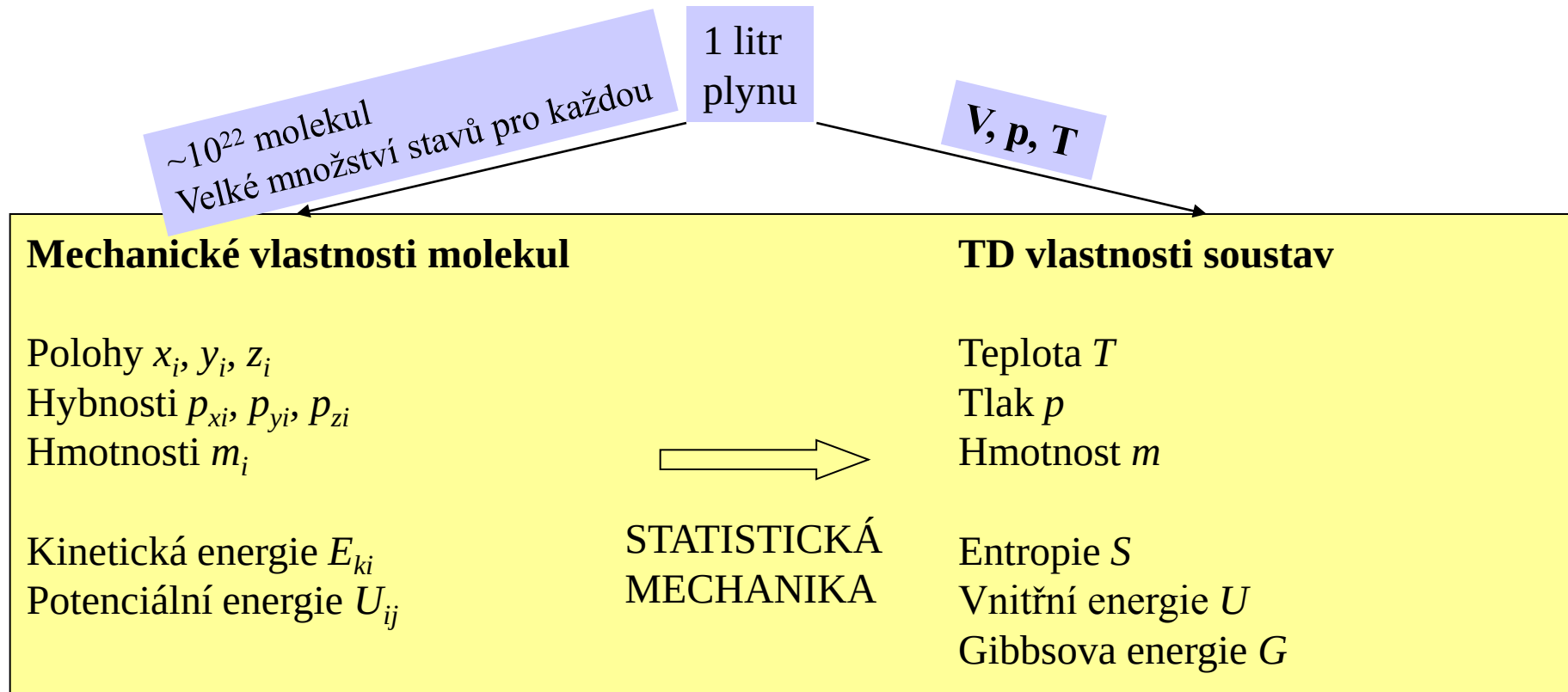




Z vlastností jednotlivých molekul vypočítat termodynamické vlastnosti systému.
(struktura molekul, mezimolekulové interakce)

Vlastnosti {
 Mechanické – tlak, energie, objem
 Ostatní – entropie, volná energie, ...
 (definice zahrnuje teplotu)

Makroskopické vlastnosti systému musí být jednoznačně určeny vlastnostmi molekul
=> Z vlastností jednotlivých molekul musíme získat termodynamický popis systému

Příklad:

1 mL Ar
(T, p)
 $\sim 10^{19}$ atomů

Kvantově mechanické řešení

- v principu možné
- prakticky nemožné
- výsledek nepraktický (pravděpodobnostní)

Klasický popis

- $\{q_i, p_i, t_0\}$ – kompletní popis soustavy
- Prakticky nerealizovatelné

⇒ STATISTICKÉ METODY

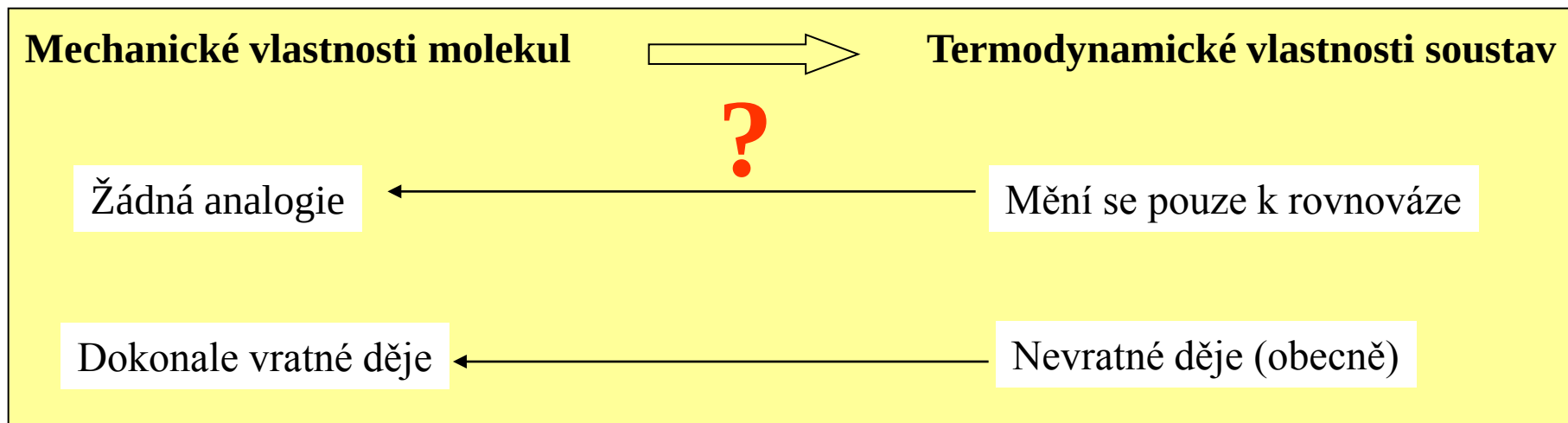
Omezíme se na typické/průměrné chování

Místo skutečného průměru se spokojíme s „nejpravděpodobnějším rozdělením“

→ Platí pouze pro dostatečně velké systémy

Dobrovolně se vzdáme možnosti získat detailní (úplný) popis mechanických proměnných každé z molekul

