3.3 Termodynamická rovnováha

3.3.1 Entropie a H–teorém

Rozdělovací funkce f umožňuje konkrétně vypočítat střední hodnoty různých makroskopických veličin pro jí popsané makroskopické rozdělení částic a obecně tedy nese jistou informaci o stavu souboru těchto částic. Mírou této informace je Boltzmannova entropie

$$S = k \ln W \;, \tag{3.129}$$

kde k je Boltzmannova konstanta a W je počet různých mikrostavů odpovídajících danému makrostavu.[20] Máme-li např. g stavů pro N identických klasických částic, pak $W^{\rm kl} = g^N/N!$. Pro Fermiho – Diracovy částice $W^{\rm FD} = g!/(g-N)!/N!$ (protože s každou částicí ubyde jeden stav k dispozici pro ostatní) a pro Boseho – Einsteinovy částice $W^{\rm BE} = (N+g-1)!/(g-1)!/N!$ (protože s každým bosonem roste pravděpodobnost přechodu jiného bosonu do téhož stavu, tedy efektivně přibývá další stav). Dosazením $W^{\rm kl}$ do (3.129) dostaneme pro $N = f\Delta g$ částic v Δg stavech entropii[21]

$$\Delta S^{\rm kl} = k \ln\left(\Delta g^N/N!\right) = kN\left(\ln\Delta g - \ln N + 1\right) = kf\left(1 - \ln f\right)\Delta g \;, \tag{3.130}$$

takže objemová hustota entropie klasického plynu[22]

$$s^{\rm kl} = k \int f\left(1 - \ln f\right) h^{-3} d^3p \;. \tag{3.131}$$

Podobně pro bosonový nebo fermionový plyn[23] (s rozdělovací funkcí f normovanou na elementární kvantový objem fázového prostoru)

$$s = -k \int \left(f \ln f \mp \hat{f} \ln \hat{f}\right) h^{-3} d^3p \;, \tag{3.132}$$

kde ve shodě s (3.110) $\hat{f} = 1 \pm f$ (horní znaménko platí pro bosony a dolní pro fermiony; výraz (3.131) odtud dostaneme pro $f \ll 1$).

Pro celkovou entropii S, která je integrálem s přes objem, platí tzv. Boltzmannův H–teorém, podle něhož je S veličina neklesající během časového vývoje. Jestliže totiž vyjádříme entropii jako sumu přes elementární kvantové stavy

$$S = k \sum_i f^i (1 - \ln f^i) \;, \tag{3.133}$$

pro jejichž obsazovací čísla f^i platí kinetická rovnice (viz rov. (3.1))

$$\frac{df^i}{dt} = \sum_{j, i \neq j} \left(P_{ji} f^j - P_{ij} f^i\right) \;, \tag{3.134}$$

kde P_{ij} je pravděpodobnost přechodu systému ze stavu i do stavu j, pak derivováním (3.133) a dosazením (3.134) dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \sum_i \frac{df^i}{dt} \ln f^i = -k \sum_{i \neq j} (P_{ji} f^j - P_{ij} f^i) \ln f^i = \\ &= k \sum_{i<j} P_{ji} f^j \left(\frac{P_{ij} f^i}{P_{ji} f^j} - 1\right) \ln \frac{f^i}{f^j} \geq 0 \;. \end{aligned} \tag{3.135}$$

[20] Počet možných kombinací, resp. pravděpodobnost každé z nich je totiž multiplikativní veličina přes jednotlivé podsystémy, zatímco množství informace o nich je aditivní.

[21] Předpokládáme, že $N \gg 1$, takže můžeme užít Stirlingovy formule $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$. Cf. [15].

[22] Sčítání přes jednotlivé stavy přitom nahradíme integrací přes prostor hybností, $d^3g = h^{-3}d^3p$.

[23] Ve výrazu pro $W^{\rm BE}$ zanedbáváme 1. Dále předpokládáme, že také $g \gg 1$ a $(g - N) \gg 1$.

