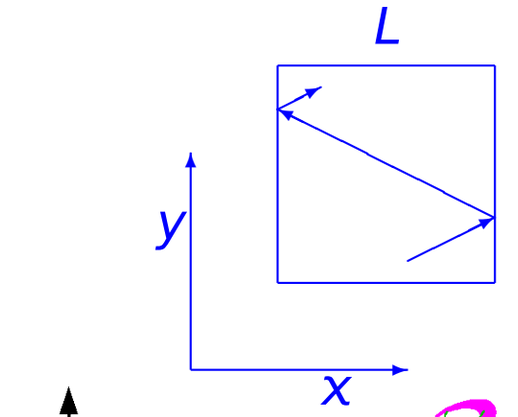
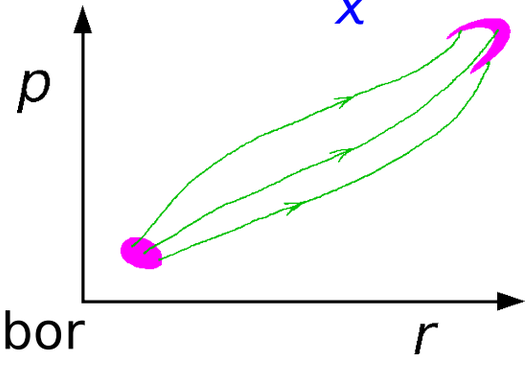
# Statistická termodynamika instant

- Jednoatomový klasický ideální plyn v krabici:
  - stavová rovnice ideálního plynu
  - teplota dána kinetickou energií, $\left\langle \frac{1}{2} m \dot{r}_{i,x}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T$ (ekvipartiční teorém), lze rozšířit na jakýkoliv klasický mechanický systém
- Ergodická hypotéza v mikrokanonickém souboru:
  - kvantová: všechny vlastní stavy mají stejnou pravděpodobnost
  - klasická: hustota stavů je stejná na nadploše konstantní energie ve fázovém prostoru ($\{r^N, p^N\}$, protože v něm platí Liouvilleův teorém)




- $\boldsymbol{\pi} \propto \exp(-\mathcal{E}/k_\mathrm{B}T)$ v kanonickém souboru se odvodí z:
  - mnoho pod-souborů vyměňujících teplo = „super-mikrokanonický“ soubor
  - násobení pravděpodobností neinteragujících systémů, $\boldsymbol{\pi}(E_1 + E_2) = \boldsymbol{\pi}(E_1)\boldsymbol{\pi}(E_2)$
- Boltzmannova rovnice pro entropii:

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U = \sum_\psi \boldsymbol{\pi}(\psi) \cdot \mathrm{d}\mathcal{E}(\psi) + \sum_\psi \mathrm{d}\boldsymbol{\pi}(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) = -p\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$$

$$\Rightarrow \quad S = -k_\mathrm{B} \sum_\psi \boldsymbol{\pi}(\psi) \ln \boldsymbol{\pi}(\psi) \quad \text{nebo} \quad S = k_\mathrm{B} \ln W \quad \Rightarrow \; F, G \text{ (viz dále)}$$

- Boltzmannův $H$-teorém (druhý zákon) vs. Loschmidtův paradox

# Kanonický soubor: Helmholtzova energie



$$\boldsymbol{\pi}(\psi) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}}{Z}, \quad Z = \sum_{\psi} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}$$

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi) \ln \boldsymbol{\pi}(\psi) = -k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi) \left[-\beta\mathcal{E}(\psi) - \ln Z\right] = \frac{U}{T} + k_\mathrm{B} \ln Z$$

⇒ Helmholtzova energie:

$$F = -k_\mathrm{B}T \ln Z$$

$Z$ = **kanonická partiční funkce** = **statistická suma** (též se značí $Q$)

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

Všechny rovnovážné veličiny umíme z $F$ ($\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$):

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$

# Semiklasická partiční funkce



Hamiltonův formalismus (možná někdy příště): polohy atomů = $\vec{r}_i$, hybnosti = $\vec{p}_i$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{p}_N) = E_{\mathrm{pot}} + E_{\mathrm{kin}}, \quad E_{\mathrm{pot}} = U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N), \quad E_{\mathrm{kin}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$$

součty přes stavy nahradím integrály:

$$Z = \sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta\mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N)]\, \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N$$

kde $h = 2\pi\hbar$ = Planckova konstanta.

