom prípade sú polohy častíc zadané číslami  $x_i$  namiesto vektorov  $\mathbf{x}_i$ . “Objem” plynu je potom jeho dĺžka a “tlak” je sila pôsobiaca na plyn.

O interakčnej energii  $U(x_1, \dots, x_N)$  budeme predpokladať, že je nekonečná, ak existuje dvojica atómov  $i, j$ , ktorých vzdialenosť  $|x_i - x_j|$  je menšia ako  $b$ . Ak je naopak  $|x_i - x_j|$  pre všetky dvojice atómov väčšia než  $b$ , o energii  $U(x_1, \dots, x_N)$  budeme predpokladať, že je nulová.

Kombinácia jednorozmernosti problému a nekonečnej odpudivej interakcie má dramatické dôsledky: atómy sa nemôžu obchádzať. Preto, ak ich v nejakom momente očísľujeme tak, aby platilo  $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ , toto očísľovanie zostane stále v platnosti. Spolu však existuje  $N!$  očísľovaní a všetky dajú rovnaký výsledok pre  $Z_{\text{pot}}$ . Preto stačí zobrať jedno z nich a vynechať faktor  $1/N!$ . Tak dostaneme

$$Z_{\text{pot}} = \int_0^\infty dx_1 \int_{x_1}^\infty dx_2 \dots \int_{x_{N-1}}^\infty dx_N \exp\left(-\frac{U(x_1, \dots, x_N) + pV(x_1, \dots, x_N)}{k_B T}\right).$$

Zvolili sme pritom očísľovanie, ktoré spĺňa podmienku  $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ , a predpokladali sme, že nádoba, v ktorej sa atómy pohybujú, má pevný ľavý koniec v bode  $x = 0$ .

Teraz si všimnime, že “objem” plynu je totožný so súradnicou  $x_N$ . Ak ďalej zohľadníme tvar funkcie  $U(x_1, \dots, x_N)$ , pre  $Z_{\text{pot}}$  potom dostaneme výraz

$$Z_{\text{pot}} = \int_b^\infty dx_1 \int_{x_1+b}^\infty dx_2 \dots \int_{x_{N-1}+b}^\infty dx_N \exp\left(-\frac{px_N}{k_B T}\right),$$

kde sme navyiac uvážili, že častica 1 sa k ľavej stene nádoby môže priblížiť nanaajvýš na vzdialenosť  $b$ .

Integráciu cez  $x_1, \dots, x_N$  urobíme v nových premenných  $s_1, \dots, s_N$ , ktoré skonštruujeme tak, aby dolná hranica integrovania bola zakaždým  $b$ . Tak dostaneme  $s_1 = x_1$ ,  $s_2 = x_2 - x_1$  a tak ďalej, čiže  $s_j = x_j - x_{j-1}$ . Pre “objem” vyjadrený cez nové premenné potom platí  $x_N = s_1 + \dots + s_N$  a následne

$$Z_{\text{pot}} = \int_b^\infty ds_1 \int_b^\infty ds_2 \dots \int_b^\infty ds_N \exp\left(-\frac{p(s_1 + \dots + s_N)}{k_B T}\right) = \left[ \int_b^\infty ds \exp\left(-\frac{ps}{k_B T}\right) \right]^N,$$

odkiaľ napokon dostávame

$$Z_{\text{pot}} = \left(\frac{k_B T}{p}\right)^N \exp\left(-\frac{pbN}{k_B T}\right).$$

Keďže v jednorozmernom plyne  $Z_{\text{kin}} = \lambda^{-N}$ , pre Gibbsovu voľnú energiu  $G = -k_B T \ln(Z_{\text{kin}} Z_{\text{pot}})$  skúmaného plynu dostávame (presný) výsledok

$$G(N, p, T) = N \left[ pb + k_B T \ln \frac{p\lambda}{k_B T} \right]. \quad (152)$$

Všetky termodynamické vlastnosti plynu možno určiť z fundamentálnej rovnice (152). Napríklad pre objem  $V$  dostávame rovnicu

$$V = - \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N,T} = Nb + \frac{Nk_B T}{p}, \quad p(V - Nb) = Nk_B T,$$

v ktorej spoznáваме (fenomenologickú) van der Waalovu stavovú rovnicu bez člena pochádzajúceho z príťažlivej interakcie medzi atómami.

### Zjednodušený mikroskopický model pre gumu

Gumu si predstavme ako sadu nezávislých polymérnych reťazcov s  $N$  monomérmi. Budeme skúmať súbor reťazcov veľkosti  $N$  pri teplote  $T$  a pôsobení vonkajšej sily  $F$  (t.j. analóg  $NpT$  súboru).

Ako sme ukázali v prednáške 4, na rozdiel od plynu, ktorý tlačí steny nádoby v smere vonkajšej normály, pri natáhaní guma naopak pôsobí proti smeru natiahnutia. Ak silu pôsobiacu v smere polymérov nazveme  $F$ , potom zákon zachovania energie pre polymérny reťazec nadobudne tvar

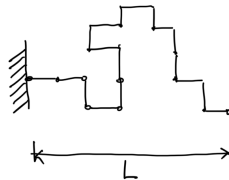
$$dE = TdS + FdL + \mu dN, \quad de = Tds + Fdl.$$

kde  $dL$  je natiahnutie v smere polyméru, teda rolu tlaku v našom prípade hrá sila  $-F$  a rolu objemu hrá dĺžka polyméru  $L$ . Druhá rovnica popisuje zákon zachovania energie prepísaný pre energiu  $e = E/N$  a entropiu  $s = S/N$  na jeden monomér, pričom  $l = L/N$  je priemerná dĺžka polyméru v smere natáhovania, taktiež vztiahnutá na jeden monomér.

Gibbsova voľná energia polyméru s  $N$  monomérmi pri teplote  $T$  za pôsobenia sily  $F$  je definovaná vzťahom  $G = E - TS - LF$ , odkiaľ vyplýva  $dG = -SdT - LdF + \mu dN$ . Tie isté vzťahy zapísané pomocou intenzívnych veličín nadobúdajú tvar

$$\mu(F, T) = e - Ts - lF, \quad d\mu = -sdT - ldF. \quad (153)$$

Mikrostavy reťazcov  $n$  budeme modelovať nasledovne. Predpokladajme, že každý monomér (s dĺžkou  $a$ ) môže byť natočený práve jedným zo štyroch smerov:  $\pm x$  a  $\pm y$ . Pod mikrostavom potom rozumieme akúkoľvek postupnosť monomérov v týchto štyroch smeroch.<sup>61</sup> Jednotlivé mikrostavy celého polyméru teda môžeme charakterizovať ako postupnosti  $\{q\} \equiv q_1, \dots, q_N$ , pričom člen postupnosti  $q_i$  charakterizuje natočenie monoméru  $i$  a môže nadobúdať jednu zo štyroch hodnôt:  $q = 1$  pre smer  $+x$ ,  $q = 2$  pre smer  $+y$ ,  $q = 3$  pre smer  $-y$  a  $q = 4$  pre smer  $-x$ .



Každý hodnote  $q$  teraz priradíme dĺžku  $l(q)$ , ktorou monomér prispieva k dĺžke celého polyméru v smere  $x$ . Podobne každej hodnote  $q$  priradíme energiu  $e(q)$ , ktorou monomér prispieva k energii celého polyméru. Predpokladáme pritom, že energia rastie, ak je polymér zakrivený, a dĺžky  $l(q)$  a energie  $e(q)$  volíme podľa tabuľky 2, pričom žiadame, aby platila podmienka  $\varepsilon > 0$ :

<sup>61</sup>Pre zjednodušenie tu predpokladáme, že polymér sa hýbe iba v rovine. Zároveň nám nevaďí, ak polymér sám seba pretína, alebo dokonca ide tam a naspäť po tej istej dráhe.

| stav $q$ monoméru | energia $e(q)$ | dĺžka v smere $x$ , $l(q)$ | “entalpia” $e(q) - Fl(q)$ |
|-------------------|----------------|----------------------------|---------------------------|
| 1                 | 0              | $+a$                       | $-Fa$                     |
| 2                 | $\varepsilon$  | 0                          | $\varepsilon$             |
| 3                 | $\varepsilon$  | 0                          | $\varepsilon$             |
| 4                 | $\varepsilon$  | $-a$                       | $\varepsilon + Fa$        |

Tabuľka 2: Stavy monoméru v polymérnom reťazci.

Celková “entalpia” polyméru v mikrostave  $q_1, \dots, q_N$  je podľa nášho modelu súčtom nezávislých príspevkov jednotlivých monomérov:  $H(\{q\}) = \sum_{i=1}^N [e(q_i) - Fl(q_i)]$ . Preto pre štatistickú sumu  $Z_G$  celého polyméru dostávame výsledok  $Z_G = z^N$ , kde  $z$  je štatistická suma pre jeden monomér:

$$z(F, T) = \exp\left(\frac{Fa}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon + Fa}{k_B T}\right).$$

Odtiaľto vyplýva, že fundamentálna rovnica pre polymér má tvar  $G = -k_B T \ln Z_G = -N k_B T \ln z$  a pre chemický potenciál  $\mu = G/N$  teda dostávame výsledok

$$\mu(F, T) = -k_B T \ln \left[ \exp\left(\frac{Fa}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon + Fa}{k_B T}\right) \right]. \quad (154)$$

Termodynamické veličiny možno získať derivovaním fundamentálnej rovnice (154) alebo štatistickým stredovaním cez stavy monoméru. Pre dĺžku a energiu polyméru tak dostávame výsledky

$$l(F, T) = \frac{a}{z} \left[ \exp\left(\frac{Fa}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\varepsilon + Fa}{k_B T}\right) \right], \quad (155)$$

$$e(F, T) = \frac{\varepsilon}{z} \left[ 2 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon + Fa}{k_B T}\right) \right]. \quad (156)$$

Vzťahy pre  $\mu$ ,  $l$  a  $e$  sú pomerne komplikované, preto ich preskúmame iba v dvoch jednoduchých limitách.

Pri nulovej teplote dostávame výsledky  $\mu = -Fa$ ,  $l = a$  a  $e = 0$ . Keďže polymér má maximálnu možnú dĺžku  $l = a$ , všetky monoméry sú natočené v smere  $+x$ , a preto samozrejme energia nadobúda minimálnu možnú hodnotu  $e = 0$ . Existuje jediná konfigurácia s touto energiou, preto entropia  $s = 0$ , v súlade s tretou vetou termodynamiky. Tento výsledok je konzistentný aj s výrazom  $s = (e - \mu - lF)/T$ .<sup>62</sup>

Odtiaľto až do konca prednášky sa budeme venovať limite vysokých teplôt. V tejto limite rozvineme výraz v hranatej zátvorke vo vzťahu (154) do rádu  $1/T^2$  a dostaneme

$$\mu(F, T) = -k_B T \ln 4 + \frac{3}{4}\varepsilon - \frac{1}{4k_B T} \left( a^2 F^2 + aF\varepsilon + \frac{3}{8}\varepsilon^2 \right), \quad (157)$$

pričom jednotlivé členy sme zoradili podľa mocnín teploty. Náš výsledok pre chemický potenciál  $\mu$  teda platí do rádu  $1/T$ . Pre dĺžku polyméru odtiaľto dostávame

$$l(F, T) = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial F}\right)_T = l_0 + \frac{a^2 F}{2k_B T}, \quad l_0(T) = \frac{a\varepsilon}{4k_B T}. \quad (158)$$

Teda pri teplote  $T$  a nulovej pôsobiacej sile  $F$  má polymér rovnovážnu dĺžku  $l_0$ , ktorá sa skracuje pri raste teploty. Navyše, pri pôsobení konečnej sily  $F$  platí Hookov zákon  $F = K(l - l_0)$ , pričom však tuhosť  $K = 2k_B T/a^2$  polyméru rastie s rastúcou teplotou!

Vo zvyšku prednášky ozrejníme, odkiaľ sa berú spomínané anomálne vlastnosti polymérov. Najprv si všimnime, že pre Helmholtzovu voľnú energiu  $f$  (na jeden monomér) dostávame výsledok

$$f(l, T) = \mu + lF = -k_B T \ln 4 + k_B T \left(\frac{l}{a}\right)^2 + \frac{3}{4}\varepsilon - \frac{\varepsilon l}{2a} - \frac{\varepsilon^2}{32k_B T}. \quad (159)$$

Z tejto fundamentálnej rovnice v Helmholtzovej reprezentácii pre entropiu polyméru  $s(l, T)$  dostávame<sup>63</sup>

$$s(l, T) = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = k_B \ln 4 - k_B \left(\frac{l}{a}\right)^2 - \frac{\varepsilon^2}{32k_B T^2}. \quad (160)$$

<sup>62</sup>Striktne vzaté, bolo by potrebné skúmať limitu tohto výrazu pre  $T \rightarrow 0$ .

<sup>63</sup>Tento výraz vykazuje istú podobnosť s fenomenologickou formulou pre gumu (34). Nezabúdajme však, že ani fenomenologický popis v prednáške 4, ani tu prezentovaná teória nedávajú presný popis gumy, preto nemožno očakávať lepšiu zhodu medzi nimi.

Teda v limite nekonečnej teploty a pre dĺžku  $l = 0$  má entropia maximálnu možnú hodnotu  $k_B \ln 4$  (monomér sa môže nachádzať v jednom zo štyroch stavov). Pri vysokej ale konečnej teplote je entropia nižšia a natiahovanie polyméru entropiu ďalej znižuje. To samozrejme súhlasí s intuitívnym očakávaním, že počet mikrostavov polyméru klesá pri rastúcom  $l$ . Na druhej strane, pre energiu polyméru dostávame

$$e(l, T) = f + Ts = \frac{3}{4}\varepsilon - \frac{\varepsilon}{2} \frac{l}{a} - \frac{\varepsilon^2}{16k_B T}. \quad (161)$$

Vysokoteplotná limita energie  $3\varepsilon/4$  (pre  $l = 0$ ) zodpovedá priemeru všetkých možných energií monomérov, v súlade s očakávaniami. Navyiac si všimnime, že energia  $e$  klesá s rastúcim  $l$ . Aj tento výsledok je intuitívne zrejmý.

Keďže pre Helmholtzovu voľnú energiu platí  $f = e - Ts$ , sila  $F = K(l - l_0)$  pôsobiaca na koniec polyméru je súčtom mechanickej sily a tzv. entropickej sily:

$$F = \left( \frac{\partial f}{\partial l} \right)_T = \left( \frac{\partial e}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial s}{\partial l} \right)_T \equiv F_{\text{mech}} + F_s.$$

Explicitným derivovaním vzťahov (160) a (161) dostávame:

$$F_{\text{mech}} = \left( \frac{\partial e}{\partial l} \right)_T = -\frac{\varepsilon}{2a} \equiv -Kl_0, \quad F_s = -T \left( \frac{\partial s}{\partial l} \right)_T = \frac{2k_B T l}{a^2} \equiv Kl.$$

To znamená, že mechanická sila  $F_{\text{mech}}$  (ktorá nezávisí od dĺžky  $l$  ani od teploty  $T$ ) tlačí koniec polyméru smerom von, kým entropická sila  $F_s$  (úmerná  $l$  aj  $T$ ) ťahá koniec polyméru smerom dnu. Teda za elastické vlastnosti gumy je zodpovedná entropická sila.

### Cvičenia

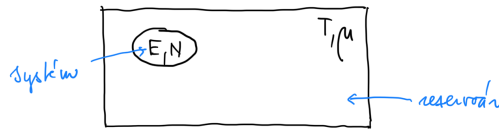
1. Vypočítajte entropiu, merné teplo  $c_p$ , rozťažnosť  $\alpha$  a stlačiteľnosť  $\kappa_T$  v jednorozmernom modeli tvrdých gúľ (152).
2. Nájdite veľkosť fluktuácií  $\langle (\Delta E)^2 \rangle$  a  $\langle \Delta E \Delta V \rangle$  v  $NpT$  súbore pre model (152).
3. Nájdite Gibbsovu voľnú energiu pre nasledovnú modifikáciu interakčnej energie jednorozmernom modeli tvrdých gúľ: nech  $U(x_1, \dots, x_N) = \sum_{i < j} V(x_i - x_j)$ , kde  $V(x) = \infty$  pre  $0 < x < b$  a  $V(x) = -\varepsilon$  pre  $b < x < 2b$ .
4. Derivovaním vzťahu (154) pre chemický potenciál polyméru nájdite formulu pre entropiu  $s = s(T, F)$ . Viete výsledok nezávisle skontrolovať pomocou výsledkov z prednášky?
5. V limite vysokých teplôt pre model polyméru vypočítajte rozťažnosť  $\alpha = \frac{1}{l}(\partial l / \partial T)_F$ , "natiahnuteľnosť"  $\kappa_T = \frac{1}{l}(\partial l / \partial F)_T$  a deriváciu  $(\partial S / \partial l)_T$ . Z termodynamiky vyplýva, že má platiť vzťah  $(\partial s / \partial l)_T = \alpha / \kappa_T$ . Overte to.
6. V limite vysokých teplôt ukážte, že merné teplo polyméru pri konštantnej dĺžke  $c_l$  nezávisí od natiahnutia  $l$ .
7. Vypočítajte chemický potenciál pre model polyméru v troch rozmeroch. Predpokladajte, že každý monomér má 6 možných orientácií. Za energie monomérov vezmite 0 v smere  $+x$  a  $\varepsilon$  v ostatných smeroch.

## 19 Grandkánonický súbor

V tejto prednáške budeme skúmať štatistické vlastnosti systému, ktorý si s rezervoárom vymieňa energiu a častice, ale jeho objem zostáva konštantný. Súbor mikrostavov  $n$  takéhoto systému spolu s ich pravdepodobnosťami  $p_n$  budeme nazývať grandkánonickým súborom. Náš výklad bude pritom veľmi podobný ako pri diskusii o súbore  $NpT$ .

### Pravdepodobnostné rozloženie mikrostavov systému

Nech skúmaný systém (ďalej často iba “systém”) je v kontakte s rezervoárom, s ktorým si vymieňa teplo a častice, ale objem systému nech je fixovaný. Skúmaný systém si teda možno predstaviť ako myslennú škatuľu s objemom  $V$  vnútri rezervoáru. Nech rezervoár je charakterizovaný teplotou  $T$  a chemickým potenciálom  $\mu$ . Predpokladáme, že rezervoár je oveľa väčší než skúmaný systém, preto jeho teplotu a chemický potenciál možno považovať za konštantné. Dvojicu “systém+rezervoár” budeme považovať za uzavretú sústavu s celkovou energiou  $E_{\text{tot}}$  a s celkovým počtom častíc  $N_{\text{tot}}$  a nazveme ju vesmírom. Počet mikrostavov vesmíru označme  $\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$ .



