

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“ posuneme o dx . Změna energie = $d\mathcal{E}(\psi) =$ **mechanická práce**
= $-F dx = -F/A \cdot d(Ax) = -p(\psi) dV$
 $p(\psi) =$ „tlak stavu ψ “, tlak = $p = \sum_{\psi} \pi(\psi) p(\psi)$.
- $T dS$
Změna $\pi(\psi)$ [V] = změna zastoupení stavů s různou energií = **teplo**

Boltzmannova rovnice pro entropii

[jkv - gb Boltzmann Tomb - s.jpg] 2/19
T05

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \mathcal{E}(\psi) = \sum_{\psi} d\pi(\psi) \frac{1}{\beta} [\alpha_i - \ln \pi(\psi)] = -\frac{1}{\beta} \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi)$$

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

Porovnáním s $T dS$:

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

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: **$S = k \ln W$**

Uvažujeme-li přechody mezi stavy, lze odvodit $dS/dt \geq 0$ (H-teorém)

Vlastnost: $S_{1+2} = S_1 + S_2 = k_B \ln(W_1 W_2) = k \ln(W_{1+2})$



credit: schneider.nclif.gov/images/boltzmann/boltzmann-tomb-8.html

Boltzmannův H-teorém (II. věta termodynamická) +

3/19
T05

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

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

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

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

Rychlost změny entropie:

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

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

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{\psi, \phi} W_{\psi\phi} [\ln \pi(\phi) - \ln \pi(\psi)] [\pi(\phi) - \pi(\psi)] \geq 0$$

entropie izolovaného systému neklesá

Loschmidtův paradox: Irreverzibilita z reverzibilních mikroskopických zákonů

Ideální roztok

4/19
T05

Stejná energie sousedů $\bullet\bullet = \bullet\bullet = \bullet\bullet = \bullet\bullet$
(energie všech uspořádání je stejná).

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2:

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

$$S = k_B \ln W \approx -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right)$$

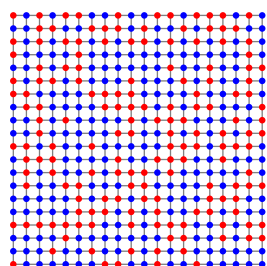
$$S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Použili jsme tzv. Stirlingův vzorec, $\ln N! \approx N \ln N - N$. Odvození:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_0^N \ln i di \stackrel{\text{per partes}}{\approx} [i \ln i - i]_0^N = N \ln N - N$$

Přesnější asymptotický vzorec je:

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



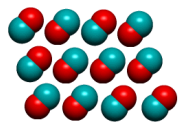
Reziduální entropie krystalů za $T \rightarrow 0$

[traj/ice.sh] 5/19
T05

Krystal: 1 stav $\Rightarrow S = k \ln 1 = 0$ (třetí věta)

Narušení 3. věty: CO, N₂O, H₂O.

Přísně vzato není v rovnováze, ale energetické bariéry jsou příliš velké – stav „zamrzne“



Příklad: Entropie krystalu CO za 0 K

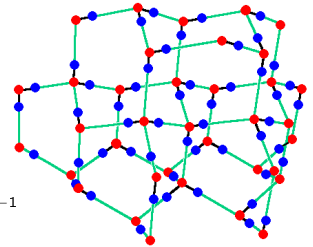
$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

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
- $\Rightarrow S_m = k_B \ln \left(\frac{6^{2N_A}}{2^{2N_A}} \right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



Informační entropie DNA

6/19
T05

Za předpokladu zcela náhodného uspořádání párů bází.

Na jeden pár bází: $k \ln 4$, 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: ATP \rightarrow ADP

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

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



credit: www.pbs.org/ingby/nova/sciencenow/3214/01-coll-04.html

Zachování řádu (informace) něco stojí

Termodynamika – dokončení

7/19
T05

$\alpha = ?$

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

a tedy

$$\alpha = \frac{U - TS}{kT} = \frac{F}{kT}$$

Helmholtzova (volná) energie

$$F = -kT \ln \left[\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \right]$$

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

Vše umíme z F ($dF = -pdV - SdT$):

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

$$U = F + TS$$

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

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$

Jednoatomový ideální plyn podruhé

8/19
T05

... tentokrát kvantově

Jeden atom v krabici L^3 :

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{krabice}, \quad \hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi$$

řešení 1D:

$$\psi_{1D}(x) = \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L}\right), \quad E_{n_x} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_x^2, \quad n_x > 0$$

řešení 3D:

$$\psi(x, y, z) = \psi_{1D}(x)\psi_{1D}(y)\psi_{1D}(z), \quad E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, y, z > 0$$

Statistická suma:

$$q_{tr} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar^2}{8mL^2 k_B T} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right] \stackrel{\Sigma \rightarrow \int}{\approx} \left(\frac{L}{\lambda}\right)^3$$

