

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

- Z definice $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ (záměnnost parciálních derivací = stejně jako Maxwellovy vztahy):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] = 1 \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned}$$

- 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 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ (záměnnost parciálních derivací = stejně jako Maxwellovy vztahy):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned}$$

- 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 metodou start-cíl

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

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

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

Vztah mezi C_p a C_V zkratkou/oklikou přes entropii

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

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

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

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

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

Ekvivalentně: 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:

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

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

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

pro výpočet z tabelovaných koeficientů

Vztah mezi C_p a C_V – příklad

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

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

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

$1/(1-x) \approx 1+x$
pro malé x

$$\begin{aligned} \frac{C_{pm} - C_{Vm}}{R} &= -\frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}^2}{R \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T} = \frac{RT}{RT - 2a(V_m - b)^2/V_m^3} = \frac{1}{1 - 2a(V_m - b)^2/RTV_m^3} \\ &\approx 1 + \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 RT} \quad V_m \gg b \quad 1 + \frac{2a}{V_m RT} \quad \text{id. plyn} \quad \approx 1 + \frac{2ap}{(RT)^2} = 1.0044264 \end{aligned}$$

„přesně“ $\frac{C_{pm} - C_{Vm}}{R} = 1.0044362$

chyba je +0.44 %

Vztah mezi C_p a C_V – příklady

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

Voda má při 4 °C maximum hustoty:

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

Příklad. Vypočtěte $C_{pm} - C_{Vm}$ pro CCl_4 a porovnejte s C_{pm} .

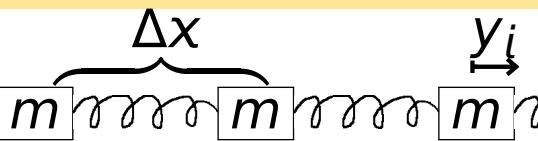
Data (pro 20 °C) [[DOI: 10.1006/jcht.1997.0200](#)]:

$$\alpha_p = 0.00122 \text{ K}^{-1}, B_T = 0.968 \text{ GPa}, C_{pm} = 132.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \varrho = 1.594 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V_m = \frac{M(\text{CCl}_4)}{\varrho} = 9.65 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} C_{pm} - C_{Vm} &= TV_m B_T \alpha_p^2 \\ &= 293 \text{ K} \times 9.65 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 0.968 \times 10^9 \text{ Pa} \times (0.00122 \text{ K}^{-1})^2 \\ &= 40.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \underline{4.9 R} \end{aligned}$$

$$\frac{C_{pm} - C_{Vm}}{C_{pm}} = 0.31, \quad \kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = 1.45 \quad (\text{pozn.: } \kappa_{\text{oce}\ell} = 1.015)$$

Mechanický model: ...  ...

Síla pôsobící na hmotnosť m v bodě i :

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

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

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

Kolik je K ? Odečteme sílu v klidu ($\boxed{m} \text{mm} \boxed{m} = \Delta x$) a pri výchylke ($\Delta x + dy$) na plochu A ($p(x)$ je funkcia výchylky, pozor na znaménko):

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

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

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

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

$y(x + \Delta x) = y(x) + y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots$
$y(x) = y(x)$
$y(x - \Delta x) = y(x) - y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots$

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

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

rychlosť zvuku se měří v rezonátoru (koule, válec), získáme B_S resp. κ

Helmholtzova energie

$$F = U - TS$$

$$dU = TdS + dW$$

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

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

$$G = H - TS$$

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

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

Vratné děje: Změna Gibsovy 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“

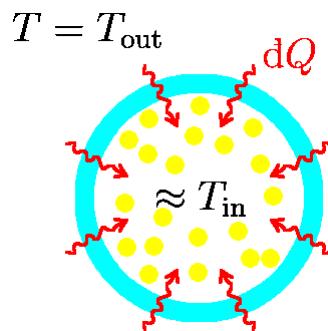
Nevratné děje a extenzivní podmínka rovnováhy

ohřívání:

