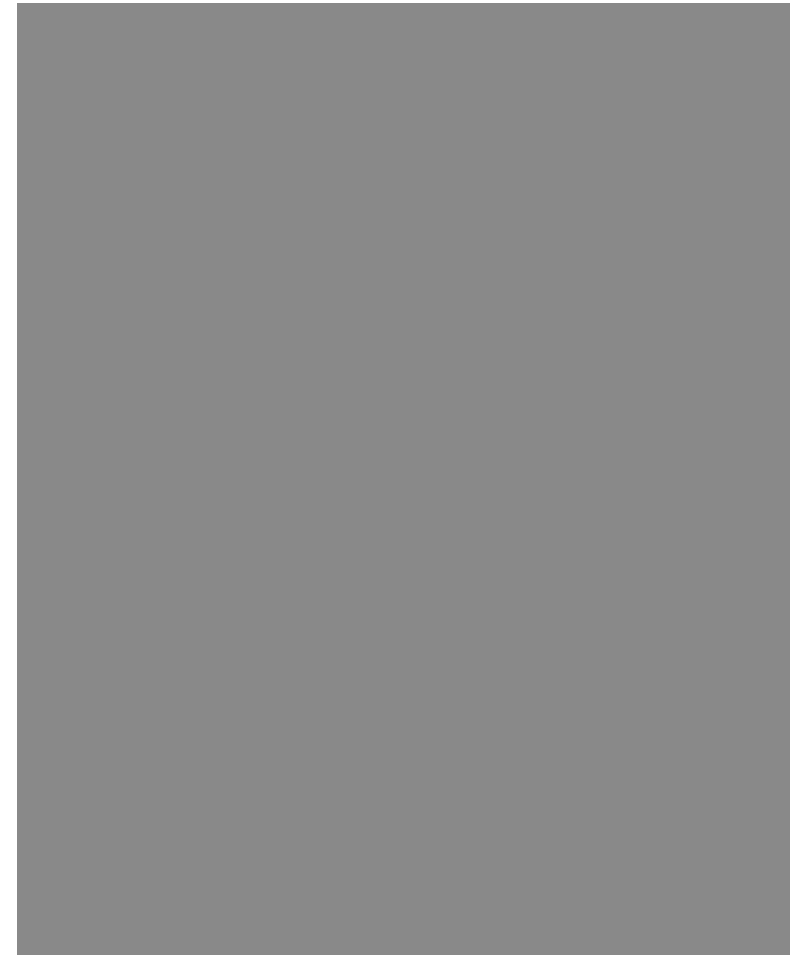
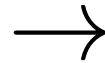


Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



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:

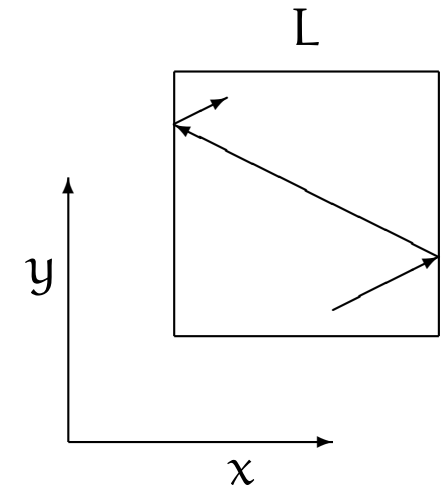
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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)

