

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa_T = 1/B = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

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:

$$C_{pm} - C_{Vm} = -T \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{Vm}^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T}$$

vhodné pro výpočet ze stavové rovnice,  
např.  $p = RT/V_m \Rightarrow C_{pm} - C_{Vm} = R$

$$= TV_m \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} = TV_m B \alpha_p^2$$

pro výpočet z tabelovaných koeficientů

**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  $a = 0.1359 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 3.655 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

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

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

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

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

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

Voda má při 4 °C maximum hustoty:

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

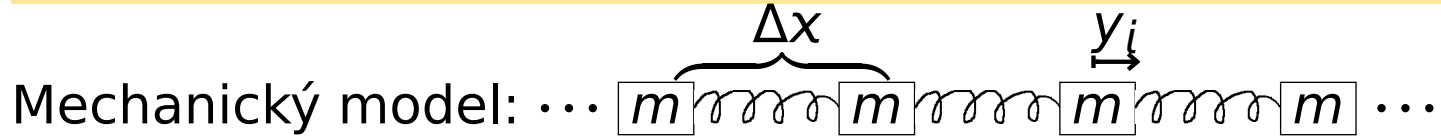
**Příklad.** Vypočtěte  $C_{pm} - C_{Vm}$  pro  $\text{CCl}_4$  a porovnejte s  $C_{pm}$ .

Data (pro 20 °C):  $\alpha_p = 0.00122 \text{ K}^{-1}$ ,  $B = 1.32 \text{ GPa}$ ,  $C_{pm} = 132.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1.6 \text{ g cm}^{-3}$ .

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

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

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



$$\begin{aligned} y(x + \Delta x) &= y(x) + y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots \\ y(x) &= y(x) \\ y(x - \Delta x) &= y(x) - y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots \end{aligned}$$

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

**Kolik je  $K$ ?** Odečteme sílu v klidu ( $m \text{---} m = \Delta x$ ) a při výchylce ( $\Delta x + dy$ ) na plochu  $\mathcal{A}$  ( $p(x)$  je funkce výchylky, pozor na znaménko):

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

Ted' použijeme  $V = \mathcal{A}\Delta x$ ,  $d\Delta x/dy = 1 \Rightarrow dV/dy = \mathcal{A}$ :

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

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

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  $f(p, V, T)$ :

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

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

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



## Helmholtzova energie

$$F = U - TS$$

$$dU = TdS + \delta W$$

$$dF = -SdT + \delta W \quad \Rightarrow \quad dF = \delta W \quad [T]$$

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

$$G = H - TS$$

$$\delta W = -p dV + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \delta W_{\text{jiná než objemová}} \\ &= \delta W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p] \end{aligned}$$

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

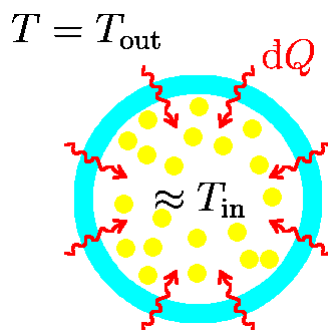
„Za konstantního tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

## ohřívání:

$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

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

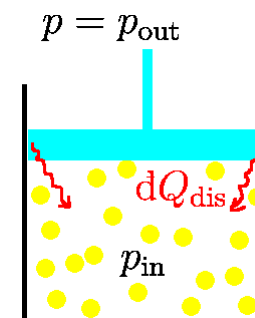


## ochlazování:

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

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

## disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen  
objemovou práci

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

vždy  $dQ_{dis} > 0$  (ztráta)

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

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

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



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

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



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

# Energie vs. entropie

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  $[T, p]$ :