Analyzujeme MOŽNÉ HODNOTY TĚCHTO PROMĚNNÝCH



STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA

- je logickým důsledkem atomové teorie

1859 – Maxwelllova distribuce rychlostí

1869 – Mendělejev

1871 – Boltzmann – zobecnění: Maxwelllova-Boltzmannova distribuce

- vztah mezi entropií a pravděpodobností

1895 – konference v Lübecku

1896 – Boltzmann $\Delta S = k \cdot \ln(W_2/W_1)$

1900 - Boltzmann, Gibbs – formulace statistické termodynamiky

S ... entropie ... aditivní

W ... Počet rozlišitelných stavů soustavy ... Mltiplikativní

$$S = a \ln W + b$$

Expanze ideálního plynu z V_1 do V_2

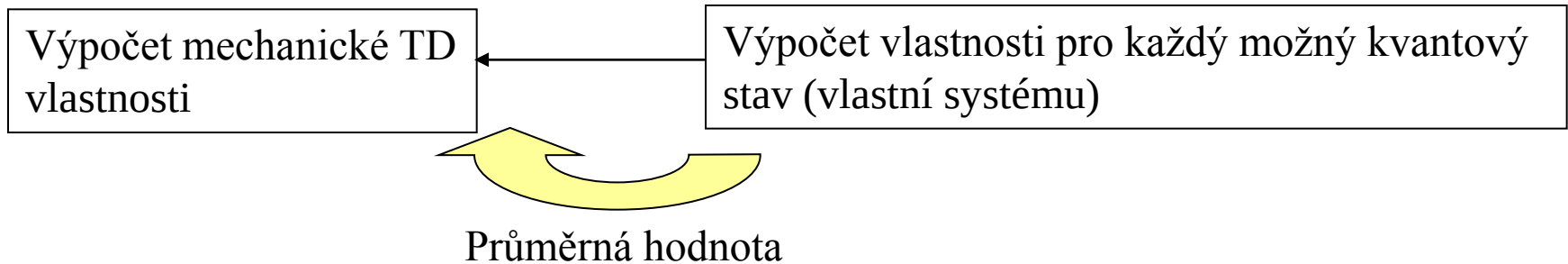
$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = k \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^{-N}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = a \ln \frac{W_2}{W_1} = a \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^{-N}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Boltzmannova-Gibbsova formulace statistické TD (rozšířená na kvantově-mechan. popis)

System se vyskytuje v jednom z mnoha přípustných stavů (kvantových)
(*původně fázový prostor*)



Soubor soustav

- virtuální konstrukce velkého počtu systémů z nichž každá podléhá týmž TD omezením jako soustava původní.

Mikrokanonický soubor (N, V, E)

N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E

Neprospustné
adiabatické stěny –
teplená izolace

Tuhé diatermické stěny
- Dovoluje přenos tepla
- Nedovoluje průchod molekul

Kanonický soubor (N, V, T)

N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T

POSTULÁT ①. Průměrná hodnota koresponduje odpovídající TD vlastnosti.

Střední hodnota kterékoliv mechanické proměnné M , kterou bychom u skutečné soustavy získali středováním přes dostatečně dlouhý časový interval, je rovna střední hodnotě M pro celý soubor, pokud soustavy tohoto souboru věrně reprodukují TD stav i okolí skutečného soustavy. (Přesně splněno pro $N \rightarrow \infty$.)

POSTULÁT ②. Princip stejných a priori pravděpodobností.

V souboru, který reprezentuje izolovanou TD soustavu (mikrokanonickém souboru), jsou jednotlivé členy rozděleny se stejnou pravděpodobností mezi všechny možné kvantové stavy konzistentní s N, V, E .

Makroskopický systém (N, V, E)

=> Mikrokanonický soubor (N, V, E) sestávající se z $\mathbb{A}$ soustav
Dovolené hodnoty energie E_j jsou určeny N (počet a druh molekul) a V –

N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E

Klasicky: stav soustavy – bod fázového prostoru
soubor soustav – množina bodů fázového prostoru
Kvantově mech.: povolené hodnoty energie

$\Rightarrow$ $E_j, \Omega(E_j)$

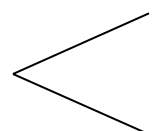
Jednotlivé soustavy – ekvivalentní s hlediska TD
– rozdílné na molekulové úrovni.

Degenerace – počet realizací soustavy s energií E_j

Postulát ② - každý z $\Omega(E_j)$ stavů je v souboru reprezentován stejněkrát
=> $\mathbb{A} = n\Omega(E)$

$\mathbb{A}$ může být libovolně velké

Postuláty ① a ② - souborový průměr mechanické veličiny $\sim$ odpovídající TD veličině

  Spojení molekulární úrovně s makroskopickými vlastnostmi.
Prakticky nedělatelné

Jednoduchá aplikace – Boltzmannův distribuční zákon

Rozdělení velkého počtu molekul mezi možné energetické stavy (bez ohledu na charakter stavu)

N vzájemně se neovlivňujících molekul (1 L plynu)

- dokonalý plyn – *potenciální energie je vzhledem ke kinetické energii zanedbatelná*
- rovnovážné podmínky
 - přímé srážky molekul
 - srážky se stěnou

