

### Závislost $C_V$ na objemu $[V]$

1/30  
AB07

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

● Z definice  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned}$$

● Pomocí entropie:  $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_T T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial V \partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V} = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \stackrel{\text{Maxwell}}{=} T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned}$$

### Vztah mezi $C_p$ a $C_V$ metodou start-cíl

3/30  
AB07

Cíl: vyjádřit rozdíl  $C_p - C_V$  pomocí veličin, které umíme měřit či snadno vypočítat (stavová rovnice).

$$dU = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left( \frac{\partial U(T, V(T, p))}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

### Vztah mezi $C_p$ a $C_V$ - příklad

5/30  
AB07

**Příklad.** S jakou chybou platí  $C_{pm} - C_{Vm} = R$  pro vzduch za teploty 300 K a tlaku 1 atm? Konstanty van der Waalsovy rovnice pro vzduch jsou  $a = 0.1359 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 3.655 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{pm} - C_{Vm}}{R} &= \frac{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}}{R \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T} = \frac{RT}{RT - 2a(V_m - b)^2 / V_m^3} = \frac{1}{1 - 2a(V_m - b)^2 / RTV_m^3} \\ &\approx 1 + \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT} \stackrel{V_m \gg b}{\approx} 1 + \frac{2a}{V_m RT} \stackrel{\text{id. plyn}}{\approx} 1 + \frac{2ap}{(RT)^2} \end{aligned}$$

$$\frac{C_{pm} - C_{Vm}}{R} = 1.0044264 \quad \text{„přesně“ } 1.0044362 \quad \text{chyba je +0.44\%}$$

### Závislost $C_p$ na tlaku $[p]$

2/30  
AB07

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

● Z definice  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned}$$

● Pomocí entropie:  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$  než definici  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial^2 S(T, p)}{\partial p \partial T} \\ &= T \frac{\partial^2 S(T, p)}{\partial T \partial p} = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \stackrel{\text{Maxwell}}{=} -T \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned}$$

### Vztah mezi $C_p$ a $C_V$ zkratkou/oklikou přes entropii

4/30  
AB07

$$C_p - C_V = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

V 1. členu napíšeme  $S = S(T, V)$ , kde ovšem  $V = V(T, p)$ :

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

Dosadíme Maxwellův vztah  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  a máme

$$C_p - C_V = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Pomocí  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1$  převedeme na:

$$\begin{aligned} C_{pm} - C_{Vm} &= -T \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V V_m}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \quad \text{vhodné pro výpočet ze stavové rovnice,} \\ &\quad \text{např. } p = RT/V_m \Rightarrow C_{pm} - C_{Vm} = R \\ &= TV_m \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} = TV_m B \alpha_p^2 \quad \text{pro výpočet z tabelovaných koeficientů} \end{aligned}$$

### Vztah mezi $C_p$ a $C_V$ - příklady

6/30  
AB07

**Příklad.** Kolik je  $C_{pm} - C_{Vm}$  pro vodu při teplotě 4 °C?

Voda má při 4 °C maximum hustoty:

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \Rightarrow \alpha_p = 0 \Rightarrow C_{pm} - C_{Vm} = 0$$

**Příklad.** Vypočítejte  $C_{pm} - C_{Vm}$  pro  $\text{CCl}_4$  a porovnejte s  $C_{pm}$ . Data (pro 20 °C):  $\alpha_p = 0.00122 \text{ K}^{-1}$ ,  $B = 1.32 \text{ GPa}$ ,  $C_{pm} = 132.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1.6 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$V_m = \frac{M(\text{CCl}_4)}{\rho} = 9.61 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} C_{pm} - C_{Vm} &= TV_m B \alpha_p^2 \\ &= 293 \text{ K} \times 9.61 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1.32 \times 10^9 \text{ Pa} \times (0.00122 \text{ K}^{-1})^2 \\ &= 55.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 6.65 \text{ R} \end{aligned}$$

$$\frac{C_{pm} - C_{Vm}}{C_{pm}} = 0.418, \quad \kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = 1.72$$

### Rychlost zvuku v tekutině

+ 7/30  
AB07

Mechanický model: ...  $\overbrace{m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8, m_9, m_{10}}^{\Delta x}$  ...  $\overbrace{m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8, m_9, m_{10}}^{\Delta x}$  ...

