

Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

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 narazí 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:

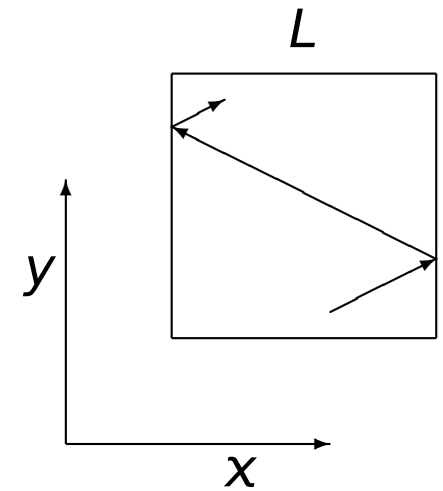
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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

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



Kinetická energie plynu = vnitřní energie (pro jednoatomový plyn)

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

⇒

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

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**

Stavová rovnice:

$$N = nN_A$$

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Vnitřní energie:

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

Tepelná 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:

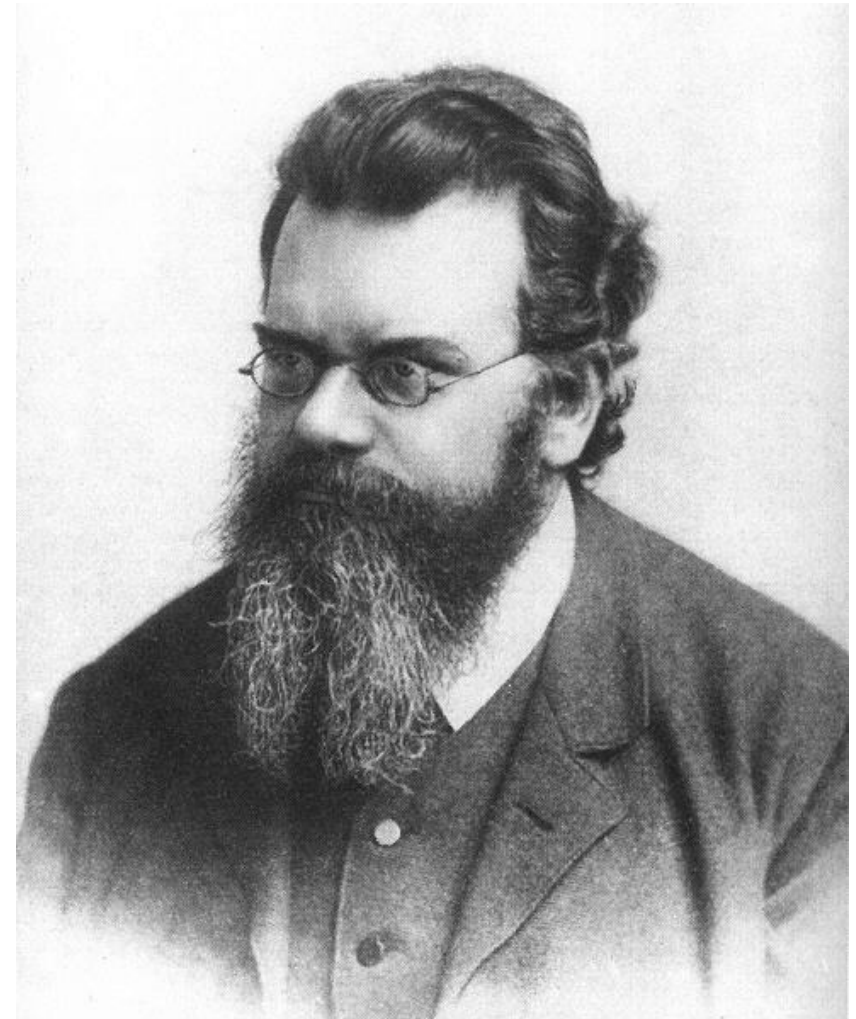
od 20.05.2019 je *definováno*

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

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

a tedy *přesně*

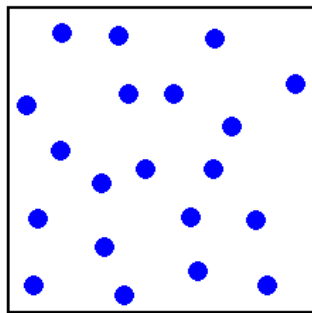
$$R = 8.31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

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

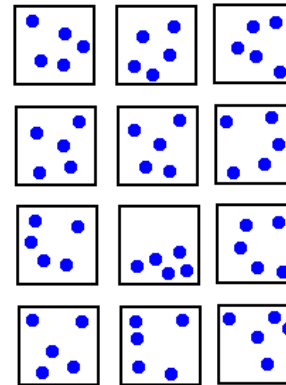
- **mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku
kvantově = vlastní stav (vlnová funkce ψ)
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku*,
$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$
- **makrostav** = zprůměrovaný makroskopický projev všech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



