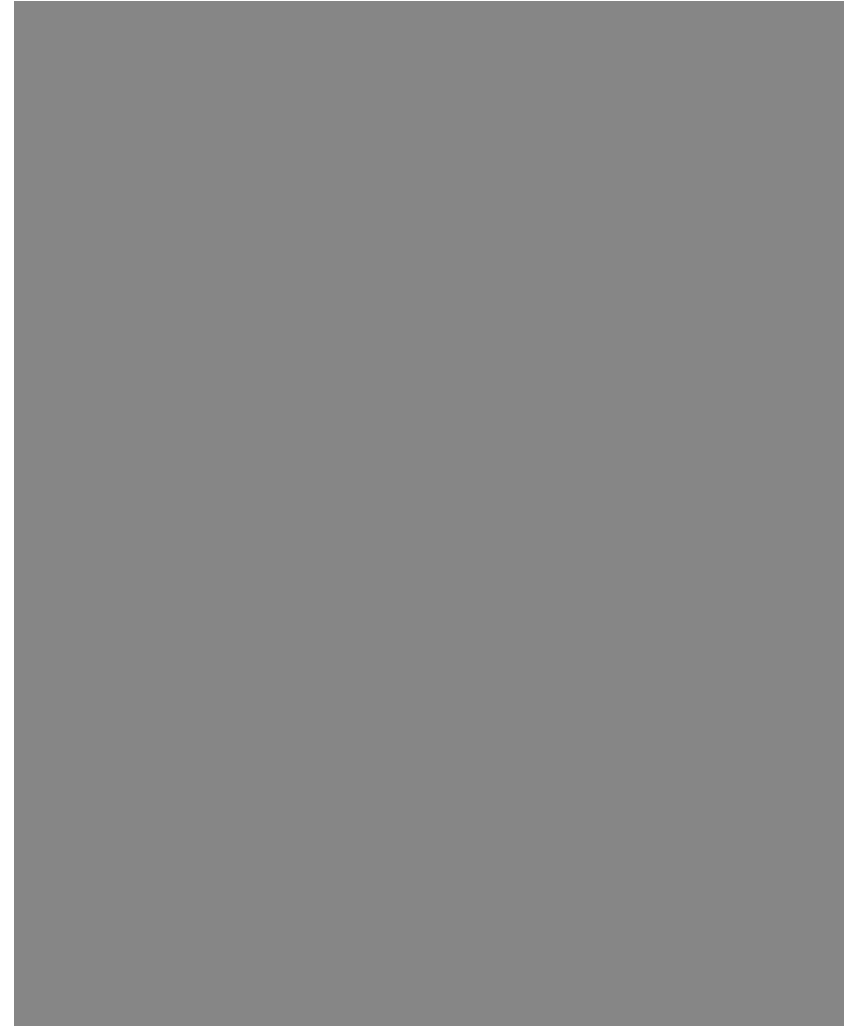


Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



# Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

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:

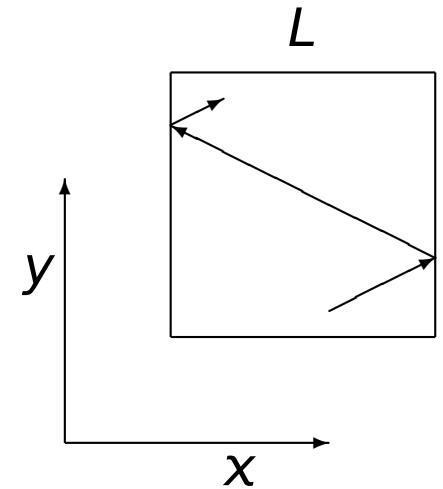
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{t} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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

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



používáme  
klasickou  
mechaniku

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

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

⇒ 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 (projeví se v  $B$ )

Stavová rovnice:

$$pV = nRT = Nk_B T$$

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**

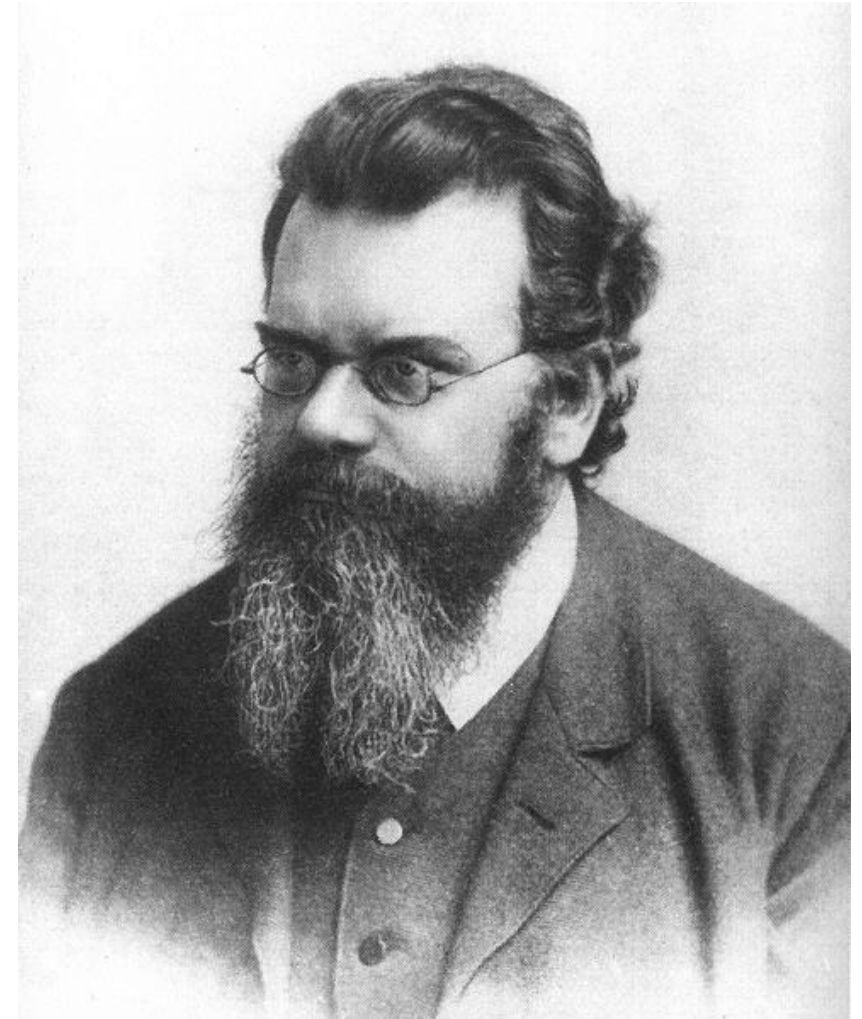
$$k_B = R/N_A = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

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

a tedy **přesně**

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

$$N = nN_A$$



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

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

(obě stavové rovnice budeme potřebovat pro zavedení entropie)

Pro jednoatomový ideální plyn jsme spočítali:

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

Výraz  $E_{\text{kin}}$  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

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

Tepelná kapacita v molárních jednotkách ( $N = N_{\text{A}}$ ):

$$C_{V\text{m}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f k_{\text{B}}T}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}N_{\text{A}}k_{\text{B}} = \frac{3}{2}R$$

počet stupňů volnosti na molekulu

## Rozšíření:

- Lineární molekuly: + 2 rotace,  $f_{\text{molek.}} = 5$ ,  $C_{V\text{m}} = \frac{5}{2}R$  (ale: vodík,  $\text{CO}_2$ )
- Malé nelineární molekuly: + 3 rotace,  $f_{\text{molek.}} = 6$ ,  $C_{V\text{m}} = 3R$
- Vibrace **klasicky**: + 2 za každou (i za  $E_{\text{pot}}$ ) – **nepřesné!**

Vypočtete  $C_{pm}$  pro dusík a vodní páru.