rozlišuj:
$U$ = vnitřní energie
$U(\vec{r}_1, \ldots)$ = potenciál

**Proč faktoriál?**

- Částice jsou nerozlišitelné ... ale za dostatečně vysoké teploty jsou v různých kvantových stavech

**Proč Planckova konstanta?**

- Má správný rozměr ($Z$ musí být bezrozměrné)
- Srovnáme s výsledkem pro neinteragující kvantové částice v krabici (viz dále)

**ale** selhává, jsou-li kvantové efekty podstatné (viz níže)

# Semiklasická partiční funkce

## Integrály přes polohy a hybnosti jsou separované

Integrály přes hybnosti lze spočítat:

$$\int \mathrm{e}^{-p_{1,x}^2/2k_\mathrm{B}Tm} = \sqrt{2\pi k_\mathrm{B}Tm}$$

Po $3N$ integracích dostaneme

$$Z = \frac{Q}{N!\Lambda^{3N}}, \quad \text{de Broglieova tepelná vlnová délka } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B}T}}$$

$\Lambda$ = de Broglieova vlnová délka při typické rychlosti za dané teploty T

požadavek: $\Lambda \ll$ typická vzdálenost atom–atom $\approx (V/N)^{1/3}$

Konfigurační integrál: $Q = \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)]\, \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N$

Střední hodnota **statické** veličiny (pozorovatelné):

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Q} \int X(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)]\, \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N$$

# de Broglieova tepelná vlnová délka



## Příklad

a) Vypočtěte $\Lambda$ pro helium při $T = 2$ K.

b) Srovnejte s typickou vzdáleností atomů v kapalném heliu (hustota $0.125\,\mathrm{g/cm^3}$).

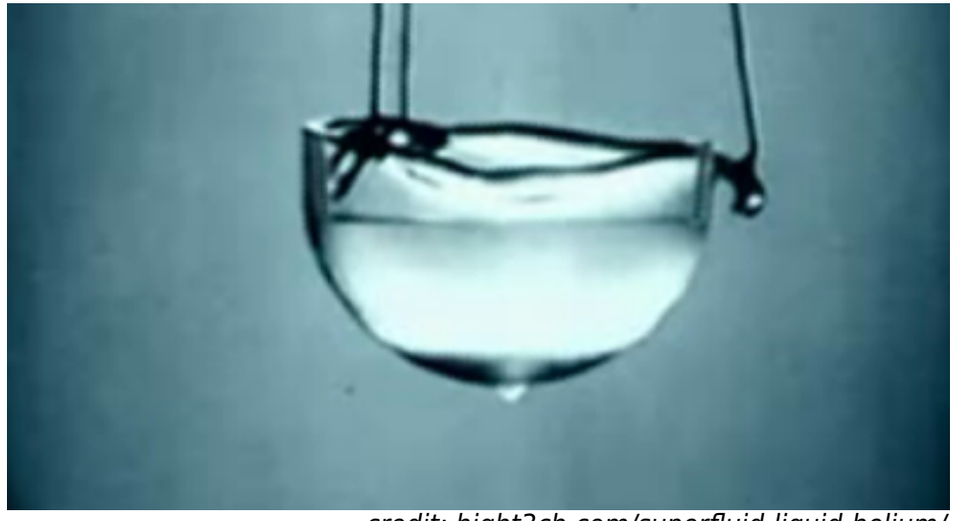
a) 6.2 Å; b) 3.8 Å

a)

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B} T}}$$

$$= \frac{6.6\times10^{-34}}{\sqrt{2\times\pi\times\frac{0.004}{6\times10^{23}}\times1.38\times10^{-23}\times2}}$$

$$= 6.2\times10^{-10}\,\mathrm{m}$$



*credit: hight3ch.com/superfluid-liquid-helium/*

b)

$$l = \sqrt[3]{V_1} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_\mathrm{A}\rho}} = \sqrt[3]{\frac{0.004}{6\times10^{23}\times125}} = 3.8\times10^{-10}\,\mathrm{m}$$

$l < \Lambda \Rightarrow$ nelze použít klasickou mechaniku

# Ideální plyn

Ideální plyn se skládá z částic, které spolu (téměř) neinteragují.