Nech skúmaný systém sa môže nachádzať v mikrostavoch  $n$  s energiami  $E_n$  a počtami častíc  $N_n$ . Našou úlohou bude vypočítať pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém sa nachádza v mikrostave  $n$ .

Ak sa systém nachádza v mikrostave  $n$  s energiou  $E_n$  a počtom častíc  $N_n$ , potom energia a počet častíc rezervoáru musia byť  $E_{\text{tot}} - E_n$  a  $N_{\text{tot}} - N_n$ . Existuje pritom množstvo mikrostavov rezervoáru s touto energiou a počtom častíc. Ich počet označme  $\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n)$ . Keďže celý vesmír je uzavretý a popísaný mikrokánickým súborom, pravdepodobnosť  $p_n$  môžeme počítat tak isto ako v prednáškach 13,17:

$$p_n = \frac{\text{priaznive prípady}}{\text{všetky prípady}} = \frac{\mathcal{N}_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n)}{\mathcal{N}_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} = \frac{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n) \right]}{\exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \right]},$$

kde v druhej rovnosti sme použili Boltzmannov vzťah medzi entropiou a počtom stavov. Indexy “res” a “tot” sa stále týkajú rezervoáru a vesmíru.

V rovnovážnom stave sa energia a počet častíc systému v kontakte s rezervoárom ustália na hodnotách, ktoré označme  $E$  a  $N$ . Z aditivity entropie potom vyplýva, že

$$S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) = S(E, N) + S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, N_{\text{tot}} - N),$$

t.j. entropia vesmíru je súčtom entropie skúmaného systému v rovnovážnom stave  $S \equiv S(E, N)$  a entropie rezervoáru. Preto pre pravdepodobnosť  $p_n$  mikrostavu  $n$  systému platí

$$p_n = e^{-S/k_B} \times \exp \left[ \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n) - \frac{1}{k_B} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, N_{\text{tot}} - N) \right].$$

Ale keďže energia  $E_{\text{tot}}$  a počet častíc  $N_{\text{tot}}$  sú omnoho väčšie než všetky zmysluplné energie a počty častíc systému, pri výpočte entropie  $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n)$  môžeme použiť Taylorov rozvoj  $S_{\text{res}}$  okolo energie  $E_{\text{tot}} - E$  a počtu častíc  $N_{\text{tot}} - N$  a zastaviť sa v prvom ráde:

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, N_{\text{tot}} - N) + \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E} \right)_N (E - E_n) + \left( \frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial N} \right)_E (N - N_n).$$

Ak teraz využijeme, že pre teplotu a chemický potenciál rezervoáru platí  $1/T = (\partial S_{\text{res}}/\partial E)_N$  a  $\mu/T = -(\partial S_{\text{res}}/\partial N)_E$ , odiaľto dostaneme

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_n, N_{\text{tot}} - N_n) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E, N_{\text{tot}} - N) + \frac{1}{T}(E - E_n) - \frac{\mu}{T}(N - N_n). \quad (162)$$

Teraz nastáva drobná odchýlka od prednášok 13 a 17, v ktorých sme ukázali, že v rozdelení pravdepodobností figurujú známe voľné energie: Helmholtzova alebo Gibbsova. V grandkánonom súbore figuruje iná, tzv. grandkánonická alebo veľká voľná energia (prípadne veľký potenciál)  $\Omega$ , ktorá je definovaná vzťahom

$$\Omega = E - TS - \mu N, \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (163)$$

Teda veľký potenciál vzniká z energie  $E = E(S, V, N)$  Legendreovou transformáciou premenných  $S$  a  $N$ . Preto  $\Omega$  je funkciou  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ , t.j. presne tých premenných, ktoré charakterizujú grandkánonický súbor. Keď je veľký potenciál  $\Omega$  vyjadrený ako funkcia svojich prirodzených premenných  $T, V, \mu$ , poskytuje nám rovnako úplný popis termodynamických vlastností ako ktorýkoľvek iný potenciál.

Ak použijeme definíciu  $\Omega$ , po dosadení Taylorovho rozvoja (162) do vzťahu pre  $p_n$  dostaneme konečný výsledok

$$p_n = \exp\left(\frac{\Omega - \mathcal{E}_n}{k_B T}\right), \quad (164)$$

kde sme mikrostavy  $n$  charakterizovali ich “veľkými energiami”  $\mathcal{E}_n = E_n - \mu N_n$ . Vzťah (164) udáva hľadanú pravdepodobnosť  $p_n$  toho, že systém s objemom  $V$  sa pri zadaných teplote  $T$  a chemickom potenciáli  $\mu$  nachádza v mikrostave  $n$ .

Pre súčet pravdepodobností  $p_n$  samozrejme musí platiť  $\sum_n p_n = 1$ . Z (164) preto zároveň vyplýva, že musí platiť

$$p_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n}{k_B T}\right), \quad \mathcal{Z} = \sum_n \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_n}{k_B T}\right). \quad (165)$$

Veličina  $\mathcal{Z}$  sa nazýva veľkou štatistickou sumou. Keďže veľké energie  $\mathcal{E}_n(V, \mu)$  jednotlivých mikrostavov vo všeobecnosti závisia od objemu škatule  $V$  a chemického potenciálu  $\mu$ , veľká štatistická suma je zjavne funkciou premenných  $V, T, \mu$ . Recept na výpočet  $\mathcal{Z}(V, T, \mu)$  je opäť (v princípe) jednoduchý: v prvom kroku je potrebné nájsť všetky možné mikrostavy systému  $n$  (v predpísanom objeme, ale s ľubovoľnou energiou a ľubovoľným počtom častíc), potom každému z nich priradiť jeho veľkú energiu  $\mathcal{E}_n$ , a nakoniec vykonať sumáciu v rovnici (165).

### Grandkánonický súbor a termodynamika

Ak porovnáme rovnice (164) a (165), veľký potenciál systému môžeme vyjadriť pomocou veľkej štatistickej sumy:

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}. \quad (166)$$

To znamená, že zo známej veľkej štatistickej sumy  $\mathcal{Z}$  vieme vypočítať veľký potenciál ako funkciu jeho prirodzených premenných  $V, T, \mu$ . Inými slovami, pri známom  $\mathcal{Z}(V, T, \mu)$  poznáme fundamentálnu rovnicu  $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ , a preto aj všetky rovnovážne vlastnosti skúmaného systému.

V ďalšom výklade ukážeme, že termodynamické veličiny, ktoré možno získať derivovaním fundamentálneho vzťahu (166), možno prirodzene interpretovať aj štatisticky, pomocou znalosti pravdepodobnostnej funkcie  $p_n$ .

### Prvé derivácie veľkého potenciálu $\Omega$ : entropia, počet častíc, energia a tlak

Postupovať budeme veľmi podobne ako v prednáškach 13,17, pričom definičné vzťahy pre termodynamické veličiny odčítame z (163):

(i) Pre entropiu platí

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{k_B T}{\mathcal{Z}} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T}\right)_{N, \mu} = k_B \sum_n p_n \left[\ln \mathcal{Z} + \frac{\mathcal{E}_n}{k_B T}\right],$$

kde sme v druhom kroku využili, že  $\sum_n p_n = 1$ . Ak si teraz pomocou (165) uvedomíme, že výraz v hranatej zátvorke je rovný  $-\ln p_n$ , dostaneme odtiaľto Gibbsov vzťah pre entropiu:

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n. \quad (167)$$

Tento výsledok je formálne totožný s výrazmi (112) a (141) získanými pre kánonický a  $NpT$  súbory.

(ii) Pre rovnovážny počet častíc platí

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_n p_n N_n \quad (168)$$

(iii) Pre rovnovážnu hodnotu energie platí  $E = \Omega + TS + \mu N$ , preto (ak využijeme vzťahy (166) a (168), ako aj medzivýsledok pre entropiu) dostávame

$$E = -k_B T \ln \mathcal{Z} + T \left( k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{1}{T} \sum_n p_n \mathcal{E}_n \right) + \mu \sum_n p_n N_n = \sum_n p_n E_n. \quad (169)$$

(iv) Pre rovnovážny tlak platí

$$p = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = -k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \sum_n p_n \pi_n, \quad (170)$$

kde sme opäť zaviedli “tlak mikrostavu”  $\pi_n = -(\partial \mathcal{E}_n / \partial V)_\mu = -(\partial E_n / \partial V)$ .

Teda rovnovážny počet častíc  $N$ , energia  $E$  aj tlak  $p$  sú všetky popísané prirodzenou formulou: váženým priemerom veličín charakterizujúcich mikrostavy  $N_n$ ,  $E_n$  a  $\pi_n$  s váhovacími faktormi  $p_n$ .

### Druhé derivácie $\Omega$ : fluktuácie v grandkónonickom súbore

Ľahko možno overiť nasledovné výsledky pre druhé derivácie veľkého potenciálu  $\Omega$ :

(i) Stredný počet častíc  $N$  je pri fixovaných  $V, T$  rastúcou funkciou chemického potenciálu (použi (168)):

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_n N_n \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \exp \frac{\Omega - \mathcal{E}_n}{k_B T} \right)_{V,T} = \frac{1}{k_B T} \langle (\Delta N)^2 \rangle. \quad (171)$$

(ii) Stredná hodnota veľkej energie  $\mathcal{E}$  je pri fixovaných  $V, \mu$  rastúcou funkciou teploty (použi (169)):

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_n \mathcal{E}_n \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp \frac{\Omega - \mathcal{E}_n}{k_B T} \right)_{V,\mu} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle. \quad (172)$$

(iii) Teplotná závislosť  $N$  pri fixovaných  $V, \mu$  nemá fixované znamienko (použi (168)):

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \sum_n N_n \frac{\partial}{\partial T} \left( \exp \frac{\Omega - \mathcal{E}_n}{k_B T} \right)_{V,\mu} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \Delta N \Delta \mathcal{E} \rangle. \quad (173)$$

### Príklad: adsorpcia atómov na povrchu kryštálu

Skúmame kryštál, ktorý na povrchu obsahuje  $M$  pozícií, na ktorých sa môže zachytiť atóm  $A$ . Každá z pozícií pritom môže byť buď neobsadená, alebo obsadená jediným atómom. Energiu adsorbovaného atómu označme  $\varepsilon$ . Nech povrch kryštálu je v rovnováhe s okolitým plynom častíc  $A$ , ktorý má teplotu  $T$  a chemický potenciál  $\mu$ . Nájdite stredný počet  $N$  atómov adsorbovaných na povrchu kryštálu.

Riešenie. Povrch kryštálu môžeme popísať ako grandkónonický súbor atómov  $A$ . Mikrostavy  $n$  sú charakterizované obsadzovacími číslami  $x_i$  na jednotlivých pozíciách  $i = 1, \dots, M$ , pričom  $x_i$  môžu nadobúdať len dve hodnoty:  $x_i = 0$  alebo  $x_i = 1$ . Veľká energia mikrostavu povrchu charakterizovaného postupnosťou  $\{x\}$  je

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^M (\varepsilon - \mu) x_i,$$

preto veľká štatistická suma povrchu je

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{x\}} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \sum_i (\varepsilon - \mu) x_i \right) = \left[ \sum_{x=0}^1 \exp \left( -\frac{(\varepsilon - \mu)x}{k_B T} \right) \right]^M = \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right]^M,$$

kde v druhom kroku sme využili, že jednotlivé pozície na povrchu sú navzájom nezávislé. Preto veľká štatistická suma pre povrch má tvar

$$\Omega(M, T, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -M k_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right) \right]. \quad (174)$$

Všimnime si, že rolu objemu hrá v našom príklade celkový počet mriežkových pozícií  $M$ . Pre stredný počet atómov v systéme (t.j. obsadených pozícií) potom dostávame

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{M, T} = \frac{M}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) + 1}.$$

Teda ak je energia adsorbovaných atómov väčšia než chemický potenciál v okolitom plyne,  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$ , potom  $N \ll M$  a takmer žiadne pozície nebudú obsadené. Ak je naopak energia adsorbovaných atómov malá oproti  $\mu$ , presnejšie ak  $\mu - \varepsilon \gg k_B T$ , potom  $N \approx M$  a takmer všetky pozície budú obsadené.

Vzťah medzi počtom častíc  $N$  a počtom pozícií  $M$  možno interpretovať aj tak, že stredná obsadenosť zvolenej pozície je

$$f = \frac{1}{\exp \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) + 1}. \quad (175)$$

My sme k tomuto výsledku prišli termodynamicky, ale možno ho odvodiť aj štatisticky, keďže pravdepodobnosť realizácie mikrostavu  $n$  celého povrchu možno napísať ako súčin pravdepodobností realizácie jednotlivých  $x_i$ .

### Cvičenia

1. Ukážte, že pre veľký potenciál jednozložkového systému platí  $\Omega = -pV$ .
2. Dokážte vzťahy (171), (172) a (173).
3. Dokážte vzťah (175) výpočtom strednej hodnoty  $\langle x_i \rangle$ . Ďalej ukážte, že ak je rezervoár častíc tvorený ideálnym plynom s (parciálnym) tlakom  $p$  skúmaných častíc, potom tento vzťah možno zapísať v tvare tzv. Langmuirovej absorpčnej izotermy  $f = p/(p_0 + p)$ . Nájdite veľkosť tlaku  $p_0(T)$ .
4. Preskúmajte modifikovaný model adsorpcie, v ktorom budete stále žiadať, aby na danej pozícii mohol byť adsorbovaný iba žiaden alebo jeden atóm. Predpokladajte však, že adsorbovaný atóm sa môže nachádzať v jednom z dvoch stavov, ktorých energie sú  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$ .
5. Preskúmajte modifikovaný model adsorpcie, v ktorom budete predpokladať, že na danej pozícii môže byť adsorbovaný žiaden atóm, jeden atóm, alebo dva atómy. Predpokladajte, že energie týchto troch konfigurácií sú 0,  $\varepsilon_1$ , alebo  $\varepsilon_2$ , pričom  $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1 + U$ . Aký je fyzikálny význam energie  $U$ ?
6. Nájdite výraz pre pravdepodobnosť mikrostavu  $p_n$  systému s dvomi typmi častíc v kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$  a s chemickými potenciálmi  $\mu_1$  pre častice typu 1 a  $\mu_2$  pre častice typu 2. Platí pre veľký potenciál vzťah  $\Omega = -pV$ ?
7. Predpokladajme, že molekuly hemoglobínu sa môžu nachádzať v jednom z troch stavov: i) neobsadené, ii) obsadené jednou molekulou  $O_2$  a iii) obsadené jednou molekulou  $CO$ . Tieto tri stavy hemoglobínu nech majú po rade energie 0,  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$ . Definujme aktivity molekúl  $O_2$  a  $CO$  vzťahmi  $z_i = \exp[\mu_i/(k_B T)]$ . Nech aktivita molekúl  $O_2$  je  $z_1 = 1 \times 10^{-5}$ . Nájdite väzobné energie  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$ , ak poznáme nasledujúce dva výsledky pre pravdepodobnosť  $f_1$  naviazania molekuly  $O_2$  na hemoglobín: 1) pre rezervoár s aktivitou  $z_2 = 0$  (aká je vtedy koncentrácia  $CO$ ?) je  $f_1 = 0.9$ . 2) pre rezervoár s aktivitou  $z_2 = 1 \times 10^{-7}$  je  $f_1 = 0.1$ .



## 20 Kvantový popis ideálnych plynov

V tejto prednáške predstavíme dôsledne kvantovomechanický opis ideálnych plynov.

### Kvantové stavy jednej voľnej častice

V klasickej fyzike je stav bezštruktúrnej častice popísaný polohovým vektorom  $\mathbf{x}$  a hybnosťou častice  $\mathbf{p}$ . V kvantovej mechanike však nie je možné súčasne určiť polohu a hybnosť častice. Namiesto toho stav častice popisujeme vlnovou funkciou  $\psi(\mathbf{x})$ . Dynamické vlastnosti častice popisuje operátor energie, tzv. hamiltonián. V prípade voľnej bezštruktúrnej častice má hamiltonián tvar

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (176)$$

Našou úlohou je nájsť vlastné stavy hamiltoniánu, t.j. vyriešiť bezčasovú Schrödingerovu rovnicu  $H\psi = \varepsilon\psi$ . Podľa pravidiel kvantovej mechaniky sa totiž častica môže nachádzať iba v niektorom z takto nájdených stavov  $\psi(\mathbf{x})$ , tzv. vlastných stavov hamiltoniánu, alebo v lineárnej kombinácii takýchto stavov. V našom zjednodušenom výklade však budeme predpokladať, že prípustné sú výlučne iba vlastné stavy hamiltoniánu.<sup>64</sup>

Pre jednoduchosť budeme predpokladať, že častica je uväznená v škatuli tvaru kocky s rozmermi  $V = L \times L \times L$ , pričom potenciálna energia pre časticu je vonku kocky nekonečná. Inými slovami, častica je uväznená v trojrozmernej nekonečne hlbokoj jame. Preto vlnová funkcia musí na hraniciach škatule nadobúdať nulovú hodnotu. Ako je známe, vlastné stavy hamiltoniánu (176) s touto okrajovou podmienkou majú tvar

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin k_1 x \sin k_2 y \sin k_3 z, \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3),$$

kde  $n_1, n_2, n_3$  figurujúce vo výraze pre "vlnový vektor"<sup>65</sup> sú prirodzené čísla, podobne ako v prípade módov rezonátora skúmaných v prednáške 15. Energia častice v stave  $\psi_{\mathbf{k}}$ , t.j. vlastná hodnota  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  v bezčasovej Schrödingerovej rovnici  $H\psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$ , má tvar

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{(\hbar\mathbf{k})^2}{2m} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (177)$$

Ak máme do činenia s bezštruktúrnymi časticami so spinom  $\mathcal{S} = 0$ , potom ich stavy sú plne charakterizované zadáním vlnového vektora  $\mathbf{k}$ . Na druhej strane, ak popisujeme (inak bezštruktúrne) častice s nenulovým spinom  $\mathcal{S}$ , potom ich pohybový stav je podľa kvantovej mechaniky plne zadáný dvojicou údajov: vlnovým vektorom  $\mathbf{k}$  a priemetom spinu na zvolenú os, ktorý budeme označovať  $\sigma$ . Priemet spinu  $\sigma$  môže nadobúdať jednu z  $2\mathcal{S} + 1$  hodnôt  $\mathcal{S}, \mathcal{S} - 1, \dots, -\mathcal{S} + 1, -\mathcal{S}$ . Energia častice v stave  $\mathbf{k}, \sigma$  však od  $\sigma$  nezávisí a stále je daná vzťahom (177).

