

# C7790

# Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

## 6. Statistická termodynamika

Petr Kulhánek

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

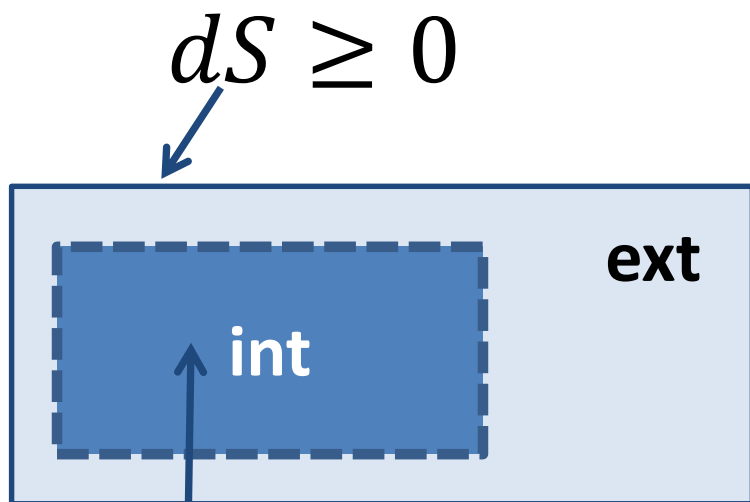
# Opakování

# Samovolnost děje

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Pro **izolovaný systém** je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

V **izolovaném systému** entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.



$$\Delta G < 0$$

spontánní děj  
samovolný děj

$$\Delta G = 0$$

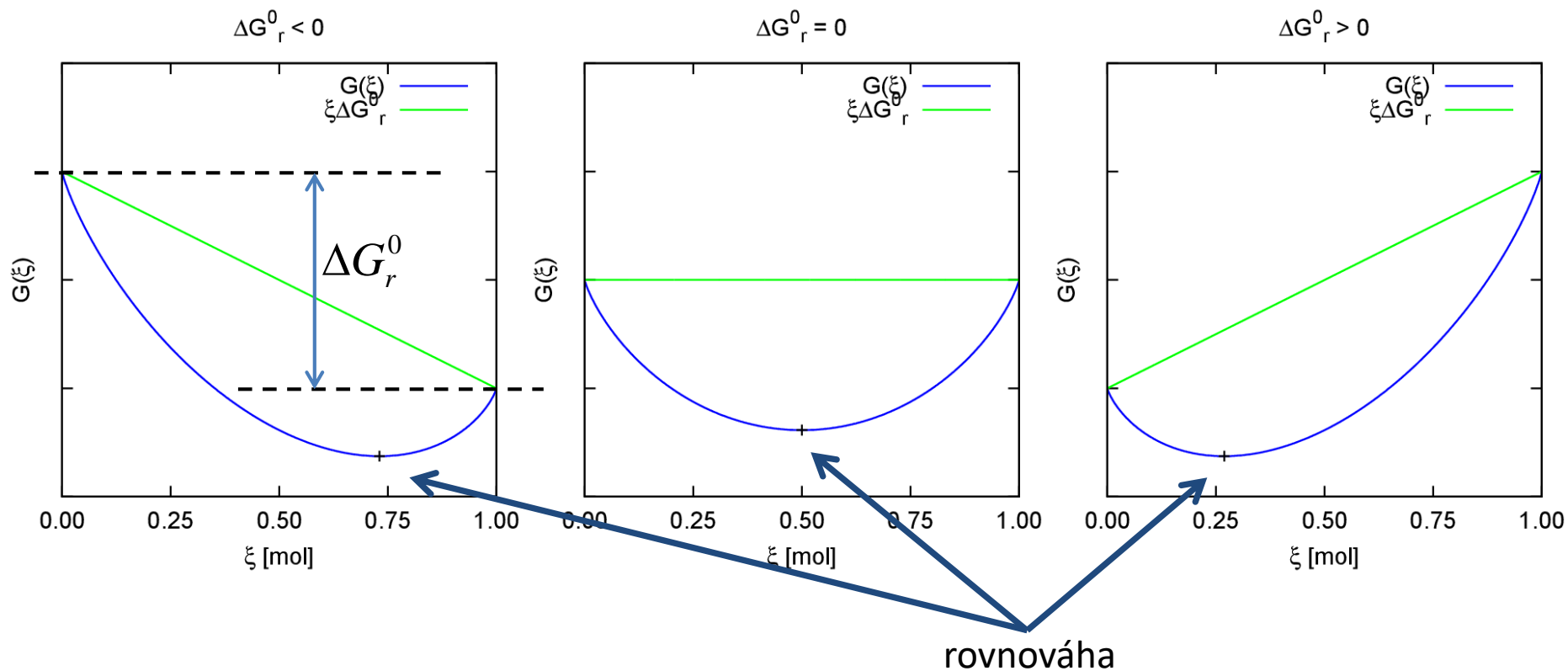
systém je v rovnováze

$$\Delta G > 0$$

nespontánní děj  
nesamovolný děj

Změna Gibbsovy energie systému souvisí se **změnou entropie systému včetně jeho okolí**.

