

STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA

Jan Vřešťál, Jana Pavlů, Mojmír Šob

*Central European Institute of Technology, CEITEC MU, Masaryk University, Brno,
Czech Republic*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno,
Czech Republic*

2016



• **Statistická termodynamika –syllabus – podzim 2016**

1. Statistická termodynamika a molekulární stavba hmoty. Postuláty statistické termodynamiky. Konfigurace a váha stavu. Populace stavu. Nejpravděpodobnější konfigurace. Metoda Lagrangeových součinitelů, Boltzmannovo rozdělení populací.
2. Molekulární partiční funkce a její interpretace. Molekulární partiční funkce harmonického oscilátoru. Výpočet populace stavu. Translační partiční funkce.
3. Vnitřní energie a entropie ve statistické termodynamice. Vnitřní energie a partiční funkce. Výpočet měrného tepla při stálém objemu. Vnitřní energie ideálního plynu. Boltzmannův vztah pro entropii. Výpočet entropie souboru oscilátorů.
4. Kanonická partiční funkce. Mikrokanonický, kanonický a grand-kanonický soubor. Partiční funkce kanonických souborů. Výpočet vnitřní energie a entropie pomocí kanonické partiční funkce. Porovnání statistických a termodynamických veličin. Partiční funkce ideálního plynu.
5. Entropie jednoatomového plynu. Sackurova-Tetrodeova rovnice. Fyzikální statistiky.
6. Chemické aplikace statistické termodynamiky. Výpočet Gibbsovy energie z partiční funkce. Příspěvky k partiční funkci: translační, vibrační, rotační a elektronový.

7. Střední hodnota energie. Rotační a vibrační teplota. Ekvipartiční princip. Výpočet tepelné kapacity plynů.
8. Statistické vyjádření chemické rovnováhy. Výpočet rovnovážné konstanty reakce pomocí partičních funkcí reaktant a produktů
9. Statistická termodynamika reálného plynu. Párové potenciály. Konfigurační integrál. Termodynamické funkce při párových interakcích. Tvorba klastrů. Viriální koeficienty. Reziduální entropie.
10. Statistická termodynamika kapalin. Buňková teorie kapalin a stlačených plynů. Kritické veličiny. Teorém korespondujících stavů. Koncepce volného objemu kapalin. Výpočet tlaku nasycených par. Distribuční funkce v jednoatomových kapalinách. Radiální korelační funkce.
11. Statistická termodynamika krystalu. Einsteinův a Debyeův model. Charakteristické teploty. Fonony.
12. Vibrační a konfigurační entropie. Model regulárního roztoku. Mřížková teorie roztoků polymerů (Flory-Huggins). Adsorpce.
13. Fluktuace částic a termodynamických veličin. Statistika výskytu fluktuací. Fluktuace energie a termodynamických proměnných. Brownův pohyb. Souvislost mezi chemickou rovnováhou a chemickou kinetikou. Spontánní organizace v systémech.

Statistická termodynamika - historické kořeny

1859 -James Clerk Maxwell, 1864 – Ludwig Boltzmann,
statistická mechanika, teorie plynů

1902 – Josiah Willard Gibbs – statistická
termodynamika, kanonický soubor

Určení vlastností makroskopických soustav na základě
chování mikrosystémů, které je tvoří.

Další rozvoj:

A.Einstein, P.J.W.Debye – krystaly

P.J.Flory, E.A.Guggenheim, I.Prigogine - kapaliny

Termodynamika a aplikovaná mechanika

A.Malijevský: Statistická termodynamika. Skripta VŠChT Praha

Termodynamické (makroskopické) chování systému je determinováno chováním částic, které systém tvoří (mikroskopickým stavem systému)

Př.: Tlak je způsoben nárazy molekul na stěny systému – uveďte další příklady

Mikroskopický stav systému – určen polohami a rychlostmi všech částic tvořících systém ($N = 10^{23}$ částic)

Předpoklad: částice nemají žádnou vnitřní strukturu a řídí se zákony klasické (Newtonovy) mechaniky. Platí: ($i = 1, 2, \dots, N$)

$$F_{x,i} = m_i (d^2x_i/dt^2) \quad F_{y,i} = m_i (d^2y_i/dt^2) \quad F_{z,i} = m_i (d^2z_i/dt^2), \quad (1)$$

kde $F_{x,i}$, $F_{y,i}$, $F_{z,i}$ jsou složky síly působící na i -tou částici,

x_i , y_i , z_i jsou souřadnice její polohy v čase t

Původ sil: přitahování a odpuzování okolních částic.