(de Broglieova) tepelná vlnová délka:

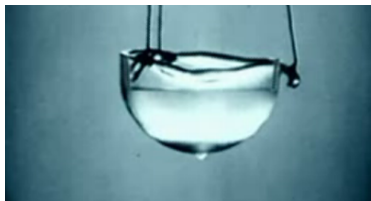
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

De Broglieova vlnová délka = hranice kvantového/klasického popisu

Příklad

- a) Kolik je Λ pro helium za teploty 2 K?
- b) Srovnajte s typickou vzdáleností atomů v kapalném heliu (hustota 0.125 g cm^{-3}).
- c) Jakou chybu uděláme při aproximaci q_{tr} integrálem pro 1 atom He v krychli o hraně 0.1 mm?

(a) 6.2 Å; (b) 4 Å; (c) nepřesnost 10⁻⁶ rel.



credit: high3ch.com/superfluid-liquid-helium/

Jednoatomový ideální plyn podruhé III

Teď pro N atomů:

nerozlišitelnost

$$Q = \frac{1}{N!} q_{tr}^N$$

... pokud ovšem jsou dost ($\gg \Lambda$) daleko od sebe.

Helmholtzova energie:

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \right) = Nk_B T \ln \left(\frac{N\Lambda^3}{eV} \right)$$

Tlak:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \frac{N}{V}$$

$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 $e = 2.7182818 \dots$
 $e^- = \text{elektron}$

Chemický potenciál:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \stackrel{\text{nebo}}{=} \frac{G}{N} = \frac{F + pV}{N} = k_B T \ln \left(\frac{p\Lambda^3}{k_B T} \right)$$

Jednoatomový ideální plyn podruhé IV

Entropie (Sackur–Tetrode):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln \left(\frac{Ve^{5/2}}{N\Lambda^3} \right) = Nk \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = Nk \ln \left(\frac{k_B T e^{5/2}}{p\Lambda^3} \right)$$

● Je aditivní při zdvojnásobení systému – důsledek nerozlišitelnosti!

● Gibbsův paradox: $S(\sigma_A/\sigma_B) = \begin{cases} k \sum_i N_i \ln x_i, & \sigma_A/\sigma_B < 1 \\ 0, & \sigma_A/\sigma_B = 1 \\ k \sum_i N_i \ln x_i, & \sigma_A/\sigma_B > 1 \end{cases}$

Vnitřní energie:

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T$$

Příklad: Vypočtete molární entropii argonu při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar a srovnajte s experimentální hodnotou $154.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

154.84 J K⁻¹ mol⁻¹

Kanonická statistická suma

N stejných atomů interagujících potenciálem U:

Kvantová mechanika: $Q = \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$

Klasická mechanika: $\psi = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$ kde $\vec{p} = m\vec{v}$ (hybnost neboli impuls)

$$\mathcal{E} = K + U = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Dohromady:

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{E}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$$

Člen h^{3N} zajišťuje stejný výsledek jako v kvantovém případě (ověříme pro ideální plyn – viz další stránka)

Q se nazývá kanonická **partiční funkce**; často se značí Z

Kanonická statistická suma II

Po integraci přes hybnosti (zase Gauss...):

$$Q = \frac{1}{N! \Lambda^3} \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \equiv \frac{1}{N! \Lambda^3} Z$$

kde $Z = \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$ je **konfigurační integrál**; často se značí Q

A taky pro $X = X(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \int X e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Např. $X = U \rightarrow$ reziduální vnitřní energie (std. stav id. plyn za p, T)

Pro ideální jednoatomový plyn (bez vnitřních stupňů volnosti):

$$Z = V^N, \quad Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^3}$$

= stejné Q (a tedy i F) jako v kvantovém případě.

Partiční funkce ideálního plynu

$$Q = \frac{1}{N!} q^N, \quad q = q_{tr} q_{in}, \quad q_{tr} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

kde q_{in} je **vnitřní partiční funkce**.

Pro malé molekuly je energie součtem příspěvků $\Rightarrow q_{in}$ lze faktorizovat:

$$q_{in} = q_{rot} q_{vib} q_{el}$$

Rotační partiční funkce nesymetrické lineární molekuly:

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[-\frac{E_{rot}}{k_B T} \right] \stackrel{\text{klasická limita}}{\approx} \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2k_B T I} \right] dJ$$

$$= \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} = \frac{k_B T}{hc \tilde{B}} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \quad (\tilde{B} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} \text{ je rotační konstanta})$$

Symetrická lineární molekula (polovina stavů, $\sigma = 2$): $q_{rot} = \frac{Ik_B T}{\hbar^2} = \frac{k_B T}{\sigma hc \tilde{B}}$

Obecná molekula: $q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \prod_{a=x,y,z} \left(\frac{2I_a k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\Lambda \tilde{B} \tilde{C}}}$

Příklad.

