

19. ročník, úloha III. S ... aplikace statistické fyziky (5 bodů; průměr 3,47; řešilo 15 studentů)

- a) Pomocí podobné úvahy jako v příkladu v textu určete, jaký tvar má Gultbergův-Waageův zákon pro složitější reakce (např. $2A + B \rightarrow A_2B$). Zkuste zjistit, jestli (a jak dobře) tento zákon odpovídá skutečnosti.
- b) Z Maxwellova-Boltzmannova rozdělení odvodte, jaké mocnině teploty je úměrná střední kinetická energie částic plynu. Ověřte si, že jste schopni stejnou metodou zjistit, jak závisí na teplotě střední hodnota libovolné mocniny rychlosti.
- c) Mějme systém nezávislých spinů, diskutovaný v textu, o teplotě T_1 , který se nachází v magnetickém poli o velikosti B_1 . Následně systém adiabaticky zaizolujeme (tj. zavřeme jej do termosky, aby z něj nemohlo odcházet žádné teplo) a budeme pomalu zmenšovat magnetické pole až na hodnotu B_2 . Kvalitativně vysvětlete, proč se bude snižovat teplota systému. Pokud možno vypočítejte, jaká bude výsledná teplota T_2 .

Nápověda. Práce vykonaná na systému s magnetickým momentem M při malé změně magnetického pole B o dB je dána vztahem $dW = -M dB$.

Zadal autor seriálu Matouš Ringel.

- a) Pro složitější reakci ze zadání ($2A + B \rightarrow A_2B$) provedeme úplně stejnou úvahu jako pro reakci ze seriálu. Aby se výchozí atomy mohly sloučit do molekuly, musí se současně srazit dva atomy A a jeden atom B . Pravděpodobnost takové srážky je přibližně přímo úměrná počtu atomů B a druhé mocnině počtu atomů A . To je zřejmé; o prvním a druhém atomu A se dá totiž formálně uvažovat jako o atomu A a atomu C a pravděpodobnost srážky tří atomů A , B a C je zřejmě úměrná koncentraci každého z nich.

Z řečeného vyplývá, že ve vzorci pro jednoduchou reakci stačí nahradit n_A počtem n_A^2 , takže Guldbergův-Waageův zákon bude mít tvar

$$\frac{n_A^2 n_B}{n_{AB}} = g \exp(-E/kT).$$

Každý si nyní jistě snadno odvodí, že pro obecnou reakci typu $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \mu_1 B_1 + \mu_2 B_2 + \dots$ bude v rovnováze platit

$$\frac{n_{A_1}^{\nu_1} \cdot n_{A_2}^{\nu_2} \cdot \dots}{n_{B_1}^{\mu_1} \cdot n_{B_2}^{\mu_2} \cdot \dots} = g \exp(-E/kT).$$

Pokud jde o určení rovnovážného stavu reakce, Guldbergův-Waageův zákon platí dosti přesně, přinejmenším v tom smyslu, že kombinace koncentrací na levé straně je funkcí pouze teploty a tlaku. Tato funkce však ve skutečnosti nemusí být přesně exponenciální. Nicméně předpovídané rychlosti reakcí nejsou správné ani ve smyslu závislosti na koncentracích. To je důsledkem složité dynamiky srážek, jichž se obvykle účastní více molekul než jen ty potřebné. Rozmyslete si například, že reakce $A + B \rightarrow AB$ vlastně není sama o sobě kinematicky možná, neboť nemohou být současně splněny zákony zachování hybnosti a energie, poněvadž energie vázaného stavu je menší než energie dvou samotných atomů, a navíc mají atomy na začátku nenulovou hybnost. Aby mohla proběhnout, musí se objevit nějaký prostředník, který přebytečnou energii odnese ve formě své kinetické energie; tímto prostředníkem může být například další atom nebo vyzářený foton. Další příčinou selhávání je omezená platnost Boltzmannova vztahu pro nerovnovážné stavy.

b) Tato úloha šla vyřešit vulgární rozměrovou analýzou. Všimněme si, že se teplota vždy vyskytuje v kombinaci s k , tj. jako kT , kterýžto výraz má rozměr energie. Výraz $\langle mv^2 \rangle$ má také rozměr energie. Odtud snadno odvodíme $\langle v^n \rangle \sim T^{n/2}$.