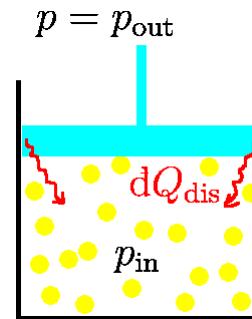
$$\mathrm{d}Q > 0$$

$$T > T_{\text{in}}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}S \approx \frac{\mathrm{d}Q}{T_{\text{in}}} > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$



disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen objemovou práci

ochlazování:

$$\mathrm{d}Q < 0, T < T_{\text{in}} \Rightarrow \mathrm{d}S \approx \frac{\mathrm{d}Q}{T_{\text{in}}} > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$\mathrm{d}W = p_{\text{in}}(-\mathrm{d}V) + \mathrm{d}Q_{\text{dis}}$$

vždy $\mathrm{d}Q_{\text{dis}} > 0$ (ztráta)

$$\mathrm{d}S \approx \frac{\mathrm{d}Q_{\text{dis}}}{T} > 0$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W < T \mathrm{d}S - p \mathrm{d}V \quad (\text{nevr.})$$

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

$$\rightarrow \mathrm{d}G < -S \mathrm{d}T + V dp \quad (\text{nevr.})$$

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

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

$[T]$ = teplota termostatu
 $[p]$ = tlak barostatu

Energie vs. entropie

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

- **nízká teplota** ⇒ vliv **energie** (entalpie) je větší než entropie
- **vysoká teplota** ⇒ vliv **entropie** je větší než energie (entalpie)

Příklad:

- Za nízké teploty látka krystalizuje – nízká (záporná) energie, nízká entropie
- Kapalina má vyšší energii i entropii
- V bodě tání [T, p]:

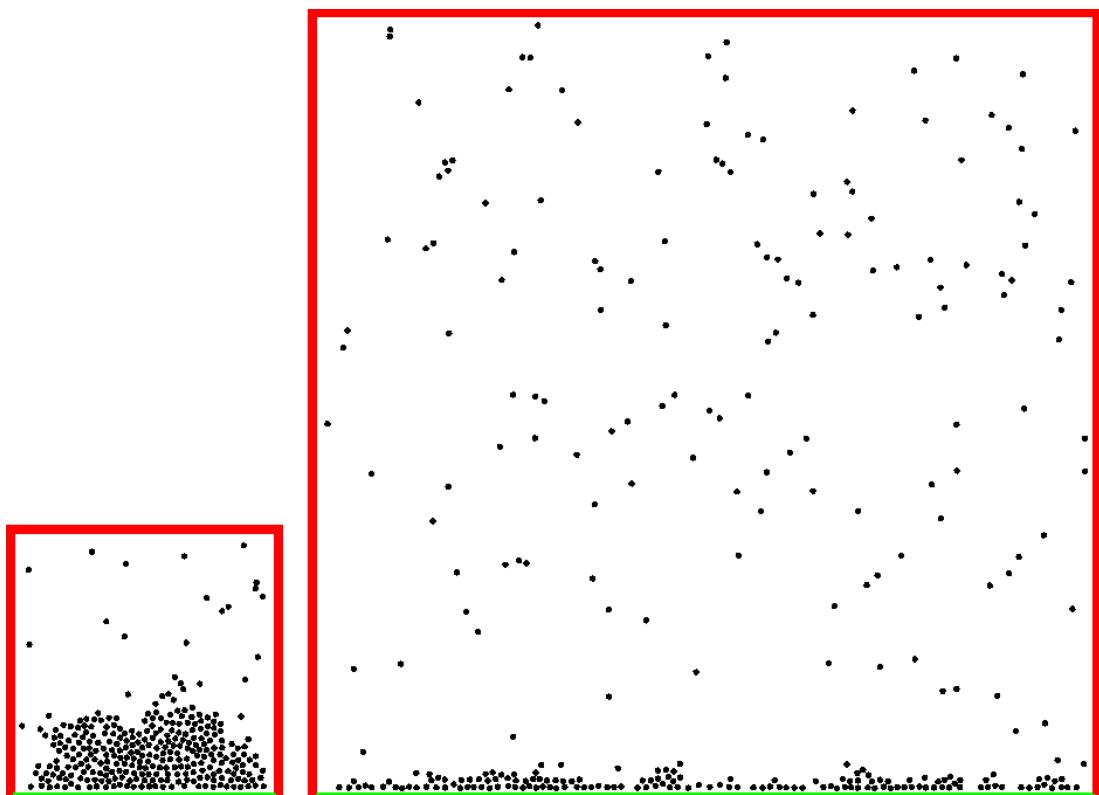
$$\Delta_{\text{tání}}S = S^{(\text{l})} - S^{(\text{s})} \stackrel{\text{vrat.}}{=} \frac{Q_{\text{tání}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T}$$

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.



