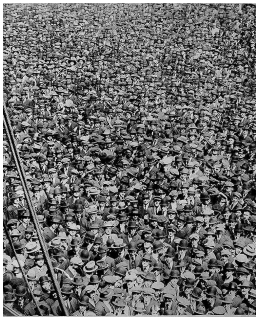


## Statistická termodynamika (mechanika)

1/18  
k05

Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



## Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

[simolant-0] 2/18  
k05

Molekula = hmotný bod

$N$  molekul o hmotnosti  $m_i$  v krychli o hraně  $L$

Rychlost molekuly  $i$  je  $\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$

Po odrazu:  $v_{i,x} \rightarrow -v_{i,x}$

Podruhé naráží do stěny za  $\tau = 2L/v_{i,x}$

Síla = změna hybnosti za jednotku času

Hybnost  $\vec{p} = m\vec{v}$

Změna hybnosti =  $\Delta P_x = 2m_i v_{i,x}$

**Průměrná** síla způsobená nárazy jedné molekuly:

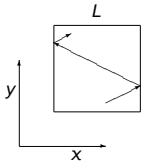
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

Tlak je síla ode všech  $N$  molekul dělená plochou

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N F_{i,x}}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3}$$

Kinetická energie jedné molekuly je

$$\frac{1}{2} m_i |\vec{v}_i|^2 \equiv \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_i (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2)$$



## Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 2

3/18  
k05

Kinetická energie plynu = vnitřní energie (pro jednoatomový plyn)

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2$$

⇒

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3} = \frac{2 E_{\text{kin}}}{3 V}$$

Jinak napsáno

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \stackrel{!}{=} nRT$$

Teplota je mírou kinetické energie

Předpoklady:

- Tlak je výsledkem **zprůměrovaných** nárazů molekul
- Potřebovali jsme **klasickou mechaniku**

## Důsledky

4/18  
k05

Stavová rovnice:

$$N = nN_A$$

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Vnitřní energie:

$$U \equiv E_{\text{kin}} = \frac{3n}{2} RT = \frac{3N}{2} k_B T$$

Teplotní kapacita jednoatomového plynu:

$$C_{V,m} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R, \quad C_{V,m} = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2} R,$$

## Revoluce v jednotkách SI:

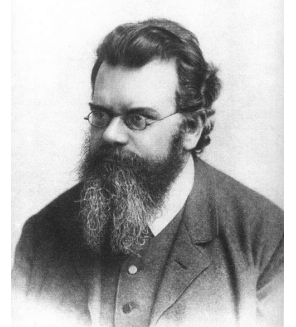
od 20.05.2019 je *definováno*

$k_B = R/N_A = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ,

$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,

a tedy *přesně*

$R = 8.31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

credit: scienceworld.wolfram.com/biography/Boltzmann.html

## Mikrostav, makrostav, soubor, trajektorie

5/18  
k05

● **mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku

kvantově = vlastní stav (vlnová funkce  $\psi$ )

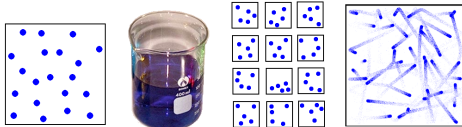
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku\*,

$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$

● **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 ( $\psi(t)$ )



mikrostav

makrostav

soubor

trajektorie

\*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

[tchem/simolant1+2.sh] 6/18  
k05

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>i</sup>

**Jinými slovy:**

Časová střední hodnota

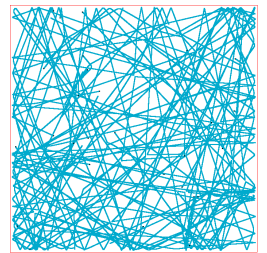
$$\langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$$

= souborová střední hodnota

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

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

<sup>i</sup>přesněji tzv. fázovým prostorem  $\{(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)\}$



## Střední hodnota v mikrokanonickém souboru

7/18  
k05

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

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

0

V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku.

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

**Řešení.**

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

## Chceme konstantní teplotu: kanonický soubor

+ 8/18  
k05

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

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

$E_1 + E_2 = E_{1+2}$  (malé ovlivnění)

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

$$\pi(E_1) \cdot \pi(E_2) = \pi(E_{1+2}) = \pi(E_1 + E_2)$$

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

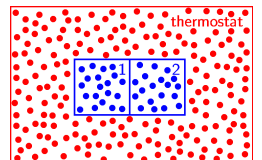
● 0. věta  $\Rightarrow \beta$  je empirická teplota

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



## Střední hodnota v kanonickém souboru 9/18 k05

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

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

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

**Příklad.** Vyhraíváte \$5, hodíte-li  $\text{☒}$ , prohraíváte \$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  $\pi(\text{☐}) = \pi(\text{☐}) = \pi(\text{☐}) = \pi(\text{☐}) = \pi(\text{☐}) = \pi(\text{☐}) = 0.16$ . Kolik je nyní střední (očekávaná) výhra?

**Řešení.**

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

## Barometrická rovnice [simulant-12] 11/18 k05

... aneb ještě jednou jinak.

Potenciální energie molekuly v homogenním tíhovém poli  $U_{\text{pot}} = mgh$ .

Pravděpodobnost nalezení molekuly ve výšce  $h$ :

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

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:

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

Z čehož lze „odvodit“ Boltzmannovu pravděpodobnost

## Termodynamika 13/18 k05

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  $\psi$

Termodynamika:

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

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

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

## Ideální roztok + 15/18 k05

Stejná energie sousedů  $\bullet\bullet\bullet = \bullet\bullet\bullet = \bullet\bullet\bullet$   
(energie všech uspořádání je stejná).

Smícháme  $N_1$  molekul látky 1 a  $N_2$  molekul látky 2:

$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$S = k_B \ln W \approx -k_B \left( N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right)$$

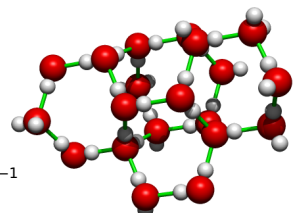
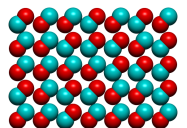
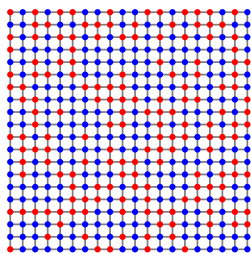
$$S_m = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

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

Použili jsme tzv. Stirlingův vzorec,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ . Odvození:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_1^N \ln x dx \stackrel{\text{per partes}}{=} [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

Přesněji:  $\ln N! \stackrel{\text{asympt.}}{=} N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \dots$



## Boltzmannova pravděpodobnost 10/18 k05

... 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 (integrováný tvar)

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

## Boltzmannova pravděpodobnost [cd ../simul/nmfr/; blend -g butane] 12/18 k05

**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:**

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

Nezapomeňte, že gauche stavy jsou dva, zatímco anti jen jeden:

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

$\Rightarrow$

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

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

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

## Boltzmannova rovnice pro entropii [jkw pic/Boltzmannfomb.jpg] 14/18 k05

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

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

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

Porovnáme s  $T dS$ :

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

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.ncif.gov/images/boltzmann/boltzmann-comb-8.html



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

## Reziduální entropie krystalů za $T \rightarrow 0$ [traj/ice.sh] 16/18 k05

**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

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

## Informační entropie DNA

17/18  
k05

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 → ADP

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

– 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.



## Termodynamika – dokončení

18/18  
+ k05

$\alpha = ?$

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

dostaneme Helmholtzovu energii:

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

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

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

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

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$