Termodynamika a aplikovaná mechanika

- Známe-li síly, polohy a rychlosti částic v rovnici (1) v počátečním okamžiku $t = 0$, můžeme řešit soustavu $3N$ diferenciálních rovnic (1).
- Řešením jsou polohy a rychlosti částic v okamžiku t , z nichž lze určit hodnoty termodynamických veličin v daném čase.

(Př.: Tlak lze určit jako sílu na jednotkovou plochu stěny nádoby.)

Proč to takto nejde řešit?

1. Příčina technická: neexistuje a v předvídatelné době nebude existovat vhodný počítač (paměťové medium) pro řešení takové soustavy (10^{23}) diferenciálních rovnic (1).

(Př.: Odhad doby řešení soustavy 10^{23} rovnic, trvá-li jedna aritmetická operace $1 \mu\text{s}$.)

2. Příčina principiální: počáteční polohy a rychlosti částic nejsou nikdy známy s absolutní přesností. Nepřesnosti vstupních veličin způsobují velké nepřesnosti ve výsledcích - termodynamické veličiny na nich závislé se stávají statistickými – molekulární chaos

(Př.: Pohyb kulečnickové koule bez tření po stole, závislost na chybě určení počátečního směru.)

Klasická termodynamika a statistická termodynamika

Klasická termodynamika

System jako černá skříňka: př.: změna teploty uzavřeného systému má za následek změnu tlaku v systému

Statistická termodynamika

Spojení **mikroskopických** vlastností atomů (spektra, chemická vazba, délka vazeb, rotace a vibrace molekul) s jejich **makroskopickým** popisem v termodynamických pojmech (vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie, entropie, teplota, tlak)

Statistická termodynamika

Rovnovážná - nerovnovážná

Klasická: molekuly se řídí Newtonovými
pohybovými rovnicemi

Kvantová: molekuly se řídí Schrödingerovou
rovnici

Současná statistická termodynamika

Molekulové simulace, skládání proteinů,
struktura DNA, morfogeneze, kooperativní
chování živých bytostí,
finančnictví, ekonomie, sociologie, doprava,
politika.....

Základní postuláty

Časový průměr mechanické vlastnosti M termodynamického systému je roven souborovému průměru této vlastnosti:

$$\langle M_i \rangle = \sum_j p_j M_j$$

Dokázáno pro rovnovážné systémy. Ilustrace: složení atmosféry.

V souboru se stálým počtem částic, stálým objemem a stálou energií mají všechny možné kvantové stavy stejnou pravděpodobnost p :

$$p_i = p_j \quad [N, V, E]$$

Základní pojmy

Populace stavu:

(průměrný) počet molekul, které obsazují daný stav (n_i)

Konfigurace soustavy (okamžitá):

množina populací s danou energií

Váha stavu:

Počet způsobů, jimiž lze danou konfiguraci realizovat ($N = \sum n_i$)

$$W = N! / \prod_i n_i! \quad (0! = 1)$$

Př.: Rozdělte 4 identické objekty ($N=4$) do 4 boxů:

Řešení: 4,0,0,0 ($W=1$), 3,1,0,0 ($W=4$), 2,2,0,0 ($W=6$), 1,1,1,1 ($W=24$)

Př.: Rozdělte 18 identických objektů do 6 boxů a vypočtěte váhu dominantní konfigurace

Řešení: $W_{\max} = 18! / (3!)^6 = 18! / 46656 = 6.402373706 \cdot 10^{15} / 46656 = 1.37225088 \cdot 10^{11}$

Dominantní konfigurace

Konfigurace s největší vahou se určí jako maximum $W(n_i)$ za dvou omezujících podmínek:

- Konstantní celková energie: $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$
- Konstantní celkový počet částic: $N = \sum_i n_i$