Třetí zákon termodynamiky

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

Historie:

- Nernst "heat theorem" $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ (ze studia $\Delta G - \Delta H$)
- Boltzmann 1872–1875 kinetická teorie a $S = k_B \ln W$
- Planck 1900 re-interpretace $S = k_B \ln W$ a postulát $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$
- moderní formulace: Gilbert N. Lewis and Merle Randall, 1923

Podobně jako objem, entropie má „přirozenou nulu“ (absolutní entropie). Získáme ji integrací teplné 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 výpočtu ΔG potřebujeme znát absolutní entropie, ΔS nestačí:

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

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

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

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

Výpočet $G(T)$: užitečný trik

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 ΔG , ale právě $\Delta(G/T)$

Příslušný úplný diferenciál:

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

* $-G/T$ se nazývá Planckův potenciál

Příklad – výpočet G

Vypočtěte, 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.

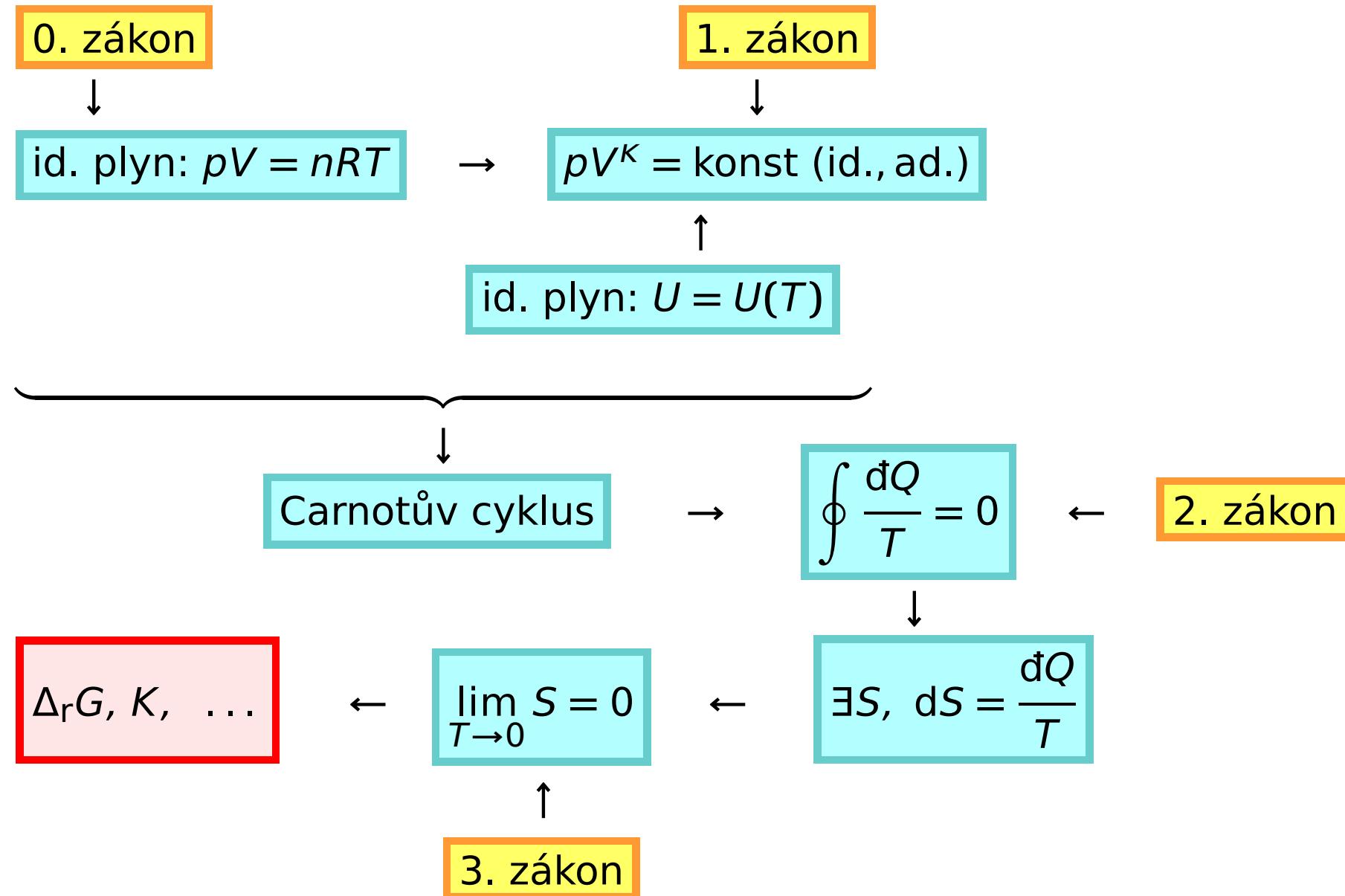
Data: izobarická molární tepelná kapacita vodíku je $29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, absolutní entropie při teplotě 298 K a tlaku 100 kPa je $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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