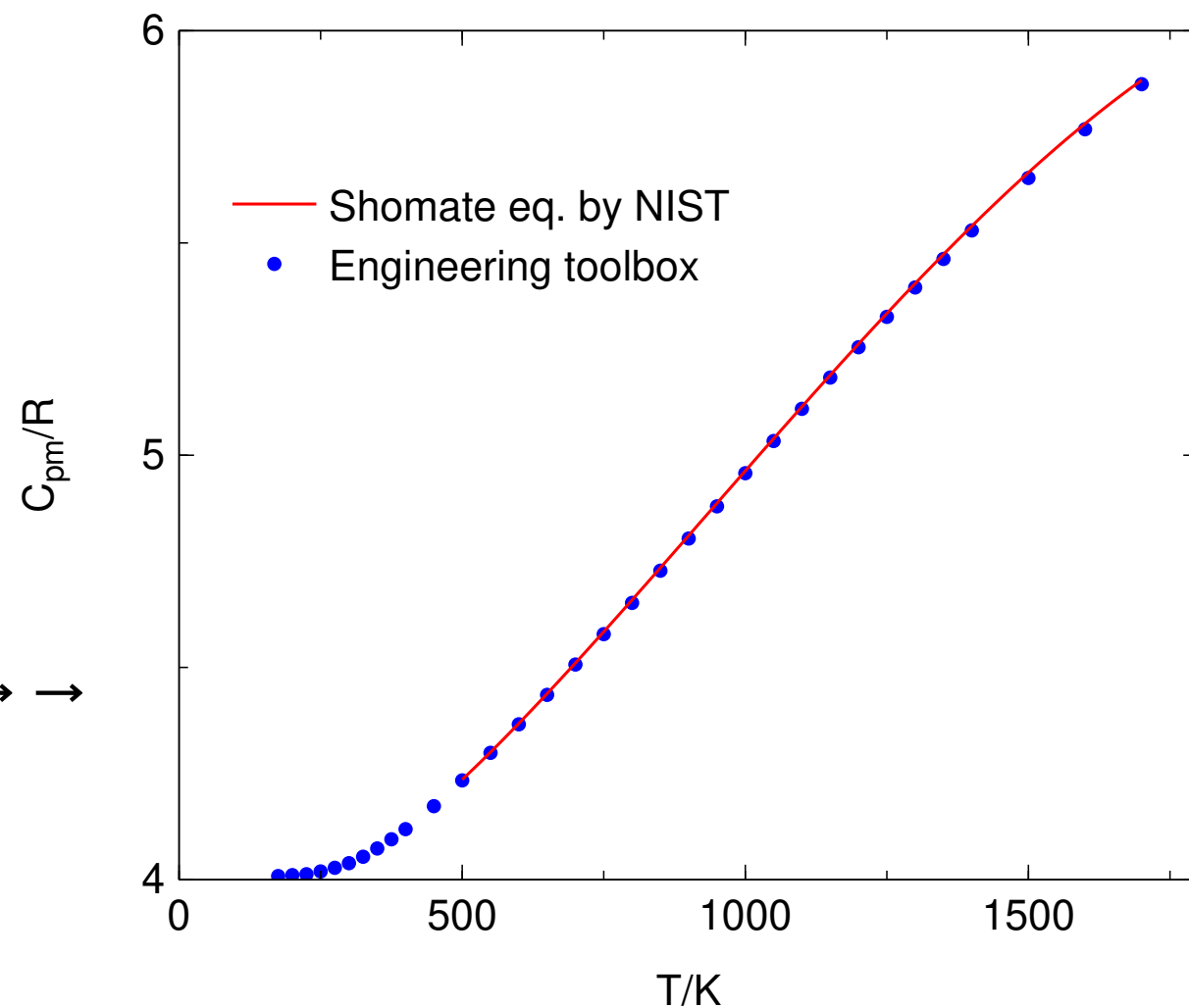
$$\text{N}_2: C_{Vm} = \frac{5}{2}R, C_{pm} = C_{Vm} + R = 3.5R = 29.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}: C_{Vm} = \frac{6}{2}R, C_{pm} = C_{Vm} + R = 4R = 33.26 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Experiment:  $\text{N}_2$  (300 K):  $29.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}$  (500 K):  $35.22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Izobarická molární tepelná kapacita vodní páry → → →