= limita reálného plynu za dostatečně nízkých hustot (částice jsou daleko od sebe).

# Ideální plyn v chemii

- Ideální plyn je (obecně) složen z molekul.
- Soubor částic se chová klasicky (nepotřebuji kvantovou statistiku).
  Vnitřní stupně volnosti molekuly se mohou chovat kvantově (nekonstantní tepelná kapacita).

# Ideální plyn ve fyzice +

- Ideální plyn je (často) jednoatomový.
- Podle podmínek jsou částice:
  – bosony (Boseova–Einsteinova statistika),
  – fermiony (Fermiho–Diracova statistika),
  – aproximované klasicky (Maxwellova–Boltzmannova statistika).

angl.: *ideal gas* a *perfect gas* se často nerozlišují
někdy *ideal* = molekulový, *perfect* = atomový
jindy *ideal* = konst. tepelná kapacita (= ideální i ke kalorické rovnici), *perfect* = závisí na teplotě

Ideální fermionový plyn má vyšší tlak než ideální bosonový plyn.

# Semiklasický jednoatomový ideální plyn

$$Q = \int \exp[0]\,\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = \int_V \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \int_V \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$$

$$Z = \frac{Q}{N!\Lambda^{3N}} = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \approx \frac{V^N}{N^N \mathrm{e}^{-N}\Lambda^{3N}}, \quad F = -k_\mathrm{B}T \ln Z = -k_\mathrm{B}TN \ln \frac{V\mathrm{e}}{N\Lambda^3}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{k_\mathrm{B}TN}{V} = \frac{nRT}{V}$$

e = Eulerovo číslo
$e$ = elementární náboj

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{3Nk_\mathrm{B}T}{2}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_\mathrm{B}T \ln\left(\frac{N\Lambda^3}{V}\right) = k_\mathrm{B}T \ln\left(\frac{p\Lambda^3}{k_\mathrm{B}T}\right) = -k_\mathrm{B}T \ln q_\mathrm{tr}$$

$q_\mathrm{tr} = V/\Lambda^3$
pro
$V = k_\mathrm{B}T/p$

(vzhledem ke standardnímu stavu volná molekula za nulové teploty)

Ověření:

$$G = F + pV = k_\mathrm{B}TN \ln \frac{N\Lambda^3}{V\mathrm{e}} + Nk_\mathrm{B}T = N\mu$$

# Jednoatomový ideální plyn



Neboli kvantový výpočet translační partiční funkce:

Vlastní hodnoty energie bodové částice v krabici $a \times b \times c$:

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

**Maxwellova–Boltzmanova statistika:** teplota je tak vysoká, že máme jen málo částic ve stejném kvantovém stavu, tedy nemusíme rozlišovat fermiony vs. bosony; ekvivalentně: $\Lambda \ll$ typická vzdálenost částic.

Partiční funkce:

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E}) \overset{\sum\to\int}{\approx} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E})\,\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{1}{N!}Z_1^N$$

**Ano, je to to samé** $\Rightarrow$ volba faktoru $1/h^{3N}$ v semiklasické $Z$ je správná

# Molekulový (víceatomový) ideální plyn



Vnitřní stupně volnosti molekuly (vč. rotačních) jsou separovány od translačních.
Vnitřní partiční funkce je dána součtem přes ně:

$$q_{\mathrm{in}} = \sum_{\psi_{\text{vnitřní}}} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}$$

Kanonická partiční funkce:

$$Z = \frac{(q_{\mathrm{in}}V)^N}{N!\Lambda^{3N}}, \quad F = -k_{\mathrm{B}}T\ln Z = -k_{\mathrm{B}}TN\ln\frac{V\mathrm{e}q_{\mathrm{in}}}{N\Lambda^3}$$

Chemický potenciál:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{N\Lambda^3}{q_{\mathrm{in}}V}\right) = k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{p\Lambda^3}{q_{\mathrm{in}}k_{\mathrm{B}}T}\right) = -k_{\mathrm{B}}T\ln(q_{\mathrm{tr}}q_{\mathrm{in}})$$