### Kvantové stavy systému s mnohými voľnými časticami

Hamiltonián pre systém  $N$  neinteragujúcich bezštruktúrnych voľných častíc je jednoduchým súčtom ich kinetických energií, a preto má tvar

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (178)$$

Vlastné stavy systému s hamiltoniánom (178) možno charakterizovať nasledovným spôsobom: Keďže častice navzájom neinteragujú, každá z nich obsadzuje niektorý z vlastných stavov jednočasticového hamiltoniánu (176), povedzme stav  $\mathbf{k}, \sigma$ . Vo výsledku je teda každý jednočasticový stav  $\mathbf{k}, \sigma$  obsadený  $x_{\mathbf{k}\sigma}$  časticami. Číslo  $x_{\mathbf{k}\sigma}$  nazývame obsadzovacím číslom (pre "mód"  $\mathbf{k}\sigma$ ). Stav celého mnohočasticového systému (t.j. mikrostav  $n$  termodynamického systému) je potom úplne charakterizovaný obsadzovacími číslami  $\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}$  pre všetky prípustné jednočasticové stavy  $\mathbf{k}, \sigma$ .

<sup>64</sup>Všeobecnejší výklad je možný, ale používa pojem matice hustoty, ktorý ide nad rámec tejto prednášky.

<sup>65</sup>Striktne vzaté, pojem vlnového vektora používame iba v prípade bežiacich vĺn. V našom prípade však majú riešenia charakter stojatých vĺn.

Pre celkový počet častíc  $N$  a celkovú energiu  $E$  v mikrostave  $\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}$  potom platí

$$N(\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} x_{\mathbf{k}\sigma}, \quad E(\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (179)$$

kde sumácia sa vedie cez všetky jednočasticové stavy  $\mathbf{k}, \sigma$ . Výrazy pre počet častíc a energiu sú teda súčtami príspevkov navzájom nezávislých “módov”  $\mathbf{k}, \sigma$ . Z výsledku (179) navyše ľahko nájdeme aj výraz pre veľkú energiu  $\mathcal{E} = E - \mu N$ .

### Grandkánonický opis ideálneho plynu

Keďže sumácia cez mikrostavy je ekvivalentná sumácii cez všetky postupnosti  $\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}$ , pre veľkú štatistickú sumu ideálneho plynu dostávame vyjadrenie

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}(\{x_{\mathbf{k}\sigma}\})}{k_B T}\right) = \sum_{\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) x_{\mathbf{k}\sigma}\right) = \prod_{\mathbf{k}\sigma} z_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (180)$$

kde v poslednej rovnosti sme využili, že “módy”  $\mathbf{k}, \sigma$  sú navzájom nezávislé. Príspevok módu  $\mathbf{k}, \sigma$  k veľkej štatistickej sume je pritom daný vzťahom

$$z_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_x \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} x\right) \equiv \sum_x (q_{\mathbf{k}})^x, \quad q_{\mathbf{k}} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right), \quad (181)$$

kde suma cez  $x$  prebieha cez všetky prípustné obsadzovacie čísla pre stav  $\mathbf{k}, \sigma$ . Pre veľký potenciál ideálneho plynu teda dostávame výsledok

$$\Omega = -k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln z_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (182)$$

Keďže jednotlivé “módy”  $\mathbf{k}, \sigma$  sú navzájom nezávislé, pravdepodobnosť realizácie mikrostavu  $\{x_{\mathbf{k}\sigma}\}$  je daná súčinom pravdepodobností  $p_{\mathbf{k}\sigma}(x_{\mathbf{k}\sigma})$  toho, že obsadzovacie číslo pre stav  $\mathbf{k}, \sigma$  je  $x_{\mathbf{k}\sigma}$ . Tieto pravdepodobnosti sú v grandkánonickom súbore dané vzťahom

$$p_{\mathbf{k}\sigma}(x) = \frac{1}{z_{\mathbf{k}\sigma}} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} x\right) = \frac{1}{z_{\mathbf{k}\sigma}} (q_{\mathbf{k}})^x. \quad (183)$$

Od tohto okamihu musíme zobrať do úvahy, s akými časticami máme do činenia. Podľa kvantovej mechaniky existujú dva typy častíc: bozóny a fermióny. Tieto prípady teraz preskúmame každý zvlášť.

### Plyn neinteragujúcich bozónov

Bozóny sú častice s celočíselným spinom, t.j.  $\mathcal{S}$  nadobúda hodnoty  $0, 1, 2, \dots$ . Napríklad atómy izotopu  $^4\text{He}$  majú v základnom stave spin  $\mathcal{S} = 0$ . Ďalším príkladom bozónov sú častice prenášajúce interakcie, napríklad fotóny.

Ukazuje sa, že v prípade bozónov môže byť skúmaný mód obsadený akýmkoľvek počtom častíc, t.j. prípustné obsadzovacie čísla v (181) sú  $x = 0, 1, 2, \dots$ . V takom prípade príspevok módu  $\mathbf{k}, \sigma$  k veľkej štatistickej sume je

$$z_{\mathbf{k}\sigma} = 1 + q_{\mathbf{k}} + q_{\mathbf{k}}^2 + \dots = \frac{1}{1 - q_{\mathbf{k}}},$$

kde sme využili výsledok pre súčet nekonečného geometrického radu. Po dosadení tohto výsledku do (182) tak dostávame výsledok pre veľký potenciál ideálneho plynu bozónov:

$$\Omega = k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln \left[ 1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) \right]. \quad (184)$$

Veľký potenciál je explicitnou funkciou  $T, \mu$  a vďaka závislosti vlnových vektorov  $\mathbf{k}$  od veľkosti systému aj funkciou objemu. Teda (184) je hľadanou fundamentálnou rovnicou pre bozónový plyn.

Ak ďalej v (183) použijeme výsledok pre  $z_{\mathbf{k}\sigma}$ , potom pre pravdepodobnosť  $p_{\mathbf{k}\sigma}(x)$  prítomnosti  $x$  častíc v stave  $\mathbf{k}, \sigma$  dostaneme

$$p_{\mathbf{k}\sigma}(x) = (1 - q_{\mathbf{k}})(q_{\mathbf{k}})^x.$$

Pre mnoho úvah je užitočné poznať aj strednú hodnotu  $n_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \langle x_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \sum_{x=0}^{\infty} x p_{\mathbf{k}\sigma}(x)$  obsadzovacieho čísla pre stav  $\mathbf{k}, \sigma$ . Dostávame pre ňu

$$\langle x_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = (1 - q_{\mathbf{k}}) \sum_{x=0}^{\infty} x q_{\mathbf{k}}^x = (1 - q_{\mathbf{k}}) q_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial q_{\mathbf{k}}} \left[ \sum_{x=0}^{\infty} q_{\mathbf{k}}^x \right] = (1 - q_{\mathbf{k}}) q_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial q_{\mathbf{k}}} \left[ \frac{1}{1 - q_{\mathbf{k}}} \right] = \frac{q_{\mathbf{k}}}{1 - q_{\mathbf{k}}},$$

kde sme v druhom kroku použili trik s deriváciou sumy podľa parametra. Ak teraz využijeme explicitný výraz pre  $q_{\mathbf{k}}$ , napokon pre stredný počet častíc v stave  $\mathbf{k}, \sigma$  dostaneme vzťah

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (185)$$

Tento výsledok sa nazýva *Boseho-Einsteinovým rozdelením*.

Všimnime si, že výsledok z prednášky 14 pre stredný počet kvánt harmonického oscilátora je špeciálnym prípadom Boseho-Einsteinovho rozdelenia, v ktorom treba vziať  $\mu = 0$ . Skutočnosť, že pre kvantá harmonického oscilátora platí  $\mu = 0$ , pritom možno zdôvodniť nasledovne. Nech  $F(N, T, V)$  je Helmholtzova voľná energia oscilátora s  $N$  kvantami pri teplote  $T$  v systéme s objemom  $V$ . Pretože veličina  $N$  nie je diktovaná žiadnym zákonom zachovania, v rovnovážnom stave sa počet kvánt  $N$  nastaví tak, aby minimalizoval voľnú energiu. Preto musí platiť  $(\partial F / \partial N)_{V,T} = 0$ . Ale na druhej strane je chemický potenciál definovaný vzťahom  $\mu = (\partial F / \partial N)_{V,T}$ . Z porovnania týchto výrazov vyplýva, že musí platiť  $\mu = 0$ .<sup>66</sup>

### Plyn neinteragujúcich fermiónov

Fermióny sú častice s polčíselným spinom, t.j.  $\mathcal{S}$  nadobúda hodnoty  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ . Napríklad elektróny, protóny a neutróny sú fermióny so spinom  $\mathcal{S} = \frac{1}{2}$ .

Ukazuje sa, že v prípade fermiónov môže byť daný jednočasticový stav buď prázdny, alebo obsadený jedinou časticou. Preto dovolené obsadzovacie čísla v danom "móde" sú  $x = 0$  a  $x = 1$ . Nemožnosť obsadiť jednočasticový stav viac než jednou časticou sa nazýva Pauliho vylučovacím princípom. Podľa (181) je preto príspevok módu  $\mathbf{k}, \sigma$  k veľkej štatistickej sume fermiónového plynu rovný

$$z_{\mathbf{k}\sigma} = 1 + q_{\mathbf{k}}.$$

Po dosadení tohto výsledku do (182) tak dostávame výsledok pre veľký potenciál ideálneho plynu fermiónov:

$$\Omega = -k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} \right) \right]. \quad (186)$$

Podobne ako v prípade bozónov, aj (186) je fundamentálnou rovnicou, tentokrát pre fermiónový plyn.

Ak ďalej v (183) použijeme výsledok pre  $z_{\mathbf{k}\sigma}$ , potom pre pravdepodobnosť  $p_{\mathbf{k}\sigma}(x)$  že v stave  $\mathbf{k}, \sigma$  je prítomných  $x$  fermiónov dostaneme

$$p_{\mathbf{k}\sigma}(x) = \frac{(q_{\mathbf{k}})^x}{1 + q_{\mathbf{k}}},$$

pričom dovolené sú iba dve hodnoty  $x$ , 0 a 1. Pre strednú hodnotu  $n_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \langle x_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \sum_{x=0}^1 x p_{\mathbf{k}\sigma}(x)$  obsadzovacieho čísla pre stav  $\mathbf{k}, \sigma$  preto dostávame

$$\langle x_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = 0 \times p_{\mathbf{k}\sigma}(0) + 1 \times p_{\mathbf{k}\sigma}(1) = \frac{q_{\mathbf{k}}}{1 + q_{\mathbf{k}}}.$$

<sup>66</sup>Tento istý argument platí aj pre chemický potenciál fotónov a fonónov.

Ak teraz využijeme explicitný výraz pre  $q_{\mathbf{k}}$ , napokon pre stredný počet častíc v stave  $\mathbf{k}, \sigma$  dostaneme vzťah

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (187)$$

Tento výsledok sa nazýva *Fermiho-Diracovým rozdelením*. Všimnime si formálnu podobnosť medzi Maxwellovým, Boseho-Einsteinovým a Fermiho-Diracovým rozdelením.

### Cvičenia

1. Derivovaním výrazu pre veľký potenciál (184) nájdite rovnovážny počet bozónov  $N$  a entropiu  $S$ . Pomocou nich vypočítajte rovnovážnu energiu  $E$ . Výsledky pre  $N$  a  $E$  interpretujte pomocou vzťahov (179) a (185).
2. Derivovaním výrazu pre veľký potenciál (186) nájdite rovnovážny počet fermiónov  $N$  a entropiu  $S$ . Pomocou nich vypočítajte rovnovážnu energiu  $E$ . Výsledky pre  $N$  a  $E$  interpretujte pomocou vzťahov (179) a (187).
3. Preskúmajte Fermiho-Diracovo rozdelenie (187) ako funkciu energie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  v limitných prípadoch malého a veľkého chemického potenciálu  $\mu \ll -k_B T$  a  $\mu \gg k_B T$ .
4. Preskúmajte Boseho-Einsteinovo rozdelenie (185) ako funkciu energie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  v limitných prípadoch malého a veľkého chemického potenciálu  $\mu \ll -k_B T$  a  $0 > \mu \gg -k_B T$ . (Prečo nemôže byť chemický potenciál bozónov kladný?)
5. Nájdite fluktuácie obsadenosti jednočasticového stavu  $\langle (\Delta n_{\mathbf{k}\sigma})^2 \rangle$  pre prípad fermiónov a pre prípad bozónov. Pomôcka: využite identitu  $\sum_{n=0}^{\infty} n^2 q^n = q(q+1)/(1-q)^3$ . Ďalej ukážte, že platí  $\langle (\Delta n_{\mathbf{k}\sigma})^2 \rangle = k_B T (\partial n_{\mathbf{k}\sigma} / \partial \mu)_T$ .

## 21 Klasická limita. Bozónový plyn pri nízkych teplotách

V tejto prednáške najskôr preskúmame správanie kvantových ideálnych plynov pre oba typy častíc pri vysokých teplotách. Ukážeme, že v tejto limite sa naše výsledky redukujú na známe výsledky pre klasický ideálny plyn. Potom preskúmame správanie bozónov pri nízkych teplotách.

### Kvantové plyny: sumár výsledkov

Kvôli prehľadnosti teraz uveďme tie výsledky pre kvantové plyny, ktoré závisia od typu častíc.

#### Bozóny

Veľký potenciál  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  a Boseho-Einsteinov vzťah pre stredný počet častíc  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  v stave  $\mathbf{k}, \sigma$ :

$$\Omega = k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} \right) \right], \quad n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\exp \left( \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T} \right) - 1}. \quad (188)$$

Odtiaľto dostávame výsledok pre entropiu  $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{V,\mu}$ , pozri cvičenia:

$$S = k_B \sum_{\mathbf{k}\sigma} [(1 + n_{\mathbf{k}\sigma}) \ln(1 + n_{\mathbf{k}\sigma}) - n_{\mathbf{k}\sigma} \ln n_{\mathbf{k}\sigma}]. \quad (189)$$

#### Fermióny

Veľký potenciál  $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$  a Fermiho-Diracov vzťah pre stredný počet častíc  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  v stave  $\mathbf{k}, \sigma$ :

$$\Omega = -k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} \right) \right], \quad n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\exp \left( \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T} \right) + 1}. \quad (190)$$

Odtiaľto dostávame výsledok pre entropiu  $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{V,\mu}$ , pozri cvičenia:

$$S = -k_B \sum_{\mathbf{k}\sigma} [(1 - n_{\mathbf{k}\sigma}) \ln(1 - n_{\mathbf{k}\sigma}) + n_{\mathbf{k}\sigma} \ln n_{\mathbf{k}\sigma}]. \quad (191)$$

### Kvantové plyny: výsledky rovnaké pre obe štatistiky

Pre celkový počet častíc  $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{V,T}$  a pre celkovú energiu systému  $E = \Omega + TS + \mu N$  pre obe štatistiky dostávame

$$N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}, \quad E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}. \quad (192)$$

Podobne pre tlak dostávame pre obe štatistiky

$$p = - \left( \frac{\partial\Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \left( - \frac{\partial\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial V} \right). \quad (193)$$

Pre energie jednočasticových stavov pritom podľa prednášky 20 platí

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad - \left( \frac{\partial\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial V} \right) = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{V}.$$

Z porovnania výsledkov (192) a (193) preto dostávame stavovú rovnicu kvantového ideálneho plynu

$$pV = \frac{2}{3} E, \quad (194)$$

ktorá opäť platí pre plyny s oboma štatistikami (a pre všetky teploty).

### Klasická limita $\mu \ll -k_B T$

Predpokladajme, že chemický potenciál častíc je záporný a spĺňa nerovnosť  $\mu \ll -k_B T$ . V takom prípade platí  $\exp[-\mu/(k_B T)] \gg 1$  a člen  $\pm 1$  v menovateli výrazov pre stredný počet častíc  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  možno pre obe štatistiky zanedbať. Tak dostávame

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = \exp \left( \frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T} \right) \ll 1, \quad (195)$$

t.j. Maxwellovo rozdelenie pre klasický ideálny plyn (107). Všimnime si, že vzhľadom na ostrú nerovnosť v (195) možno veľký potenciál pre oba typy častíc zapísať v tvare

$$\Omega = -k_B T \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) = -(2\mathcal{S} + 1)k_B T \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right),$$

kde v druhej rovnosti sme využili, že spin  $\mathcal{S}$  má  $2\mathcal{S} + 1$  priemetov na zvolenú os. Ak ďalej prejdeme od sumácie k integrácii, dostaneme

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2mk_B T}\right) = V \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) \right]^3 = \frac{V}{\lambda^3},$$

kde  $\lambda$  je termálna dĺžka:<sup>67</sup>

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

Preto pre veľký potenciál v klasickej limite dostávame výsledok

$$\Omega = -(2\mathcal{S} + 1)k_B T \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \frac{V}{\lambda^3}. \quad (196)$$

Pre rovnovážny počet častíc teda platí

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right) = (2\mathcal{S} + 1) \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \frac{V}{\lambda^3}. \quad (197)$$

Ak z rovnice (197) vyjadríme chemický potenciál, dostaneme

$$\mu = k_B T \ln \frac{\lambda^3}{(2\mathcal{S} + 1)v}. \quad (198)$$

Teraz sa môžeme vyjadriť k oblasti platnosti klasického priblíženia. Má totiž platiť podmienka  $\mu/(k_B T) \ll -1$ . To je však možné len vtedy, keď výraz pod logaritmom v (198) spĺňa podmienku  $\lambda^3 \ll (2\mathcal{S} + 1)v$ . Ak teraz využijeme explicitný výraz pre termálnu dĺžku  $\lambda$  a zanedbáme číselné faktory rádu 1, dostaneme odtiaľto podmienku platnosti klasického priblíženia

$$k_B T \gg \frac{1}{(2\mathcal{S} + 1)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mv^{2/3}}.$$

Klasické priblíženie je teda platné v limite dostatočne vysokých teplôt. Energia na pravej strane nerovnosti je rádovo rovná energii častice v škatuli s objemom  $v$ , t.j. zhruba v objeme vymedzenom skúmanej častici okolitými časticami. Táto energia je malá pre ťažké častice, riedky plyn alebo pre častice s veľkým spinom  $\mathcal{S}$ .