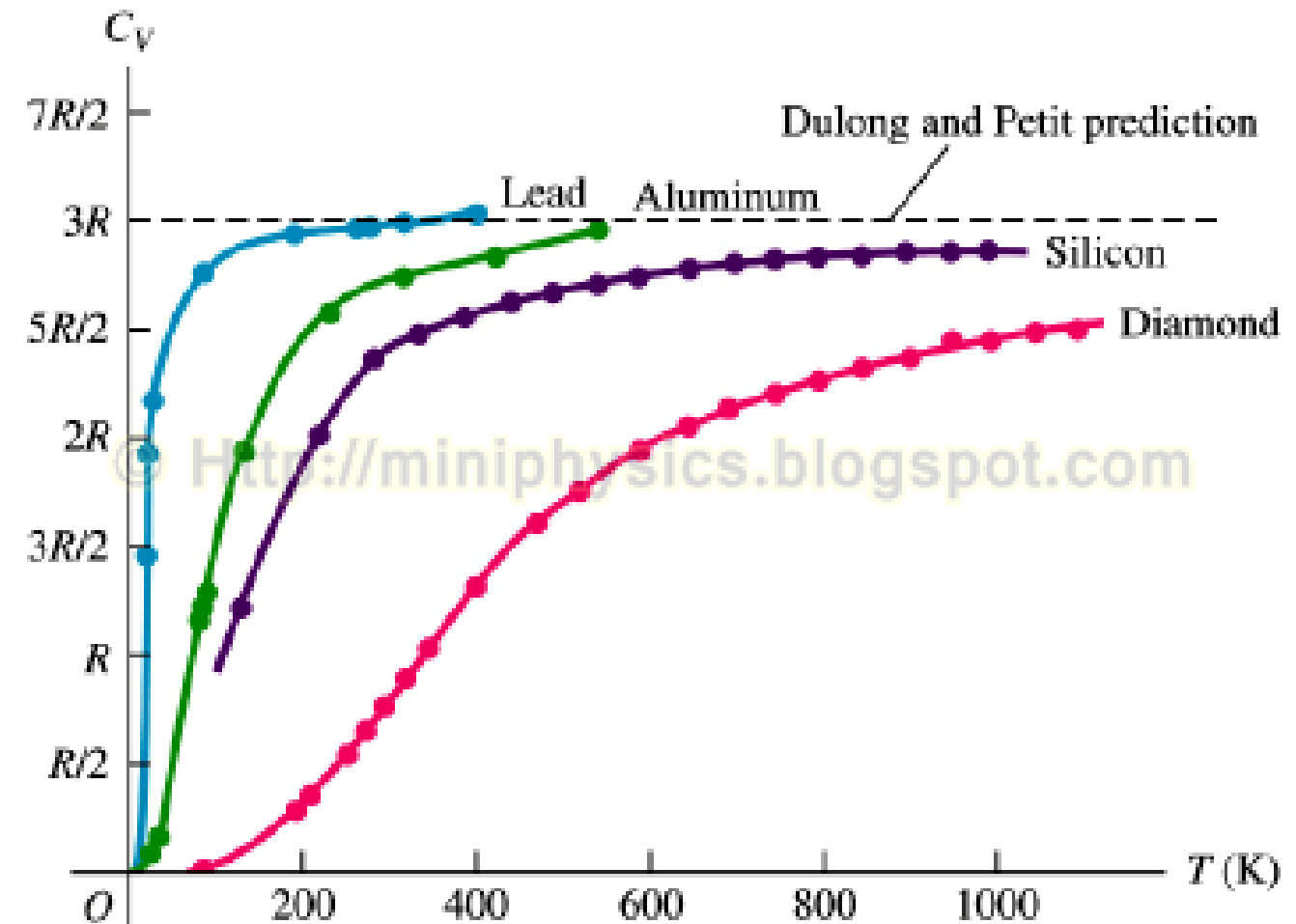


klasická mechanika:  $\frac{1}{2}R$  za každý kvadratický stupeň volnosti

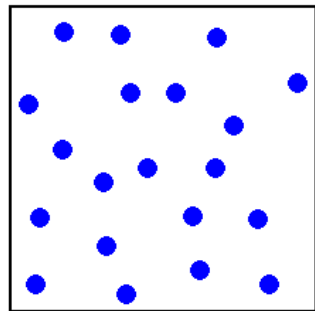
● 3 za kinetickou energii

● 3 za potenciální energii harmonického oscilátoru

Dulong–Petit (1819):  $C_{V,m} = 3R$



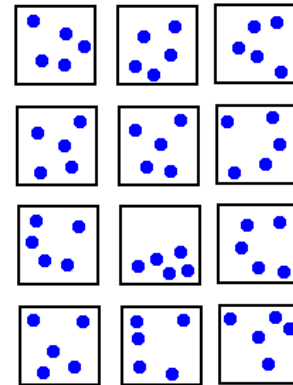
- **mikrostav** (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku  
kvantově = vlastní stav (vlnová funkce  $\psi$ )  
klasicky = polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku\*,  
$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$
- **makrostav** = zprůměrovaný makroskopický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



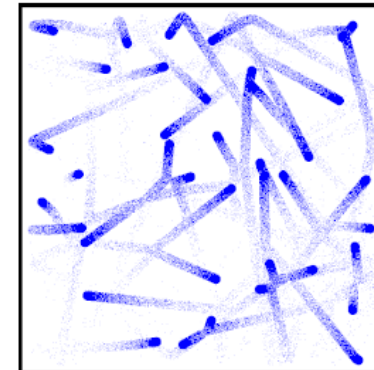
mikrostav



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

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  
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  $\psi = \psi(t)$

<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?