Pro pravděpodobnosti přechodů mezi elementárními kvantovými stavy platí $P_{ij} = P_{ji}$ (viz rov. (3.2) a proto každý člen této sumy je nezáporný (protože je úměrný výrazu tvaru $(x-1)\ln x$). Entropie je tedy konstantní právě když všechny přechody s nenulovou pravděpodobností jsou v detailní rovnováze[24]

$$P_{ji}f^j - P_{ij}f^i = 0 \; . \tag{3.136}$$

V opačném případě roste, dokud není dosaženo tohoto rovnovážného stavu. Ke stejnému výsledku dojdeme vyjdeme-li místo z rov. (3.133) z výrazu pro bosony nebo fermiony analogického (3.132) a na pravé straně rov. (3.134) doplníme modifikované rozdělovací funkce $\hat{f}$ koncových stavů.

Cvičení 3 *Dokažte Boltzmannův H-teorém pro kvantový plyn. Uvažte, jaký tvar má v tomto případě mít rov. (3.134).*

3.3.2 Rovnovážné rozdělení

Hledejme nyní explicitní tvar rozdělení v rovnovážném stavu. Při rovnováze s tepelnou lázní o dané teplotě prostřednictvím anihilace a kreace částic musí být hustota energie

$$\varepsilon = \int E f h^{-3} d^3p \; , \tag{3.137}$$

kde $E = E(p)$ je energie jedné částice (tento vztah je zobecněním (3.12) a (3.30)), rovna zadané hodnotě. Při rovnováze s lázní pouze prostřednictvím srážek, při nichž se počet částic zachovává, musí být navíc i hustota částic daná výrazem (3.9) rovná zadané hodnotě. V obou případech tedy bude rovnovážný stav určen vázaným extrémem hustoty entropie s s vazbovými podmínkami $\varepsilon =$ konst. nebo $\varepsilon =$ konst. a $n =$ konst. (přitom implicitně předpokládáme, že f vyjadřujeme ve vlastní klidové soustavě plynu, takže nemusíme klást další podmínku na hodnotu hustoty hybnosti, která je nulová)

$$0 = \delta s - \alpha \delta n - \beta \delta \varepsilon \; . \tag{3.138}$$

Pro fermionový nebo bosonový plyn podle (3.132)

$$\delta s = -k \int \left((\ln f + 1)\delta f \mp (\ln \hat{f} + 1)\delta \hat{f} \right) h^{-3} d^3p = -k \int \left(\ln f - \ln \hat{f} \right) \delta f h^{-3} d^3p \; , \tag{3.139}$$

neboť $\delta \hat{f} = \pm \delta f$. Proto tedy podle (3.138), (3.9) a (3.137)

$$0 = -\int \left[k \left(\ln f - \ln \hat{f} \right) + \alpha + \beta E \right] \delta f h^{-3} d^3p \; , \tag{3.140}$$

pro každé δf, takže

$$\ln \frac{1 \pm f}{f} = \frac{\alpha}{k} + \frac{\beta}{k} E \; . \tag{3.141}$$

Odtud po přeznačení lagrangeovských součinitelů

$$\alpha = -\frac{\mu}{T} \; , \qquad \beta = \frac{1}{T} \tag{3.142}$$

[24] Je třeba si uvědomit, že $P_{ij} \neq 0$ pouze pro stavy i a j (viz rov. (3.3)) se stejnou energií a proto je vpořádku, že i obsazení těchto stavů jsou v rovnováze stejná. Přechody mezi stavy s různou energií (a rozdílným obsazením) jsou možné pouze interakcí a výměnou energie s jiným systémem – např. excitace atomu zářením, nebo změna kinetické energie částice srážkou s jinou částicí. V tom případě však indexy i, j musí určovat elementární stavy obou podsystémů a f^i, f^j jsou součiny obsazení obou podsystémů.

dostaneme rovnovážné rozdělení bosonového nebo fermionového plynu ve tvaru

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) \mp 1} \ . \tag{3.143}$$

Podobně pro klasický plyn můžeme variovat vztah (3.131), takže odpadne člen s $\ln\hat{f}$ (což odpovídá předpokladu $f \ll 1$) a výsledkem je Boltzmanovo rozdělení

$$f = \exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right) \ , \tag{3.144}$$

které lze dostat rovněž jako limitu zanedbáním jedničky ve jmenovateli (3.143).