Z rotačního spektra HCl (průměr izotopů) vypočtete \tilde{B} a rotační partiční funkci při 25 °C. Centrifugální korekce zanedbejte. (Data: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu)

$$q_{rot} = 20.30, \quad q_{rot} = 19.97, \quad \tilde{B} = 10.379 \text{ cm}^{-1}$$

J → J + 1	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
3 → 4	83.03
4 → 5	103.73
5 → 6	124.3
6 → 7	145.03
7 → 8	165.51
8 → 9	185.86
9 → 10	206.38
10 → 11	226.5

Kanonická statistická suma

Vibrační partiční funkce

Každá fundamentální harmonická vibrace:

$$q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{h\nu}{k_B T} v \right] = \frac{1}{1 - e^{-x}}, \quad \text{kde } x = \frac{h\nu}{k_B T}$$

Protože partiční funkci **definujeme** tak, že nejnižší energie je nulová, $E_0 = 0$, nezahrnujeme zde energii nulového bodu. Pokud bychom ji chtěli zahrnout (jestliže naše energie molekul nulové vibrace neobsahují), bylo by:

$$q_{vib}^{\text{s nulovým bodem}} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}}$$

Klasická limita

$$q_{vib} \approx \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{h\nu}{k_B T} v \right] dv = \frac{k_B T}{h\nu} = \frac{T}{\Theta_{vib}}$$

nebo také

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} \stackrel{x \approx 0}{\approx} \frac{1}{x} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

... obvykle dost nepřesné

Elektronovou partiční funkci počítáme přímo: $q_{el} = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)$

Term $^{2S+1}L_J$ (Russell–Saunders) popisuje stav atomu:

- S = celkové spinové kvantové číslo ($2S + 1 =$ multiplicita; ve spektru je vidět jako multiplét díky spin-orbitální interakci (pro $L > 0$))
- L = orbitální kvantové číslo (moment hybnosti elektronu je $\hbar\sqrt{L(L+1)}$) podle klíče $S = 0, P = 1, D = 2, F = 3 \dots$
- J = celkové angulární kvantové číslo ($J \in \{|L - S|, \dots, L + S\}$)

⇒ Multiplicita (počet stavů): $g = 2J + 1$

Příklad. Atom boru má základní stav dublet $^2P_{1/2}$ (multiplicita 2) a $^2P_{3/2}$ (multiplicita 4), rozdíl je pouze $E = 15.254 \text{ cm}^{-1}$.

- Vypočtete elektronovou partiční funkci při 1000 K.
- Další stav má 28870 cm^{-1} . Zanedbali jsme jej oprávněně?

$$q_{el} = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

Chemický potenciál ideálního plynu

Helmholtzova energie:

$$F = -k_B T \ln Q = N k_B T \ln \left(\frac{N \Lambda^3}{e q_{in} V} \right)$$

Přechod na G:

- přičteme pV
- a přejdeme na $p = N k_B T / V$ jako nezávisle proměnnou

$$G = F + pV = F + N k_B T = N k_B T \ln \left(\frac{\Lambda^3 p}{k_B T q_{in}} \right)$$

- převědeme na 1 mol ($N = N_A$)
- položíme $p = p^{st}$ (standardní stav $^\circ =$ id.plyn při T a p^{st})
- přidáme molární energii $U_m^\circ(0)$ v $T = 0$

$$G_m^\circ = \mu = U_m^\circ(0) + RT \ln \left(\frac{\Lambda^3 p^{st}}{k_B T q_{in}} \right)$$

Pokud nekombinujeme výpočty s tabulkami, zvolíme si p^{st} , jak chceme

Chemická rovnováha v ideální plynné fázi

Standardní reakční Gibbsova energie:

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$q_{rot} = \frac{2 I k_B T}{\text{sym } h^2}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-\Delta_r U_m^\circ(0)}{RT}\right] \prod_i \left(q_{in,i} \frac{k_B T}{p^{st} \Lambda_i^3} \right)^{\nu_i} q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_c/k_B T}}$$

Příklad

Fotosféra Slunce má teplotu 5800 K a tlak je asi $1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Skládá se převážně z atomárního vodíku. Kolik % vodíku je disociováno na protony a elektrony?

- Uvažujte jen disociaci $H \rightarrow H^+ + e^-$
- Je předpoklad použití klasické mechaniky pro e^- oprávněný?
- Posuďte, jak se projeví
 - vzbuzené stavy vodíku ($n = 2$ atd.)
 - vznik iontu H^- (elektronová afinita H je 72.77 kJ/mol)
 - vznik molekul H_2 ($E_{dis} = 4.52 \text{ eV}$, $l = 0.74 \text{ \AA}$, $\nu_{vib} = 1.28 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$)

(iii) vznik molekul H_2 ($E_{dis} = 4.52 \text{ eV}$, $l = 0.74 \text{ \AA}$, $\nu_{vib} = 1.28 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$)