K početnímu řešení této úlohy nebylo třeba umět vypočítat nějaký konkrétní integrál, stačilo pouze umět provést nejtriviálnější možnou substituci. Vyjdeme z Maxwellova-Boltzmannova rozdělení, jež jsme v seriálu psali ve tvaru

$$P(v) = C \cdot v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right),$$

kte C je konstanta nezávislá na rychlosti (v seriálu jsme místo C psali úměrnost). Pravděpodobnost, že částice bude mít rychlost o velikosti mezi v a $v + dv$, je $P(v) dv$.

Prvním důležitým krokem bylo uvědomit si, že celková pravděpodobnost má být jednotková. Tedy $1 = \int_0^\infty P(v) dv$. K tomu musíme vhodně nastavit konstantu C . Zajímáme se však pouze o závislosti na teplotě, nepotřebujeme tudíž splnit rovnost. Integrál rozepíšeme a zasubstituueme v něm. Stačí nám, aby integrál vpravo nezávisel na teplotě.

$$\int_0^\infty C \cdot v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = C \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{mv^2}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v\right).$$

Poslední výraz je, pokud jde o teplotní závislost, úměrný

$$C \cdot T^{3/2} \cdot \int_0^\infty \alpha^2 e^{-\alpha^2} d\alpha \sim C \cdot T^{3/2},$$

neboť integrál podle α již také na teplotě nezávisí. Konstanta C musí vyrušit teplotní závislost, platí tedy úměrnost $C \sim T^{-3/2}$, a Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení včetně teplotní závislosti napíšeme ve tvaru

$$P(v) \sim T^{-3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Nyní již snadno určíme teplotní závislost libovolné mocniny rychlosti. Střední hodnota veličiny $f(v)$ závislé na rychlosti, je definována jako $\langle f \rangle = \int_0^\infty f(v) P(v) dv$. Střední hodnotu n -té mocniny rychlosti proto vypočítáme jako

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n P(v) dv \sim T^{-3/2} \int_0^\infty v^{n+2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Nyní stačí zopakovat výše provedený postup (substituci), abychom dostali

$$\langle v^n \rangle \sim T^{-3/2} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^{(n+3)/2} \int_0^\infty \left(\frac{mv^2}{2kT}\right)^{(n+2)/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v\right),$$

odkud

$$\langle v^n \rangle \sim T^{n/2} \cdot \int_0^\infty \alpha^{n+2} e^{-\alpha^2} d\alpha \sim T^{n/2}.$$

Například kinetická energie je úměrná druhé mocnině rychlosti, čili střední hodnota kinetické energie v plynu je přímo úměrná teplotě, jak nás učili na střední škole.

c) Úloha se pro systém neinteragujících spinů dala vyřešit velice jednoduchou úvahou. Větší část řešitelů však počítala ochlazování nějaké abstraktní látky či ideálního plynu, přestože bylo v zadání jasně uvedeno, jaký systém se má uvažovat.

Na klíč k řešení bylo možno přijít hned dvěma způsoby. Ten jednodušší z nich využívá zákon zachování momentu hybnosti (tedy celkového spinu). Jelikož je náš systém v termosce adiabaticky zaizolován, neinteraguje s okolím jinak než prostřednictvím magnetického pole. Magnetické pole samo o sobě však v našem systému nemůže překlápět spin (ten je překlápěn slabou interakcí spinů mezi sebou), takže přinejmenším celkový spin (resp. magnetický moment M) musí zůstat zachovaný. Tato úvaha však může selhat v obecnějším systému, neboť magnetické pole obecně mění projekci spinu (příkladem je tzv. precese spinu, kdy spin částice jakoby rotuje kolem směru magnetického pole).