Neinteragující molekuly – energetické stavy jednotlivých

⇒ Kanonický soubor jehož jednotlivé členy jsou jednotlivé molekuly

$N (=1), V, T$

Molekuly jsou ve stejné nádobě – teplota souboru je stejná

Každá molekula má k dispozici sadu energií ε_i

$\varepsilon_i \rightarrow N_i \dots$ soustav (molekul) kanonického souboru s energií ε_i

Představuje jeden člen mikrokanonického souboru

V, N známe, E je dáno teplotou T

①+② střední hodnoty vlastností systémů

Musíme znát střední hodnoty počtu molekul N_i ve stavu s energií ε_i

=> *rozdělení* $\{N_i, \varepsilon_i\}$

N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T

<table><tr><td>ε_1</td><td>ε_2</td><td>ε_3</td></tr><tr><td>N_{11}</td><td>N_{12}</td><td>N_{13}</td></tr><tr><td>N_{21}</td><td>N_{22}</td><td>N_{23}</td></tr><tr><td>N_{31}</td><td>N_{32}</td><td>N_{33}</td></tr></table>	ε_1	ε_2	ε_3	N_{11}	N_{12}	N_{13}	N_{21}	N_{22}	N_{23}	N_{31}	N_{32}	N_{33}	N, V E	N, V E
ε_1	ε_2	ε_3												
N_{11}	N_{12}	N_{13}												
N_{21}	N_{22}	N_{23}												
N_{31}	N_{32}	N_{33}												
N, V E	N, V E	N, V E												
N, V E	N, V E	N, V E												

Řešení Schr. Rovnice pro částici v 3-D boxu:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

1 L argon: m = 39.95 a.u.
 L_i = 0.1 m

$$E_{n_x, n_y, n_z} = 2 \times 10^{-15} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad [\text{J.mol}^{-1}]$$

E(J)	nx	ny	nz	Lx	E(J/mol)
3.31E-39	1	0	0	0.1	1.99E-15
9.92E-39	1	1	1	0.1	5.97E-15
1.98E-38	2	1	1	0.1	1.19E-14
9.92E-37	10	10	10	0.1	5.97E-13
9.92E-35	100	100	100	0.1	5.97E-11

rozdělení $\{N_i, \varepsilon_i\}$ – dodatečné podmínky

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = E$$

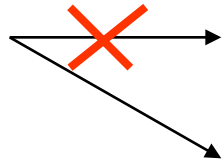
↓
Permutace v rámci jedné energetické hladiny
nevedou ke vzniku nového rozdělení

$$W_n = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

$$W = \sum_n W_n = \sum_n \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

Celkový počet všech rozlišitelných stavů

Střední hodnota N_i



Průměrováním přes všechna rozdělení

Nahradíme N_i pro nejpravděpodobnější rozdělení W_n

=> Hledáme maximum funkce W_n s dodržáním dodatečných podmínek

$$\delta W_n = 0$$

$$\delta \ln W_n = 0$$

$$W_n = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

$$\ln W_n = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$$

$$\sum_i \delta \ln N_i! = 0$$

Stirlingův vzorec: $\ln N! = N \ln N - N$

$$\delta \sum_i N_i \ln N_i - \delta \sum_i N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_i \epsilon_i N_i = E$$

$$\sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i + \sum_i \alpha \delta N_i + \sum_i \beta \epsilon_i \delta N_i = 0$$

Zcela nezávislé variace δN_i

$$\alpha + \beta \epsilon_i + \ln N_i = 0$$

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\sum_i N_i = N$$

$$N = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\alpha$$

β

Určíme ze srovnání vypočtené střední hodnoty vlastnosti molekul v dokonalém plynu:

=> Kinetická energie pro jeden stupeň volnosti

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$\varepsilon_i = \frac{p_{xi}^2}{2m}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\sum_i \frac{p_{xi}^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_{xi}^2}{2m}}}{\sum_i e^{-\beta \frac{p_{xi}^2}{2m}}}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x}{2m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2\beta}$$