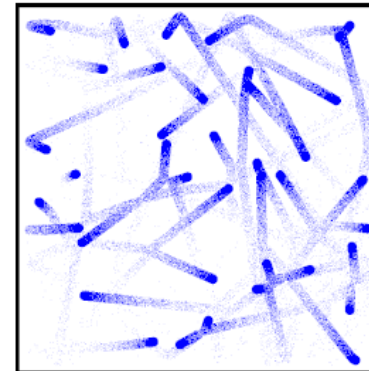
mikrostav



makrostav



soubor



trajektorie

*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** (kvantová): $\pi(\psi_i) = \text{const} = \frac{1}{W}$
(W = počet všech stavů)

● **Ergodická hypotéza** (klasická):
trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“[†]

Jinými slovy:

Časová střední hodnota

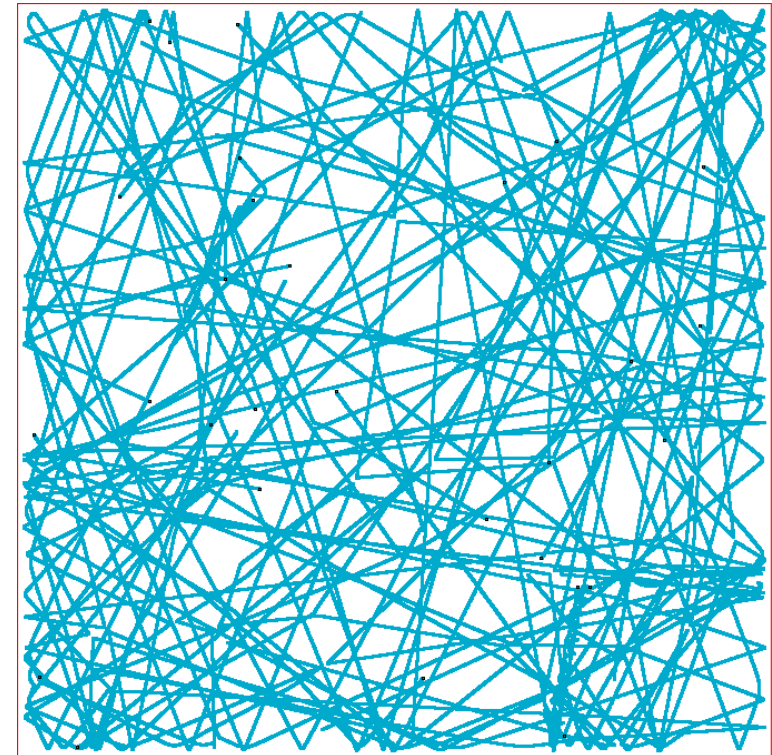
$$= \langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$$

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

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

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

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

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

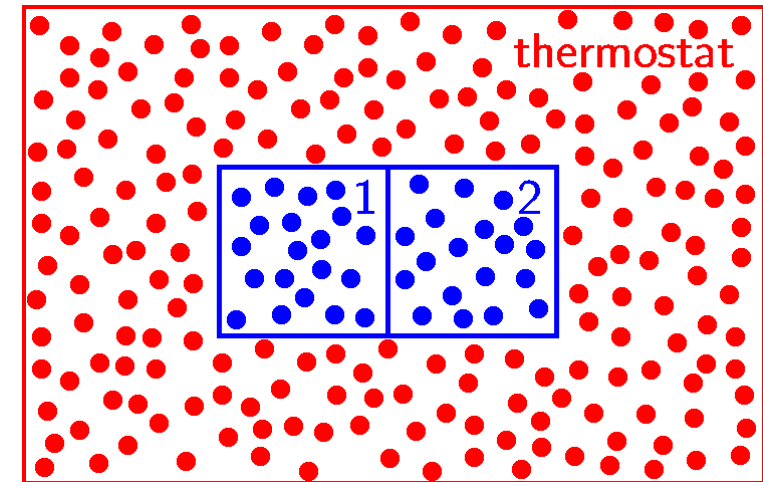
● 0. věta $\Rightarrow \beta$ je empirická teplota

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

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

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




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



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?

2.0\$

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

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

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:

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

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:

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

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

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

⇒

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

Předpokládali jsme, že obě minima jsou dobře separována a jejich tvar je stejný. Při přesnějším výpočtu nutno místo 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

Termodynamika:

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

● $-p dV$

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

$$= -F dx = -F/\mathcal{A} \cdot d(\mathcal{A}x) = -p(\psi) dV$$

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

● $T dS$

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

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

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

Porovnáním s TdS :

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

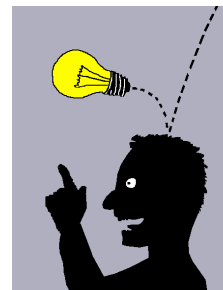
Mikrokanonický soubor: $\pi(\psi) = \begin{cases} 1/W & \text{pro } E = \mathcal{E}(\psi) \\ 0 & \text{pro } E \neq \mathcal{E}(\psi) \end{cases}$