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

V mikrokanonickém souboru lze vybudovat celou termodynamiku.

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

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. věta  $\Rightarrow \beta$  je empirická teplota

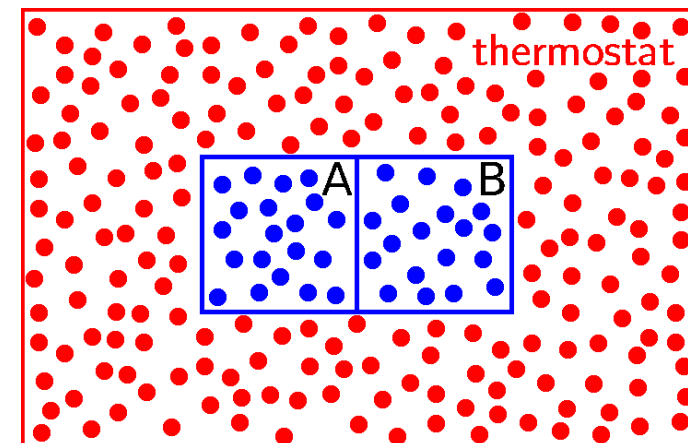
●  $\alpha_i$  je normalizační konst., aby  $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$ , závisí na systému

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

$E_3$	$\psi_9$	$\psi_{10}$	$\psi_{11}$	$\psi_{12}$	$\psi_{13}$	$\psi_{14}$	$\psi_{15}$
$E_2$	$\psi_4$	$\psi_5$	$\psi_6$	$\psi_7$	$\psi_8$		
$E_1$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$				
$E_0$	$\psi_0$						

