

Vnitřní energie

$$U = \sum_{\psi} \varepsilon(\psi) \pi(\psi)$$

Malá změna této veličiny je

$$dU = \sum_{\psi} \pi(\psi) \cdot d\varepsilon(\psi) + \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \varepsilon(\psi)$$

$d\varepsilon(\psi)$ : změnila se energetická hladina

$d\pi(\psi)$ : změnila se pravděpodobnost výskytu stavu  $\psi$

Termodynamika:

$$dU = -p dV + TdS$$

●  $-p dV$

„Píst“ posuneme o  $dx$ . Změna energie =  $d\varepsilon(\psi)$  = **mechanická práce**

$$= -Fdx = -F/A \cdot d(Ax) = -p(\psi) dV$$

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

●  $TdS$

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

# Boltzmannova rovnice pro entropii

... aneb druhá polovina statistické termodynamiky

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

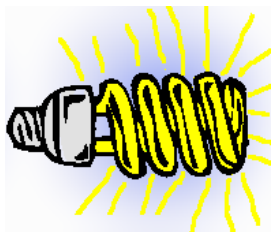
$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \mathcal{E}(\psi) = \sum_{\psi} d\pi(\psi) \frac{1}{\beta} [\alpha_i - \ln \pi(\psi)] = -\frac{1}{\beta} \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi)$$

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

Porovnáním s TdS:

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

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:  $S = k \ln W$

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



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)

# Boltzmannův H-teorém (II. věta termodynamická) + 3/19 T05

**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:

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

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

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

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

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

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

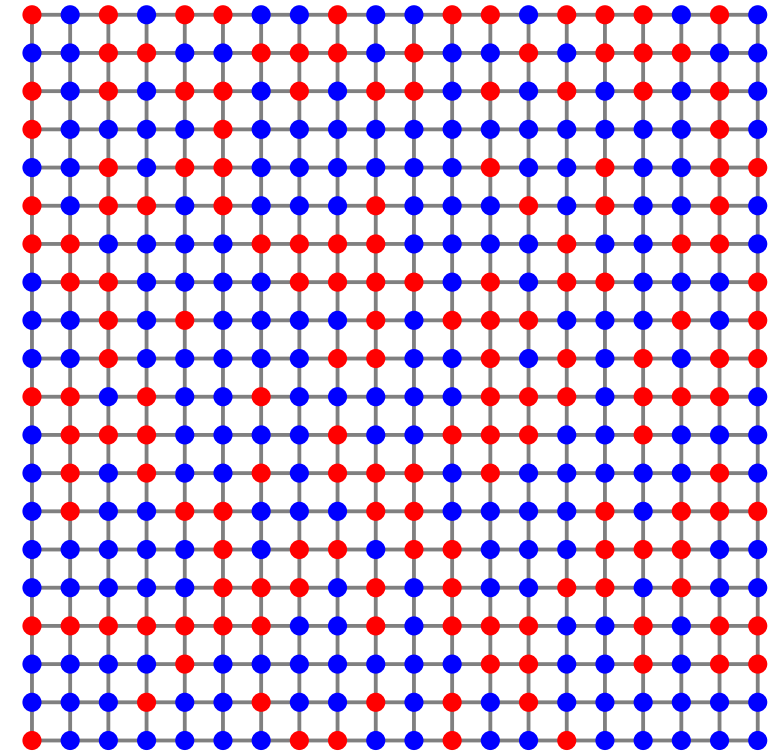
$$S_m = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

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

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

Přesnější asymptotický vzorec je:

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



# Reziduální entropie krystalů za $T \rightarrow 0$

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

Narušení 3. věty: CO, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O.