Nakoniec ešte preskúmame otázku, či náš súčasný plne kvantový výpočet reprodukuje kváziklasické úvahy z prednášok 11, 12 a 14. Pre konkrétnosť hľadáme povedzme fundamentálnu rovnicu pre Helmholtzovu voľnú energiu, pre ktorú platí  $F = \Omega + \mu N$ . Ak sem dosadíme  $\Omega = -k_B T N$ , čo vyplýva z porovnania rovníc (196) a (197), a ak naviac použijeme výsledok (198) pre  $\mu$ , dostaneme

$$F(N, T, V) = -Nk_B T \left[ 1 + \ln(2\mathcal{S} + 1) + \ln \frac{V}{N\lambda^3} \right]. \quad (199)$$

Rovnaký výsledok sme dostali aj v prednáške 14, v ktorej sme skúmali špeciálny prípad častíc so spinom  $\mathcal{S} = 0$ . Je dôležité si uvedomiť, že takto sme zároveň nepriamo potvrdili semiklasické úvahy o zrnitosti fázového priestoru a o Gibbsovom faktore z prednášky 11.

### Bozónový plyn pri teplote $T = 0$

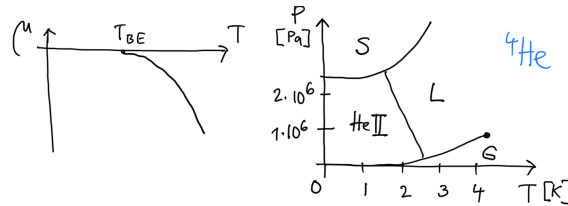
Vo zvyšku tejto prednášky budeme skúmať ideálny plyn bozónov, ktorých počet sa zachováva. Nemáme

<sup>67</sup>Substitúciou  $\hbar k = p$  totiž dostaneme definičný vzťah pre  $\lambda$  z prednášky 14.

teda na mysli napríklad fotóny, ktorých počet nie je fixovaný zákonmi zachovania. Pre konkrétnosť sa obmedzíme na prípad bozónov so spinom  $\mathcal{S} = 0$ , ako napríklad atómy izotopu  $^4\text{He}$ . Celkový počet bozónov v systéme je daný vzťahom

$$N = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (200)$$

Pokiaľ nás zaujímajú vlastnosti systému s predpísaným počtom častíc, potom rovnica (200) je implicitnou rovnicou pre chemický potenciál  $\mu$ : máme ho nastaviť tak, aby suma na pravej strane dala hodnotu predpísanú ľavou stranou.



Najprv si všimnime, že chemický potenciál musí byť menší než najmenšia možná energia  $\varepsilon_{\min}$ .<sup>68</sup> V opačnom prípade by sme totiž dostávali zápornú hodnotu  $n_{\mathbf{k}}$  pre  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\min}$ , čo je nezmysel.

Teraz zavedieme pomocnú veličinu  $N_{\max}$ . Tú dostaneme tak, že vo výraze (200) nahradíme chemický potenciál jeho maximálnou prípustnou hodnotou a naviac sumu zameníme za integrál. Tak dostaneme

$$N_{\max}(T) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{k_B T}\right) - 1} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{dk k^2}{\exp\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) - 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{dx \sqrt{x}}{e^x - 1} \frac{V}{\lambda^3} \approx 2.612 \frac{V}{\lambda^3}.$$

V treťom kroku sme integrál počítali substitúciou  $\hbar^2 k^2 / (2mk_B T) = x$  a výsledok sme zapísali pomocou termálnej dĺžky.

Ďalej, explicitným derivovaním ľahko ukážeme, že platí  $(\partial N / \partial \mu)_{T,V} > 0$ . Keďže počet častíc je rastúcou funkciou  $\mu$ , pre danú teplotu  $T$  musí platiť, že  $N_{\max}(T) > N$ . Ak je táto nerovnosť splnená, potom sa zjavne dá nájsť chemický potenciál, ktorý rieši rovnicu (200) pre  $\mu$ . Ale treba si všimnúť, že vďaka teplotnej závislosti  $\lambda$  aj  $N_{\max}$  závisí od teploty a platí  $N_{\max} \propto T^{3/2}$ . To však znamená, že pre akýkoľvek zadaný počet častíc  $N$  existuje hraničná teplota (označíme ju  $T_{BE}$ ), pod ktorou platí  $N_{\max} < N$ . Pre teplotu  $T_{BE}$  teda platí  $N_{\max}(T_{BE}) = N$ , odkiaľ vyplýva

$$k_B T_{BE} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}. \quad (201)$$

Čo sa však deje pre teploty  $T < T_{BE}$ ? Odpoveď ľahko nájdeme v extrémnom prípade  $T = 0$ . Vtedy zjavne všetky častice obsadia stav s najmenšou možnou energiou. Energia tohto mikrostavu je  $E_{\min} = N\varepsilon_{\min}$ . Zjavne pritom existuje jediný mikrostav s energiou  $E = E_{\min}$ , preto entropia takéhoto stavu je podľa Boltzmannovej formuly nulová, v súlade s treťou vetou termodynamiky.

Všimnime si, že pri teplote  $T = 0$  je rozdelenie častíc podľa  $\mathbf{k}$  singulárne: v jednom stave sú všetky častice a vo zvyšných stavoch nie sú žiadne častice. V takejto situácii samozrejme nemožno zameniť sumu za integrál. Pri zvyšovaní teploty v intervale  $0 < T < T_{BE}$  očakávame, že počet častíc v stave s najmenšou energiou bude stále anomálne veľký, ale bude postupne klesať. Častice v tomto stave tvoria tzv. (Boseho-Einsteinov) kondenzát.<sup>69</sup> Ostatné stavy  $\mathbf{k}$  budú pri konečnej teplote obsadené podľa hladkej rozdeľovacej funkcie (188). Príspevok týchto stavov potom možno dobre opísať zámenou sumy za integrál a počet častíc mimo kondenzátu teda bude rovný  $N_{\max}(T)$ .

Ak teraz využijeme, že platí  $N_{\max} \propto T^{3/2}$  a zároveň  $N_{\max}(T_{BE}) = N$ , dostaneme odtiaľto výsledok  $N_{\max} = (T/T_{BE})^{3/2} N$ . Preto pre počet častíc  $N_0$  v kondenzáte (v intervale  $0 < T < T_{BE}$ ) platí

$$N_0 = N - N_{\max} = \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{BE}} \right)^{3/2} \right] N. \quad (202)$$

<sup>68</sup>Pre častice v škatuli  $\varepsilon_{\min} = 3\pi^2\hbar^2/(2mV^{2/3})$  a v termodynamickej limite  $\varepsilon_{\min} \rightarrow 0$ .

<sup>69</sup>Ide tu o kondenzáciu do jedného stavu v priestore hybností, odtiaľ názov.

### Boseho-Einsteinova kondenzácia a supratekutosť $^4\text{He}$

Pri tlakoch menších než  $\approx 2.5 \times 10^6$  Pa zostáva izotop  $^4\text{He}$  kvapalný aj pri najnižších teplotách. Pri teplotách rádu 1 K a nižších sa kvapalné hélium stáva supratekutým a vykazuje mnohé anomálne vlastnosti. Napríklad prúdenie kvapaliny v uzavretom prstenci nie je tlmené trením o steny prstenca a rýchlosť prúdenia sa v čase nemení. Tento jav sa nazýva perzistentným prúdením.

Hoci tekuté hélium samozrejme nie je ideálnym pynom a interakcie medzi atómami sú veľmi silné, verí sa, že aj v tomto systéme vzniká Boseho-Einsteinov kondenzát a že supratekutosť je dôsledkom existencie tohto kondenzátu.

### Cvičenia

1. Derivovaním výrazov pre veľký potenciál ukážte platnosť vzťahov (189) a (191) pre entropiu. Ukážte, že v klasickej limite  $n_{\mathbf{k}\sigma} \ll 1$  pre obe štatistiky platí

$$S = k_B \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} (1 - \ln n_{\mathbf{k}\sigma}).$$

2. Nech index  $j$  popisuje jednočasticové stavy makrosystému. Skúmame  $G \gg 1$  kópií makrosystému. Nech  $N_j \gg 1$  je celkový počet častíc (vo všetkých kópiách), ktoré sa nachádzajú v stave  $j$ . Teda priemerná obsadenosť stavu  $j$  je  $n_j = N_j/G$ . Nájdite entropiu ako logaritmus počtu mikrostavov pre zadané hodnoty  $\{n_j\}$ . Rozlíšte prípady, keď častice sú bozóny a fermióny. Výsledok porovnajte s (189) a (191).

3. Skúmame  $N$  (navzájom neinteragujúcich) atómov  $^4\text{He}$ , ktoré sa pohybujú v jednorozmernom kvadratickom potenciáli. Naznačte, ako by bolo treba skúmať ich štatistické vlastnosti v mikrokánonickom a kánonickom prístupe. Úlohu vyriešte v grandkánonickom formalizme. V klasickej limite nájdite energiu  $E$  systému ako funkciu teploty  $T$ .

4. Skúmame systém  $N$  neinteragujúcich bozónov, ktoré môžu obsadzovať dva jednočasticové stavy s energiami 0 a  $\varepsilon$ . Pri akej teplote  $T$  bude v stave s nižšou energiou  $r$ -krát viac častíc ako v stave s vyššou energiou?

5. Skúmame neinteragujúce voľné bozóny v jednorozmernom prípade. Ukážte, že pri teplote  $T > 0$  kondenzát absentuje.

6. Dokážte, že chemický potenciál bozónov pri raste teploty nerastie, t.j.  $(\partial\mu/\partial T)_N \leq 0$ . Pomôcka: najprv ukážte, že platí  $(\partial\mu/\partial T)_N = -(\partial N/\partial T)_\mu / (\partial N/\partial \mu)_T$ . Potom derivovaním vzťahu (200) ukážte, že platí  $(\partial N/\partial T)_\mu \geq 0$  a  $(\partial N/\partial \mu)_T > 0$ . Načrtnite závislosť chemického potenciálu od teploty.

7. Vypočítajte veľký potenciál  $\Omega$  bozónového plynu pre  $T < T_{\text{BE}}$ . Pomôcka: využite  $\int_0^\infty dx \sqrt{x} \ln(1 - e^{-x}) \approx -1.19$ . Nájdite tiež entropiu, tlak a energiu.



## 22 Fermiónový plyn pri nízkych teplotách

V tejto prednáške preskúmame vlastnosti fermiónového plynu v limite nízkych teplôt, kedy nemožno použiť klasické priblíženie. Výsledný stav sa niekedy nazýva degenerovaným plynom fermiónov. Mnoho reálnych systémov možno približne opísať ako takýto degenerovaný plyn, napríklad atómy v tekutom  $^3\text{He}$ , vodivostné elektróny v kove, elektróny a protóny v bielom trpaslíku, alebo neutróny v neutrónových hviezdach.

### Formulácia problému

Skúmame fermióny s chemickým potenciálom  $\mu$  pri teplote  $T$  v škatuli s objemom  $V$ . Podľa prednášky 20 je potom stredný počet fermiónov v systéme daný vzťahom

$$N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}, \quad n_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (203)$$

kde sumácia beží cez stojace vlny v krabici s “vlnovými vektormi”  $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$  a energiami  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$ . Index  $\sigma$  čísľuje  $2S+1$  priemetov spinu fermiónov a  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  je Fermiho-Diracovo rozdelenie. Podobne ako v predošlej prednáške budeme predpokladať, že počet fermiónov  $N$  v skúmanom objeme je zadaný a známy. V takom prípade treba rovnicu (203) chápať ako rovnicu pre chemický potenciál fermiónového plynu,  $\mu = \mu(T, N/V)$ .

Energia skúmaného systému je podľa prednášky 20 daná vzťahom

$$E = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (204)$$

Plán tejto prednášky je nasledovný: vo výraze (204) použijeme chemický potenciál určený z rovnice (203) a tak dostaneme energiu systému ako funkciu  $E = E(N, V, T)$ . Následne ukážeme, že zo znalosti tejto funkcie možno skonštruovať fundamentálnu rovnicu degenerovaného fermiónového plynu,  $F = F(N, V, T)$ , a preskúmame niektoré dôsledky.

### Výpočet súm pomocou hustoty stavov

Vo výrazoch (203) a (204) máme do činenia so sumami typu  $\sum_{\mathbf{k}} F(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ . Podľa receptu z prednášky 15 nahradíme sumu integrálom. Ten ďalej prepíšeme do sférických súradníc a dostaneme

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{V}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{k} F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 F(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) F(\varepsilon), \quad (205)$$

kde v poslednom kroku sme integráciu podľa premennej  $k$  nahradili integráciou podľa  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / (2m)$ , teda použili sme substitúciu  $k = (2m\varepsilon)^{1/2} / \hbar$ . Vo výsledku sme zaviedli veličinu  $D(\varepsilon)$ :

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad D(\varepsilon) \equiv A\sqrt{\varepsilon}, \quad (206)$$

ktorú nazývame hustotou stavov, pretože v intervale medzi  $\varepsilon$  a  $\varepsilon + d\varepsilon$  sa nachádza  $D(\varepsilon)d\varepsilon$  dovolených hodnôt  $\mathbf{k}$ . Ide teda o hustotu v priestore energií.

Ak sa ďalej obmedzíme na fermióny so spinom  $1/2$ , napríklad atómy  $^3\text{He}$ , elektróny alebo neutróny, potom priemet spinu  $\sigma$  nadobúda dve hodnoty. Výrazy pre počet častíc (203) a energiu (204) preto možno prepísať do tvaru

$$N = 2 \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) n(\varepsilon), \quad E = 2 \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon n(\varepsilon), \quad (207)$$

kde  $n(\varepsilon)$  je Fermiho-Diracovo rozdelenie (203).

### Fermiónový plyn pri teplote $T = 0$

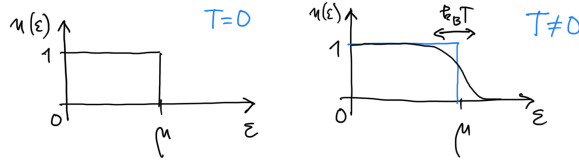
Hodnotu chemického potenciálu pri teplote  $T = 0$  budeme nazývať Fermiho energia a označovať  $\varepsilon_F$ .

Z tvaru Fermiho-Diracovej rozdeľovacej funkcie (203) je zrejmé, že pre energie  $\varepsilon < \varepsilon_F$  platí  $n(\varepsilon) = 1$ , kým pre  $\varepsilon > \varepsilon_F$  platí  $n(\varepsilon) = 0$ . Teda všetky stavy s energiou menšou než  $\varepsilon_F$  sú pri  $T = 0$  obsadené, kým všetky ostatné stavy sú prázdne. Z výrazu (207) preto vyplýva, že pre počet častíc  $N$  musí platiť

$$N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) = \frac{4}{3} A \varepsilon_F^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2},$$

kde sme v poslednom kroku vzťahom  $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$  definovali tzv. Fermiho vlnový vektor  $k_F$ , t.j. vlnový vektor pre fermión s najväčšou obsadenou energiou. Ak odtiaľto vyjadríme Fermiho energiu a Fermiho vlnový vektor ako funkcie objemu na jednu časticu  $v = V/N$ , dostaneme

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}, \quad k_F = \left( \frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (208)$$



Teda v základnom stave sú obsadené všetky dovolené hodnoty  $\mathbf{k}$ , ktoré sa nachádzajú vnútri tzv. Fermiho gule v  $\mathbf{k}$ -priestore s polomerom  $k_F$ . Povrch tejto gule sa nazýva Fermiho plochou. Pre energiu základného stavu pritom platí

$$E(0) = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon = 2A \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} = \frac{3}{5} \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F = \frac{3}{5} N \varepsilon_F.$$

Vďaka Pauliho princípu majú teda fermióny konečnú kinetickú energiu a platí  $E(0) \propto N(N/V)^{2/3}$ . Preto aj pri nulovej teplote existuje v degenerovanom plyne fermiónov konečný tlak

$$p = - \left( \frac{\partial E(0)}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{3} \frac{E(0)}{V} = \frac{2}{5} \frac{\varepsilon_F}{v}.$$

Keďže  $E(0) \propto N^{5/3} V^{-2/3}$ , pre chemický potenciál zároveň platí  $\mu = (\partial E(0) / \partial N)_V = \frac{5}{3} E(0) / N = \varepsilon_F$ , v súlade s očakávaním.

### Fermiónový plyn pri nízkyh, ale konečných teplotách

Pri konečnej teplote sa ostrý skok funkcie  $n(\varepsilon)$  pri  $\varepsilon = \mu$  zaobľí a funkcia  $n(\varepsilon)$  sa od nuly alebo jednotky líši iba pre energie  $\varepsilon \approx \mu \pm k_B T$ . Naším cieľom teraz bude pomocou rovníc (207) nájsť chemický potenciál pri konečnej teplote a pomocou neho určiť teplotnú závislosť energie  $E(T)$ .