Úloha podmíněné minimalizace se řeší

Lagrangeovou metodou neurčitých multiplikátorů

Podobná úloha: kinetická teorie plynů – Základní kurz FCh

Rozdělení rychlostí molekul

Spojitě, (nekvantované), rozdělení rychlostí

- **Pojmy: Pravděpodobnost, že X leží mezi X_0 a (X_0+dX) je $f(X_0)dX$, kde $f(X)$ je rozdělovací funkce X (normovaná na 1)**
- **Střední hodnota: $\langle X \rangle = \int X \cdot f(X) dX$ (integrace od 0 do ∞)**
- **Pravděpodobnost nezávislých jevů X a Y je $f(X,Y) = f(X) \cdot f(Y)$
- součin pravděpodobnosti**

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí molekul

- Rozdělení složek rychlosti molekul ideálního plynu (podobnost s rozdělením energií ve statistické termodynamice):

- Složky rychlosti jsou nezávislé:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

$$f - \text{závisí na } v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$f(v) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

Takovou vlastnost má exponenciální funkce

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení molekulárních rychlostí:

$$f(v_x) = (m/(2\pi kT))^{1/2} \cdot \exp(-(mv_x^2)/(2kT))$$

$$f(v) = 4\pi v^2 (m/(2\pi kT))^{3/2} \exp(-mv^2/(2kT))$$

- Nejpravděpodobnější rychlost

$$c^* = ((2kT)/m)^{1/2}$$

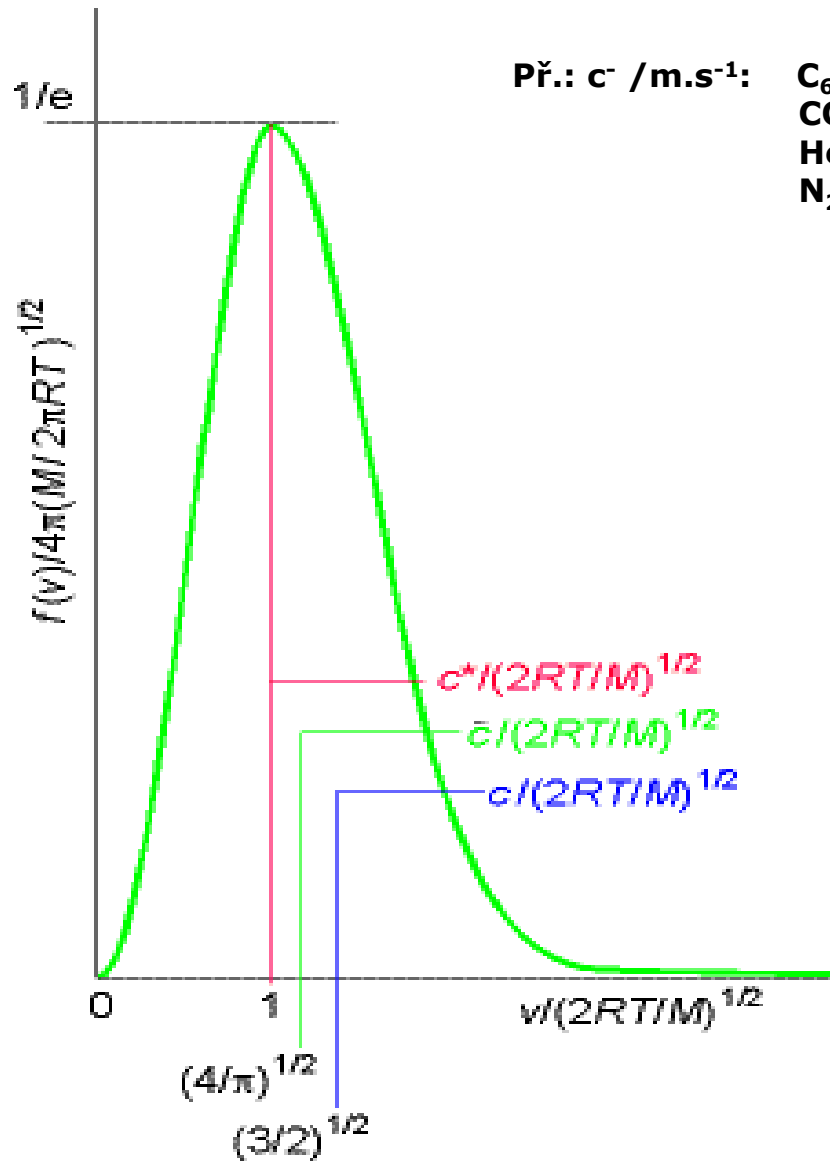
- Průměrná rychlost

$$c^- = ((8kT)/(\pi m))^{1/2} \quad (1,128 \cdot c^*) \quad = c^* (4/\pi)^{1/2}$$