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

⇒

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

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**

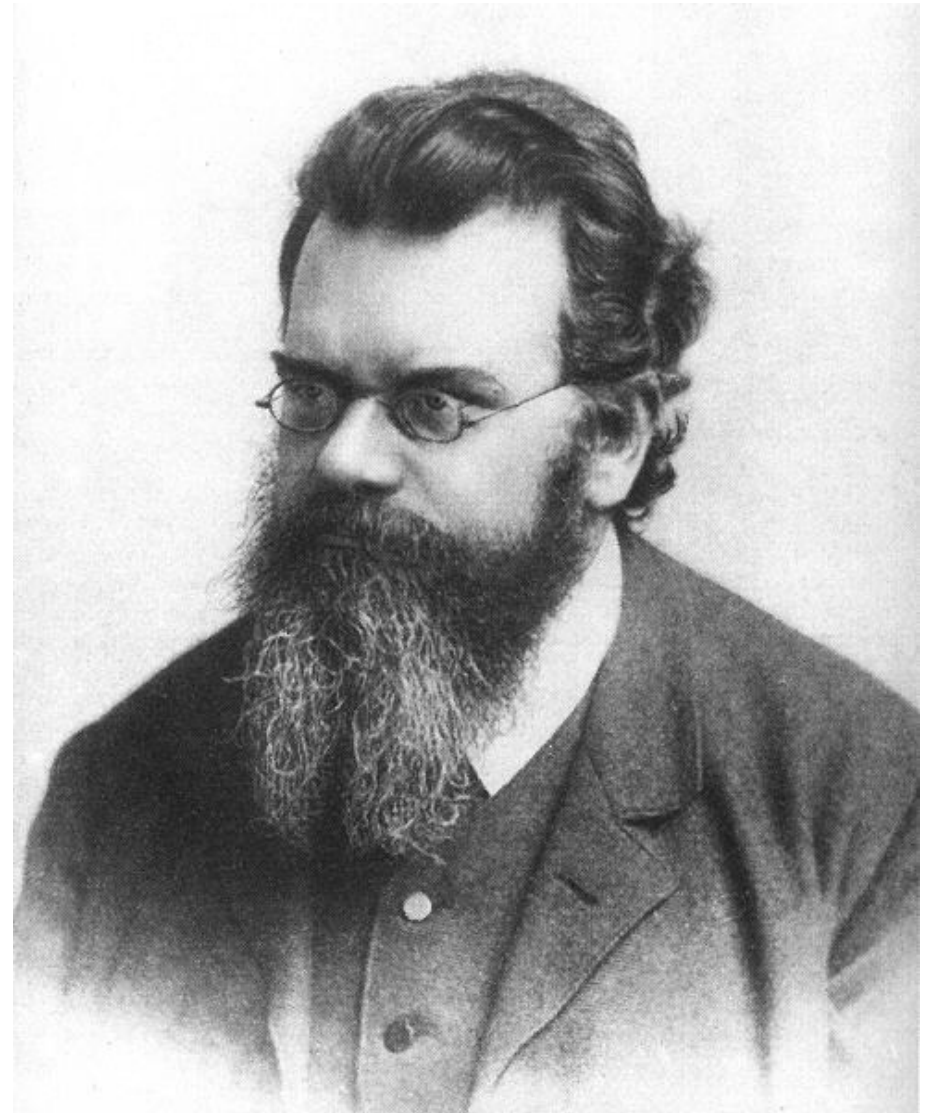
Ještě jinak:

$$n = \frac{N}{N_A}, \quad k_B = \frac{R}{N_A} \quad \Rightarrow \quad U \equiv E_{\text{kin}} = \frac{3n}{2} RT = \frac{3N}{2} k_B T, \quad C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$pV = nRT = Nk_B T$$

$$N = nN_A$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

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

$$pV = NkT = \frac{f}{3}kT = \frac{2}{3}E_{\text{kin}}$$

$f =$ **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 ($N = N_A$):

počet st.volnosti/molek.

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T} \right) = \frac{\frac{1}{2}fkT}{N_A T} = \frac{3}{2}R$$

Rozšíření:

- Lineární molekuly: + 2 rotace, $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ (ale: vodík)
- Nelineární molekuly: + 3 rotace, $C_{V,m} = 3R$
- (Vibrace **klasicky**: + 2 za každou (i za E_{pot}) – **nepřesné!**)

Ekvipartiční princip – příklad

6/16
T02

Kolik je c_{pm} pro a) dusík, b) vodní páru?

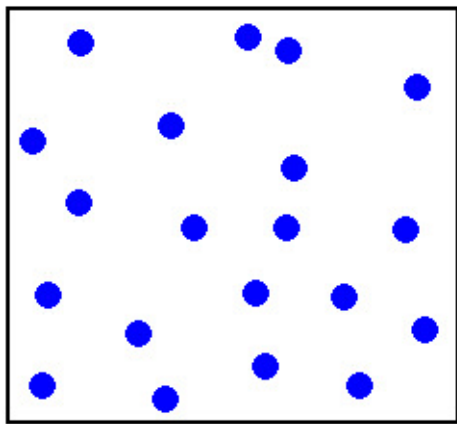
29.10 J K⁻¹ mol⁻¹, 33.26 J K⁻¹ mol⁻¹

Experiment: N₂ (300 K): 29.12 J K⁻¹ mol⁻¹

H₂O (500 K): 35.22 J K⁻¹ mol⁻¹

- mikrostav (stav, konfigurace) = okamžitý stav v daném okamžiku
kvantově: vlnová funkce, ozn. ψ
klasicky: polohy a rychlosti všech částic v daném okamžiku,
$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$