Výrazy (207) predstavujú integrály typu  $\int_0^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) n(\varepsilon)$ , kde  $H(\varepsilon)$  je funkcia, ktorá je hladká v okolí bodu  $\varepsilon = \mu$ . Dá sa ukázať, že tieto integrály možno počítať pomocou poruchového rozvoja podľa mocnín teploty. S presnosťou do rádu  $T^2$  pritom platí

$$\int_0^\infty d\varepsilon H(\varepsilon) n(\varepsilon) \approx \int_0^\mu d\varepsilon H(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu). \quad (209)$$

Tento výsledok sa nazýva Sommerfeldov rozvoj a kvalitatívne ho možno zdôvodniť nasledovne. Prvý člen v (209) udáva hodnotu integrálu na ľavej strane, ak za funkciu  $n(\varepsilon)$  vezmeme skokovú funkciu zodpovedajúcu prípadu  $T = 0$  s chemickým potenciálom  $\mu$ .<sup>70</sup> Druhý člen zohľadňuje teplotné rozmazanie: k integrálu pre  $T = 0$  totiž pri konečnej teplote pribudne príspevok od stavov s energiami  $\varepsilon > \mu$ , ktorý je zhruba rovný

$$\int_\mu^{\mu+k_B T} d\varepsilon H(\varepsilon) n(\varepsilon) \approx k_B T \times H(\mu + k_B T) \times \frac{1}{2}.$$

<sup>70</sup> Onedlho uvidíme, že pri konečnej teplote sú chemický potenciál  $\mu$  a Fermiho energia  $\varepsilon_F$  vo všeobecnosti rôzne.

Faktor  $1/2$  pritom zohľadňuje hodnotu Fermiho-Diracovej funkcie  $n(\mu) = 1/2$ . Zároveň, v porovnaní s výsledkom pre  $T = 0$ , pri konečnej teplote ubudne príspevok od stavov s energiami  $\varepsilon < \mu$ , ktorý je zhruba rovný

$$\int_{\mu-k_BT}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon)[1 - n(\varepsilon)] \approx k_BT \times H(\mu - k_BT) \times \frac{1}{2}.$$

Vo výsledku má preto korekčný člen zohľadňujúci teplotné rozmazanie zhruba hodnotu

$$\frac{k_BT}{2} [H(\mu + k_BT) - H(\mu - k_BT)] \approx (k_BT)^2 H'(\mu),$$

v kvalitatívnej zhode s presným výrazom (209).

Ak teraz použijeme Sommerfeldov rozvoj vo výrazoch (207), dostaneme nasledovné výsledky pre počet častíc  $N$  a energiu  $E$ , ktoré sú platné do rádu  $T^2$ :

$$\begin{aligned} N &= 2 \int_0^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 D'(\mu), \\ E &= 2 \int_0^{\mu} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 [\mu D'(\mu) + D(\mu)]. \end{aligned}$$

Tu je namieste si uvedomiť, že do týchto výrazov vstupuje chemický potenciál  $\mu(T)$  pri konečnej teplote. O chvíľu však ukážeme, že odchýlka  $\mu(T) - \varepsilon_F$  je malá, rádu  $T^2$ . Preto do rádu  $T^2$  môžeme písať<sup>71</sup>

$$\begin{aligned} N &= 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) + \left[ 2(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 D'(\varepsilon_F) \right], \\ E &= 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \varepsilon + \left[ 2(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 D'(\varepsilon_F) \right] \varepsilon_F + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 D(\varepsilon_F). \end{aligned}$$

Prvý člen na pravej strane vo výraze pre  $N$  je však z definície rovný počtu častíc  $N$ , a preto výraz v hranatej zátvorke musí byť nula. Odtiaľ vyplýva výsledok

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6} (k_BT)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)},$$

t.j. chemický potenciál sa naozaj líši od  $\varepsilon_F$  o malý člen rádu  $T^2$ , ako sme predpokladali.

Rovnaká hranatá zátvorka ako vo výraze pre  $N$  však figuruje aj vo výraze pre  $E$ . Preto aj tento člen vypadne a pre teplotnú závislosť energie dostávame konečný výsledok

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{3} (k_BT)^2 D(\varepsilon_F). \quad (210)$$

Pre hustotu stavov na Fermiho energii, t.j. pre  $\varepsilon = \varepsilon_F$ , však dostávame

$$D(\varepsilon_F) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\varepsilon_F} = \frac{V k_F^3}{4\pi^2} \frac{1}{\varepsilon_F} = \frac{3}{4} \frac{N}{\varepsilon_F}.$$

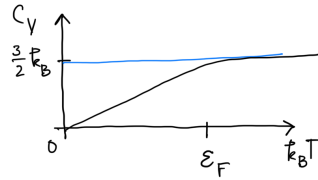
Ak tento výsledok dosadíme do (210), pre energiu na jeden fermión nakoniec dostaneme

$$e(T) = e(0) + \frac{\pi^2}{4} \frac{(k_BT)^2}{\varepsilon_F}, \quad (211)$$

pričom  $e(0) = \frac{3}{5} \varepsilon_F$ . To však znamená, že merné teplo fermiónového plynu pri konštantnom objeme v limite nízkych teplôt je

$$c_V = \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_BT}{\varepsilon_F} k_B. \quad (212)$$

Ako možno tomuto výsledku rozumieť? Vo vysokoteplotnej (klasickej) limite z ekvipartičnej vety vyplýva  $c_V = \frac{3}{2} k_B$ , čiže merné teplo je v limite nízkych teplôt redukované faktorom rádovo  $k_BT/\varepsilon_F \ll 1$ .



Teda za merné teplo je zodpovedný len zlomok  $k_B T / \varepsilon_F$  zo všetkých fermiónov. Sú to akurát tie fermióny, ktorých energie sa nachádzajú v blízkosti Fermiho energie,  $\varepsilon \approx \mu \pm k_B T$ , kde sa rozdeľovacia funkcia  $n(\varepsilon)$  mení s teplotou najviac. Vlnové vektory týchto fermiónov sa (v  $\mathbf{k}$ -priestore) nachádzajú v úzkej energetickej šupke okolo Fermiho plochy.

### Fundamentálna rovnica pre fermiónový plyn

Keďže pre Fermiho vlnový vektor a pre Fermiho energiu platia vzťahy (208), energia  $e$  aj merné teplo  $c_V$  sú funkciami  $T$  a  $v$ . Z definície  $c_V = T(\partial s / \partial T)_V$  merného tepla vyplýva, že entropiu  $s(T, v)$  dostaneme jednoduchou integráciou:

$$s(T, v) = s(0, v) + \int_0^T dT' \frac{c_V(T')}{T'} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} k_B, \quad (213)$$

kde sme využili tretiu vetu termodynamiky  $s(0, v) = 0$ . Zo známej energie (211) a entropie (213) napokon dostaneme hľadaný fundamentálny vzťah pre Helmholtzovu voľnú energiu  $f = e - Ts$  ideálneho fermiónového plynu v limite nízkyh teplôt  $k_B T \ll \varepsilon_F$ :

$$f(T, v) = \frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{4} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F}. \quad (214)$$

Keďže Fermiho energia  $\varepsilon_F$  je iba funkciou objemu na časticu  $v$ , pozri (208), voľná energia je naozaj funkciou premenných  $T$  a  $v$ .

### Cvičenia

1. Skúmajte fermiónový plyn s objemom na časticu  $v$  pri teplote  $T$ . Rozhodnite, v ktorej oblasti roviny  $v$ - $T$  sa plyn správa ako klasický a v ktorej ako degenerovaný. Pre fixovanú hodnotu  $v$  načrtnite teplotnú závislosť merného tepla  $c_V$  plynu.
2. Nájdite hustoty stavov v jednorozmernom (1D) a dvojrozmernom (2D) plyne častíc s (kvadratickým) disperzným zákonom  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$  a v trojrozmernom (3D) plyne s (lineárnym) disperzným zákonom  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar v_{\mathbf{k}}$ .
3. Vypočítajte energiu základného stavu  $E(0)$ , tlak  $p$  a merné teplo  $c_V$  pre fermiónový plyn v troch prípadoch popísaných v cvičení 2.
4. Načrtnite teplotnú závislosť chemického potenciálu fermiónov s kvadratickým disperzným zákonom v 1D, 2D a 3D prípade. Použite výsledok cvičenia 2.
5. Nájdite rovnovážnu koncentráciu plynu elektrónov a pozitronov pri teplote  $k_B T \gg mc^2$ . Pomôcka: skúmajte reakciu  $e^+ + e^- \rightleftharpoons$  fotóny. Použite relativistický disperzný zákon pre elektróny a pozitrony,  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar c k$ . Uvážte, že platí  $\mu_+ = \mu_-$  a že chemický potenciál fotónov je nula. Nájdite energiu plynu a porovnajte ju s energiou fotónov pri tej istej teplote.
6. Biely trpaslík je hviezda pozostávajúca z plazmy elektrónov a protónov s rovnakými počtami častíc  $N$ . Modelujme ho ako guľu s polomerom  $R$  a konštantnou hustotou častíc. Minimalizovaním celkovej energie  $E(R) = E_{\text{kin}}(R) + E_{\text{grav}}(R)$  odhadnite rozmer bieleho trpaslíka  $R$ . Energiiu  $E_{\text{kin}}$  odhadnite ako energiu základného stavu (nerelativistických) ideálnych plynov elektrónov a protónov. Za gravitačnú energiu vezmite  $E_{\text{grav}}(R) = -\frac{3}{5} G M^2 / R$ , kde  $M \approx N m_p$  je hmotnosť trpaslíka. (Prečo?) Ako závisí rozmer trpaslíka  $R$  od počtov častíc  $N$ ? Ukážte, že s rastúcim  $N$  sa plyny dostávajú do relativistickej limity. Pomocou relativistického výpočtu  $E_{\text{kin}}$  ukážte, že existuje kritická veľkosť hviezdy  $N_{\text{crit}}$ , pre ktorú platí, že hviezdy s  $N > N_{\text{crit}}$  sa gravitačne zrúti.

<sup>71</sup> Použili sme pritom, že do rádu  $T^2$  platí  $\int_{\varepsilon_F}^{\mu} d\varepsilon H(\varepsilon) \approx (\mu - \varepsilon_F) H(\varepsilon_F)$  a tiež  $(k_B T)^2 H(\mu) \approx (k_B T)^2 H(\varepsilon_F)$ .

## 23 Magnetické materiály: termodynamika a štatistická fyzika

V tejto prednáške najprv ukážeme, ako treba popisovať magnetické systémy v rámci termodynamiky. Potom tieto systémy popíšeme pomocou vhodného štatistického súboru. Nakoniec preskúmame správanie systému nezávislých magnetiek v magnetickom poli.

### Termodynamika magnetických systémov

Vhodnou manipuláciou s Maxwellovými rovnicami možno odvodiť rovnicu<sup>72</sup>

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{S} = -\mathbf{j} \cdot \mathcal{E}, \quad (215)$$

kde  $\mathbf{S} = \mathcal{E} \times \mathbf{H}$  je tzv. Poyntingov vektor popisujúci tok energie poľa a člen  $\mathbf{j} \cdot \mathcal{E}$  je hustota výkonu, ktorú pole odovzdáva nábojom. Rovnica (215) teda predstavuje zákon zachovania energie pre elektromagnetické pole. Pre zmenu (objemovej) hustoty energie elektromagnetického poľa  $u$  pritom platí

$$du = \mathcal{E} \cdot d\mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}.$$

V tejto prednáške sa obmedzíme na skúmanie magnetických vlastností a dielektrické vlastnosti látok budeme pre jednoduchosť ignorovať. Navyše, obmedzíme sa na skúmanie homogénne zmagnetizovaného média celkom vyplňajúceho veľmi dlhý valcovitý solenoid v statickom prípade. V takej situácii je magnetické pole vnútri cievky popísané rovnicami

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{\text{cievka}}, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0,$$

kde  $\mathbf{j}_{\text{cievka}}$  je hustota prúdov v cievke. Ak cievka má  $N$  závitov, dĺžku  $L$ , a preteká ňou prúd  $I$ , pre pole vnútri solenoidu potom platí  $H = NI/L$ .



Ak sa vnútri cievky nachádza magnetický materiál s magnetizáciou  $M$ , potom magnetická indukcia v cievke je  $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$ . Pre magnetickú časť hustoty energie elektromagnetického poľa tak dostávame  $du = \mu_0 H dH + \mu_0 H dM$ . Prvý člen pritom nesúvisí s existenciou materiálu vnútri cievky, a preto o ňom ďalej nebudeme uvažovať. Ak objem solenoidu označíme  $V$  a celkový magnetický moment média vnútri cievky označíme  $\mathcal{M} = VM$ , potom pre zmenu magnetickej energie súvisiacu s médiom dostávame  $dE = V du = \mu_0 H d\mathcal{M}$ .

Teraz si všimnime, že celkový magnetický moment  $\mathcal{M}$  je extenzívnou zachovávajúcou sa veličinou. Preto (makroskopický) rovnovážny stav magnetického média je okrem energie  $E$ , objemu  $V$  a počtu častíc  $N$  charakterizovaný aj celkovým magnetickým momentom  $\mathcal{M}$ . Fundamentálna rovnica magnetického média v entropickej reprezentácii preto nadobúda tvar  $S = S(E, V, N, \mathcal{M})$ . Pri predpísaných hodnotách  $E, V, N, \mathcal{M}$  rovnovážny stav maximalizuje entropiu  $S$ .

Fundamentálna rovnica v energetickej reprezentácii má analogicky tvar  $E = E(S, V, N, \mathcal{M})$ . Ak pre jednoduchosť budeme držať počet častíc  $N$  a objem vzorky  $V$  fixované, zákon zachovania energie nadobudne tvar

$$dE = T dS + \mu_0 H d\mathcal{M}. \quad (216)$$

Pomocou známej funkcie  $E = E(S, \mathcal{M})$  teda možno teplotu  $T$  a pole  $H$  hľadať pomocou vzťahov

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathcal{M}}, \quad \mu_0 H = \left( \frac{\partial E}{\partial \mathcal{M}} \right)_S.$$

Pri predpísaných hodnotách entropie  $S$  a celkového magnetického momentu  $\mathcal{M}$  nadobúda vnútorná energia  $E$  v rovnovážnom stave minimum.

<sup>72</sup>V súlade s prednáškou 15, elektrické pole a magnetickú indukciu označujeme  $\mathcal{E}$  a  $\mathcal{B}$ .

Praktickejšia voľba namiesto energetickej reprezentácie pracuje s “Gibbsovou” voľnou energiou

$$G(T, H) = E - TS - \mu_0 H M, \quad dG = -SdT - \mu_0 M dH. \quad (217)$$

Gibbsova voľná energia teda vzniká Legendreovou transformáciou premenných  $S$  a  $\mathcal{M}$  na premenné  $T$  a  $H$ . V systéme v tepelnom kontakte s rezervoárom pri teplote  $T$ , ktorý je vložený do externého poľa  $H$  cievky, sa rovnovážny stav realizuje ako minimum voľnej energie  $G(T, H)$ .

#### Fyzikálny význam Legendreovej transformácie

Skúmame dva stavy média, povedzme nezmagnetizovaný a zmagnetizovaný stav, a pýtajme sa, ktorý z nich bude stabilný v cievke s poľom  $H$  pri teplote  $T$ . Stav 1 nech je charakterizovaný energiou  $E_1$ , entropiou  $S_1$  a magnetickým momentom  $\mathcal{M}_1$ . Podobne stav 2 nech je charakterizovaný trojicou  $E_2$ ,  $S_2$  a  $\mathcal{M}_2$ .

Začnime zo stavu 1 a vykonajme zmenu stavu média  $1 \rightarrow 2$ . Pri takejto zmene sa zmení entropia aj magnetický moment vzorky,  $S_1 \rightarrow S_2$  a  $\mathcal{M}_1 \rightarrow \mathcal{M}_2$ . Systém pritom od prostredia získa energiu  $\Delta E = T(S_2 - S_1) - A_{\text{mag}}$ , kde  $T(S_2 - S_1)$  je teplo prijaté od rezervoáru a  $A_{\text{mag}}$  je magnetická práca, ktorú systém dodá cievke. Dá sa pritom ukázať, že platí  $A_{\text{mag}} = -\mu_0 H(\mathcal{M}_2 - \mathcal{M}_1)$ .<sup>73</sup> Ak bude splnená podmienka  $E_2 > E_1 + \Delta E$ , potom systém od prostredia nedostane dostatok energie a zmena  $1 \rightarrow 2$  energeticky nie je možná. V takom prípade bude stabilným stav 1 skúmanej látky. Túto podmienku však možno prepísať do tvaru  $G_2 > G_1$ . Teda o stabilite v prítomnosti kontaktu s tepelným rezervoárom a “rezervoárom poľa” nerozhoduje porovnanie energií, ale Gibbsových energií.

#### Štatistická mechanika magnetických systémov

Podobne ako v štatistickej sume pre  $NpT$  súbor figurujú namiesto energií mikrostavov  $E_n$  entalpie  $E_n + pV_n$ , v štatistickej sume pre magnetický systém v externom poli  $H$  figurujú energie mikrostavov závislé od poľa  $E_n(H)$ . Pre štatistickú sumu, Gibbsovu voľnú energiu magnetického systému a pravdepodobnosť mikrostavu  $n$  preto platí

$$Z_G(T, H) = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n(H)}{k_B T}\right), \quad G(T, H) = -k_B T \ln Z_G, \quad p_n = \exp\left(\frac{G - E_n(H)}{k_B T}\right). \quad (218)$$

Slabo magnetickými budeme nazývať systémy, ktorých magnetizácia je  $M = 0$ , ak externé pole  $H = 0$ . Očakávame, že v slabých poliach pre Gibbsovu voľnú energiu  $g(T, H)$  vztiahnutú na jednotku objemu takýchto systémov platí

$$g(T, H) = g_0(T) - \frac{1}{2}\mu_0 \chi H^2, \quad (219)$$

kde  $g_0(T)$  je hustota Gibbsovej voľnej energie bez aplikovaného poľa. Podľa (217) pre magnetizáciu platí  $\mu_0 M = -(\partial g / \partial H)_T$ , odkiaľ vyplýva materiálový vzťah  $M = \chi H$ , kde  $\chi$  je susceptibilita. Materiály, pre ktoré platí  $\chi > 0$ , nazývame paramagnetiká a tie s  $\chi < 0$  zase diamagnetiká.