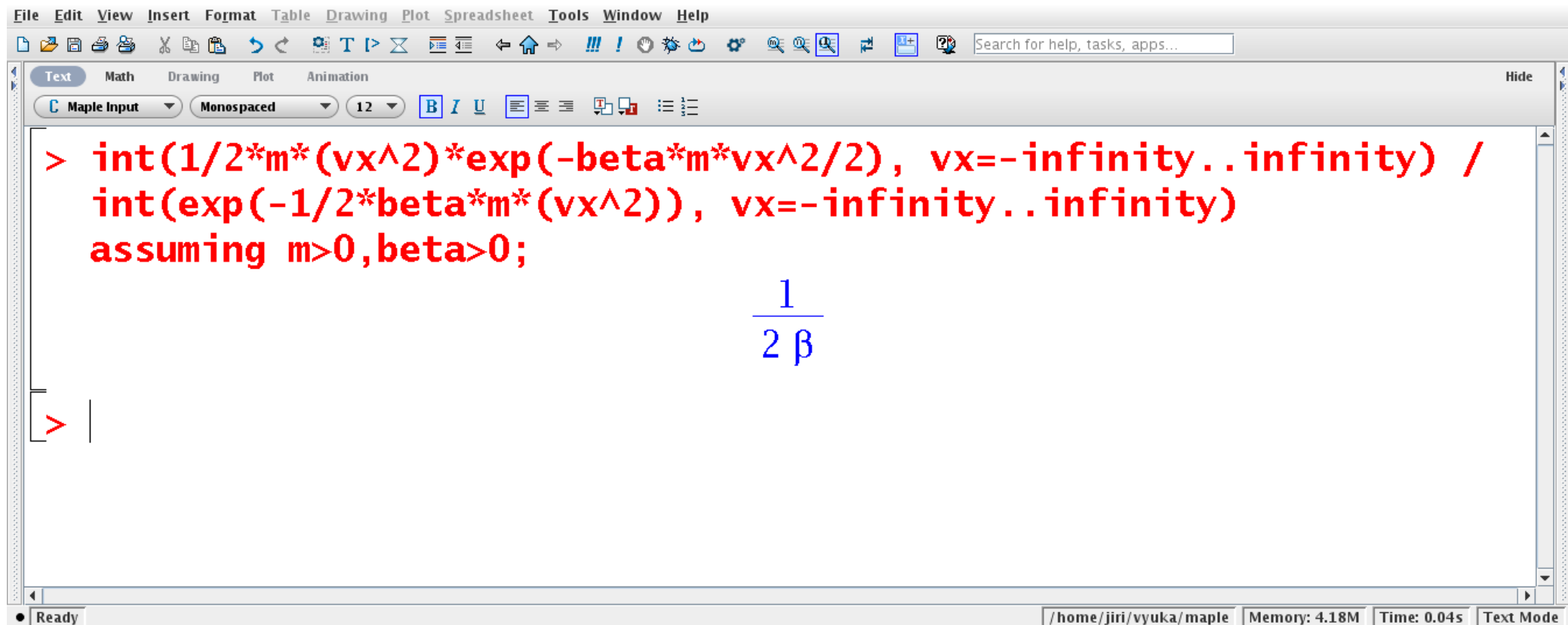


$$\begin{aligned}
\langle U_1 \rangle &= \frac{\int_{R^3} \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \pi \left( \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right) d\vec{v}}{\int_{R^3} \pi \left( \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right) d\vec{v}} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z} \\
&= 3 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x e^{-\frac{1}{2} \beta m v_y^2} dv_y e^{-\frac{1}{2} \beta m v_z^2} dv_z} \\
&= 3 \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x} = 3 \frac{\frac{1}{2} m \frac{1}{2 \frac{1}{2} \beta m} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2} \beta m}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\frac{1}{2} \beta m}}} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T
\end{aligned}$$

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  $a$ :

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

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



```
> int(1/2*m*(vx^2)*exp(-beta*m*v_x^2/2), vx=-infinity..infinity) /  
int(exp(-1/2*beta*m*(vx^2)), vx=-infinity..infinity)  
assuming m>0,beta>0;
```

$$\frac{1}{2\beta}$$




> |

Ready /home/jiri/vyuka/maple Memory: 4.18M Time: 0.04s Text Mode

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



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

... 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)

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

# 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  $T$ :

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

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!

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

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

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

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

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

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**

... 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  $TdS$ :

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

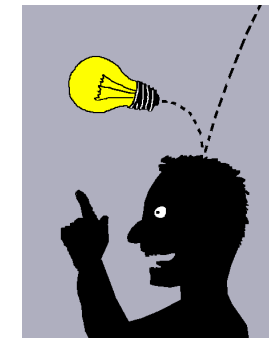
Mikrokanonický soubor:  $\pi(\psi) = \begin{cases} 1/W & \text{pro } E = \mathcal{E}(\psi) \\ 0 & \text{pro } E \neq \mathcal{E}(\psi) \end{cases}$

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](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)

**Fermiho zlaté pravidlo** pro pravděpodobnost přechodu stavu  $\phi$  na  $\psi$  způsobenou poruchovým 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  $\psi$  (**master equation**):

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

Rychlost změny entropie:

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

Trič: 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:**

Ireverzibilita z reverzibilních mikroskopických zákonů

Budeme potřebovat **Stirlingův vzorec**<sup>‡</sup>:  $\ln N! \approx N \ln N - N$

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

<sup>‡</sup>James Stirling; motor: Robert Stirling

Substituční slitina ● a ●

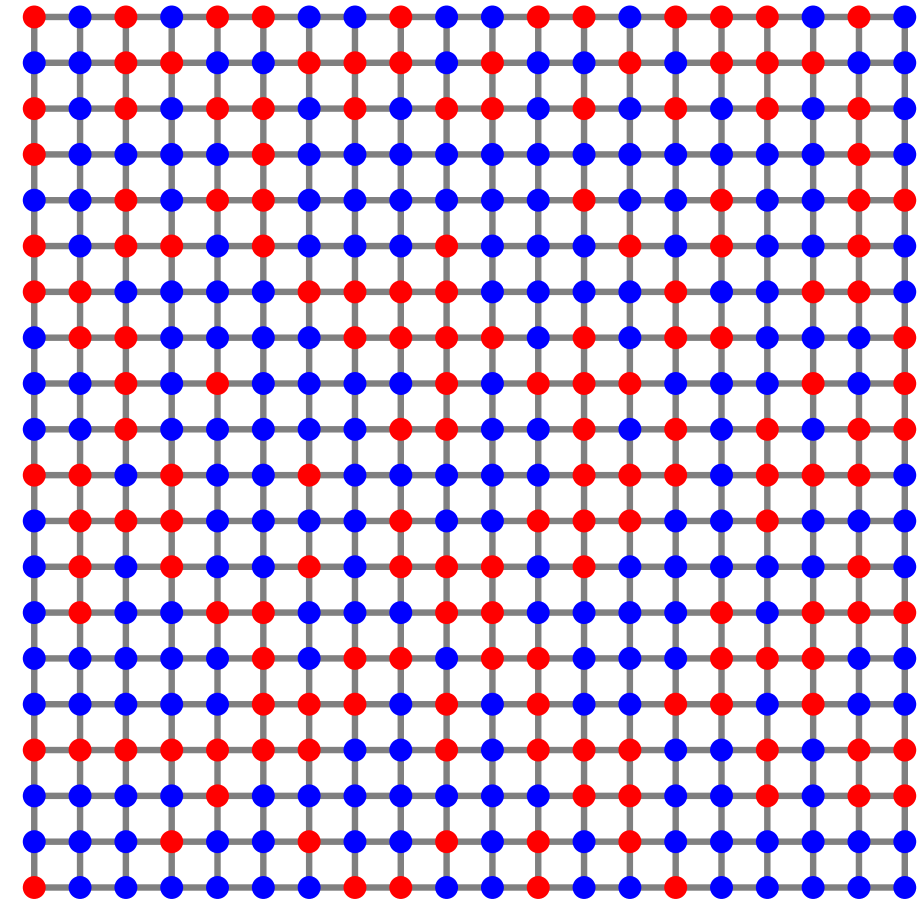
Stejná energie a velikost sousedů ●—● = ●—● = ●—●  
(energie všech uspořádání je stejná)