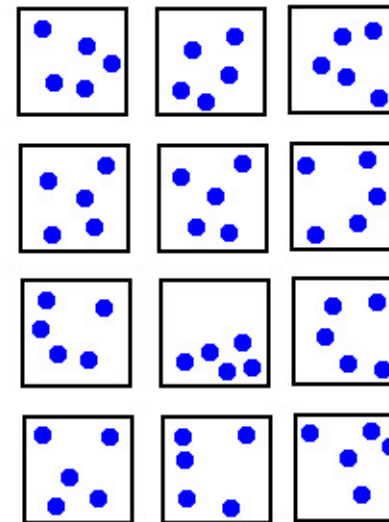
(přesněji ne rychlosti, ale hybnosti)
- makrostav = zprůměrované mikrostavy
- soubor = množina mikrostavů s pravděpodobnostmi $\pi(\psi)$, se kterými se vyskytují



mikrostav



makrostav



soubor

Mikrokanonický soubor a ergodická hypotéza

Mikrokanonický soubor = soubor mikrostavů v izolovaném systému

Ozn. **NVE** ($N = \text{const}$, $V = \text{const}$, $E = \text{const}$)

- Ergodická hypotéza (kvantová): $\pi(\psi_i) = \text{const} = \frac{1}{W}$
($W = \text{počet všech stavů}$)
- Ergodická hypotéza (klasická):
trajektorie procházejí prostorem „stejně hustě“
přesněji: fázovým prostorem

Jinými slovy:

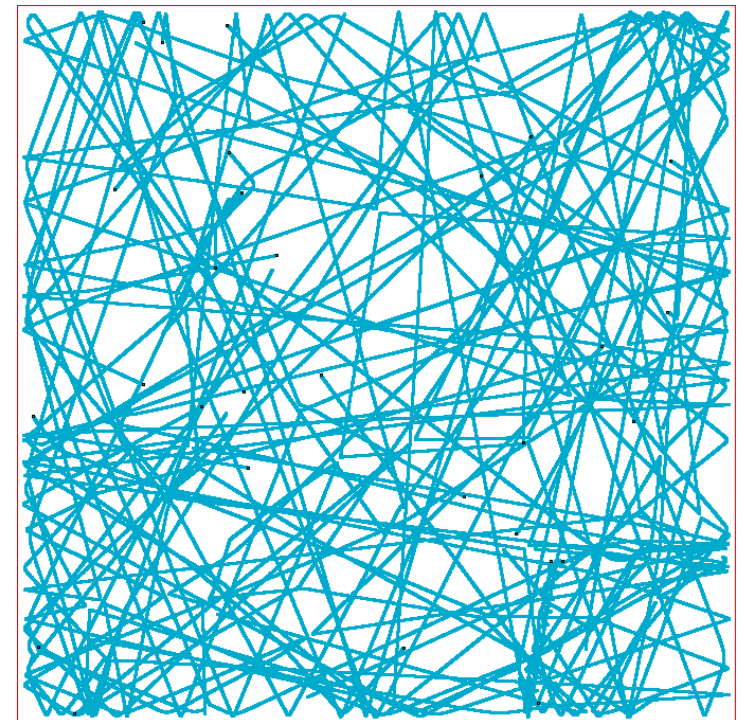
Časová střední hodnota =

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

= souborová střední hodnota =

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

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



... ale s $T = \text{const}$ se líp počítá

je soubor s konstantní teplotou

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

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

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

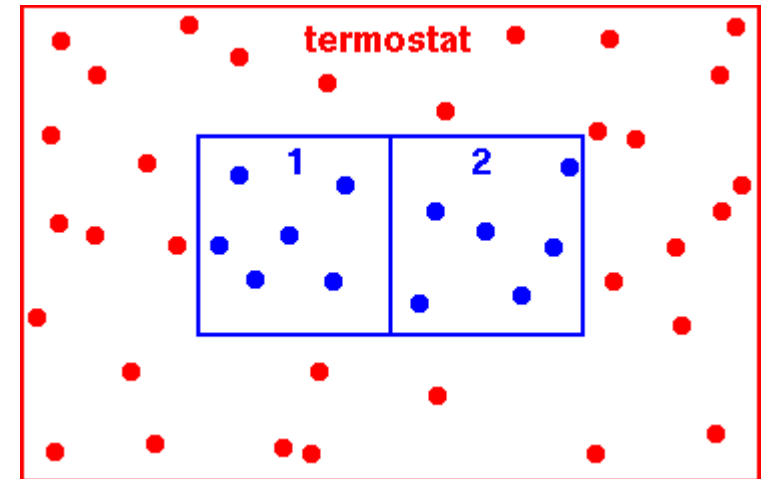
● 0. věta $\Rightarrow \beta$ je empirická teplota

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

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

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

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



Určení β

$$\langle U_1 \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \pi\left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) d\vec{v}}{\int_{\mathbb{R}^3} \pi\left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) d\vec{v}}$$

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

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

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

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

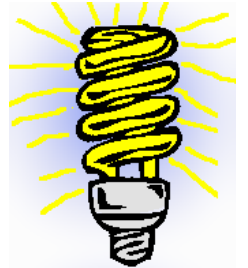
Kde jsme použili **Gaussův integrál**: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ (kde $a = \frac{1}{2}\beta m$)
a jeho derivaci podle parametru:

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

... aneb první polovina statistické termodynamiky.