Keďže pri výpočte susceptibility je potrebné počítať Gibbsovu energiu do druhého rádu podľa  $H$ , aj energie jednotlivých mikrostavov v prítomnosti poľa  $E_n(H)$  je potrebné počítať do toho istého rádu v  $H$ . Rozvojové koeficienty je pritom prirodzené označiť nasledovne:

$$E_n(H) = E_n(0) - \mu_0 \mathcal{M}_n^0 H - \frac{1}{2}\mu_0 V \chi_n H^2, \quad (220)$$

kde  $E_n(0)$  je energia mikrostavu  $n$  bez poľa,  $\mathcal{M}_n^0$  je magnetický moment vzorky (v smere poľa  $H$ ) v mikrostave  $n$  a  $\chi_n$  je “susceptibilita” mikrostavu  $n$ . Napríklad v prípade plynu je  $\mathcal{M}_n^0$  súčtom magnetických dipólových momentov jednotlivých atómov/molekúl, kým druhý člen s  $\chi_n < 0$  popisuje nárast orbitálnej energie elektrónov v prítomnosti poľa. Prvý člen je pritom prítomný iba v atómoch/molekulách s

<sup>73</sup>Pri zmene magnetizácie média  $\Delta M = M_2 - M_1$  sa magnetický tok cez cievku s prierezom  $S$  zmení o  $\Delta \Phi = S \Delta B = \mu_0 S \Delta M$ . Podľa Faradayovho zákona teda zmena stavu média indukuje na jednom závine cievky napätie  $U = -d\Phi/dt$ . Preto médium odovzdá  $N$  závitom prácu

$$A_{\text{mag}} = N \int dt UI = -NI \int d\Phi = -NI \Delta \Phi = -\mu_0 N I S \Delta M = -\mu_0 H \Delta \mathcal{M},$$

kde v poslednom kroku sme využili, že  $H = NI/L$  a objem solenoidu (a vzorky) je  $V = SL$ .

nevykompenzovanými magnetickými momentmi jednotlivých elektrónov.

### Nezávislé magnetky v externom magnetickom poli

Skúmame systém navzájom nezávislých magnetiek s magnetickými momentmi  $\vec{\mu}_i$  na (kryštalickej) mriežke. Energia mikrostavu  $n$  tvoreného súborom magnetiek  $\{\vec{\mu}_i\}$  v externom magnetickom poli  $\vec{H}$  je potom daná vzťahom

$$E_n(H) = -\mu_0 \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} \equiv -b \sum_i \sigma_i. \quad (221)$$

Ak sú na každej pozícii v mriežke magnetky tvorené spinom jedného elektrónu, potom platí  $\vec{\mu}_i = 2\mu_B \vec{s}_i$ , kde  $\mu_B = e\hbar/(2m) \approx 9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}$  je tzv. Bohrov magnetón a operátor spinu  $\vec{s}_i$  má dva povolené priemety  $\pm 1/2$  na smer poľa  $\vec{H}$ . V druhej, zjednodušenej forme rovnice (221) sme zaviedli energiu interakcie s poľom  $b = \mu_0 \mu_B H$  a bezrozmerné veličiny  $\sigma_i$  nadobúdajú hodnoty  $\pm 1$ .

Mikrostav systému  $N$  magnetiek je preto daný sadou veličín  $\{\sigma\}$  a štatistická suma  $Z_G$  systému, keďže magnetky sú navzájom nezávislé, je daná vzťahom

$$Z_G = z^N, \quad z = \exp\left(\frac{b}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{b}{k_B T}\right) = 2 \cosh \frac{b}{k_B T}.$$

Fundamentálna rovnica pre Gibbsov potenciál  $G = G(T, H)$  systému nezávislých magnetiek preto je

$$G = -k_B T \ln Z_G = -N k_B T \ln \left[ 2 \cosh \frac{b}{k_B T} \right]. \quad (222)$$

Pre celkový magnetický moment magnetiek v poli  $H$  pri teplote  $T$  odtiaľto dostávame

$$\mathcal{M} = -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = -\mu_B \left( \frac{\partial G}{\partial b} \right)_T = N \mu_B \tanh \frac{b}{k_B T}. \quad (223)$$

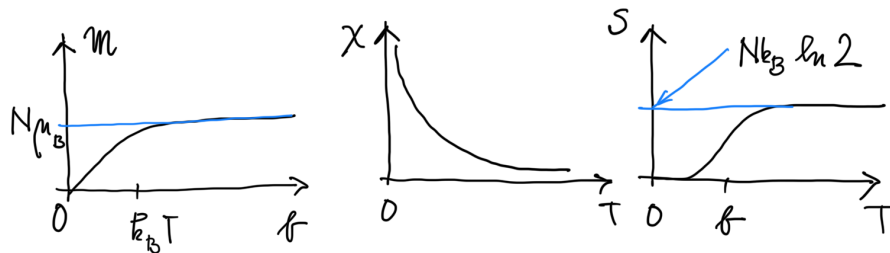
V súlade s očakávaniami, pri fixovanej teplote  $\mathcal{M}$  rastie s rastom externého poľa  $H$  a v limite veľmi silných polí sa  $\mathcal{M}$  saturuje na maximálnej možnej hodnote  $N\mu_B$ . Na druhej strane, vo fixovanom poli  $H$  magnetický moment klesá s rastom teploty  $T$ .

Pre susceptibilitu systému nezávislých magnetiek preto dostávame

$$\chi = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{\theta}{T}, \quad \theta = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{v k_B}, \quad (224)$$

kde  $\theta$  je charakteristická teplota a  $v = V/N$  je objem pripadajúci na jednu magnetku. Všimnime si, že susceptibilita je paramagnetická a  $\chi \propto 1/T$ , čiže diverguje v limite  $T \rightarrow 0$ . Teda v limite nízkych teplôt reagujú magnetky na akékoľvek vonkajšie pole (alebo vzájomné interakcie) extrémne citlivo.

Ak vezmeme odhad  $v \sim a^3$ , kde  $a$  je rozmer atómu, a uvažíme, že  $\mu_0 = 1/(\epsilon_0 c^2)$ , dostaneme nasledovný rádový odhad charakteristickej teploty:  $k_B \theta \sim \frac{e^2}{\epsilon a} \times \frac{\hbar^2}{m a^2} / (m c^2)$ . Ale keďže  $\frac{e^2}{\epsilon a} \sim \frac{\hbar^2}{m a^2} \sim 10 \text{ eV}$  a  $m c^2 \approx 5.1 \times 10^5 \text{ eV}$ , dostávame odhad  $\theta \sim 1 \text{ K}$ . Teda pri izbovej teplote typicky  $\chi \ll 1$ .



Entropia  $S = S(T, H)$  systému nezávislých magnetiek je daná vzťahom

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_b = N k_B \left[ \ln \left( 2 \cosh \frac{b}{k_B T} \right) - \frac{b}{k_B T} \tanh \frac{b}{k_B T} \right]. \quad (225)$$

Podobne ako  $\mathcal{M}$ , aj entropia systému je funkciou premennej  $b/(k_B T) = \mu_0 \mu_B H/(k_B T)$ . Vo fixovanom magnetickom poli je entropia nulová pre  $T \rightarrow 0$ , kým v opačnej limite vysokých teplôt sa entropia saturuje na hodnote  $S = Nk_B \ln 2$ .

#### Chladienie adiabatickou demagnetizáciou

Fakt, že entropia systému nezávislých magnetiek závisí iba od podielu  $H/T$ , možno využiť na chladienie (tzv. adiabatickou demagnetizáciou). Chladiacim médiom je pritom systém magnetiek a experimentálny protokol chladienia vyzerá nasledovne:

V prvom kroku pri počiatkovej teplote  $T_1$  izotermickým procesom zapneme čo možno najvyššie magnetické pole  $H_1$ . Z tohto počiatkového stavu v druhom kroku adiabatickým procesom znižujeme magnetické pole na čo možno najnižšiu hodnotu  $H_2$ . Keďže entropia sa pri znižovaní poľa nemení, pre koncovú teplotu  $T_2$  systému magnetiek musí platiť  $T_2/H_2 = T_1/H_1$ , alebo  $T_2 = T_1 \times H_2/H_1 \ll T_1$ . Teda výsledná teplota  $T_2$  je omnoho nižšia ako počiatková teplota.

V druhom kroku (t.j. pri adiabetickej demagnetizácii) je dôležité, aby entropia systému bola dominovaná entropiou spinov, preto obvykle treba voliť nízku počiatkovú teplotu  $T_1 \sim 1$  K (ak demagnetizujeme elektrónové spiny). Na druhej strane, pole  $H_2$  nemôže byť nižšie než magnetické pole pôsobiace na zvolený spin, ktoré je budené ostatnými magnetkami v látke. Takto možno typicky docieľiť koncovú teplotu  $T_2 \sim 10^{-3}$  K.

Namiesto spinov elektrónov možno použiť aj spiny jadier. Pri demagnetizácii jadrových spinov možno zvoliť pole  $H_2$  oveľa menšie. Pri voľbe  $T_1 \sim 10^{-2}$  K a  $\mu_0 H_1 \sim 5$  T možno docieľiť  $T_2 \sim 10^{-6}$  K.

#### Cvičenia

1. Ukážte, že pre rovnovážnu hodnotu magnetického momentu média pri teplote  $T$  v poli  $H$  platí

$$\mathcal{M} = \sum_n p_n \mathcal{M}_n,$$

kde  $p_n$  je pravdepodobnosť mikrostavu  $n$  systému počítaná podľa (218) a  $\mathcal{M}_n = \mathcal{M}_n^0 + V\chi_n H$  je magnetický moment mikrostavu v konečnom poli  $H$ . Návod: počítajte  $\mu_0 \mathcal{M} = -(\partial G / \partial H)_T$  a použite rozvoj (220).

2. Ukážte, že pre susceptibilitu platí

$$\chi = \chi_{\text{orb}} + \frac{\mu_0}{k_B T V} \langle (\Delta \mathcal{M}^0)^2 \rangle,$$

kde  $\chi_{\text{orb}} = \sum_n p_n \chi_n$  je stredná hodnota "susceptibilit"  $\chi_n$ . Návod: počítajte  $(\partial \mathcal{M} / \partial H)_T$  používajúc výsledok predošlého cvičenia. Pravdepodobnosť  $p_n$  počítajte podľa  $p_n = \exp[(G - E_n(H))/(k_B T)]$ .

3. Dá sa ukázať, že v prítomnosti poľa  $H$  narastie kinetická energia elektrónov v základnom stave atómu so  $Z$  elektrónmi o hodnotu

$$\Delta E_0 = \frac{\mu_0^2 e^2 Z \langle r^2 \rangle}{12m} H^2,$$

kde  $\langle r^2 \rangle$  je stredná odchýlka elektrónov od jadra v základnom stave atómu. Predpokladajte, že koncentrácia atómov je  $1/v$ . Vypočítajte orbitálnu susceptibilitu  $\chi_{\text{orb}}$  predpokladajúc, že príspevok excitovaných stavov atómov možno zanedbať. (Prečo?)

4. Vypočítajte energiu  $E$  systému s fundamentálnou rovnicou (222). Výsledok interpretujte.

5. Skúmame mriežku magnetiek. Každá magnetka nech je tvorená dvojicou spinov  $1/2$  (dimérom). Dimér nech sa môže nachádzať v jednom zo štyroch stavov: v stave so spinom  $S = 0$  s energiou 0, ktorá sa po vložení do externého poľa  $b = \mu_0 \mu_B B H$  nemení, a v trojici stavov so spinom  $S = 1$ , ktorých energie sú v poli rozštiepené na  $\varepsilon + b$ ,  $\varepsilon$  a  $\varepsilon - b$ . Nájdite Gibbovu energiu, magnetizáciu, susceptibilitu a entropiu modelu ako funkcie  $T$  a  $b$ .

6. Spinová susceptibilita kovu pri teplote  $T = 0$ . V externom poli  $H$  budú počty elektrónov so spinmi v smere a proti poľu rôzne:  $N_\uparrow = N/2 + \delta N$  a  $N_\downarrow = N/2 - \delta N$ . Teda rôzne priemety spinu zaplňajú stavy s energiami od 0 po  $\varepsilon_F \pm \delta\varepsilon$ , pričom platí  $\delta N = D(\varepsilon_F) \delta\varepsilon$ . Ukážte, že kinetická energia elektrónov pritom narastie o  $\delta E_{\text{kin}} = D(\varepsilon_F) \delta\varepsilon^2$ . Na druhej strane, interakcia s poľom je  $\delta E_{\text{int}} = -\mu_0 \mathcal{M} H$ , kde  $\mathcal{M} = (N_\uparrow - N_\downarrow) \mu_B = 2\delta N \mu_B$ . Minimalizáciou celkovej energie  $\delta E_{\text{kin}} + \delta E_{\text{int}}$  nájdite optimálnu hodnotu  $\mathcal{M}$  a následne aj magnetickú susceptibilitu kovu  $\chi$ .



## 24 Isingov model

Všetky modely, ktoré sme doteraz skúmali metódami štatistickej fyziky, boli presne riešiteľné. Ale to je skôr výnimka ako pravidlo: väčšinu modelov popisujúcich reálne systémy nevieme analyticky preskúmať presne. Alternatívou sú v takýchto prípadoch buď numerické simulácie, alebo použitie približných metód. V tejto prednáške zavedieme zdanlivo jednoduchý model, ktorého presné riešenie v troch rozmeroch nie je známe, a preskúmame ho veľmi jednoduchou približnou metódou.

### Isingov model

Isingov model popisuje systém veľkého počtu  $N$  magnetiek s veľkosťami  $\sigma_i = \pm 1$  na mriežke. Budú nás zaujímať tzv. hyperkubické mriežky, t.j. lineárna retiazka v 1D, štvorcová mriežka v 2D, a najmä kubická mriežka v 3D.<sup>74</sup> Tieto mriežky možno charakterizovať koordinačným číslom  $z$ , t.j. počtom najbližších susedov pre zvolený bod mriežky. Koordinačné čísla pre 1D, 2D a 3D sú  $z = 2, 4$  a  $6$ .

Magnetky interagujú s externým poľom veľkosti  $b$ , definovaným rovnako ako v predošlej prednáške. Novým prvkom modelu je predpoklad, že všetky dvojice  $\langle ij \rangle$  susedných bodov  $i$  a  $j$  na mriežke navzájom interagujú: ak  $\sigma_i = \sigma_j$ , potom interakčná energia je  $-J$ , v opačnom prípade  $\sigma_i = -\sigma_j$  je interakčná energia  $+J$ . Ak  $J > 0$ , čo predpokladáme, potom interakcia zvýhodňuje natočenie susedných spinov rovnakým smerom. Hamiltonián Isingovho modelu teda je

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - b \sum_i \sigma_i, \quad (226)$$

pričom každá dvojica  $\langle ij \rangle$  je započítaná iba raz. Očakávame, že model (226) popisuje feromagnetické materiály: pri teplote  $T = 0$  interakčný člen zabezpečí, že všetky magnetky sú natočené rovnakým smerom aj v nulovom poli  $b = 0$ . Materiál sa v takom prípade nachádza v tzv. feromagnetickú fáze. Naopak, pri vysokých teplotách tepelný pohyb zrejme rozruší magnetické usporiadanie, pre  $b = 0$  neexistuje preferovaný smer natočenia magnetiek a materiál sa nachádza v tzv. paramagnetickej fáze. Isingov model je teda jednoduchým modelom, v rámci ktorého možno skúmať fázové prechody.

### Priblíženie stredného poľa

Výpočet štatistickej sumy  $Z_G$  pre Isingov model je komplikovaný prítomnosťou prvého člena v hamiltoniáne (226), vďaka ktorému jednotlivé magnetky nie sú navzájom nezávislé.

Je prirodzené predpokladať, že stredná hodnota spinu  $\langle \sigma_i \rangle = m$  je vo všetkých bodoch mriežky rovnaká. Pre každý spin samozrejme platí identita  $\sigma_i = m + (\sigma_i - m)$ , ktorá vyjadruje  $\sigma_i$  ako súčet strednej hodnoty a fluktuácie. Ak túto identitu použijeme pre spiny  $\sigma_i$  a  $\sigma_j$  vo výraze  $\sigma_i \sigma_j$ , dostaneme

$$\sigma_i \sigma_j = [m + (\sigma_i - m)][m + (\sigma_j - m)] = m^2 + m(\sigma_i - m) + m(\sigma_j - m) + (\sigma_i - m)(\sigma_j - m).$$

Podstatou priblíženia stredného poľa je zanedbať posledný člen, ktorý je úmerný štvorcu fluktuácií. Predpokladáme totiž, že fluktuácie sú malé. V tomto priblížení teda  $\sigma_i \sigma_j \approx m(\sigma_i + \sigma_j) - m^2$ . Po dosadení tohto výrazu do (226) následne dostávame hamiltonián  $H_{\text{eff}}$  v priblížení stredného poľa,

$$H_{\text{eff}} = J \sum_{\langle ij \rangle} [m^2 - m(\sigma_i + \sigma_j)] - b \sum_i \sigma_i = \frac{NJz}{2} m^2 - (Jzm + b) \sum_i \sigma_i.$$

V druhej rovnosti sme použili, že na mriežke existuje  $Nz/2$  dvojíc  $\langle ij \rangle$  a tiež to, že každý spin  $\sigma_i$  vstupuje do  $z$  dvojíc  $\langle ij \rangle$ . To však znamená, že  $H_{\text{eff}}$  je súčtom nezávislých hamiltoniánov  $H_i$  pre jednotlivé spiny  $\sigma_i$ :

$$H_{\text{eff}} = \sum_i H_i, \quad H_i = \frac{1}{2} Jzm^2 - (b + Jzm) \sigma_i. \quad (227)$$

Teda v priblížení stredného poľa na spiny pôsobí efektívne pole  $b_{\text{eff}} = b + Jzm$  a energia spinov je posunutá o konštantnú hodnotu  $\frac{1}{2} Jzm^2$ . Podľa výsledkov predchádzajúcej prednášky je preto Gibbsova voľná energia na jeden bod mriežky v priblížení stredného poľa daná vzťahom

$$g(T, b, m) = \frac{1}{2} Jzm^2 - k_B T \ln \left[ 2 \cosh \frac{b + Jzm}{k_B T} \right]. \quad (228)$$

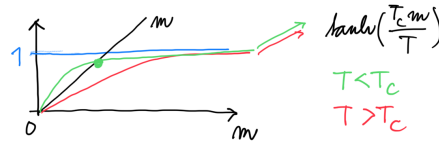
<sup>74</sup>Modely v 1D a 2D sú presne riešiteľné, ale pre model v 3D presné riešenie nie je známe.