Síla působící na hmotnost  $m$  v bodě  $i$ :

$$F_i = (y_{i+1} - y_i)K + (y_{i-1} - y_i)K = (y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1})K \approx \Delta x^2 \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} K$$

Newtonova pohybová rovnice:  $m \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} = F_i \Rightarrow \Delta x^2 \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} K = m \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}$

Vlnová rovnice:  $\frac{\partial^2 y_i K \Delta x^2}{\partial x^2 m} = \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} \Rightarrow y = y(x \pm ct), c = \sqrt{\frac{K \Delta x^2}{m}}$

**Kolik je  $K$ ?** Odečteme sílu v klidu ( $\overbrace{m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6, m_7, m_8, m_9, m_{10}}^{\Delta x}$ ) a při výchylce ( $\Delta x + dy$ ) na plochu  $A$  ( $p(x)$  je funkce výchylky, pozor na znaménko):

$$F_i = -A[p(\Delta x + dy) - p(\Delta x)] = -A \frac{\partial p}{\partial y} dy = -A \frac{\partial p}{\partial V} \frac{dV}{dy} dy \stackrel{!}{=} K dy$$

Tedy použijeme  $V = A \Delta x$ ,  $d \Delta x / dy = 1 \Rightarrow dV / dy = A$ :

$$K = -A \frac{\partial p}{\partial V} \frac{dV}{dy} = -A^2 \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{V^2 \partial p}{\Delta x^2 \partial V} = \frac{K \Delta x^2}{m} = c^2 = - \frac{V^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S}{\rho} = \frac{1}{\kappa_S \rho} = \frac{B_S}{\rho}$$

$\kappa_S$  = adiabatická kompresibilita (kof. stlačitelnosti),  $B_S = 1 / \kappa_S$  = modul pružnosti

### Adiabatická kompresibilita

+ 8/30  
AB07

Hledáme  $\partial p / \partial V$  pro adiabatický vratný děj, tedy za konstantní entropie.

Pro entropii jako funkci  $(T, V)$  máme:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \frac{C_V}{T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}$$

použili jsme Maxwellův vztah. Pro entropii jako funkci  $(T, p)$  máme:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \frac{C_p}{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}$$

Podělením a z derivace implicitní funkce  $f(p, V, T)$ :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S} = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V C_p}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p C_V} = \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{C_p}{C_V} \quad \text{obecně: } \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{B_S}{B_T} = \frac{C_p}{C_V} = \kappa$$

Pro **ideální plyn**  $(\partial p / \partial V)_T = -p / V$  resp.  $B_T = p$ , a proto

$$\frac{B_S}{\rho} = \frac{\kappa RT}{M}, \quad c = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$$

## F, G a práce - vratné děje

9/30  
AB07

### Helmholtzova energie

$$F = U - TS$$

$$dU = TdS + dW$$

$$dF = -SdT + dW \Rightarrow dF = dW [T]$$

Vratné děje: Změna Helmholtzovy energie za konstantní teploty je rovna práci

„Za konstantní teploty“ = „ve styku s termostatem tak, že teplo se převádí vratně“

### Gibbsova energie

$$G = H - TS$$

$$dW = -p dV + dW_{jiná} \text{ než objemová}$$

$$dG = -SdT + Vdp + dW_{jiná} \text{ než objemová} \\ = dW_{jiná} \text{ než objemová} [T, p]$$

Vratné děje: Změna Gibbsovy energie za konst.  $T, p$  je rovna práci jiné než objemové