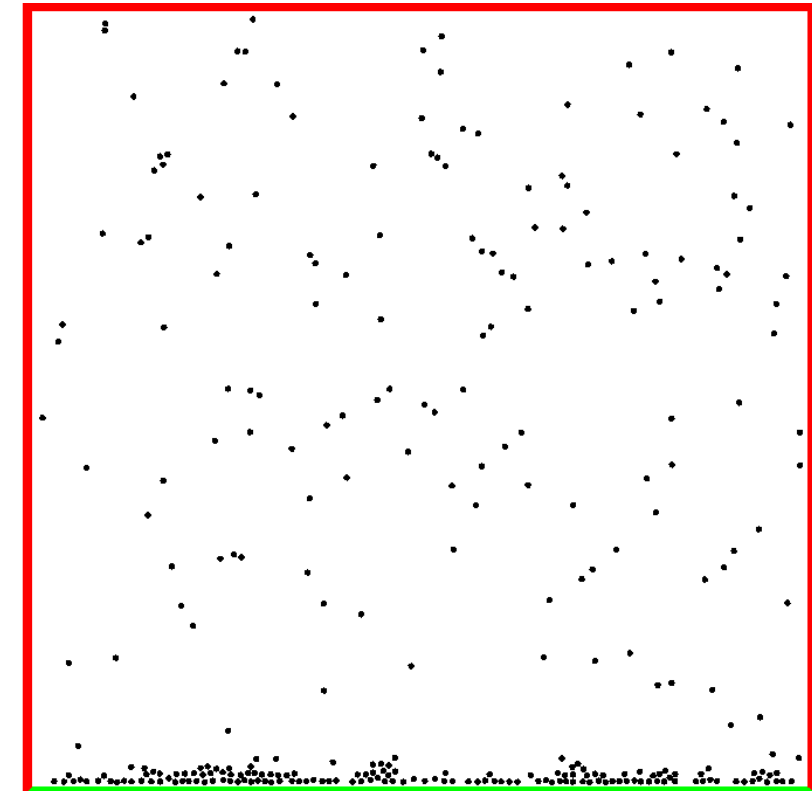
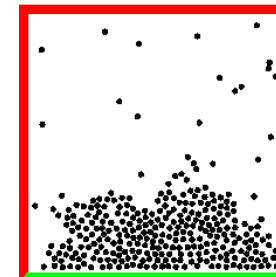
$$\Delta_{\text{tání}}S = S^{(l)} - S^{(s)} \stackrel{\text{vrat.}}{=} \frac{Q_{\text{tání}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T}$$

neboli

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

tj. zvýšení entropie je přesně kompenzováno zvýšením entalpie

Entropie je mírou neuspořádanosti systému: v izolovaném systému  $S = k_B \ln W$ , kde  $W$  je počet mikrostavů, ve kterých se systém může nacházet.



## 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:

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

Stanovení entalpií nevyžaduje měření mimo požadovaný rozsah teplot

**Problém:** měření za velmi nízkých teplot ( $T < 15$  K)

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

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

## K čemu je to dobré:

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

nelze vyjádřit jen pomocí  $\Delta S$ !

Příklad – jeden fázový přechod

$$G = H - TS$$

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

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

nízké  $T$  :

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

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

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

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  $\Delta(G/T)$

Příslušný úplný diferenciál:

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

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

Vypočtete, 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  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