Všimnime si, že Gibbsova voľná energia je funkciou  $T$  a  $b$ , ako aj má byť, ale aj strednej hodnoty  $m = \langle \sigma_i \rangle$ , ktorá je zatiaľ voľným parametrom teórie. Optimálnu hodnotu  $m$  nájdeme minimalizáciou voľnej energie,  $(\partial g / \partial m)_{b,T} = 0$ .<sup>75</sup> Tak dostaneme podmienku pre  $m$ :

$$m = \tanh \frac{b + Jzm}{k_B T}. \quad (229)$$

Rovnica (229) sa nazýva self-konzistentnou podmienkou, pretože na ľavej strane vystupuje stredná hodnota spinu a na pravej strane je (podľa predchádzajúcej prednášky) výraz pre strednú hodnotu spinu v poli  $b + Jzm$  pri teplote  $T$ .

Dosadením optimálnej hodnoty pre  $m$  do (228) dostaneme fundamentálnu rovnicu  $g = g(T, b)$ . Vo zvyšku prednášky preskúame predpovede teórie stredného poľa v rovine  $(T, b)$ .



### Riešenie v nulovom poli: spontánne narušenie symetrie

Grafickým riešením rovnice (229) v prípade  $b = 0$  ľahko nahliadneme, že pre vysoké teploty  $T > T_c$ , kde sme zaviedli teplotnú škálu  $T_c = zJ/k_B$ , existuje iba riešenie  $m = 0$ . Toto riešenie zjavne popisuje paramagnetickú fázu.

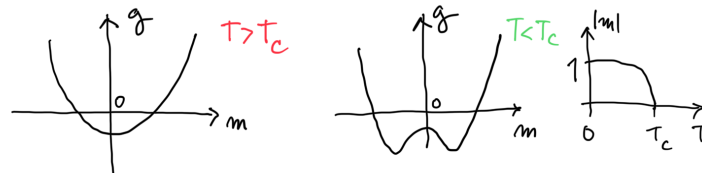
Na druhej strane, pre  $T < T_c$  existujú tri riešenia rovnice (229):  $m = 0$  a dve riešenia  $|m| \neq 0$  s opačnými znamienkami. Ktoré z týchto riešení je však stabilné? Keďže z grafického riešenia vidno, že pre teploty blízke k  $T_c$  je  $|m|$  malé, rozviňme voľnú energiu (228) pre  $b = 0$  do rádu  $m^4$ . Ak použijeme rozvoj  $\ln(\cosh x) \approx x^2/2 - x^4/12$  pre malé  $x$ , dostaneme

$$g(T, 0, m) = -k_B T \ln 2 + \frac{k_B T_c}{2} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) m^2 + \frac{k_B T_c^4}{12 T^3} m^4. \quad (230)$$

Pre  $T > T_c$  má funkcia  $g(m)$  daná vzťahom (230) jediné minimum pre  $m = 0$ . Naopak, pre  $T < T_c$  existujú dve minimá pri konečných hodnotách  $\pm|m|$  (a pre  $m = 0$  sa realizuje lokálne maximum). Minimá funkcie  $g(m)$  pri  $T < T_c$  zjavne opisujú feromagnetický stav, preto  $T_c$  je kritická teplota oddeľujúca paramagnetickú a feromagnetickú fázu. Pri znižovaní teploty magnetizácia  $|m|$  rastie, až pri nulovej teplote nadobúda (triviálnu) hodnotu  $|m| = 1$ .

Magnetizácia  $m$  hrá rolu tzv. *parametra usporiadania*: v neusporiadanej paramagnetickej fáze je tento parameter nulový, kým v usporiadanej feromagnetickkej fáze je konečný.

Všimnime si tiež, že pri  $T < T_c$  existujú dve rôzne riešenia s rovnakou voľnou energiou:  $m = +|m|$  a  $m = -|m|$ . Magnetky teda môžu "zmrznúť" v stavoch orientovaných buď dominantne nahor, alebo nadol. Inými slovami, pod kritickou teplotou si magnetky spontánne vyberú jeden z dvoch smerov, ktoré boli nad  $T_c$  ekvivalentné: hovoríme o *spontánnom narušení symetrie*.



### Riešenie v konečnom poli $b \neq 0$ : porovnanie s prechodom kvapalina-plyn

Teraz preskúame riešenia self-konzistentnej rovnice (229) pri konečných poliach  $b$ . Najprv si všimnime, že pre silné polia  $b \rightarrow \pm\infty$  priamo z rovnice (229) vidno, že magnetizácia sa saturuje,  $m \rightarrow \pm 1$ . Tento výsledok platí pre všetky (konečné) teploty. Vo zvyšku odstavca preskúame, ako sa magnetizácia  $m$  mení pri malých aplikovaných poliach  $b$ .

<sup>75</sup>Z nášho výkladu nie je zjavné, prečo má táto podmienka platiť. Podmienka sa však dá zdôvodniť pomocou vhodného variačného princípu. Alternatívne ju možno spätne zdôvodniť aj rozumnosťou výsledku (229), ktorý z nej vyplýva.

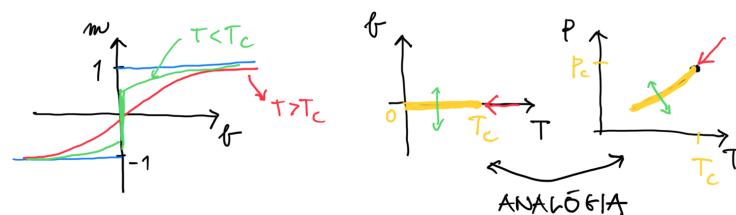
Začnime prípadom  $T > T_c$ , t.j. teplota je vyššia než kritická. V tomto prípade bude pre malé pole  $b$  aj parameter usporiadania  $m$  malý. Ak použijeme Taylorov rozvoj pravej strany rovnice (229) do prvého rádu v  $m$ , po úprave dostaneme rovnicu pre  $m$ :

$$m = \frac{b}{k_B(T - T_c)}. \quad (231)$$

Teda ak pri fixovanej teplote  $T > T_c$  meníme znamienko  $b$ , parameter usporiadania sa mení hladko.

V prípade  $T < T_c$  už vieme, že pre  $b = 0$  existujú dve riešenia  $\pm|m|$  pre parameter usporiadania. Tieto riešenia sa ako funkcie  $b$  pri fixovanej teplote  $T < T_c$  musia napojiť na asymptotické hodnoty  $\pm 1$ . Preto funkcia  $m(b)$  rastie z hodnoty  $-1$  pre  $b \rightarrow -\infty$  po hodnotu  $-|m|$  pre  $b$  idúce k nule zľava a pokračuje z hodnoty  $+|m|$  pre  $b$  idúce k nule sprava do hodnoty  $+1$  pre  $b \rightarrow +\infty$ . Teda funkcia  $m$  je nespojitá v bode  $b = 0$ .

To znamená, že v rovine  $(T, b)$  existuje čiara [v skutočnosti úsečka z bodu  $(0, 0)$  do bodu  $(T_c, 0)$ ], ktorá má tú vlastnosť, že magnetizácia  $m$  je pozdĺž tejto čiary nespojitá a na oboch stranách čiary sa líši o konečnú hodnotu. Magnetizácia sa teda pri prechode naprieč touto čiarou správa rovnako, ako hustota plynu v rovine  $(T, p)$  pri prechode naprieč čiarou koexistencie kvapalina-plyn. Prechod (pri fixovanej teplote  $T < T_c$ ) z feromagnetu polarizovaného nadol do feromagnetu polarizovaného nahor spôsobený zmenou znamienka magnetického poľa  $b$  je teda úplne analogický s (tzv. nespojitým) fázovým prechodom kvapalina-plyn.<sup>76</sup>

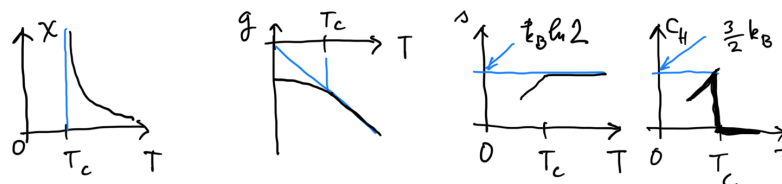


### Riešenie v blízkosti kritického bodu: spojité fázové prechody

Z rovnice (231) vyplýva, že pre “susceptibilitu”  $\chi = (\partial m / \partial b)_{T, b=0}$  pri teplotách  $T > T_c$  platí

$$\chi = \frac{1}{k_B(T - T_c)},$$

čiže  $\chi$  diverguje pri približovaní k  $T_c$ . Teda tendencia k tvorbe usporiadaného stavu je v paramagneťe pri  $b = 0$  prítomná aj na paramagnetickej strane prechodu. Táto vlastnosť je kvalitatívne iná ako v prípade nespojitého prechodu pri zmene znamienka  $b$ . Fázový prechod, ktorý nastáva v Isingovom modeli pri zmene teploty pozdĺž čiary  $b = 0$ , nazývame spojitým fázovým prechodom.<sup>77</sup> V tomto odstavci vlastnosti spojitých prechodov preskúmame detailnejšie.



Onedlho uvidíme, že v blízkosti kritickej teploty  $T_c$  na feromagnetickej strane prechodu pre rovnovážnu magnetizáciu platí  $|m| \propto (T_c - T)^{1/2}$ . Preto s presnosťou do rádu  $(T_c - T)^2$  možno rozvoj Gibbsovej voľnej energie (230) zjednodušiť do tvaru

$$g(T, 0, m) = -k_B T \ln 2 + \frac{k_B(T - T_c)}{2} m^2 + \frac{k_B T_c}{12} m^4. \quad (232)$$

<sup>76</sup>Starší názov pre nespojitý fázový prechod je “fázový prechod prvého druhu”.

<sup>77</sup>Starší názov pre spojitý fázový prechod je “fázový prechod druhého druhu”.

Rovnovážnu hodnotu  $m$  dostaneme minimalizáciou funkcie  $g(m, T)$  podľa  $m$ . Pre teploty  $T > T_c$  tak samozrejme dostaneme  $m = 0$ , kým pre  $T < T_c$  máme

$$|m| = \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}},$$

v súlade s tým, čo sme predpokladali pri odvodení výrazu (232). Po dosadení optimálnej hodnoty  $m$  do voľnej energie (232) dostaneme fundamentálnu rovnicu pre  $g(T, 0)$ . Pri teplotách  $T > T_c$  máme  $g(T, 0) = -k_B T \ln 2$ , kým vo feromagnetickom stave pri  $T < T_c$  platí

$$g(T, 0) = -k_B T \ln 2 - \frac{3k_B}{4} \frac{(T - T_c)^2}{T_c}.$$

Samozrejme, Gibbsova voľná energia je spojitá pri  $T = T_c$ : v bode prechodu sa voľné energie oboch fáz musia rovnať.

Pre entropiu platí  $s = -(\partial g / \partial T)_b$ . Pre  $T > T_c$  v priblížení stredného poľa dostávame  $s = k_B \ln 2$ , ako keby sa magnetky nachádzali pri nekonečnej teplote. Na druhej strane, pre  $T < T_c$  platí

$$s(T, 0) = k_B \ln 2 + \frac{3k_B}{2} \frac{T - T_c}{T_c}.$$

Teda, na rozdiel od nespojitých fázových prechodov, pri spojitom fázovom prechode je entropia naprieč fázovým prechodom spojitou funkciou. To znamená, že skupenské teplo fázového prechodu je nula.

Pre merné teplo v konštantnom poli platí  $c_H = T(\partial s / \partial T)_H$ . V celej paramagnetickej fáze preto dostávame  $c_H = 0$ , kým vo feromagnete  $c_H(T_c) = 3k_B/2$ , čiže merné teplo vykazuje v bode prechodu konečný skok. To znamená, že entropia feromagnetu pri poklese teploty klesá rýchlejšie ako v (hypotetickom) paramagnetickom stave. Tento výsledok možno interpretovať tak, že feromagnetický stav je usporiadanejší ako paramagnet.

### Spojité fázové prechody (všeobecne)

O existencii spojitých fázových prechodov sme sa práve dozvedeli v rámci priblíženia stredného poľa. Z nášho výkladu teda nie je jasné, či takýto typ prechodov naozaj existuje, alebo sa charakter prechodu v rámci presnejšej teórie zmení.

Ukazuje sa, že spojité fázové prechody naozaj existujú. Takéto prechody majú nasledovné kvalitatívne vlastnosti: (i) zmena entropie pri prechode je nulová (neexistuje skupenské teplo prechodu); (ii) blízkosť prechodu je signalizovaná rastom fluktuácií (z oboch strán) - prejavom takýchto fluktuácií je napr. divergencia susceptibilit; (iii) metastabilné stavy neexistujú (napríklad paramagnetická fáza je pri teplotách  $T < T_c$  lokálne nestabilná).

### Cvičenia

1. V Isingovom modeli spin  $i$  vstupuje do interakcií  $-(b + J \sum_j \sigma_j) \sigma_i$ , kde suma cez  $j$  sa vedie cez  $z$  susedov spinu  $i$ . V priblížení stredného poľa sme tieto interakcie nahradili členom  $-(b + zJm) \sigma_i$ . Zdôvodnite, prečo je toto nahradenie v limite veľkých  $z$  presné.
2. Štatistická suma pre Isingov model má tvar  $Z_G = \sum_{\{\sigma\}} \exp[-H(\{\sigma\})/(k_B T)]$ .
  - a) Vysokoteplotný rozvoj. Exponentu v definícii  $Z_G$  rozviňte do rádu  $1/T^2$  a explicitne presunujte cez spinové konfigurácie  $\{\sigma\}$ . Ukážte, že pre Gibbsovu voľnú energiu platí  $g \approx -k_B T \ln 2 - (zJ^2/2 + b^2)/(2k_B T)$ . Nájdite entropiu a merné teplo v limite vysokých teplôt. Výsledky porovnajte s priblížením stredného poľa pre  $b = 0$ .
  - b) Počítajte  $Z_G$  v limite nízkych teplôt. Do sumy cez spinové konfigurácie  $\{\sigma\}$  zahrňte základný stav pre  $b > 0$  a prvý excitovaný stav. (Aká je jeho degenerácia?) Ukážte, že platí  $g = -zJ/2 - b - k_B T \exp[-(2Jz + 2b)/(k_B T)]$ . Nájdite entropiu a merné teplo v limite vysokých teplôt. Výsledky porovnajte s priblížením stredného poľa.
3. Metódou matíc transferu nájdite presné riešenie Isingovho modelu v 1D.
4. V priblížení stredného poľa numericky vypočítajte Gibbsovu voľnú energiu Isingovho modelu v 3D pre  $b = 0$  a teploty  $0 < T < T_c$ . Vypočítajte tiež entropiu a merné teplo. Výsledky porovnajte s výsledkami cvičení 2a,b.

## 25 Gibbsova formula a tri interpretácie entropie

Najdôležitejšou emergentnou veličinou zavedenou v termodynamike a štatistickej fyzike je entropia. K dispozícii máme zatiaľ dve interpretácie entropie, termodynamickú a štatistickú. V tejto prednáške najprv ukážeme, že výsledky pre jednotlivé štatistické súbory možno odvodiť pomocou Gibbsovej formuly pre entropiu. Napokon ukážeme, že Gibbsovu formulu možno interpretovať informaticky.

### Termodynamická interpretácia entropie

Každému rovnovážnemu stavu možno priradiť stavovú veličinu - entropiu  $S$ , ktorá má nasledovnú vlastnosť. Nech A a B sú dva rovnovážne stavy systému s entropiami  $S_A$  a  $S_B$ . Nech zároveň existuje proces, ktorý prevedie stav A do stavu B, pričom v priebehu procesu systém postupne absorbuje teplo  $dQ$  z rezervoáru pri aktuálnej teplote  $T$ . Potom platí

$$S_B \geq S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T}. \quad (233)$$

Proces premeny možno obrátiť v čase, t.j. existuje proces premeny zo stavu B do stavu A po tej istej dráhe, iba ak v (233) platí rovnosť. Teda entropia je *mierou nevratnosti* termodynamických procesov.

### Štatistická interpretácia entropie

Pri zadaných hodnotách zachovávajúcich sa extenzívnych veličín (napr.  $E, V, N, \mathcal{M}, \dots$ ) sa skúmaný systém môže nachádzať v mnohých mikrostavoch. Ak počet týchto mikrostavov je  $\mathcal{N}$ , potom pre entropiu platí

$$S = k_B \ln \mathcal{N}. \quad (234)$$

Entropiu teda možno chápať ako *mieru neusporiadanosti* termodynamického systému.

### Gibbsova formula pre entropiu a štatistické súbory

Pod štatistickými súbormi rozumieme súbory mikrostavov  $n$  spolu s pravdepodobnosťami ich realizácie  $p_n$ . Pravdepodobnosti  $p_n$  pritom závisia od typu súboru: mikrokánonický, kánonický,  $NpT$ , grandkánonický, atď. Pri skúmaní vlastností všetkých súborov (okrem mikrokánonického) sme ukázali, že entropia systému je zakaždým popísaná tou istou Gibbsovou formulou

$$S = -k_B \sum_n p_n \ln p_n. \quad (235)$$

To nás privádza k nasledovnej otázke: je možné argumentáciu otočiť, t.j. postulovať formulu pre entropiu (235) a z tohto postulátu odvodiť výsledky pre jednotlivé štatistické súbory? V nasledujúcom výklade ukážeme, že takéto odvodenie naozaj existuje: stačí maximalizovať entropiu (235) pri súčasnom zohľadnení rôznych vedľajších podmienok.

#### Mikrokánonický súbor

Skúmame súbor mikrostavov  $n$  s fixovanou hodnotou energie  $E_n = E$ , počtu častíc  $N_n = N$ , prípadne aj iných zachovávajúcich sa extenzívnych veličín. Tomuto súboru priradíme vzťahom (235) entropiu a hľadáme maximum entropie (vzhľadom na rozdelenie pravdepodobností) pri vedľajšej podmienke  $\sum_n p_n = 1$ , t.j. žiadame, aby pravdepodobnosti boli správne normované. Úlohu budeme riešiť metódou Lagrangeovho multiplikátora: maximalizovať budeme funkciu

$$\Phi = - \sum_n p_n \ln p_n - \alpha \left( \sum_n p_n - 1 \right),$$

kde  $\alpha$  je Lagrangeov multiplikátor. Z podmienky extrémumu  $\partial\Phi/\partial p_n = 0$  dostaneme

$$\ln p_n = -(1 + \alpha) = \text{const},$$

odkiaľ vyplýva  $p_n = \text{const}$ .<sup>78</sup> To je samozrejme Boltzmannov postulát rovnakých pravdepodobností mikrostavov. Z požiadavky  $\sum_n p_n = 1$  preto dostaneme  $p_n = 1/\mathcal{N}$ , kde  $\mathcal{N}$  je počet prípustných

<sup>78</sup>Neskôr ukážeme, že tento extrém je skutočne maximom.

mikrostavov. Napokon, po dosadení výsledku pre  $p_n$  do (235) dostaneme Boltzmannov vzorec pre entropiu (234). Tým sme zreprodukovali výsledky pre mikrokánonický súbor.