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

**Příklad:** Entropie krystalu CO za 0 K

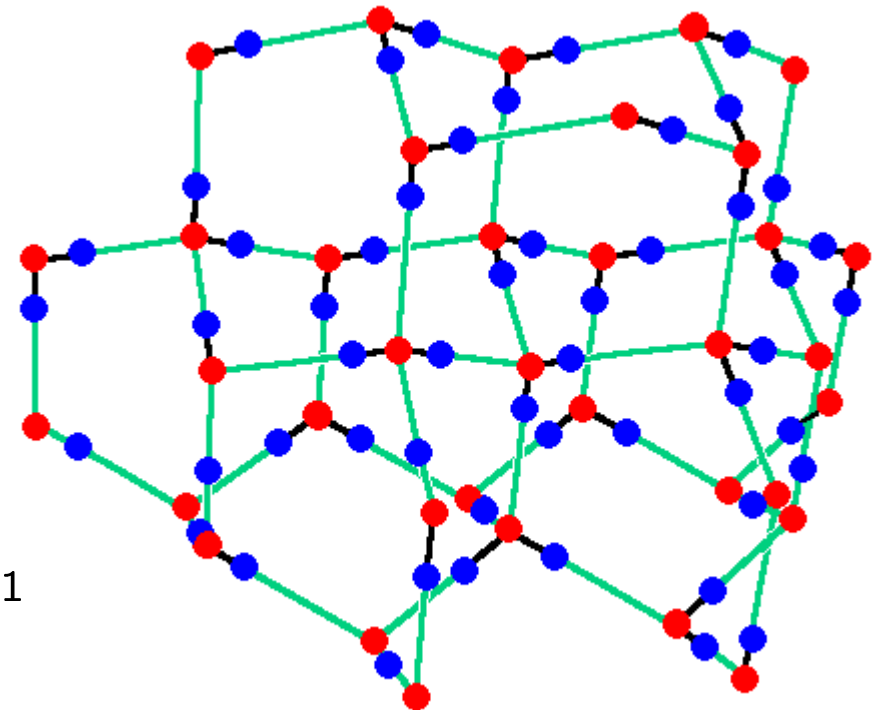
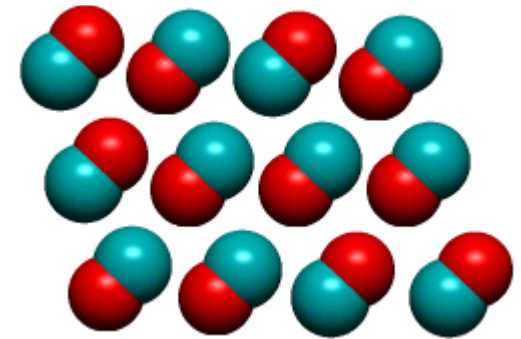
$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

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



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

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

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

Zachování řádu (informace) něco stojí



$\alpha = ?$

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

a tedy

Helmholtzova (volná) energie

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

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

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

Vše umíme z F ( $dF = -pdV - SdT$ ):

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

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

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$

... tentokrát kvantově

**Jeden** atom v krabici  $L^3$ :

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{\text{krabice}}, \quad \hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi$$

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:

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

(de Broglieova) tepelná vlnová délka:

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



De Broglieova vlnová délka = hranice kvantového/klasického popisu

## Příklad

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

a)  $6.2 \text{ \AA}$ ; b)  $4 \text{ \AA}$ ; c) nepatrnou ( $9 \cdot 10^{-6}$  rel.)



Teď pro  $N$  atomů:

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

nerozlišitelnost

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

**Helmholtzova energie:**

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

**Tlak:**

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

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

**Chemický potenciál:**

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

**Entropie** (Sackur–Tetrode):

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

● 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:**

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

**Příklad:** Vypočtete molární entropii argonu při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar a srovnejte s experimentální hodnotou 154.84 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

154.85 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

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:

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

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  $Z$

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

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

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

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

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

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.

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

kde  $q_{\text{in}}$  je **vnitřní partiční funkce**.

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

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

**Rotační partiční funkce** nesymetrické lineární molekuly:

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

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

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

Obecná molekula:  $q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \prod_{\alpha=\{x,y,z\}} \left(\frac{2I_{\alpha}k_{\text{B}}T}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{k_{\text{B}}T}{hc}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\tilde{A}\tilde{B}\tilde{C}}}$

## Příklad.

15/19  
T05

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)

$$\tilde{B} = 10.379 \text{ cm}^{-1}, \quad q_{\text{rot}} = 20.30, \quad q_{\text{rot},j} = 19.97, \quad q_{\text{fit}} = 20.38$$

$J \rightarrow J + 1$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
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

Každá fundamentální harmonická vibrace:

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

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:

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

Klasická limita

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

nebo také

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} \stackrel{x \approx 0}{\approx} \frac{1}{x} = \frac{k_{\text{B}}T}{h\tilde{\nu}c}$$

... obvykle dost nepřesné



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

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

- **S** = celkové spinové kvantové číslo ( $2S + 1 =$  multiplicita; ve spektru je vidět jako multiplet 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 ...**
- **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  $28870 \text{ cm}^{-1}$ . Zanedbali jsme jej oprávněně?

$$q_{el} = 5.913; \text{ ano } (\exp(-E/k/T) = 1 \cdot 10^{-18})$$

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

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

- převedeme na 1 mol ( $N = N_A$ )
- položíme  $p = p^{st}$  (standardní stav  $^\circ = \text{id. plyn při } T \text{ a } p^{st}$ )
- 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

Standardní reakční Gibbsova energie:

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

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

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

$$q_{rot} = \frac{2Ik_B T}{\text{sym} \hbar^2}$$

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_c/k_B T}}$$

## Příklad

Fotosféra Slunce má teplotu 5800 K a tlak je asi  $1 \cdot 10^4$  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?
  - Posudte, jak se projeví
    - vzbuzené stavy vodíku ( $n = 2$  atd.)
    - vznik iontu  $H^-$  (elektronová afinita H je 72.77 kJ/mol)
    - vznik molekul  $H_2$  ( $E_{dis} = 4.52$  eV,  $l = 0.74$  Å,  $\nu_{vib} = 1.28 \cdot 10^{14}$  Hz)
    - málo
- (a) 0.011 %; (b) ano (dist  $\approx 20V$ ); (c) (!) zanedbatelně, (!! málo, (!!!) málo)