Pravděpodobnost nalezení stavu s energií ε je úměrná

$$\pi(\varepsilon) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon(\psi)}{k_B T}\right] = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$



Příklady:

- bariéru (aktivační energii) E_a překoná $\sim \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ molekul
 \Rightarrow Arrheniův vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- energie potřebná k přenesení molekuly z kapaliny do páry je $\Delta_{\text{výp}}H$, pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je úměrná $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{výp}}H}{RT}\right) \Rightarrow$ Clausiova-Clapeyronova rovnice (integrovaný tvar)

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

Boltzmannova pravděpodobnost částice v poli

... 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 id. plynu:

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

Z čehož lze „odvodit“ Boltzmannovu pravděpodobnost – viz dále

1. zákon: $U + U_{\text{pot}} = \text{konst}$ [V, adiab.]

Po transformaci na F a μ máme

$$\mu + U_{\text{pot}} = \text{const} [V, T]$$

nebo jinak

$$\mu(z_2) - \mu(z_1) = \int_{z_1}^{z_2} F dz = -[U_{\text{pot}}(z_2) - U_{\text{pot}}(z_1)], \quad F = -dU_{\text{pot}}/dz$$

Rozdíl chemických potenciálů částice v bodech z_1 a z_2 je dán **reverzibilní prací**

Pro ideální plyn **neboli** pro nezávislé částice: $\pi \propto p$:

$$\mu(z_2) - \mu(z_1) = k_B T \ln \left[\frac{p(z_2)}{p^{\text{st}}} \right] - k_B T \ln \left[\frac{p(z_1)}{p^{\text{st}}} \right] = k_B T \ln \pi(z_2) - k_B T \ln \pi(z_1)$$

$$\Rightarrow \frac{\exp[-U_{\text{pot}}(z_1)/(k_B T)]}{\pi(z_1)} = \frac{\exp[-U_{\text{pot}}(z_2)/(k_B T)]}{\pi(z_2)} = \text{const}$$

$$\Rightarrow \pi(z) = \text{const} \times \exp \left[-\frac{U_{\text{pot}}(z)}{k_B T} \right]$$

U nezahrnuje mechanickou energii tělesa jako celku \Rightarrow změna mechanické energie se objeví v práci jiné než objemové

Zbývá zamávat rukama a rozšířit na celé systémy

Příklad. Poloměr iontu Na^+ je 102 pm, poloměr Cl^- je 181 pm. Odhadněte, kolikrát je vyšší pravděpodobnost, že ve vodném roztoku o teplotě 25°C naleznete dva ionty vedle sebe než že je naleznete v náhodné pozici. Relativní permitivita vody je $\epsilon_r = 80$, permitivita vakua je $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

Řešení:

Pro $r = 102 \text{ pm} + 181 \text{ pm}$:

$$\Delta E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{r} = -1.02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Pravděpodobnost:

$$\frac{\pi(\text{u sebe})}{\pi(\text{daleko})} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{-1.02 \cdot 10^{-20}}{1.38 \cdot 10^{-23} \times 298}\right) \doteq 12$$

Ale: Jsou-li molekuly daleko od sebe, mají mnohem víc možností

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

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

Barometrická rovnice předpokládala **rovnováhu** ($T = \text{const}$). Pokud **fouká** (a je suchý vzduch), teplota se mění s výškou adiabaticky, tj. musím použít rovnice pro vratný adiabatický děj:

$$p^{1-\kappa} T^{\kappa} = \text{const} \Rightarrow dp = -\frac{\kappa}{1-\kappa} \frac{p}{T} dT$$

$$\Rightarrow (\kappa = 1.4)$$

$$T = T_0 - \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{Mg}{R} z \doteq T_0 - 0.01 \text{ K m}^{-1} z$$

$$T(0 \text{ m}) = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} = 303.15 \text{ K} \Rightarrow T(8850 \text{ m}) = -58.5 \text{ }^{\circ}\text{C} = 214.65 \text{ K (literatura: } -19 \text{ až } -36 \text{ }^{\circ}\text{C)}$$

$$\Rightarrow p(8850 \text{ m}) = 101.3 \times (214.65/303.1)^{1.4/(1.4-1)} = 30.3 \text{ kPa.}$$