„Za konstantní tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

## Ne vratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

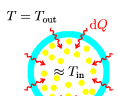
11/30  
AB07

### ohřívání:

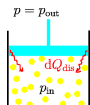
$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

$$\Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{in}} > \frac{dQ}{T}$$



### disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen objemovou práci

$$dW = p_{in}(-dV) + dQ_{dis}$$

$$\text{vždy } dQ_{dis} > 0 \text{ (ztráta)}$$

$$dS \approx \frac{dQ_{dis}}{T} > 0$$

### ochlazování:

$$dQ < 0, T < T_{in} \Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{in}} > \frac{dQ}{T}$$

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

$$dU = dQ + dW < TdS - p dV \text{ (nevr.)}$$

$$dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr.)}$$

$$dU < 0 \text{ ([S, V], nevr.)}$$

$$dG < 0 \text{ ([T, p], nevr.)}$$

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantní tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

## Výpočet $G(T, p)$ z tabelovaných dat

13/30  
AB07

Příklad - jeden fázový přechod

$$G = H - TS$$

$$H(T_2, p) = H(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta_{tr}H + \int_{T_{tr}}^{T_2} C_p dT$$

$$S(T_2, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{tr}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{tr}H}{T_{tr}} + \int_{T_{tr}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\text{nízké } T: S(T_1, p) = \int_0^{T_1} \frac{\text{const } T^3}{T} dT$$

$$H(T, p_2) = H(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$S(T, p_1) = S(T, p_2) - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dp$$

## Příklad - výpočet G

15/30  
AB07

Vypočítejte, jak se změní molární Gibbsova energie vodíku při přechodu ze stavu o teplotě 298 K a tlaku 100 kPa na stav o teplotě 400 K a tlaku 300 kPa.

Data: izobarická molární tepelná kapacita vodíku je  $29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , absolutní entropie při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

1307101-10

$$\Delta S_m = C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{400}{298} - 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{300}{100} \\ = -0.5976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{2,m} = 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.5976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 130.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m = C_{pm}(T_2 - T_1) = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 102 \text{ K} = 2958 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - (S_{2,m}T_2 - S_{1,m}T_1) \\ = 2958 \text{ J mol}^{-1} - (130.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 400 \text{ K} - 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) \\ = -10134 \text{ J mol}^{-1}$$

## Energie vs. entropie

[simolant -I9] 10/30  
AB07

Interpretace členů  $F = U - TS$  nebo  $G = H - TS$ :

● nízká teplota  $\Rightarrow$  vliv energie (entalpie) je větší než entropie

● vysoká teplota  $\Rightarrow$  vliv entropie je větší energie (entalpie)



### Příklad:

● Za nízké teploty látka krystalizuje - nízká (záporná) energie, nízká entropie

● Kapalina má vyšší energii i entropii

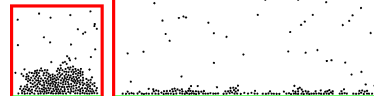
● V bodě tání:

$$\Delta_{tání}S = S^{(l)} - S^{(s)} \text{ vrat. } \frac{Q_{tání}}{T} = \frac{\Delta_{tání}H}{T}$$

neboli

$$\Delta_{tání}G = \Delta_{tání}H - T_{tání}\Delta_{tání}S = 0$$

tj. zvýšení entropie je přesně kompenzováno zvýšením entalpie



## Třetí zákon termodynamiky

12/30  
AB07

### Lewis+Randall

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  pro čisté látky ve stavu dokonalého krystalu

### Nernst

$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \text{const}$ , kde konstanta nezávisí na tlaku, vnějších silách aj.