V případě volného vzniku a zániku částic (např. pro fotony absorbované a vyzařované jinými částicemi) bude n libovolné a proto α=0 i chemický potenciál μ=0. Při dané hustotě n částic je vztah

$$n = \int f h^{-3} d^3p = \int \frac{h^{-3} d^3p}{\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right) \mp 1} \tag{3.145}$$

implicitní rovnicí pro chemický potenciál $\mu = \mu(n, T)$, nebo spolu s rovnicí (3.137) soustavou rovnic pro $\mu = \mu(n, \varepsilon)$, $T = T(n, \varepsilon)$. Pro proměnné n je (3.137) implicitní rovnicí pro $T = T(\varepsilon)$ a rovnice (3.145) pak udává závislost $n = n(T)$.

Např. pro degenerovaný fermionový plyn, tj. pro teploty $kT \ll \mu$, je $f \simeq \exp(-\frac{E-\mu}{kT}) \to 0$ pro $E > \mu$ a $f \simeq 1 - \exp(\frac{E-\mu}{kT}) \to 1$ pro $E < \mu$, takže[25]

$$\begin{aligned} n &= \int f h^{-3} d^3p \simeq 4\pi h^{-3} \left[\int_0^{p_\mu} p^2 dp + \int_0^\infty \frac{4 p_\mu \Delta}{1 + \exp(\frac{\Delta}{kT} \frac{dE}{dp})} d\Delta \right] = \\ &= \frac{4\pi}{3h^3} p_\mu^3 \left(1 + \left[\frac{\pi kT}{p \frac{dE}{dp}} \right]_{p_\mu}^2 \right) \ , \end{aligned} \tag{3.146}$$

kde jsme zavedli transformaci $p \to \Delta = p - p_\mu$ a p_μ je řešením rovnice $E_\mu \equiv E(p_\mu) = \mu$. Pro nulovou teplotu je p_μ rovno Fermiho hybnosti p_{F} definované vztahem

$$n = \frac{4\pi}{3h^3} p_{\mathrm{F}}^3 \ . \tag{3.147}$$

Pro nenulovou teplotu se chemický potenciál liší od Fermiho energie $E_{\mathrm{F}} = E(p_{\mathrm{F}})$ o veličinu řádu $o(T^2)$. Podobně hustota energie

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int f E(p) h^{-3} d^3p \simeq 4\pi h^{-3} \left[\int_0^{p_\mu} E(p) p^2 dp + \int_0^\infty \frac{2p_\mu (2E_\mu + p_\mu \frac{dE}{dp}) \Delta}{1 + \exp(\frac{\Delta}{kT} \frac{dE}{dp})} d\Delta \right] = \\ &= 4\pi h^{-3} \left[\int_0^{p_\mu} E(p) p^2 dp + 2p_\mu (2E_\mu + p_\mu \frac{dE}{dp}) \left[\frac{\pi kT}{\frac{dE}{dp}} \right]_{p_\mu}^2 \right] \ . \end{aligned} \tag{3.148}$$

Výsledná hustota entropie rovnovážného rozdělení je

$$\begin{aligned} s &= \int \left[\mp k \ln \left(1 \mp \exp(-\frac{E-\mu}{kT}) \right) + f \frac{E-\mu}{T} \right] h^{-3} d^3p = \\ &= \frac{1}{T} \int p^{(i)} \frac{\partial E}{\partial p^{(i)}} f h^{-3} d^3p - \frac{\mu}{T} n + \frac{1}{T} \varepsilon \ , \end{aligned} \tag{3.149}$$