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

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

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

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



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

# Reziduální (konfigurační) 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“

**Reziduální entropie** krystalu CO za 0 K

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

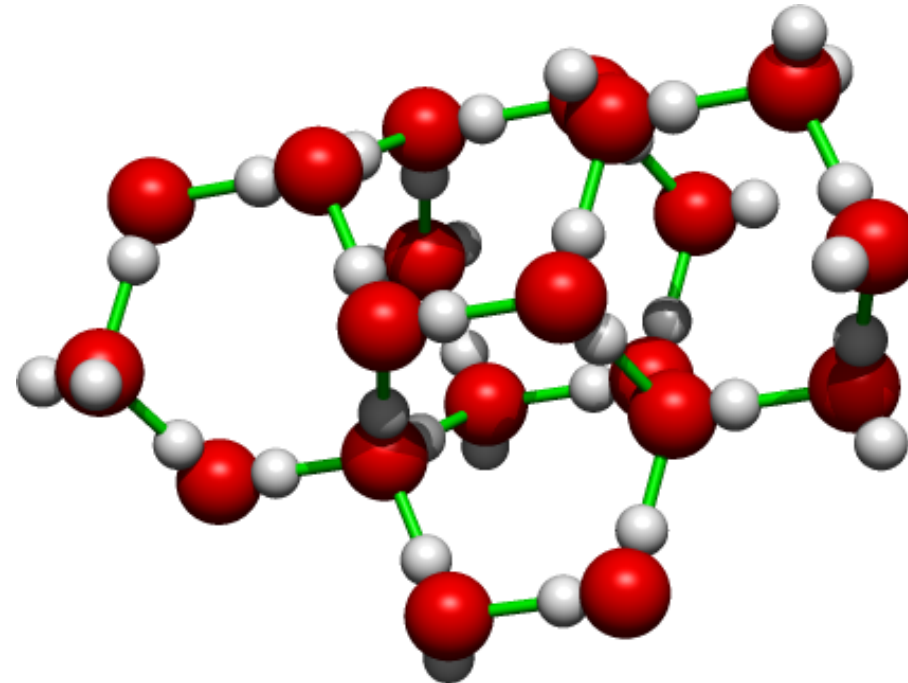
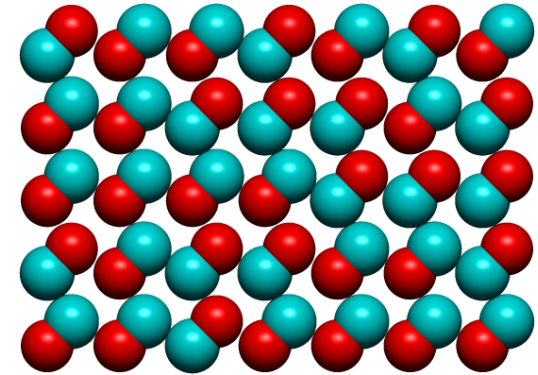
**Reziduální entropie** ledu za 0 K