- Střední kvadratická rychlost

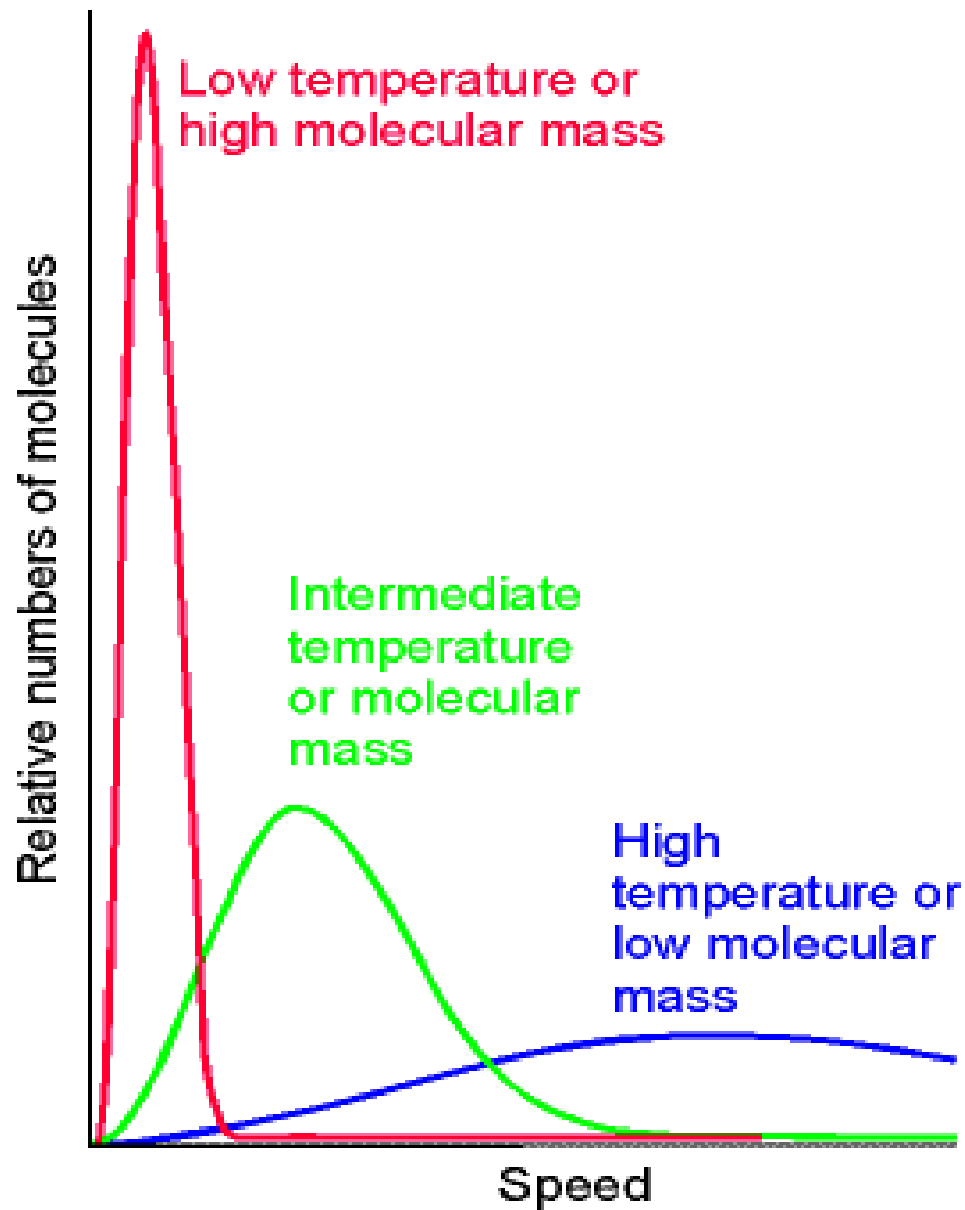
$$c = ((3kT)/m)^{1/2} \quad (1,225 \cdot c^*) \quad = c^* (3/2)^{1/2}$$