[25] Užíváme přitom substituce $p = p_\mu + \Delta$ pro $p > p_\mu$ a $p = p_\mu - \Delta$ pro $p < p_\mu$ a úpravy $E(p) \simeq \mu + \left[\frac{dE}{dp}\right]_{p_\mu} \Delta$.

kde i je libovolná prostorová složka 1, 2 nebo 3 (první řádek integrujeme per-partes v p^i, závorka ukazuje, že přes i nesčítáme). Speciálně, jestliže $E = E(|p|)$, pak první člen můžeme dále upravit, takže

$$s = \frac{1}{3T} \int |p| \frac{dE}{d|p|} f h^{-3} d^3p - \frac{\mu}{T} n + \frac{1}{T} \varepsilon \ . \tag{3.150}$$

V případě nerelativistických částic, pro které

$$E = \frac{|p|^2}{2m} \ , \tag{3.151}$$

dostaneme

$$s = \frac{5}{3T} \varepsilon - \frac{\mu}{T} n \ . \tag{3.152}$$

V případě ultrarelativistických částic (např. fotonů), pro které je

$$E = c|p| \ , \tag{3.153}$$

dostaneme hustotu entropie

$$s = \frac{4}{3T} \varepsilon - \frac{\mu}{T} n \ , \tag{3.154}$$

přičemž $n = M^0$ a $\varepsilon = cM^1$ a obecný moment radiální části rovnovážné rozdělovací funkce[26]

$$M^n \equiv \int |p|^n f h^{-3} d^3p = \pm 4\pi (n+2)! h^{-3} \left(\frac{kT}{c} \right)^{n+3} F \left(\pm \exp(-\frac{\mu}{kT}), n+3 \right) \ . \tag{3.155}$$

3.3.3 Rovnováha chemických reakcí

Pro směs částic různých typů X, které mohou být stále popsány nezávislými jednočásticovými funkcemi f_X, jsou celkové hustoty entropie a energie součty příspěvků hustot od jednotlivých typů částic, takže rovnici (3.138) je třeba zobecnit do tvaru

$$0 = \delta \sum_X s_X - \sum_X \alpha_X \delta n_X - \beta \sum_X \delta \varepsilon_X \ , \tag{3.156}$$

a variovat vůči všem f_X. Proto dostáváme rovnice typu (3.143) pro každé f_X se stejnou teplotou T (pokud dochází k výměně energie mezi různými typy částic), ale s různými chemickými potenciály μ_X, jestliže hustoty částic příslušného typu jsou fixovány (nebo s nulovými μ_X, když částice mohou vznikat a zanikat).

Jestliže dochází k chemické reakci

$$\sum_X \nu_X X \rightleftharpoons 0 \tag{3.157}$$

[26] Zde speciální funkce F je dána vztahem

$$F(z,s) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^{-s} z^k = z\Phi(z,s,1) \ , \qquad \Phi(z,s,v) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} (v+k)^{-s} z^k \ .$$

Speciálně pro $z = 1$

$$F(1,s) = \zeta(s) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} k^{-s} \ ,$$

kde ζ je Riemannova zeta funkce, $\zeta(3) \doteq 1.2020569031596$ a $\zeta(4) = \pi^4/90 \doteq 1.0823232337111$.