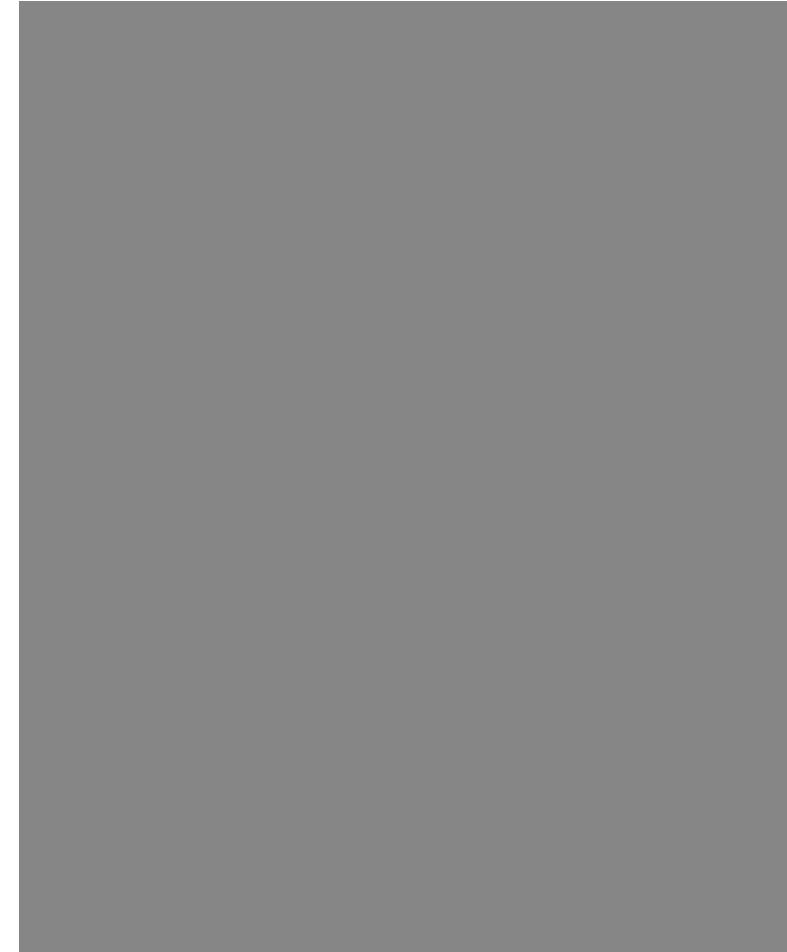
$$S_{2,m} = 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0.5976 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 130.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