Standardní reakční Gibbsova energie (pro standardní stav ideální plyn za teploty $T$ a tlaku $p^{\mathrm{st}}$):

$$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\circ}_{\mathrm{m}} = \sum_i \nu_i\mu_i^{\circ} + E, \quad \text{kde } \mu_i^{\circ} = k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{p^{\mathrm{st}}\Lambda^3}{q_{\mathrm{in}}k_{\mathrm{B}}T}\right),$$

součet je přes složky, $\nu_i$ jsou stechiometrické koeficienty a $E$ je energie reakce pro $T = 0$.

# Grandkanonický soubor: $\mu = \text{konst}$

Též $\mu VT$. Stejný argument pro $N$ jako pro $E$:

$$\boldsymbol{\pi}(N_{1+2}) = \boldsymbol{\pi}(N_1 + N_2) = \boldsymbol{\pi}(N_1)\,\boldsymbol{\pi}(N_2)$$

Dohromady: $\boldsymbol{\pi} = \exp(\alpha_i - \beta E + \delta N)$
$\delta$ je univerzální vlastnost zdroje částic – určíme z jednoatomového ideálního plynu

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{N}{h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{\delta N} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{1}{h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{\delta N} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N} \overset{\text{id.}}{=} \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \mathrm{e}^{\delta N}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \mathrm{e}^{\delta N}} = \frac{V}{\Lambda^3} \mathrm{e}^{\delta}$$

Triky pro výpočet:

- $\int \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N = \Lambda^{-3N}$
- $\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$
- $\sum \frac{1}{N!} x^N = \mathrm{e}^x$, kde $x = \frac{V}{\Lambda^3} \mathrm{e}^{\delta}$
- derivace dle $x$: $\sum \frac{1}{N!} N x^{N-1} = \mathrm{e}^x \;\Rightarrow\; \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!} x^N = x \mathrm{e}^x$

Srovnáním s $\exp(-\beta \mu_{\mathrm{id}}) = V/\Lambda^3 N$ dostaneme $\delta = \beta\mu$

# Grandkanonický soubor: $\mu$ = konst (pokr.)

Normalizační konstanta $\alpha$ (z Boltzmannovy rovnice a $e^{\alpha} = 1/Z_{\mu VT}$):

$$S = k_B \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi)[\alpha - \beta\mathcal{E}(\psi) + \delta N] = k_B\alpha - \frac{U}{T} + \frac{\mu\langle N\rangle}{T}$$

$$-k_B T \ln Z_{\mu VT} = U - TS - \mu\langle N\rangle = \Omega$$

kde

$$Z_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \ldots\ldots d\vec{p}_N$$

**Grandkanonický potenciál** $\Omega = F - \mu N = F - G = -pV$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \;\Rightarrow\; d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

# Grandkanonický soubor: $\mu = \text{konst}$ (pokr.)

Střední hodnota veličiny $X$ v grandkanonickém souboru je

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{h^{3N} N!} \int X \mathrm{e}^{-\beta E} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{h^{3N} N!} \int \mathrm{e}^{-\beta E} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}, \quad \text{kde } \alpha = \mathrm{e}^{\beta\mu}.$$

Poslední rovnici zintegrujeme přes hybnosti; pro $X = X(N, \vec{r}^N)$ platí (vč. vnitřních stupňů volnosti):

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{0}^{\infty} \frac{\alpha'^N}{N!} \int X \mathrm{e}^{-\beta E} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N}{\sum_{0}^{\infty} \frac{\alpha'^N}{N!} \int \mathrm{e}^{-\beta E} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N}, \quad \text{kde } \alpha' = \frac{\alpha q_{\text{in}}}{\Lambda^3} \qquad (1)$$

# Grandkanonický soubor: $\mu$ = konst (pokr.)



Kvocient v řadě (1) můžeme vyjádřit takto

$$\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{id}}} = \rho\Lambda^3/q_{\mathrm{in}}$$

$$\alpha' = \frac{\alpha q}{\Lambda^3} = \mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{res}}}\rho, \quad \rho = \frac{\langle N\rangle}{V}, \quad \mu_{\mathrm{res}} = \mu - \mu^{\mathrm{id}}(\rho)$$

$\mu_{\mathrm{res}}$ je **reziduální chemický potenciál** = chemický potenciál vzhledem ke standardnímu stavu ideální plyn za dané teploty a objemu (= hustoty), což lze srovnat s tabulkami (po přepočtu ze standardního stavu $p^{\mathrm{st}}$ dle stavové rovnice ideálního plynu).