mezi částicemi různých typů, pak jejich chemické potenciály nemohou být nezávislé, ale musí splňovat lineární rovnice

$$\sum_X \nu_X \mu_X = 0 \ . \tag{3.158}$$

Příklad rovnováhy reakce beta-rozpadu

$$n \rightleftharpoons p + e + \bar{\nu} \ , \tag{3.159}$$

s relativistickými hodnotami Fermiho energie elektronů a nerelativistickými nukleony[27] je znázorněn na obr. 3.4. Tato reakce hraje důležitou roli při vzniku neutronových hvězd. Vzhledem ke kvazineutralitě musí být hustoty a v termodynamické rovnováze podle rov. (3.147) tedy i Fermiho hybnosti elektronů a protonů stejné, což ovšem vzhledem k řádovému rozdílu jejich klidových hmotností znamená, že elektrony mohou být již silně relativistické, zatímco protony stále nerelativistické,

$$m_e c \ll p_{F,e} = p_{F,p} \ll m_p c \ , \tag{3.160}$$

a Fermiho energie elektronů (a tím i chemický potenciál) podstatně větší než protonů

$$p_{F,p}^2/(2m_p) \simeq E_{F,p} \ll E_{F,e} \simeq p_{F,e} c \ . \tag{3.161}$$

Podle rovnice (3.158) ovšem

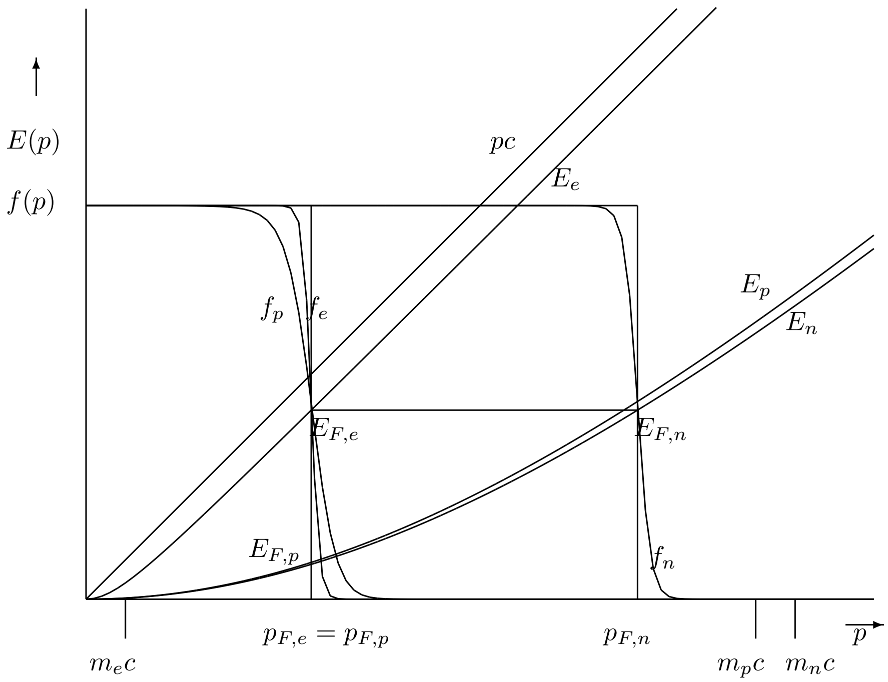
$$\mu_e + \mu_p = \mu_n \tag{3.162}$$

(když předpokládáme, že vzniklá neutrina mohou z prostoru hvězdy volně unikat, takže jejich hustota není fixována a jejich chemický potenciál je nulový), takže chemický potenciál neutronů musí být vyrovnán především chemickým potenciálem elektronů a tedy

$$E_{F,p} \ll E_{F,e} \simeq E_{F,n} \ . \tag{3.163}$$

Fermiho hybnost a tím i hustota neutronů je proto v rovnováze podstatně větší než hybnosti resp. hustoty elektronů a protonů.

[27] Tento tzv. URCA proces, ve kterém vznikající neutrina a antineutrina odnášejí energii, se uplatňuje v ochlazování vznikajících neutronových hvězd.



Obrázek 3.4: Rovnováha reakce $n \rightleftharpoons p + e + \bar{\nu}$ s relativistickou Fermiho energií elektronů a nerelativistickými nukleony.