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)

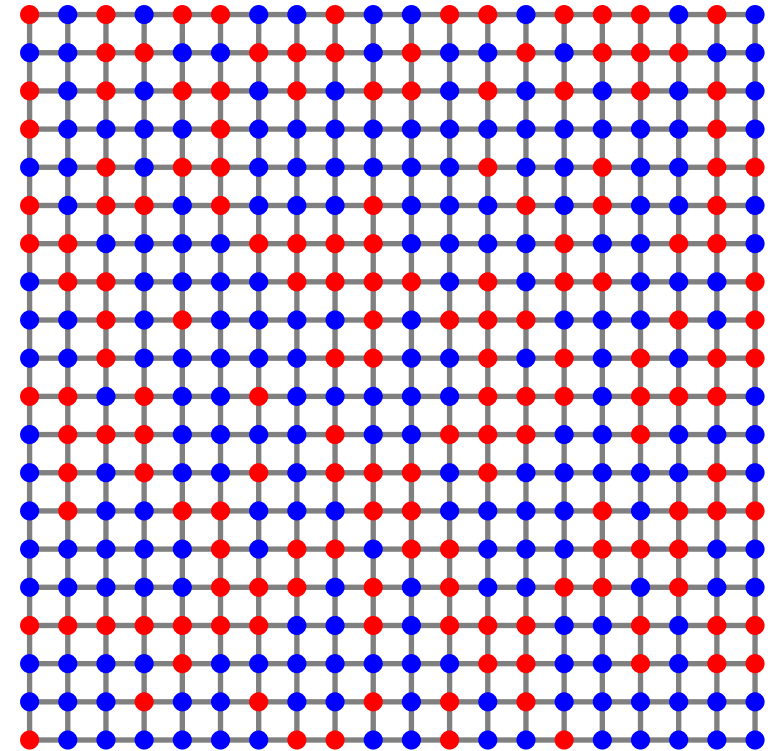
Stejná energie susedů $\bullet-\bullet = \bullet-\circ = \circ-\bullet$
(energie všech uspořádání je stejná).

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

Reziduální 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“

Příklad: Entropie krystalu CO za 0 K

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

Příklad: Entropie ledu za 0 K

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

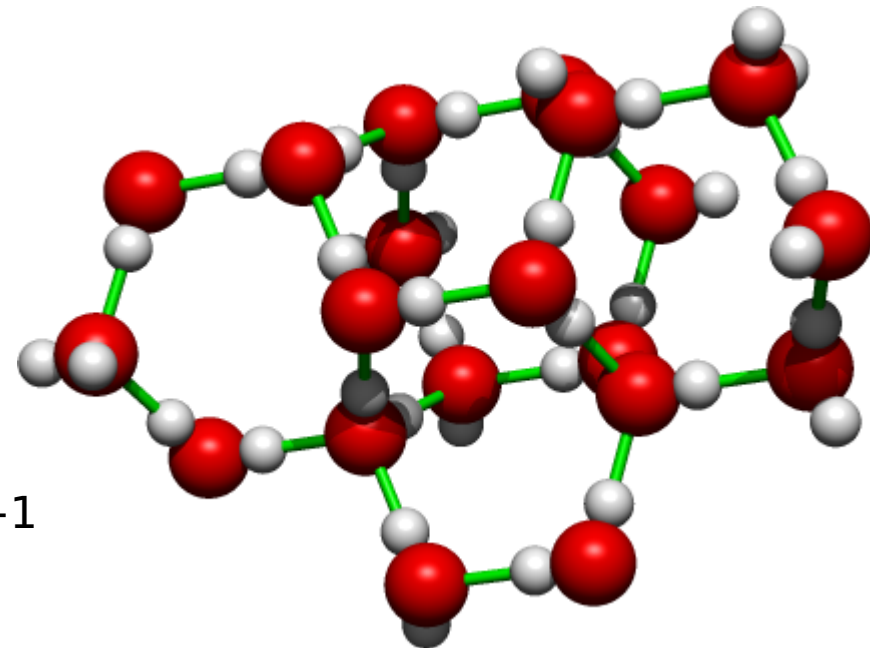
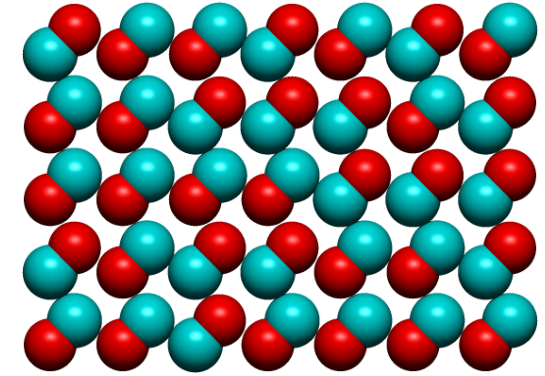
Paulingovo přibližné odvození:

● 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:

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

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

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

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

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$