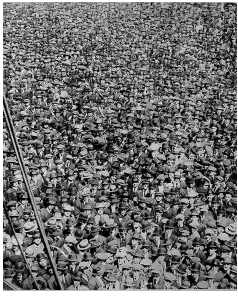


Statistická termodynamika (mechanika)

1/25
μ07

Makroskopické veličiny jsou výsledkem
zprůměrovaného chování mnoha částic



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

[simolant-10-N100-Prho=01] 2/25
μ07

Molekula = hmotný bod (jednoatomový ideální plyn, perfect gas)

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 $t = 2L/v_{i,x}$

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:

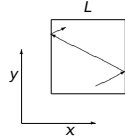
$$F_{i,x} = \frac{\Delta p_x}{t} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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

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



používáme
klasickou
mechaniku

Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 2

3/25
μ07

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

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

⇒ kinetická energie ideálního plynu je empirická teplota

Teplota je mírou kinetické energie

Předpoklady:

● Tlak je výsledkem **zprůměrovaných** nárazů molekul

● Použili jsme **klasickou mechaniku**

● Kvantové efekty za nízkých teplot: $p < \frac{nRT}{V}$ pro bosony, $p > \frac{nRT}{V}$ pro fermiony (projev se v B)

Důsledky

4/25
μ07

Stavová rovnice:

$$pV = nRT = Nk_B T$$

$$N = nN_A$$

též termická stavová rovnice

Energie:

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

též kalorická stavová rovnice = vnitřní energie

kde jsme zavedli Boltzmannovu konstantu:

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

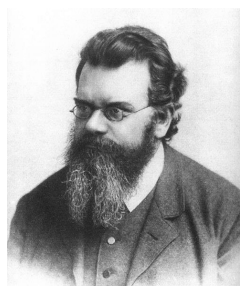
Od 20.05.2019 je **definováno**

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

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

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

(obě stavové rovnice budeme potřebovat pro zavedení entropie)

Ekvipartiční teorém – příklad

6/25
μ07

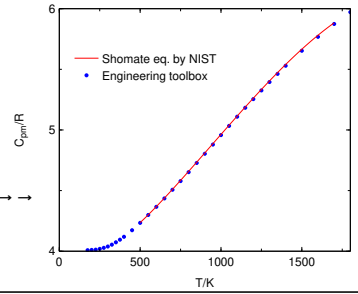
Vypočtete C_{pm} pro dusík a vodní páru.

N_2 : $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$, $C_{pm} = C_{Vm} + R = 3.5R = 29.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

H_2O : $C_{Vm} = \frac{6}{2}R$, $C_{pm} = C_{Vm} + R = 4R = 33.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Experiment: N_2 (300 K): $29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

H_2O (500 K): $35.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



Izobarická molární tepelná kapacita vodní páry → → →

Pevné látky

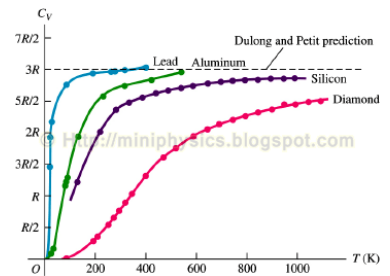
7/25
μ07

klasická mechanika: $\frac{1}{2}R$ za každý kvadratický stupeň volnosti

● 3 za kinetickou energii

● 3 za potenciální energii harmonického oscilátoru

Dulong–Petit (1819): $C_{Vm} = 3R$



Mikrostav, makrostav, soubor, trajektorie

8/25
μ07

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

kvantově = vlastní stav (vlnová funkce ψ)

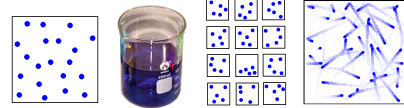
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku,

$$\psi = (r_1, \dots, r_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$

● **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

*přesnější hybnosti – o důvodech možná později. Stavů je ∞ , proto se pracuje s hustotou pravděpodobnosti stavů $\rho(\psi) \equiv \rho(r_1, \dots, r_N, \beta_1, \dots, \beta_N)$.