**Boltzmannova rovnice pro entropii:**  $S = k_B \ln W$

Boltzmann 1872-1875 kinetická teorie, Planck 1900:  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

Podobně jako objem, entropie má „přirozenou nulu“ (absolutní entropie). Získáme ji integrací tepelné kapacity (a fázových přechodů) od absolutní nuly:

$$S(T, p) = \int_0^{T_{tání}} \frac{C_p^{(s)}(T, p)}{T} dT + \frac{\Delta_{tání}H}{T_{tání}} + \int_{T_{tání}}^T \frac{C_p^{(l)}(T, p)}{T} dT$$

Stanovení entalpií nevyžaduje měření mimo požadovaný rozsah teplot

**Problém:** měření za velmi nízkých teplot ( $T < 15 \text{ K}$ )

**Řešení:** použití Debyeova modelu krystalu (kvantování zvukových vln = fonony):

$$C_V(T) = \text{const } T^3 \text{ pro } T \rightarrow 0$$

### K čemu je to dobré:

$$\Delta G = G(T_2) - G(T_1) = \Delta H - \Delta(TS) = H(T_2) - H(T_1) - [T_2S(T_2) - T_1S(T_1)]$$

nelze vyjádřit jen pomocí  $\Delta S!$

## Výpočet $G(T)$ : užitečný trik

14/30  
AB07

Nebudeme počítat přímo  $G(T)$ , ale  $G(T)/T^*$ :

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_p}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{G(T_2)}{T_2} - \frac{G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{H(T)}{T^2} dT$$

v mnoha případech totiž nepotřebujeme  $\Delta G$ , ale právě  $\Delta(G/T)$

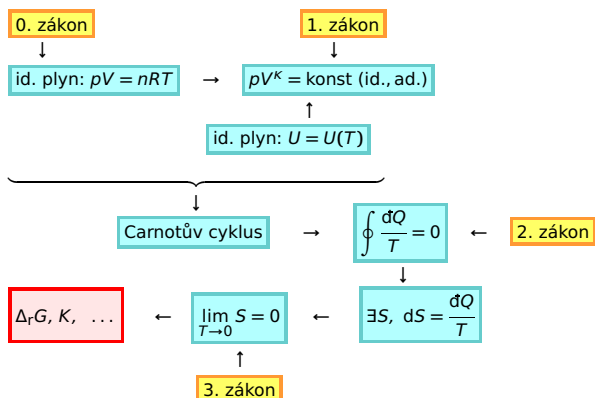
Prslušný úplný diferenciál:

$$d \left( \frac{G}{T} \right) = \frac{dGT - GdT}{T^2} = \frac{(-SdT + Vdp)T - GdT}{T^2} = \frac{-(TS + G)dT + TVdp}{T^2} \\ = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp$$

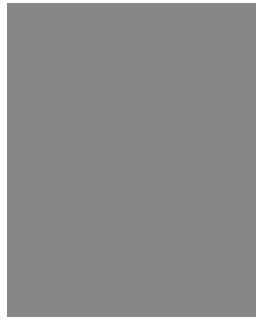
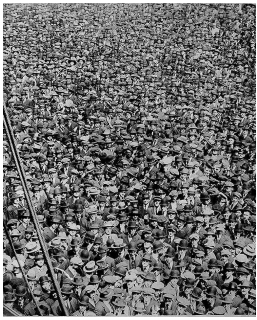
\*  $-G/T$  se nazývá Planckův potenciál

## Klasická cesta k entropii

16/30  
AB07



Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



- mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku  
kvantově = vlastní stav (vlnová funkce  $\psi$ )  
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku,  
 $\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$
- makrostav** = zprůměrovaný makroskopický projev všech mikrostavů
- soubor** = množina mikrostavů s pravděpodobnostmi  $\pi(\psi)$  (nebo  $\rho(\psi)$ ), se kterými se vyskytují
- trajektorie** = záznam vývoje mikrostavu v čase ( $\psi(t)$ )



↑přesněji hybnosti – o důvodech možná později. Stavů je  $\infty$ , proto se pracuje s hustotou pravděpodobnosti stavů  $\rho(\psi) \equiv \rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ .

Mikrokanonický soubor = soubor mikrostavů v izolovaném systému (který se dlouho vyvíjí v čase); ozn. **NVE** ( $N = \text{const}, V = \text{const}, E = \text{const}$ )

- Ergodická hypotéza** (kvantová):  $\pi(\psi_i) = \text{const} = \frac{1}{W}$  ( $W$  = počet všech stavů)
- Ergodická hypotéza** (klasická): trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“<sup>†</sup>

Jinými slovy:

Časová střední hodnota

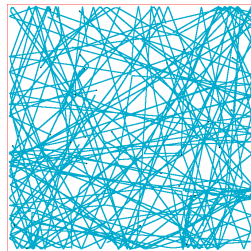
$$\langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$$

= souborová střední hodnota

$$\langle X \rangle = \frac{1}{W} \sum_{\psi} X(\psi)$$

pro veličinu  $X = X(\psi)$ , kde  $\psi = \psi(t)$

†přesněji tzv. fázovým prostorem  $\{(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)\}$



$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W}$$

**Příklad.** Vyhráváte \$5, hodíte-li  $\text{☉}$ , prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Jaká je střední (očekávaná) výhra?

V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku.

Ale s  $T = \text{const}$  to jde jednodušeji.

**Řešení.**

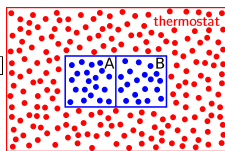
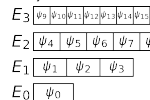
$$\langle \text{výhra} \rangle = \frac{1}{6} \times \$5 + 5 \times \frac{1}{6} \times (-\$1) = 0$$

Ozn. **NVT** ( $N = \text{const}, V = \text{const}, T = \text{const}$ )

Ergodická hypotéza:  $\pi(\psi) = \pi(\mathcal{E}(\psi))$

$E_A + E_B = E_{A+B}$  (neovlivňují se)

$\pi(E)$  = pravděpodobnost kteréhokoliv stavu o energii  $E$



$$\pi(E_A) \cdot \pi(E_B) = \pi(E_{A+B}) = \pi(E_A + E_B)$$

$$\Rightarrow \pi(E) = \text{const}^E = \exp(\alpha_i - \beta E)$$

0. věta  $\Rightarrow \beta$  je empirická teplota

$\alpha_i$  je normalizační konst., aby  $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$ , závisí na systému



**Určení  $\beta$ :** jednoatomový ideální plyn, na 1 atom  $U_1 = \frac{3}{2}k_B T$

$$\langle U_1 \rangle = \frac{\sum_{\psi} \mathcal{E}(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_{\psi} \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\int \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) d\vec{v}}{\int \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) d\vec{v}}$$

Po výpočtu:  $\langle U_1 \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$

Zobecnění střední hodnoty (angl. též *expectation value*):

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_{\psi} \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\sum_{\psi} X(\psi) e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}}{\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}}$$

**Boltzmannův faktor:**  $e^{-\mathcal{E}(\psi)/k_B T}$

**Příklad.** Vyhráváte \$5, hodíte-li  $\text{☉}$ , prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Ale předem jste kostku navrtali a pod  $\text{☐}$  (na opačné straně než  $\text{☉}$ ) jste umístili olůvko. Pravděpodobnosti jsou  $\pi(\text{☉}) = 0.2$  a  $\pi(\text{☐}) = \pi(\text{☒}) = \pi(\text{☓}) = \pi(\text{☔}) = 0.16$ . Kolik je nyní střední (očekávaná) výhra?

**Řešení.**

$$\langle \text{výhra} \rangle = 0.2 \times \$5 + 5 \times 0.16 \times (-\$1) = \$0.2$$

... aneb první polovina statistické termodynamiky.

Pravděpodobnost nalezení stavu s energií  $\mathcal{E}$  je úměrná

$$\pi(\mathcal{E}) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(\psi)}{k_B T}\right] = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$



**Příklady:**

- bariéru (aktivační energii)  $E^*$  překoná  $\sim \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$  molekul  $\Rightarrow$  Arrheniův vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

- energie potřebná k přenesení molekuly z kapaliny do páry je  $\Delta_{\text{výp}} H_m$  (na mol), pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je úměrná  $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT}\right) \Rightarrow$  Clausi-ova-Clapeyronova rovnice (integrovaný tvar)

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT}\right)$$

... aneb ještě jednou jinak.