Nejpravděpodobnější, průměrná a střední kvadratická rychlost molekul

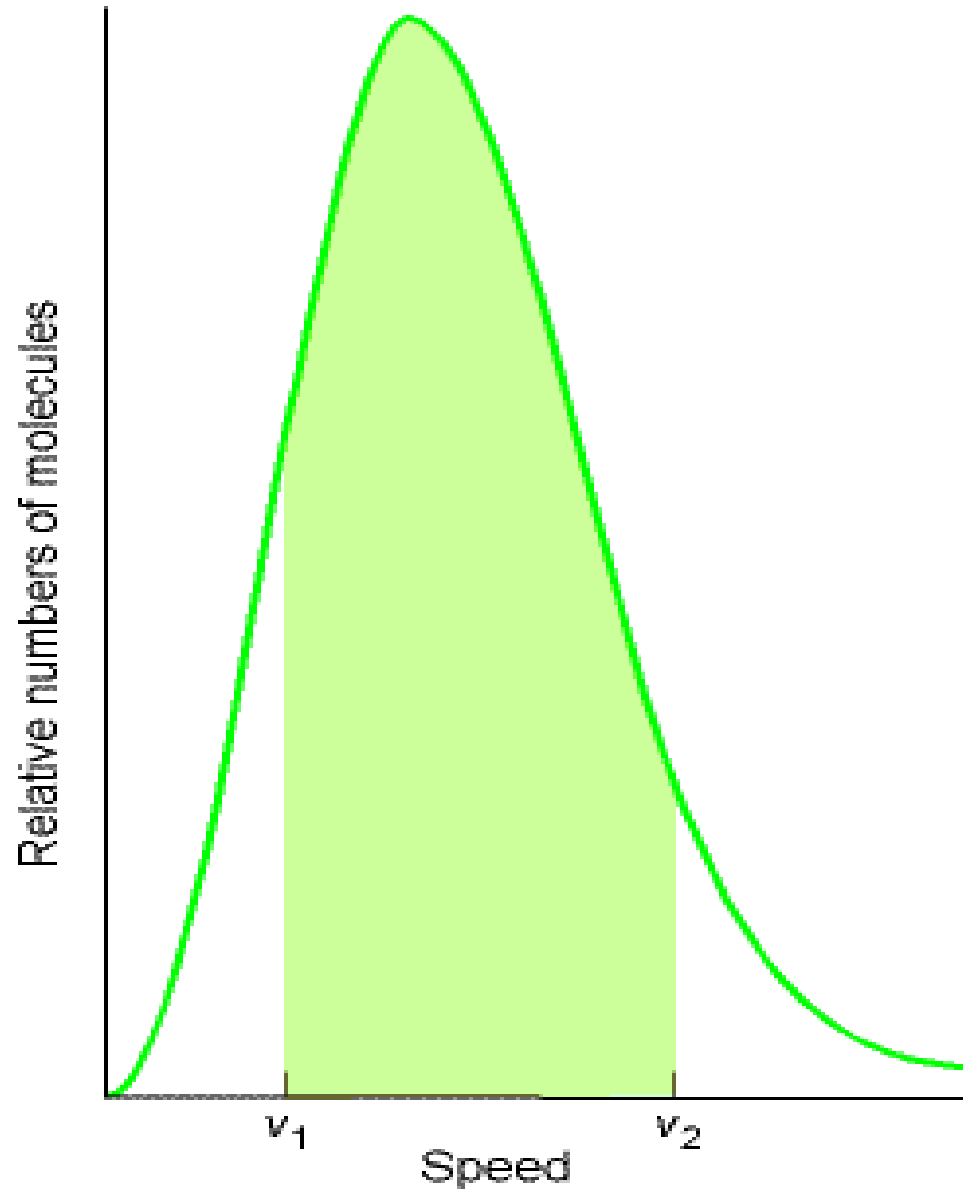


Př.: c^* /m.s ⁻¹ :	C ₆ H ₆	284	(298,15 K)
	CO ₂	379	
	He	1256	
	N ₂ , CO	475	

Vliv teploty a hmotnosti molekul na rozdělení rychlosti molekul - schema



Počet molekul s rychlostí ve zvoleném intervalu



Lagrangeova metoda neurčitých multiplikátorů (pokračování)

$$d\ln W = \sum_i (\partial \ln W / \partial n_i) dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