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

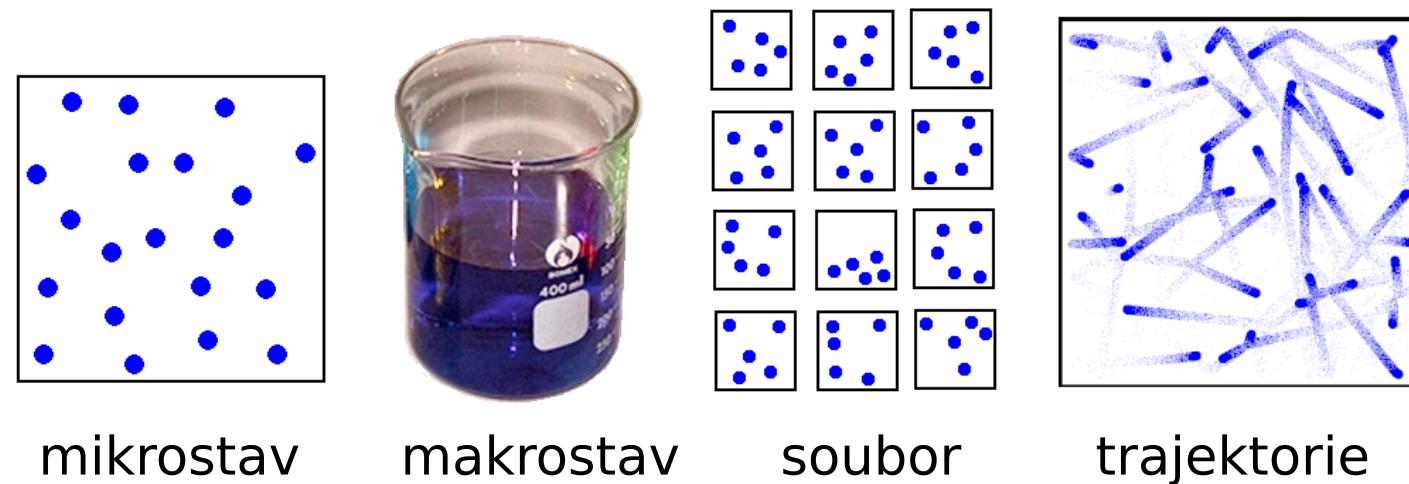


Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



Mikrostav, makrostav, soubor, trajektorie

- **mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku
 kvantově = vlastní stav (vlnová funkce ψ)
 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 ∞ , 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: $\pi(\psi_i) = \text{const} = \frac{1}{W}$ ($W = \text{počet všech stavů}$)
- „Klasická“ formulace: trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“[†]

for me:
e NVE ensemble
rrr smaller balls
c trajectory

Jinými slovy:

Časová střední hodnota

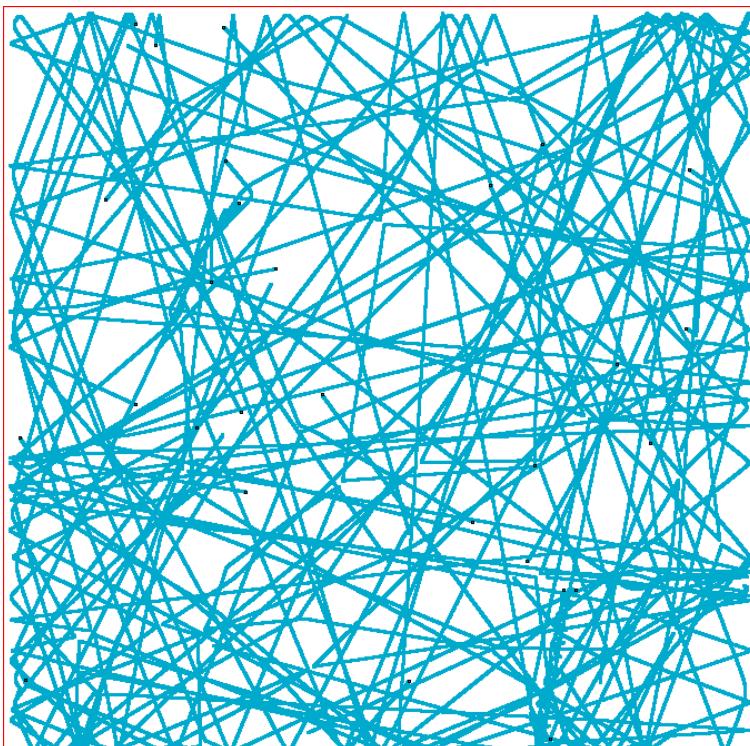
$$= \langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$$

= souborová střední hodnota

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

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

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



Střední hodnota v mikrokanonickém souboru

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

Příklad. Vyháváváte \$5, hodíte-li ☈, prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Jaká je střední (očekávaná) výhra?