Též (zvl. pro ionty) Ben-Naimův standardní stav.

# *NPT* soubor

Též izobaricko-izotermický soubor, nepřesně jen izobarický: $V \to p$
Stejný argument pro $V$ jako pro $E$:

$$\boldsymbol{\pi}(V_{1+2}) = \boldsymbol{\pi}(V_1 + V_2) = \boldsymbol{\pi}(V_1)\,\boldsymbol{\pi}(V_2)$$

Dohromady: $\boldsymbol{\pi} = \exp(\alpha_i - \beta E - \gamma V)$
$\gamma$ je univerzální vlastnost barostatu – určíme z jednoatomového ideálního plynu:

$$\langle V \rangle = \frac{\int V \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{-\gamma V} \mu(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{\int \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{-\gamma V} \mu(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N} = \frac{\int V^{N+1} \mathrm{e}^{-\gamma V} \mu(V) \mathrm{d}V}{\int V^{N} \mathrm{e}^{-\gamma V} \mu(V) \mathrm{d}V} \overset{\mu(V) \propto V^k}{=} \frac{N+1-k}{\gamma}$$

$\mu(V)$ zajišťuje bezrozměrnost $Z_{NpT}$, $N \to \infty$ je stejné

Triky pro výpočet:

- $\int \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N$ dává nahoře i dole stejnou hodnotu, totiž $\Lambda^{-3N}$
- $\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$
  totiž správně: $\int X \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = \int_0^\infty [\int_V \ldots \int_V X \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N] \mathrm{d}V$
  (tj. záleží na pořadí integrace – $\int \mathrm{d}V$ až nakonec)
  taky lze substituovat $V^{1/3}\xi_i = \vec{r}_i$, pak $\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N \mathrm{d}\xi_1 \ldots \mathrm{d}\xi_N$
  (pak nezáleží na pořadí integrace)
- $\int_0^\infty V^N \mathrm{e}^{-\gamma V} \mathrm{d}V = N!/\gamma^{N+1}$ (rekurzivně per partes)

$\langle V \rangle$ se má rovnat $N k_{\mathrm{B}} T/p$ (v limitě $N \to \infty$) $\Rightarrow$ $\gamma = \frac{N+1-k}{N} \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T} \approx \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T}$

# *NPT* soubor (pokr.)

Normalizační konstanta $\alpha$ (z Boltzmannovy rovnice a $\mathrm{e}^{\alpha} = 1/Z_{NpT}$):

$$S = k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi)[\alpha - \beta\mathcal{E}(\psi) - \gamma V] = k_\mathrm{B}\alpha - \frac{U}{T} - \frac{p\langle V\rangle}{T}$$

$$-k_\mathrm{B}T \ln Z_{NpT} = U - TS + p\langle V\rangle = G$$

$$Z_{NpT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\beta(E+pV)} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N \mu(V) \mathrm{d}V$$

kde $\mu(V) = \{1/V, 1/\Lambda^3, \beta p, N/V, \partial \ln Q_N/\partial V \ldots\}$ zajišťuje bezrozměrnost ($N \to \infty$ stejné)

Snadno spočteme:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{NpT}}{\partial p}\right)_T = -\beta\langle V\rangle \frac{N+1}{N} + \frac{1}{p} \quad \text{čili} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \langle V\rangle \frac{N+1}{N} - \frac{k_\mathrm{B}T}{p} \overset{N\to\infty}{\approx} \langle V\rangle$$

Střední hodnota veličiny $X$ v izobarickém souboru je

$$\langle X\rangle = \frac{\int X \mathrm{e}^{-\beta(E+pV)} \mu(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{Z_{NpT}}$$