α, β - neurčité multiplikátory – nutno určit

úprava:

$$d\ln W = \sum_i (\partial \ln W / \partial n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i) dn_i = 0$$

n_i jsou nezávislá, podmínka extrému platí pro jednotlivá n_i :

$$\partial \ln W / \partial n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

Stirlingova aproximace

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2}(\ln 2\pi + \ln n),$$

pro velká n :

$$\ln n! = n \ln n - n$$

Pro váhu konfigurace W dostaneme:

$$\ln W = (N \ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$$

$$d \ln W / dn_i = -(d \sum_i n_i / dn_i) \ln n_i - (d \sum_i \ln n_i / dn_i) n_i = -\ln (n_i / N)$$

Pravděpodobnost výskytu populace n_i v množině populací

(v dané konfiguraci): $(\partial \ln W / \partial n_i + \alpha - \beta \epsilon_i = 0)$

$$p_i = n_i / N = e^{(\alpha - \beta \epsilon_i)}$$

Určení koeficientů α , β

Platí:

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

a tedy:

$$e^{\alpha} = 1 / \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Dosazením zpět do vztahu pro p_i :

$$p_i = e^{-\beta \varepsilon_i} / \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad n_i = 1/e^{\varepsilon_i/kT}$$

Boltzmannovo rozdělení populací

($\beta=1/kT$ – odvodíme později (L3)),

k = Boltzmannova konstanta = $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

N – Avogadrova konstanta = $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

R = plynová konstanta = $k \cdot N = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Fyzikální statistiky (L5)

Částice:

nerozlišitelné částice

bosony (celočíslný spin)

fermiony (poločíslný spin)

obsazení hladin energie
bez omezení

omezené obsazení hladin
energie ($n > 1$)

jen jedna částice na energetické
hladině (Pauliho princip)

Statistika:

Maxwell-Boltzmann

Bose-Einstein

Fermi –Dirac

symetrická vlnová funkce

antisymetrická vlnová funkce

$$n_i = 1/e^{(\alpha+\beta\varepsilon_i)/kT}$$

$$n_i = 1/e^{(\alpha+\beta\varepsilon_i)/kT} - 1$$

$$n_i = 1/e^{(\alpha+\beta\varepsilon_i)/kT} + 1$$

Molekulární partiční funkce

Vztah:

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \beta = 1/kT$$

nazýváme molekulární partiční funkcí
(předpoklad: neinteragující molekuly)

- **Příklad:** Napište výraz pro partiční funkci lineární molekuly (HCl), v aproximaci tuhého rotoru.

- **Řešení:** Kvantování energetických stavů tuhého rotoru je následující:

$\varepsilon_j = hcBJ(j+1)$, kde $j=0,1,2,\dots$ jsou rotační kvantová čísla a každá j -tá hladina sestává z **(2j+1) degenerovaných stavů**

(j -krát degenerovaný stav znamená, že má j -stavů stejnou energii).

Řešením je tedy: $q = \sum_j (2j+1)e^{-\beta hcBJ(j+1)}$

- **Příklad:** Napište partiční funkci systému se dvěma hladinami energie, dolní stav ($\varepsilon_0 = 0$) není degenerovaný, horní stav (ε) je dvojnásobně degenerovaný.
- **Řešení:** $q = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon}$