#### Kánonický súbor

Hľadáme maximum entropie (235) vzhľadom na rozdelenie pravdepodobností mikrostavov  $p_n$  pri vedľajších podmienkach  $\sum_n p_n = 1$  a  $\sum_n p_n E_n = E$ , t.j. okrem normovanosti pravdepodobností  $p_n$  predpíšme aj strednú hodnotu energie systému.<sup>79</sup> Úlohu budeme opäť riešiť metódou Lagrangeových multiplikátorov: maximalizovať budeme funkciu

$$\Phi = - \sum_n p_n \ln p_n - \alpha \left( \sum_n p_n - 1 \right) - \beta \left( \sum_n p_n E_n - E \right),$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  sú Lagrangeove multiplikátory. Z podmienky extrému  $\partial\Phi/\partial p_n = 0$  dostaneme

$$\ln p_n = -(1 + \alpha) - \beta E_n,$$

teda  $p_n = e^{-\beta E_n}/Z$ , kde sme zaviedli označenie  $Z = e^{1+\alpha}$ . To znamená, že závislosť pravdepodobnosti mikrostavu  $p_n$  od jeho energie  $E_n$  má rovnaký tvar ako pri kánonickom súbore.

Veličinu  $Z$  (a teda aj  $\alpha$ ) nájdeme z podmienky  $\sum_n p_n = 1$ , odkiaľ vyplýva  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ . Aký je však význam parametra  $\beta$ ? Odpoveď nájdeme trikom: najprv si uvedomíme, že  $\Phi$  je funkciou pravdepodobností  $p_n$ , ale aj Lagrangeových multiplikátorov  $\alpha, \beta$  a strednej energie  $E$ . Od energie  $E$  pritom závisia všetky spomínané veličiny:  $p_n$ ,  $\alpha$ , aj  $\beta$ . Preto platí:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial E} = \sum_n \frac{\partial\Phi}{\partial p_n} \frac{\partial p_n}{\partial E} - \frac{\partial\alpha}{\partial E} \left( \sum_n p_n - 1 \right) - \frac{\partial\beta}{\partial E} \left( \sum_n p_n E_n - E \right) + \beta.$$

Ale v maxime funkcie  $\Phi$  platí  $\partial\Phi/\partial p_n = 0$  a vďaka splneniu väzobných podmienok je aj druhý a tretí člen nulový. Preto pre maximum funkcie platí  $\partial\Phi_{\max}/\partial E = \beta$ . Ale pri splnení väzobných podmienok zároveň platí  $\Phi_{\max} = S/k_B$ . Preto

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k_B T},$$

v súlade s očakávaním pre kánonický súbor. Ostáva už len nájsť výraz pre Helmholtzovu voľnú energiu  $F = E - TS$ . Ak pre energiu použijeme väzobnú podmienku a za entropiu dosadíme (235), dostaneme

$$F = \sum_n p_n [E_n + k_B T \ln p_n] = -k_B T \ln Z,$$

kde v druhom kroku sme použili  $p_n = e^{-\beta E_n}/Z$ . Tým sme zreprodukovali výsledky pre kánonický súbor.

#### Grandkánonický súbor

Hľadáme maximum entropie (235) vzhľadom na rozdelenie pravdepodobností mikrostavov  $p_n$  pri vedľajších podmienkach  $\sum_n p_n = 1$ ,  $\sum_n p_n E_n = E$  a  $\sum_n p_n N_n = N$ , t.j. okrem normovanosti  $p_n$  predpíšme aj stredné hodnoty energie a počtu častíc. Úlohu budeme opäť riešiť metódou Lagrangeových multiplikátorov: maximalizovať budeme funkciu

$$\Phi = - \sum_n p_n \ln p_n - \alpha \left( \sum_n p_n - 1 \right) - \beta \left( \sum_n p_n E_n - E \right) - \gamma \left( \sum_n p_n N_n - N \right)$$

kde  $\alpha, \beta$  a  $\gamma$  sú Lagrangeove multiplikátory. Z podmienky extrému  $\partial\Phi/\partial p_n = 0$  dostaneme

$$\ln p_n = -(1 + \alpha) - \beta E_n - \gamma N_n,$$

teda  $p_n = e^{-\beta E_n - \gamma N_n}/\mathcal{Z}$ , kde sme zaviedli označenie  $\mathcal{Z} = e^{1+\alpha}$ . Výsledok pre pravdepodobnosť  $p_n$  má rovnaký tvar ako pri grandkánonickom súbore. Veličinu  $\mathcal{Z}$  (a teda aj  $\alpha$ ) nájdeme z podmienky  $\sum_n p_n = 1$ , odkiaľ vyplýva  $\mathcal{Z} = \sum_n e^{-\beta E_n - \gamma N_n}$ .

<sup>79</sup>Napriek formálnej podobnosti s mikrokánonickým súborom si treba uvedomiť jeden dôležitý rozdiel. Mikrokánonický súbor je tvorený všetkými mikrostavmi s fixovanou hodnotou energie  $E_n = E$ , kým kánonický súbor pozostáva z mikrostavov so všetkými možnými energiami. Ostatné zachovávané sa extenzívne veličiny, napr. počet častíc, zostávajú fixované rovnako ako pri mikrokánonickom súbore, t.j. napr.  $N_n = N$ .

Parametre  $\beta$  a  $\gamma$  možno určiť z väzieb a opäť ich nájdeme trikom:  $\Phi$  je funkciou pravdepodobností  $p_n$ , ale aj multiplikátorov  $\alpha, \beta, \gamma$  a väzieb  $E, N$ . Od  $E$  aj  $N$  pritom závisia  $p_n$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  aj  $\gamma$ . Preto platí:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E} = \sum_n \frac{\partial \Phi}{\partial p_n} \frac{\partial p_n}{\partial E} - \frac{\partial \alpha}{\partial E} \left( \sum_n p_n - 1 \right) - \frac{\partial \beta}{\partial E} \left( \sum_n p_n E_n - E \right) - \frac{\partial \gamma}{\partial E} \left( \sum_n p_n N_n - N \right) + \beta.$$

Ale v maxime funkcie  $\Phi$  platí  $\partial \Phi / \partial p_n = 0$  a vďaka splneniu väzobných podmienok je aj druhý, tretí a štvrtý člen nulový. Preto pre maximum funkcie platí  $\partial \Phi_{\max} / \partial E = \beta$ . Ale pri splnení väzobných podmienok zároveň platí  $\Phi_{\max} = S/k_B$ , a preto  $\beta = 1/(k_B T)$ .

Rovnakým postupom sa dá ukázať, že  $\partial \Phi_{\max} / \partial N = \gamma$ . Preto platí

$$\gamma = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{k_B T},$$

v súlade s očakávaním pre grandkónonický súbor. Ostáva už len nájsť výraz pre veľký potenciál  $\Omega = E - TS - \mu N$ . Ak pre energiu a počet častíc použijeme väzobné podmienky a za entropiu dosadíme (235), dostaneme

$$\Omega = \sum_n p_n [E_n - \mu N_n + k_B T \ln p_n] = -k_B T \ln \mathcal{Z},$$

kde v druhom kroku sme použili  $p_n = e^{-\beta E_n - \gamma N_n} / \mathcal{Z}$ . Tým sme zreprodukovali výsledky pre grandkónonický súbor.

### Informatická interpretácia entropie

Ukázali sme teda, že Gibbsova formula pre entropiu (235) hrá kľúčovú úlohu pri pravdepodobnostnom popise termodynamických systémov. Vo zvyšku prednášky predstavíme ešte jeden pohľad na entropiu,<sup>80</sup> tzv. *informatickú interpretáciu*, podľa ktorej je entropia *mierou nevedomosti* o systéme.

#### Miera nevedomosti o systéme

Skúmame systém, v ktorom môžu nastať udalosti  $n$ . Celkový počet udalostí označme  $N$ . Predpokladajme, že pravdepodobnosti  $p_n$  toho, že jednotlivé udalosti nastanú, sú známe. Zaoberajme sa otázkou, aká funkcia  $S(p_1, \dots, p_N)$  meria našu nevedomosť o tom, aká udalosť nastane. Teraz sformulujeme tri požiadavky, ktoré má miera nevedomosti  $S(p_1, \dots, p_N)$  spĺňať.

1. Zjavne, ak jedna z pravdepodobností bude 1 a všetky ostatné budú nula, potom o systéme vieme všetko a naša nevedomosť je nulová. Naopak, ak sú všetky pravdepodobnosti rovnaké a rovné  $1/N$ , potom naša nevedomosť o systéme je maximálna možná (pretože stať sa môže s rovnakou pravdepodobnosťou hocičo). Budeme preto žiadať, aby platilo

$$S(p_1, \dots, p_N) = \max, \quad \text{ak} \quad \forall n: \quad p_n = 1/N. \quad (236)$$

2. Povedzme, že k uvažovaným  $N$  udalostiam, ktoré by mohli nastať, pridáme ďalšiu (absurdnú) udalosť, ale pravdepodobnosť, že táto udalosť nastane, je nulová. To by samozrejme nemalo zmeniť našu nevedomosť o systéme. Má teda platiť

$$S(p_1, \dots, p_N, 0) = S(p_1, \dots, p_N). \quad (237)$$

Indukciou možno ukázať, že pridanie akéhokoľvek počtu núl medzi argumenty funkcie  $S(p_1, \dots, p_N)$  nezmení jej hodnotu.

3. Tretia požiadavka je formálne zložitejšia a ilustrujeme ju nasledujúcim príkladom. Skúmame vyšetrovanie krádeže. Nech  $A = \{A_1, \dots, A_N\}$  je množina všetkých možných zlodejov; pravdepodobnosti, že sú zlodejmi, nech sú  $\{p_1, \dots, p_N\}$ . Mieru nevedomosti o tom, kto je zlodej, označme  $S(p_1, \dots, p_N) \equiv S(A)$ . Podobne nech  $B = \{B_1, \dots, B_M\}$  je množina všetkých možných miest činu; ich pravdepodobnosti nech sú  $\{q_1, \dots, q_M\}$  a mieru nevedomosti o nich označme  $S(q_1, \dots, q_M) \equiv S(B)$ . Podmienečnú pravdepodobnosť toho, že zlodejom je  $A_k$ , ak miestom činu je  $B_l$ , označme  $c_{kl}$  (pravdepodobnosť bude zrejme vyššia pre zlodejov z okolia). Ak sa budeme zaujímať o súčasnú informáciu o zlodejovi a mieste činu, k dispozícii máme spolu  $NM$  možností  $\{A_1 B_1, A_1 B_2, \dots, A_N B_M\}$  s pravdepodobnosťami  $\{c_{11} q_1, c_{12} q_2, \dots, c_{NM} q_M\}$ . Mierou našej nevedomosti o zlodejoch a miestach činu potom je  $S(c_{11} q_1, c_{12} q_2, \dots, c_{NM} q_M) \equiv S(AB)$ .

Ak poznáme miesto činu a je ním povedzme  $B_l$ , potom miera nevedomosti o tom, kto je zlodej, sa zmení na  $S(c_{1l}, \dots, c_{Nl}) \equiv S(A|B_l)$ . Keďže miesto činu je potom známe, miera nevedomosti  $S(A|B_l)$  by

<sup>80</sup>E. T. Jaynes, 1957.

mala byť znížená oproti pôvodnej miere nevedomosti  $S(AB)$  zhruba o mieru nevedomosti miesta  $S(B)$ . Alebo naopak, pôvodná miera nevedomosti by mala byť zhruba súčtom  $S(AB) \approx S(B) + S(A|B_l)$ . V tomto výraze však vystupuje voľba konkrétneho miesta činu  $B_l$ , čo nie je prirodzené. Aby sme tento defekt odstránili, presumujeme v ňom cez jednotlivé miesta činu  $B_l$  a uvážme, že tieto sa realizujú s pravdepodobnosťami  $q_l$ . Tak dostávame tretiu požiadavku pre mieru nevedomosti o systéme:

$$S(AB) = S(B) + \sum_l q_l S(A|B_l). \quad (238)$$

Dá sa ukázať, že táto podmienka sa pre nezávislé udalosti  $A$  a  $B$  redukuje na podmienku aditivity,  $S(AB) = S(A) + S(B)$ .

#### Explicitná formula pre mieru nevedomosti

Teraz preskúmame otázku, aké funkcie  $S(p_1, \dots, p_N)$  spĺňajú všetky tri podmienky pre mieru nevedomosti o systéme. Ľahko nahliadneme, že Gibbsova formula (235) tieto podmienky spĺňa. Naozaj:

Je zrejmé, že funkcia  $f(x) = -x \ln x$  je konkávna, t.j. platí  $f(p_i) + f(p_j) \leq f(\bar{p}) + f(\bar{p})$ , kde  $\bar{p} = (p_i + p_j)/2$ , pričom rovnosť nastáva pre  $p_i = p_j$ . Preto v maxime funkcie (235) musia byť všetky pravdepodobnosti  $p_i$  rovnaké.<sup>81</sup> Tým je dokázaná 1. podmienka. Keďže  $\lim_{p \rightarrow 0} f(p) = 0$ , je splnená aj 2. podmienka. Napokon, ak za funkciu  $S(p_1, \dots, p_N)$  vezmeme Gibbsovu formulu (235), dostaneme:

$$\begin{aligned} S(AB) &= S(c_{11}q_1, c_{12}q_2, \dots, c_{NM}q_M) = - \sum_{kl} c_{kl}q_l \ln(c_{kl}q_l) = - \sum_{kl} c_{kl}q_l \ln q_l - \sum_{kl} c_{kl}q_l \ln c_{kl}, \\ S(B) &= S(q_1, \dots, q_M) = - \sum_l q_l \ln q_l = - \sum_{kl} c_{kl}q_l \ln q_l, \\ \sum_l q_l S(A|B_l) &= \sum_l q_l S(c_{1l}, \dots, c_{Nl}) = - \sum_{kl} c_{kl}q_l \ln c_{kl}, \end{aligned}$$

kde vo výraze pre  $S(B)$  sme využili normalizačnú podmienku  $\sum_k c_{kl} = 1$ . Dosadením týchto výsledkov do (238) vidíme, že aj podmienka 3 je splnená.

Teda Gibbsova formula je akceptovateľnou mierou nevedomosti o systéme. Na druhej strane sa zároveň dá ukázať, že Gibbsova formula (235) je (až na multiplikatívnu konštantu) jedinou funkciou  $S(p_1, \dots, p_N)$  spĺňajúcou všetky tri podmienky.

#### Záver

Keďže Gibbsova formula popisuje entropiu, entropiu možno interpretovať ako mieru nevedomosti o systéme. Takúto interpretáciu entropie nazývame informatickou.

#### Cvičenia

1. Ukážte, že výsledky pre  $NpT$  súbor možno odvodiť maximalizáciou Gibbsovej formuly pre entropiu (235) pri splnení vhodných vedľajších podmienok.
2. Ukážte, že podmienka (238) sa pre nezávislé udalosti redukuje na podmienku aditivity entropie,  $S(AB) = S(A) + S(B)$ .
3. Nech počet udalostí je  $n$ . Definujme funkciu  $L(n) \equiv S(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n})$ . Využite predošlé cvičenie a ukážte, že musí platiť  $L(nm) = L(n) + L(m)$ . Ďalej ukážte, že ak túto funkcionálnu rovnicu povýšime na  $L(xy) = L(x) + L(y)$  kde  $x$  a  $y$  sú reálne čísla, potom jediným riešením je  $L(x) = c \ln x$ , kde  $c$  je ľubovoľná konštanta.
4. Skúmame podmienku (238) v prípade, že pravdepodobnosti  $q_l$  udalostí v  $B$  sú podielmi celých čísel,  $q_l = G_l/G$ . Nech naviac počet udalostí v  $A$  spĺňa podmienku  $N > G$ . Koefficienty  $c_{kl}$  zvolme nasledovne: pri fixovanom  $l$  nech pre  $k = 1, \dots, G_l$  platí  $c_{kl} = 1/G_l$  a pre zvyšné  $k$  nech  $c_{kl} = 0$ . (Zjavne teda platí  $\sum_k c_{kl} = 1$ .) Ukážte, že potom platí  $S(AB) = L(G)$  a  $S(A|B_l) = L(G_l)$ . Pomocou výsledku  $L(x) = c \ln x$  ďalej ukážte, že formula pre mieru nevedomosti  $S(B)$  musí byť násobkom Gibbsovej formuly (235).
5. Ukážte, že  $S_a = - \sum_n p_n \log_a p_n$ , kde  $\log_a x$  je logaritmus pri základe  $a$ , je akceptovateľnou formulou pre mieru nevedomosti. Shannonova (informatická) entropia je definovaná pre  $a = 2$ . Vypočítajte Shannonovu entropiu pre  $2^N$  udalostí s rovnakými pravdepodobnosťami  $p_n = 1/2^N$ .
6. Vypočítajte Shannonovu entropiu pre nekonečne veľa udalostí  $n = 1, 2, \dots$  s pravdepodobnosťami  $p_n = 1/2^n$ .

<sup>81</sup>To, že Gibbsova formula má extrém pre  $p_i = 1/N$ , sme dokázali pri diskusii o mikrokánonickom súbore. Teraz sme naviac ukázali, že tento extrém zodpovedá maximu.



## 26 Literatúra

- H. B. Callen: Thermodynamics and introduction to thermostatistics
- V. Černý: Mechanika 2
- E. Fermi: Thermodynamics
- R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, Feynmanove prednášky z fyziky, 2. diel, kap. 39-46
- C. Kittel, H. Krömer, Thermal Physics
- L. D. Landau, E. M. Lifšic, Štatistická fyzika, diel 1
- L. Peliti, Statistical mechanics in a nutshell
- J. P. Sethna: Entropy, order parameters, and complexity