Potenciální energie molekuly v homogenním tíhovém poli  $U_{\text{pot}} = mgh$ .  
Pravděpodobnost nalezení molekuly ve výšce  $h$  za teploty  $T$ :

$$\pi \propto \exp\left(-\frac{U_{\text{pot}}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{mgh}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

Pravděpodobnost  $\propto$  hustota  $\propto$  tlak:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

**Stejný vzorec** dostaneme i z podmínky mechanické rovnováhy + stavové rovnice ideálního plynu:

$$dp = -dh \rho g = -dh \frac{Mp}{RT} g$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^h dh \frac{Mg}{RT}$$

Z čehož lze „odvodit“ Boltzmannovu pravděpodobnost

## Boltzmannova pravděpodobnost

**Příklad.** Energie gauche konformace butanu je o  $\Delta E = 0.9$  kcal/mol vyšší než anti. Odhadněte, kolik % molekul je v gauche konformaci za teploty 272.6 K (bod varu). (1 cal = 4.184 J)

### Řešení.

Gauche stavy jsou dva, zatímco anti jen jeden!

$$\pi(\text{gauche}+) = \pi(\text{gauche}-)$$

$$\pi(\text{gauche}) : \pi(\text{anti}) = \exp[-\Delta E/RT] = 0.1899$$

$$2\pi(\text{gauche}) + \pi(\text{anti}) = 1$$

$$\pi(\text{anti}) = \frac{1}{2 \exp[-\Delta E/RT] + 1} = \frac{1}{2 \times 0.1899 + 1} = 0.725$$

$$2\pi(\text{gauche}) = \frac{2 \exp[-\Delta E/RT]}{2 \exp[-\Delta E/RT] + 1} = \frac{2 \times 0.1899}{2 \times 0.1899 + 1} = 0.275$$

Pozn.: Předpokládali jsme, že obě minima jsou dobře separována a jejich tvar je stejný. Při přesnějším výpočtu nutno místo  $\Delta E$  uvažovat změnu Gibbsovy energie,  $\Delta G$ . Ta v sobě již zahrnuje jak faktor 2 tak rozdílné vibrace obou stavů. Dostaneme vlastně rovnováhu

$$\text{anti} \rightarrow \text{gauche}, \quad K = \exp[-\Delta G/RT]$$

$$\pi(\text{gauche}) = 0.1899\pi(\text{anti})$$

## Boltzmannova rovnice pro entropii

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

$$\pi(\mathcal{E}(\psi)) = \exp(\alpha_i - \beta \mathcal{E}(\psi)) \quad \beta = 1/k_B T \quad \mathcal{E}(\psi) = k_B T [\alpha_i - \ln \pi(\psi)], \quad \sum_{\psi} d\pi(\psi) = 0$$

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \mathcal{E}(\psi) = \sum_{\psi} d\pi(\psi) k_B T [\alpha_i - \ln \pi(\psi)] = -k_B T \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi) = -k_B T d \left[ \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \right]$$

Porovnáním s  $TdS$ :

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

$$\text{Mikrokanonický soubor: } \pi(\psi) = \begin{cases} 1/W & \text{pro } E = \mathcal{E}(\psi) \\ 0 & \text{pro } E \neq \mathcal{E}(\psi) \end{cases}$$

$$\text{Boltzmannova rovnice: } S = k_B \ln W$$

$$\text{Vlastnost: } S_{1+2} = S_1 + S_2 = k_B \ln(W_1 W_2) = k_B \ln(W_{1+2})$$



credit: schneider.ncifcrf.gov/images/boltzmann/boltzmann-tomb-8.html

Uvažujeme-li přechody mezi stavy, lze odvodit i  $\frac{dS}{dT} \geq 0$  (H-teorem)

## Informační entropie DNA

Za předpokladu zcela náhodného uspořádání párů bází.