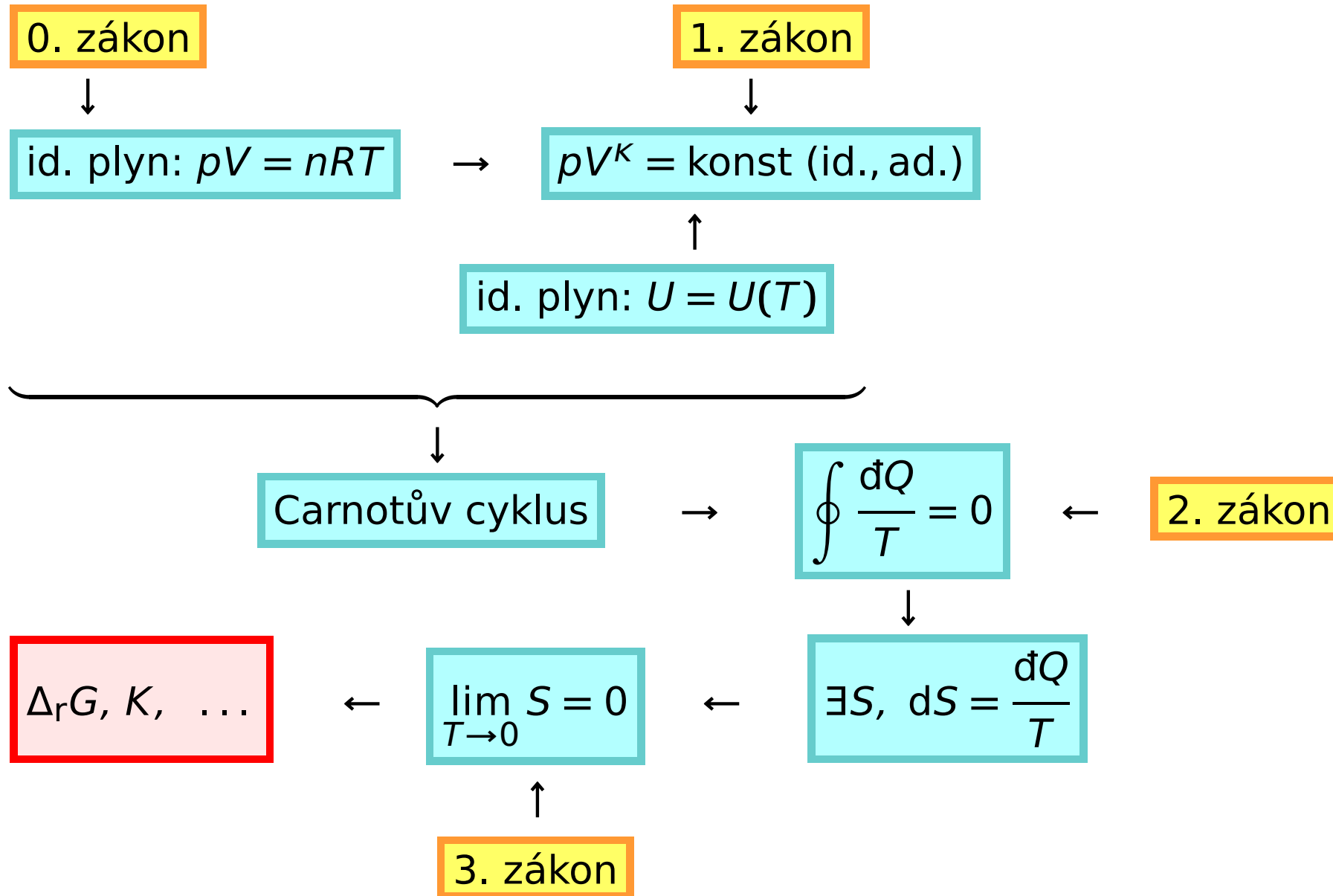
$-10134 \text{ J mol}^{-1}$

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

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

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

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

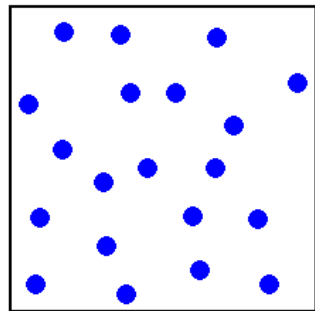




Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



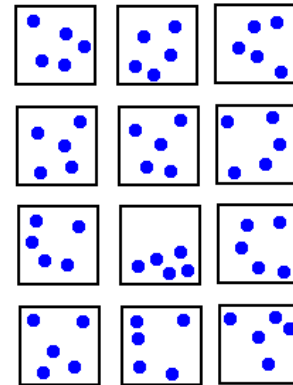
- **mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku  
kvantově = vlastní stav (vlnová funkce  $\psi$ )  
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku<sup>†</sup>,  
$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$
- **makrostav** = zprůměrovaný makroskopický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



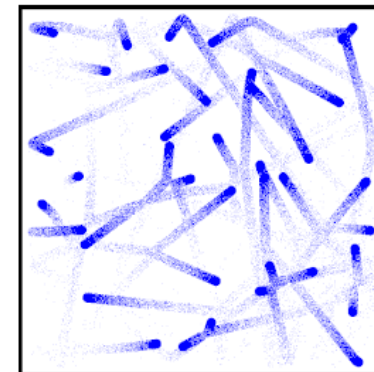
mikrostav



makrostav



soubor



trajektorie

<sup>†</sup>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 a ergodická hypotéza