Chování partiční funkce v závislosti na teplotě

$$T \rightarrow 0$$

$$\lim q = g_0 e^{-\beta \varepsilon_0} + \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = g_0 \quad (\varepsilon_0 = 0)$$

$$T \rightarrow \infty$$

$$\lim q = g_0 + \sum_{i=0}^i g_i \quad (\text{obecně: } \rightarrow \infty)$$

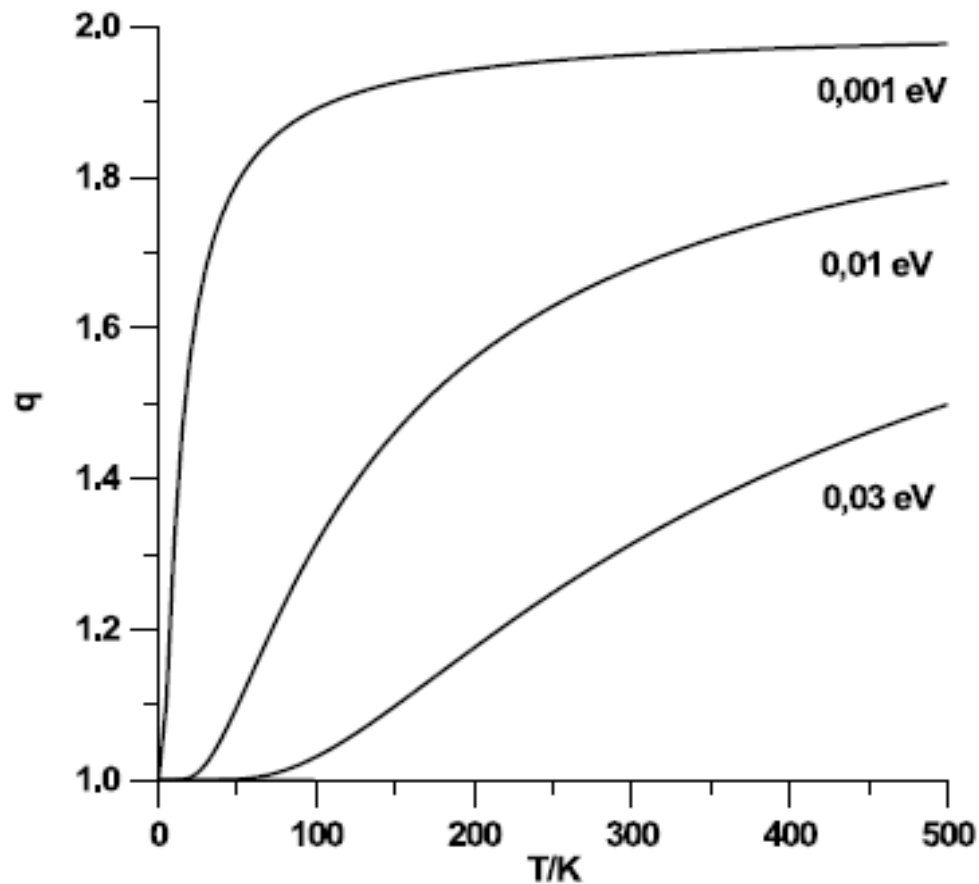
g_0, g_i – degenerace stavů

Příklad:

Soustava se 2 stavy (např. nedegenerované spinové hladiny radikálu v mag. poli $m_s = \pm 1/2$).

Řešení: $q = 1 + e^{-\beta \varepsilon}$ rostoucí funkce od 1 do 2 – viz graf ²⁶

Chování partiční funkce v závislosti na teplotě (graf)



Obrázek 3.1: Partiční funkce pro dvouhladinový systém při různých hodnotách energie ϵ .

„Vysoká“ a „nízká“ teplota pro partiční funkci q

Ve smyslu partiční funkce je „vysoká“ teplota

$$T \gg \varepsilon/k$$

a „nízká“ teplota

$$T \ll \varepsilon/k$$

Molekulární partiční funkce udává počet stavů **termálně dosažitelných** molekulou při dané teplotě soustavy.

Význam partiční funkce

- Partiční funkce umožňuje statistické vyjádření termodynamických funkcí souborů molekul
- (následující lekce)

Shrnutí

Postuláty statistické termodynamiky

Populace, konfigurace a váha stavu:

$$W = N! / \prod_i n_i!$$

Boltzmannovo rozdělení populací n_i

$$p_i = e^{-\beta \varepsilon_i} / \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad n_i = e^{-\beta \varepsilon_i} = 1/e^{\varepsilon_i/kT}$$

Stavová (partiční) funkce

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \beta = 1/kT$$

Vysoká a nízká teplota z hlediska partiční funkce

$$T \gg \varepsilon/k, \quad T \ll \varepsilon/k$$