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

V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku.

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

Chceme konstantní teplotu: kanonický soubor

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

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

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

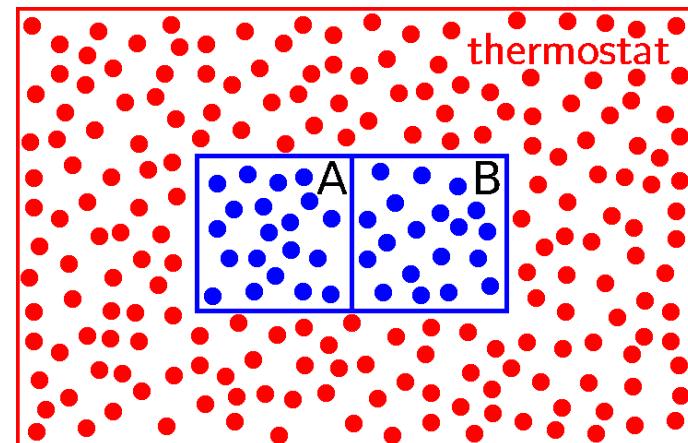
- 0. zákon $\Rightarrow \beta$ je empirická teplota
- α_i je normalizační konst., aby $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$, závisí na systému

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

E_3	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}	ψ_{12}	ψ_{13}	ψ_{14}	ψ_{15}
E_2	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8		
E_1	ψ_1	ψ_2	ψ_3				
E_0	ψ_0						



Střední hodnota v kanonickém souboru

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. Vyhráváváte \$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 $\pi(\text{::}) = 0.2$ a $\pi(\text{•}) = \pi(\text{••}) = \pi(\text{•••}) = \pi(\text{••••}) = 0.16$. Kolik je nyní střední (očekávaná) výhra?

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



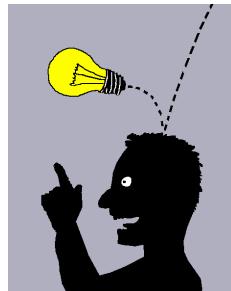
$$\langle \text{win} \rangle = -1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 + 5 \cdot 0.2 = 0.2$$

Boltzmannova pravděpodobnost

... aneb první polovina statistické termodynamiky.

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

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



Příklady:

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

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

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

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

Barometrická rovnice

... 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!

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

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

$$2 \pi(\text{gauche}) + \pi(\text{anti}) = 1 \quad \leftarrow \quad \pi(\text{gauche}) = 0.1899 \pi(\text{anti})$$

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

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

Pozn.: Předpokládali jsme, že obě minima jsou dobře separována a jejich tvar je stejný. Při přesnějším výpočtu nutno místo ΔE uvažovat změnu Gibbsovy energie, ΔG . 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 ψ

První + druhý zákon:

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

● $-p dV$

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

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

● $T dS$

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

Boltzmannova rovnice pro entropii

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

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

Porovnáním s TdS :

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

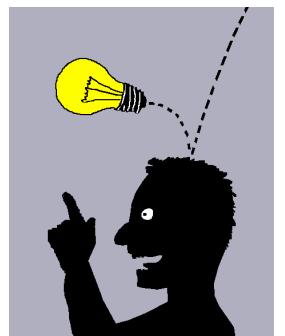
$$\text{Mikrokanonický soubor: } \pi(\psi) = \begin{cases} 1/W & \text{pro } E = \mathcal{E}(\psi) \\ 0 & \text{pro } E \neq \mathcal{E}(\psi) \end{cases}$$

Boltzmannova rovnice: $S = k_B \ln W$

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-teorém)

Reziduální (konfigurační) entropie krystalů za $T \rightarrow 0$

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

Narušení: CO, N₂O, H₂O.