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

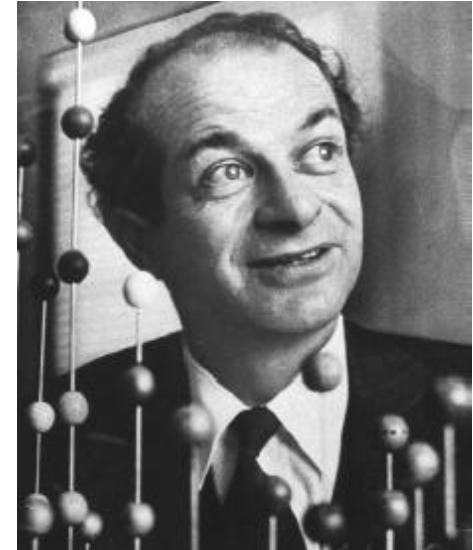
Paulingovo přibližné odvození:

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

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

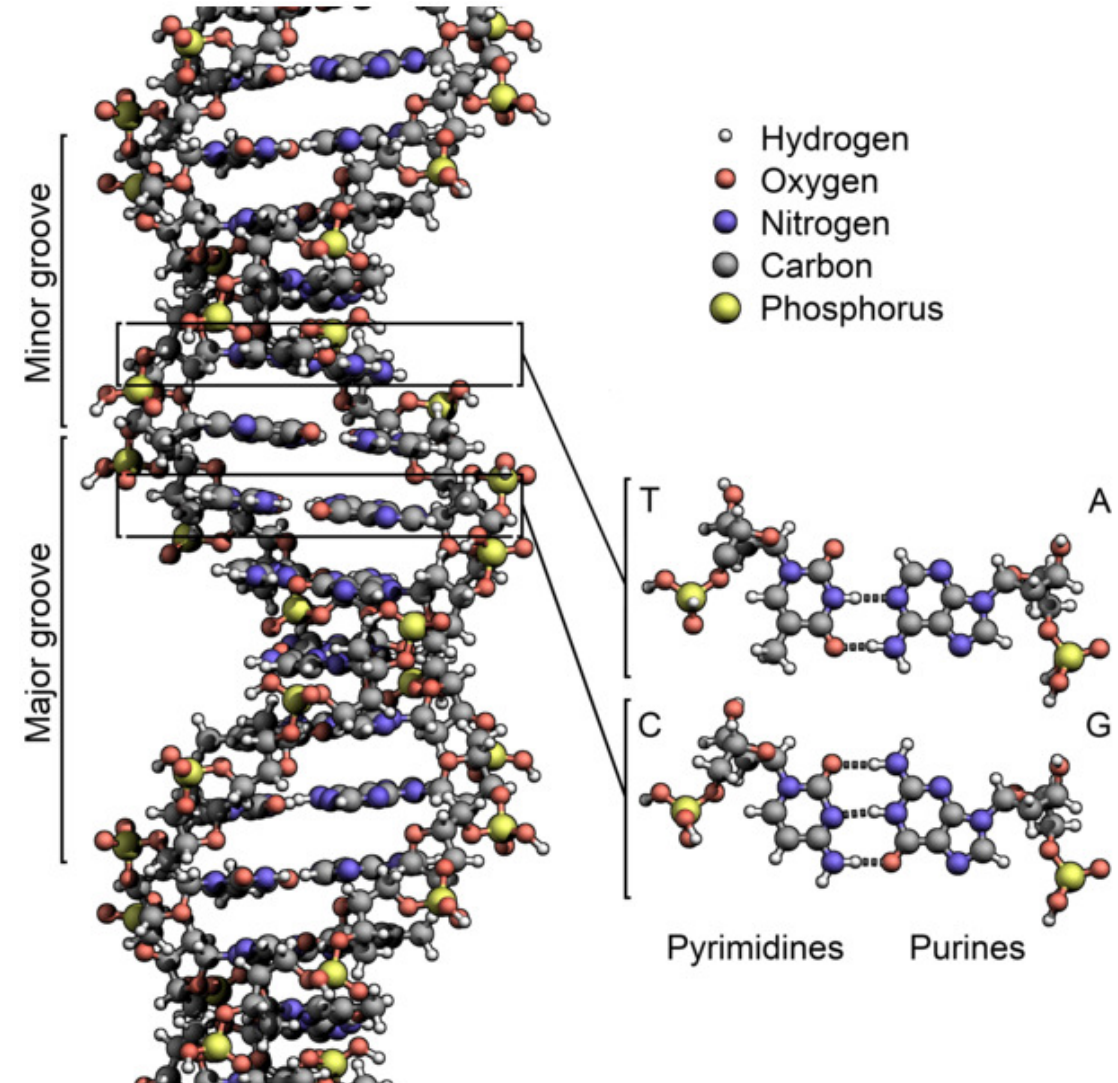
– za běžných podmínek v buňce:  $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 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)]



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

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

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

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

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

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$