Mikrokanonický soubor a ergodická hypotéza

[tchem/simolant1+2.sh] 9/25
μ07

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)

for me:
e NVE ensemble
rrr smaller balls
c trajectory

● „Klasická“ formulace: trajektorie prochází prostorem „stejně hustě“†

Jinými slovy:

Časová střední hodnota

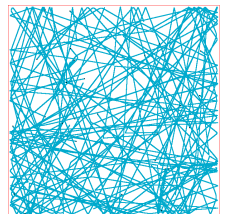
$$= \langle X \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(t) dt$$

= souborová střední hodnota

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

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

† přesnější tzv. fázovým prostorem $\{(r_1, \dots, r_N, \beta_1, \dots, \beta_N)\}$



Ekvipartiční teorém

5/25
μ07

Pro jednoatomový ideální plyn jsme spočítali:

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

Výraz E_{kin} je složen z $f = 3N$ členů tvaru $\frac{1}{2} m_i v_{i,k}^2$, kde $k \in \{x, y, z\}$.

f = počet mechanických stupňů volnosti.

V průměru na každý stupeň volnosti připadá energie

$$\frac{E_{\text{kin}}}{f} = \frac{1}{2} k_B T$$

Tepelná kapacita v molárních jednotkách ($N = N_A$):

$$C_{Vm} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f k_B T}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

Rozšíření:

● Lineární molekuly: + 2 rotace, $f_{\text{molek.}} = 5$, $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$ (ale: vodík, CO_2)

● Malé nelineární molekuly: + 3 rotace, $f_{\text{molek.}} = 6$, $C_{Vm} = 3R$

● Vibrace **klasicky**: + 2 za každou (i za E_{pot}) – nepřesně!

Střední hodnota v mikrokanonickém souboru

10/25
μ07

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

Příklad. Vyhráváte \$5, hodíte-li 10, prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Jaká je střední (očekávaná) výhra?

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

V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku.

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

Chceme konstantní teplotu: kanonický soubor

11/25
μ07

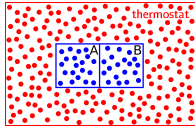
Ozn. **NVT** ($N = \text{const}, V = \text{const}, T = \text{const}$)

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	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						



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

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

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 $U_1 = \frac{3}{2}k_B T$

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

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



Určení β

[start/home/jiri/vyuka/maple/beta.mw] 12/25
μ07

$$(U_1) = \frac{\int_{R^3} \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \pi(\frac{1}{2} m \bar{v}^2) d\bar{v}}{\int_{R^3} \pi(\frac{1}{2} m \bar{v}^2) d\bar{v}}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z}$$

$$= 3 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_x dv_y dv_z}$$

$$= 3 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x} = 3 \frac{\frac{1}{2} m \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta m}}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta m}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta m}}} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

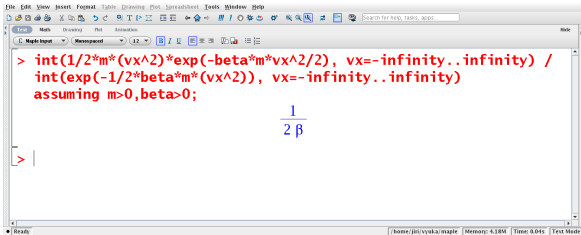
Použili jsme **Gaussův integrál**: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ (where $a = \frac{1}{2} \beta m$) a jeho derivaci podle parametru a :

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Určení β

13/25
μ07

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$



Střední hodnota v kanonickém souboru

14/25
μ07

Zobecnění střední hodnoty (angl. též expectation value):

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

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

Příklad. Vyhraíváte \$5, hodíte-li \square , prohráváte \$1, padne-li cokoliv jiného. Ale pøedem jste kostku navrtali a pod \square (na opačné straně než \square) jste umístili olůvko. Pravděpodobnosti jsou $\pi(\square) = 0.2$ a $\pi(\square) = \pi(\square) = \pi(\square) = \pi(\square) = \pi(\square) = 0.16$. Kolik je nyní střední (očekávaná) výhra?

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

$$(\text{win}) = -1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 - 1 \cdot 0.16 + 5 \cdot 0.2 = 0.2$$

Boltzmannova pravděpodobnost

15/25
μ07

... 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 $\Delta_{\text{vyp}} H_m$ (na mol), pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je úměrná $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H_m}{RT}\right) \Rightarrow$ Clausiova-Clapeyronova rovnice (integrovaný tvar)

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

Barometrická rovnice

[simolant -12] 16/25
μ07

... 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:

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

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

Z čehož lze „odvodit“ Boltzmannovu pravděpodobnost

Boltzmannova pravděpodobnost

[cd ./simul/nmf/; blend -g butane] 17/25
μ07

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!