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

Reziduální entropie krystalu CO za 0 K

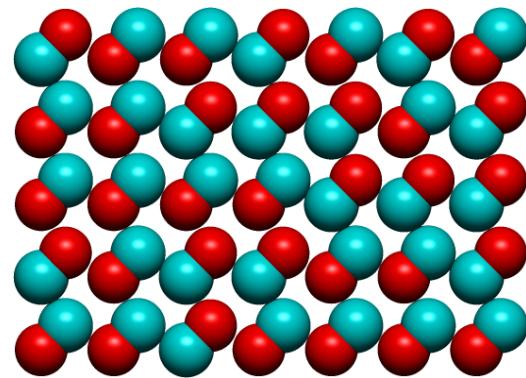
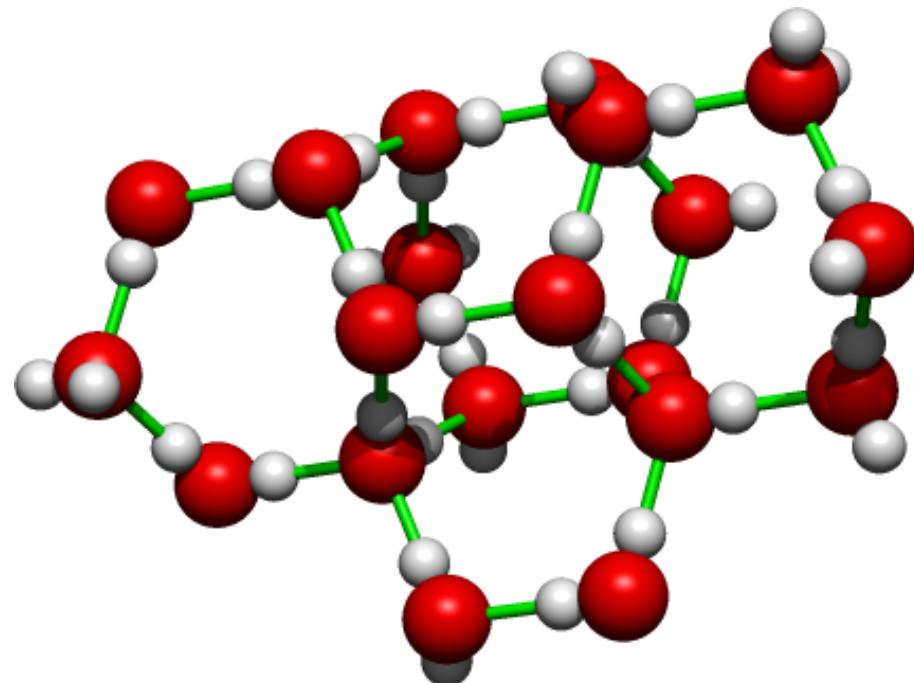
$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

Reziduální entropie ledu za 0 K

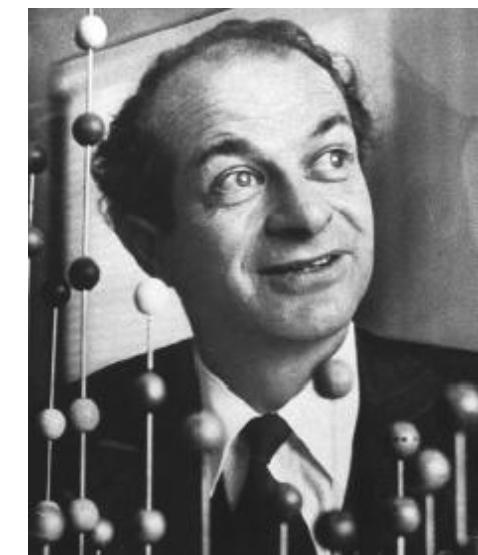
$$S_m = k_B \ln 1.507^{N_A} = 3.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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



credit <https://www.notablebiographies.com/Ni-Pe/Pauling-Linus.html>



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):