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 je základním postulátem statistické termodynamiky:

● „Kvantová“ formulace:  $\pi(\psi_i) = \text{const} = \frac{1}{W}$  ( $W$  = počet všech stavů)

● „Klasická“ formulace: trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“<sup>‡</sup>

for me:  
e NVE ensemble  
r smaller balls  
c trajectory

## 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  $\psi = \psi(t)$

<sup>‡</sup>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 , prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Jaká je střední (očekávaná) výhra?

0

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  $E$

$$E_3 \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|} \hline \psi_9 & \psi_{10} & \psi_{11} & \psi_{12} & \psi_{13} & \psi_{14} & \psi_{15} \\ \hline \end{array}$$

$$E_2 \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \psi_4 & \psi_5 & \psi_6 & \psi_7 & \psi_8 \\ \hline \end{array}$$

$$E_1 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 \\ \hline \end{array}$$

$$E_0 \begin{array}{|c|} \hline \psi_0 \\ \hline \end{array}$$

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

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

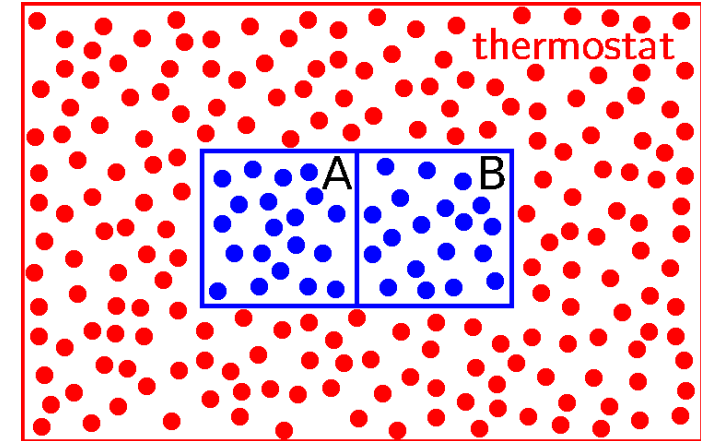
● 0. věta  $\Rightarrow \beta$  je empirická teplota

●  $\alpha_i$  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*):

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

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

**Příklad.** Vyhráváte \$5, hodíte-li , prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Ale předem jste kostku navrtali a pod  (na opačné straně než ) jste umístili olůvko. Pravděpodobnosti jsou  $\pi(\text{3}) = 0.2$  a  $\pi(\text{1}) = \pi(\text{2}) = \pi(\text{4}) = \pi(\text{5}) = \pi(\text{6}) = 0.16$ . Kolik je nyní střední (očekávaná) výhra?

Pozn.:  $5 \times 0.16 + 0.2 = 1$  (normalized)

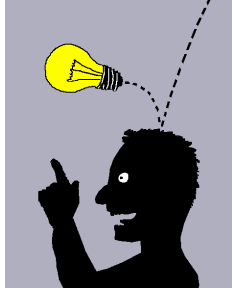


$$\langle \text{win} \rangle = -1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 + 5 \cdot 0.2 = 0.2$$

... 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  
⇒ 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  $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{výp}}H_m}{RT}\right)$  ⇒ Clausiova–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  $T$ :

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

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!

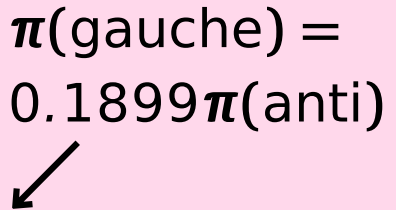
$$\pi(\text{gauche}+) = \pi(\text{gauche}-)$$

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

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

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

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

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


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

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

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 + druhý zákon:

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

●  $-p dV$

„Píst“ o ploše  $\mathcal{A}$  posuneme o  $dx$ . Změna energie =  $d\mathcal{E}(\psi) = \text{mechanická práce} = -F dx = -F/\mathcal{A} \cdot d(\mathcal{A}x) = -p(\psi) dV$