Druhý způsob využívá nápovědy. Při odvozování vztahů pro spinový systém jsme uvedli, že energie spinu v magnetickém poli je rovna $-\mu B$. Podíváme-li se na vorec pro celkovou magnetizaci M , snadno identifikujeme výraz $-MB$ jako (vnitřní) energii systému spinů v magnetickém poli. V zadání ale bylo uvedeno, že práce v magnetickém poli je $dW = -M dB$. První termodynamický zákon má pro adiabaticky izolovaný systém (žádný přenos tepla) tvar $dE = dW = -M dB$, avšak ze vzorce $E = -MB$ určíme změnu energie jako $dE = -M dB - B dM$. Porovnáním prvního a druhého vztahu snadno zjistíme, že $dM = 0$, čili že M se při zmenšování magnetického pole nemění. Dá se ukázat, že tato úvaha platí i pro libovolný homogenní izotropní systém.

Celková magnetizace M je monotónní funkcí kombinace $\mu B/kT$. Zde μ a k jsou konstanty. Proto okamžitě vidíme, že poměr B/T je během ochlazování konstantní. Pro konečnou teplotu tedy bude platit

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{B_2}{B_1}.$$

Tento vzorec ovšem evidentně nemůže zcela odpovídat realitě. Kdybychom totiž například snížili magnetické pole až na nulu, konečná teplota by také byla nulová; jedním z postulátů (experimentálně dobře ověřených) termodynamiky však je tvrzení, že nulové teploty nelze dosáhnout. A co by se teprve stalo, kdyby konečné pole mělo opačný směr než počáteční!

Náš systém je nerealistický v zanedbání všech interakcí. Ve skutečné látce vždy dochází k interakcím spinů mezi sebou i s krystalovou mřížkou; existuje jistá velikost magnetického pole, pod kterou již není stav látky určen převážně vnějším magnetickým polem. Pod touto hranicí již neplatí podmínka $B/T = \text{konst}$ a teplota se s polem přestává snižovat. Efektivně to odpovídá existenci malého vnitřního magnetického pole B_0 , pod které nelze celkové pole v látce snížit, takže mezní konečná teplota je dána vzorcem $T_2 = T_1 \cdot B_0/B_1$. Problém záporného magnetického pole ve skutečné látce nenastává, neboť v realistické verzi se ve vztahu pro konečnou teplotu objevují absolutní hodnoty magnetického pole.

Pokud půjdeme s B_2 až do záporných hodnot, nastane kuriózní situace: častěji budou obsazeny hladiny s vyšší energií než s nižší energií (tj. větší část spinů bude mířit proti směru pole), což při kladné teplotě odporuje Boltzmannovu vzorci i „zdravému rozumu“. Pokud ovšem formálně takovému stavu přiřadíme zápornou teplotu (jakou by předpovídal odvozený vzorec), vše bude v pořádku. S touto myšlenkou poprvé přišel velký sovětský fyzik L. D. Landau ve svém kurzu teoretické fyziky.

Experimentálně lze záporných teplot doopravdy dosáhnout. Podmínkou je mít systém nepřilíš interagujících spinů (např. systém jaderných spinů v krystalu), které velice slabě interagují s krystalovou mřížkou. Pak je možné na krátký čas (dokud ji tepelný kontakt s mřížkou nenaruší) dosáhnout záporné teploty spinů.

Popisovaná metoda chlazení, nazývaná *adiabatická demagnetizace*, se v praxi hojně využívá, nejčastěji na některých paramagnetických solích. Adiabatickou demagnetizací systému jader lze získat teploty v řádu mikrokkelvinů.

Matouš Ringel

matous@fykos.mff.cuni.cz