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

Zachování řádu (informace) něco stojí

Pro srovnání: ATP → ADP

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

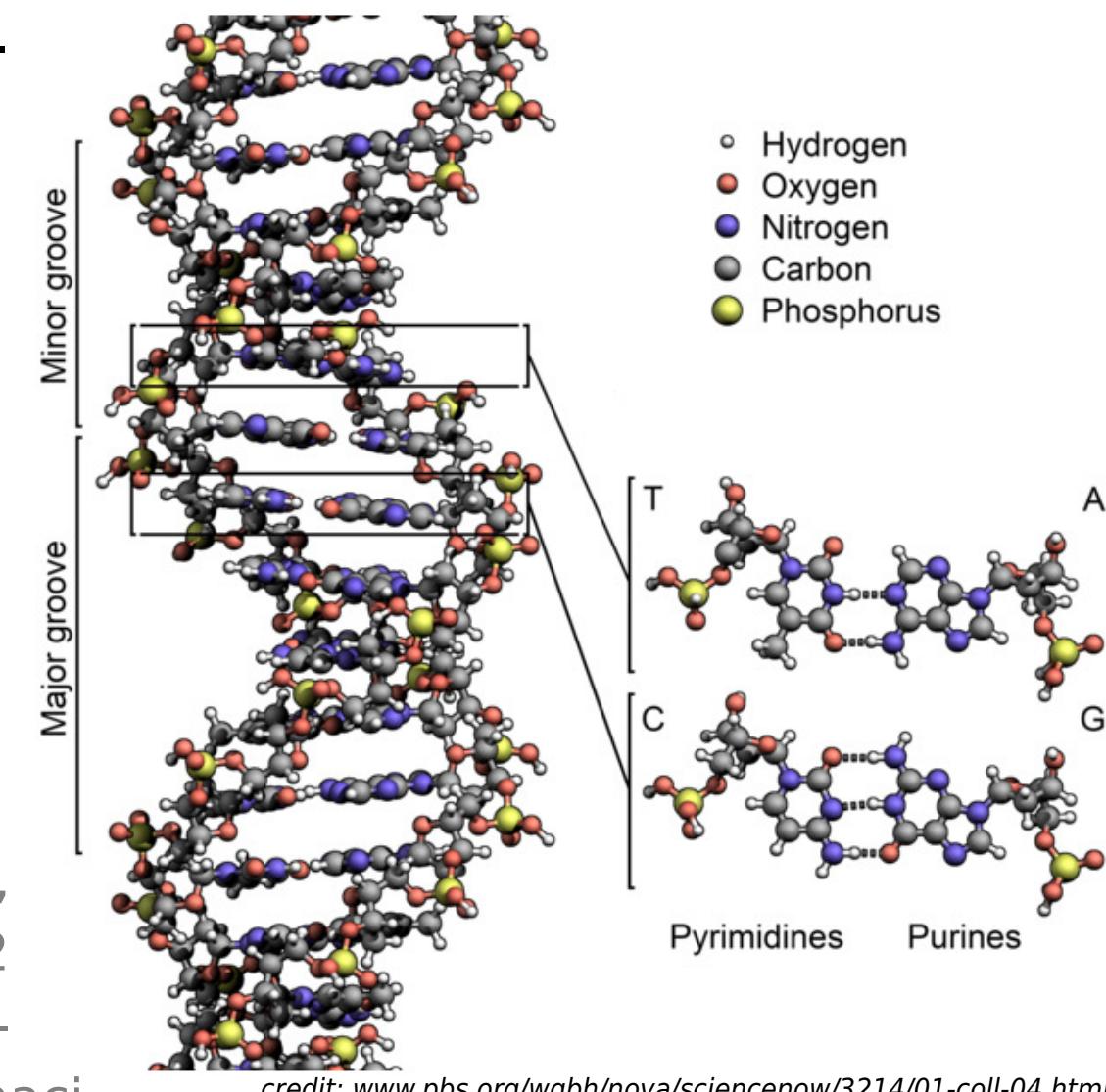
– za běžných podmínek v buňce: $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$

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 zpracovávající informaci nebo okolí), které nenesou informaci.

Na zpracování bitu informace za teploty T musíme vynaložit práci aspoň $k_B T \ln 2$.

V biologických systémech 10^4 až $10^7 k_B T$ [Bryan, Machta: PRL (2023)], počítače: $\sim 10^9 k_B T$



credit: www.pbs.org/wgbh/nova/sciencenow/3214/01-coll-04.html

$\alpha = ?$

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

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 ($dF = -pdV - SdT$):

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$