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

●  $T dS$

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

# Boltzmannova rovnice pro entropii

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

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

Porovnáním s  $TdS$ :

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

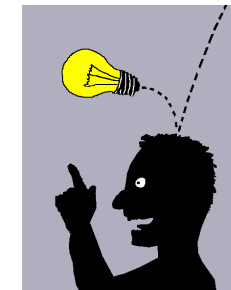
$$\text{Mikrokanonický soubor: } \pi(\psi) = \begin{cases} 1/W & \text{pro } E = \mathcal{E}(\psi) \\ 0 & \text{pro } E \neq \mathcal{E}(\psi) \end{cases}$$

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

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



credit: [schneider.ncifcrf.gov/  
images/boltzmann/  
boltzmann-tomb-8.html](https://schneider.ncifcrf.gov/images/boltzmann/boltzmann-tomb-8.html)



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

# 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

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

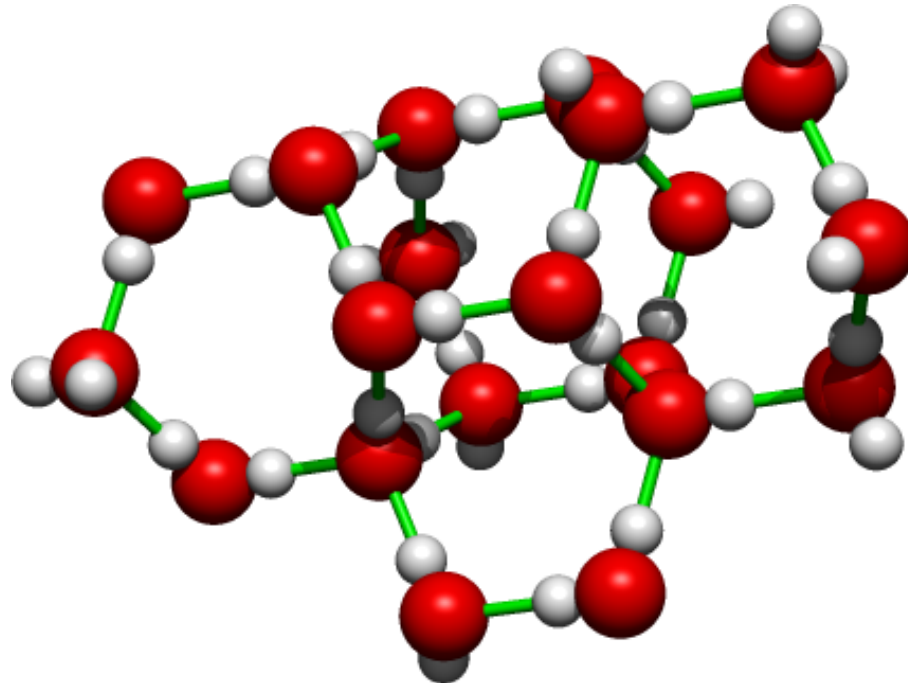
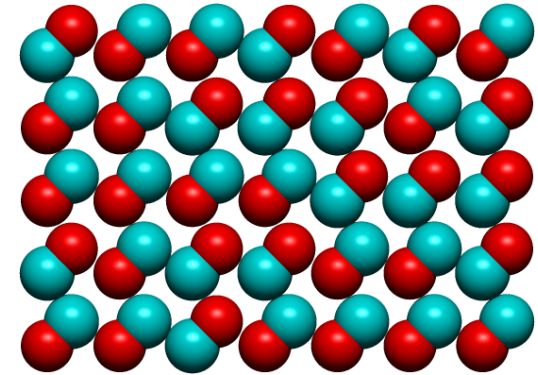
**Příklad:** Entropie ledu za 0 K

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

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

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



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:  $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$

– 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.



$\alpha = ?$

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

dostaneme Helmholtzovu energii:

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

tato stránka je zde jen pro zvýšení uměleckého dojmu

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

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

Všechny rovnovážné veličiny umíme z  $F$  ( $dF = -pdV - SdT$ ):

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$