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

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

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

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

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

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

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

Termodynamika

18/25
μ07

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 je $d\mathcal{E}(\psi) = \text{mechanická práce} = -F dx = -F/A \cdot d(Ax) = -p(\psi) dV$

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

• $T dS$

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

Boltzmannova rovnice pro entropii

[jkv pic/BoltzmannTomb.jpg] 19/25
μ07

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

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

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

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.ncicrf.gov/images/boltzmann/boltzmann-tomb-8.html

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

Boltzmannova pravděpodobnost

15/25
μ07

... 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 $\Delta_{\text{vyp}} H_m$ (na mol), pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je úměrná $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H_m}{RT}\right) \Rightarrow$ Clausiova-Clapeyronova rovnice (integrovaný tvar)

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

Boltzmannův H-teorém (2. zákon termodynamiky)

20/25
μ07

Fermiho zlaté pravidlo pro pravděpodobnost přechodu stavu ϕ na ψ způsobenou poruchovou Hamiltoniánem $\mathcal{H}_{\text{pert}}$ (v izolovaném systému):

$$\frac{d\pi(\phi \rightarrow \psi)}{dt} \equiv W(\phi \rightarrow \psi) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi | \mathcal{H}_{\text{pert}} | \psi \rangle|^2 \rho_{\text{final}} = W(\psi \rightarrow \phi) = W_{\psi\phi}$$

Změna zastoupení stavu ψ (**master equation**):

$$\frac{d\pi(\psi)}{dt} = \sum_{\phi} \pi(\phi) W(\phi \rightarrow \psi) - \pi(\psi) \sum_{\phi} W(\psi \rightarrow \phi) = \sum_{\phi} W_{\psi\phi} [\pi(\phi) - \pi(\psi)]$$

Rychlost změny entropie:

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \frac{d}{dt} \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) = -k_B \sum_{\psi} \ln \pi(\psi) \sum_{\phi} W_{\psi\phi} [\pi(\phi) - \pi(\psi)]$$

Trik: zaměníme $\phi \leftrightarrow \psi$ a sečteme:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2} \sum_{\psi, \phi} W_{\psi\phi} [\ln \pi(\phi) - \ln \pi(\psi)] [\pi(\phi) - \pi(\psi)] \geq 0$$

entropie izolovaného systému neklesá

Loschmidtův paradox: Irreverzibilita z reverzibilních mikroskopických zákonů

Matematická rozcvička

21/25
μ07

Budeme potřebovat **Stirlingův vzorec**: $\ln N! \approx N \ln N - N$

N	ln N!	N ln N - N
100	363.74	360.52
10000	82109	82103

Odvození:

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

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

¹James Stirling; motor: Robert Stirling

Informační entropie DNA

+ 24/25
μ07

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

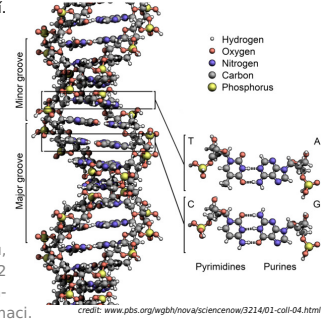
- za běžných podmínek v buňce: $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$

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 zpracovávajícím 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)]



Ideální roztok ze statistické termodynamiky

22/25
μ07

Substituční slitina • a •

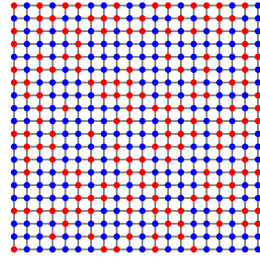
Stejná energie a velikost sousedů ••• = ••• = ••• (energie všech uspořádání je stejná)

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2:

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

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &\approx k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2) \\ &= k_B ((N_1 + N_2) \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2) \\ &= k_B (N_1 \ln N - N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N - N_2 \ln N_2) \\ &= -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\ &= -k_B N (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

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



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

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

[trajice.sh] 23/25
μ07

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

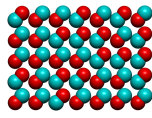
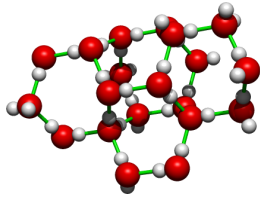
$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

Reziduální entropie ledu za 0 K

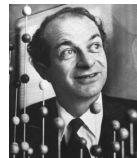
$$S_m = k_B \ln 1.507^{N_A} = 3.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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>



Termodynamika - dokončení

+ 25/25
μ07

$\alpha = ?$

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

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 ($dF = -pdV - SdT$):

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial F}{\partial V} & U &= F + TS \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} & H &= U + pV \\ & & G &= F + pV \end{aligned}$$