Na jeden pár bází:  $k_B \ln 4$ , na 1 mol párů bází:  $R \ln 4$ .

Odpovídající Gibbsova energie (při 37 °C):

$$\Delta G = -RT \ln 4 = -3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pro srovnání: ATP  $\rightarrow$  ADP

- standardní:  $\Delta_r G_m^\ominus = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$

- za běžných podmínek v buňce:  $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$

Zachování řádu (informace) něco stojí

### Landauerův princip:

Jakákoliv logicky nevratná operace, jako vymazání bitu, je doprovázena zvýšením entropie minimálně o  $k_B \ln 2$  na bit v těch stupních volnosti systému (zařízení zpracovávajícím informace nebo okolí), které nenesou informaci.



credit: www.pbs.org/programs/...

## Termodynamika

Vnitřní energie

$$U = \sum_{\psi} \mathcal{E}(\psi) \pi(\psi)$$

Malá změna této veličiny je

$$dU = \sum_{\psi} \pi(\psi) \cdot d\mathcal{E}(\psi) + \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi)$$

$d\mathcal{E}(\psi)$ : změnila se energetická hladina

$d\pi(\psi)$ : změnila se pravděpodobnost výskytu stavu  $\psi$

První zákon:

$$dU = -p dV + T dS$$

•  $-p dV$

„Píst“ o ploše  $A$  posuneme o  $dx$ . Změna energie =  $d\mathcal{E}(\psi) =$  **mechanická práce**

$$= -F dx = -F/A \cdot d(Ax) = -p(\psi) dV$$

$$p(\psi) = \text{„tlak stavu } \psi\text{“}, \quad \text{tlak} = p = \sum_{\psi} \pi(\psi) p(\psi).$$

•  $T dS$

Změna  $\pi(\psi)$  [V] = změna zastoupení stavů s různou energií = **teplo**

## Reziduální entropie krystalů za $T \rightarrow 0$

**Krystal:** 1 stav  $\Rightarrow S = k_B \ln 1 = 0$  (třetí zákon termodynamiky)

Narušení: CO, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O.

Přísně vzato není v rovnováze, ale energetické bariéry jsou příliš velké – stav „zamrzne“

**Příklad:** Entropie krystalu CO za 0 K

$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

**Příklad:** Entropie ledu za 0 K

$$S_m = k_B \ln 1.507^{N_A} = 3.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

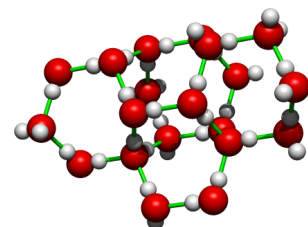
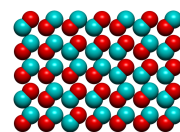
Paulingovo přibližné odvození:

•  $6 = \binom{4}{2}$  orientací molekuly

• ale pak je vazba s pravděp.  $\frac{1}{2}$  špatně

• v molu je  $2N_A$  vazeb

$$\bullet \Rightarrow S_m = k_B \ln \left( \frac{6^{N_A}}{2^{2N_A}} \right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



## Termodynamika - dokončení

$\alpha = ?$

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) [\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)] = - \left( k_B \alpha - \frac{U}{T} \right)$$

tato stránka je zde jen pro zvýšení uměleckého dojmu

dostaneme Helmholtzovu energii:

$$\alpha = \frac{U - TS}{k_B T} = \frac{F}{k_B T} \Rightarrow F = -k_B T \ln \left[ \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \right]$$

[...] = **kanonická partiční funkce** = **statistická suma** ( $Q$  nebo  $Z$ )

Interpretace: počet „dostupných“ stavů (nízkoenergetické snadno, vysokoenergetické nesnadno)

Všechny rovnovážné veličiny umíme z  $F$  ( $dF = -p dV - S dT$ ):

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$G = F + pV$$