# Rovnováha



- Při ustanovování rovnováhy z výchozího nebo koncového stavu, je změna Gibbsovy energie vždy záporná bez ohledu na to, jestli je standardní reakční Gibbsova energie nulová či kladná.

- Ustanovení rovnováhy je tedy samovolný proces.

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

# Standardní stavy

Aktivita vyjadřuje **efektivní množství látky vůči standardnímu stavu**.

roztoky 
$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \approx \frac{c_i}{c^0}$$

pevné a kapalně látky za standardního stavu:

$$a_i = 1$$

**Standardní stav (IUPAC):**

$$p^0 = 100 \text{ kPa}$$

$$c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ M}$$

**Standardní chemický potenciál** je změna Gibbsovy energie, která je spojena se vznikem jednoho molu látky ve **standardním stavu**.

Změna Gibbsovy energie se nejčastěji vyjadřuje ve formě **standardní slučovací Gibbsovy energie**, což je změna Gibbsovy energie, která odpovídá vzniku jednoho molu látky z jednotlivých **chemických prvků ve standardním stavu**.

Chemické prvky ve standardním stavu mají nulovou slučovací Gibbsovu energii (jedná se o definici referenčního stavu).

# Cvičení

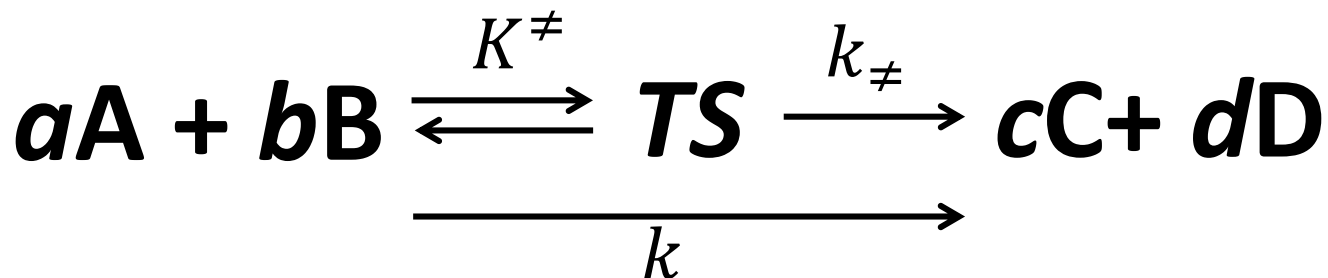
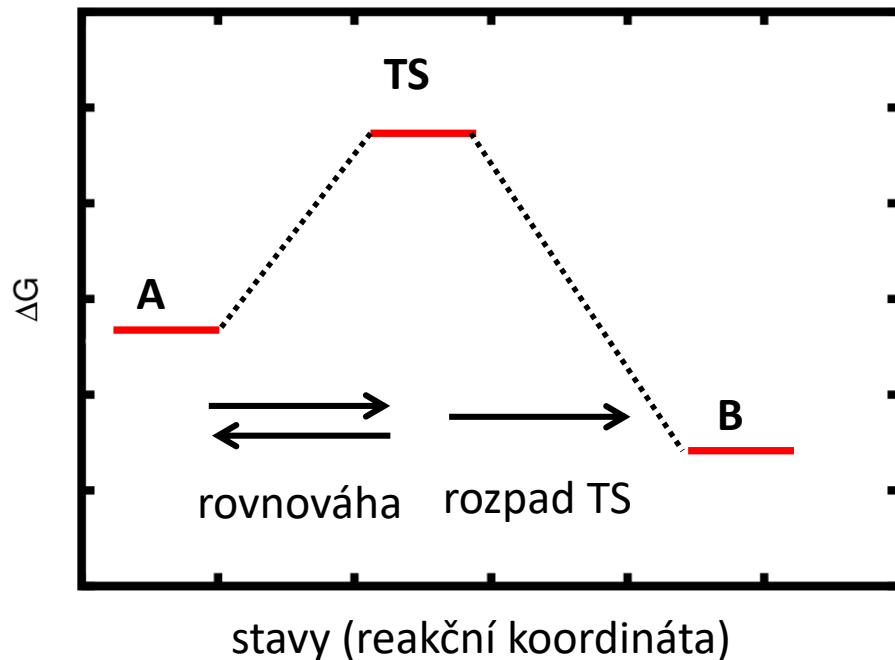
Určete pH roztoku kyseliny octové ( $pK_a=4,76$ ) o koncentraci 0,001 M.

# Teorie aktivovaného komplexu

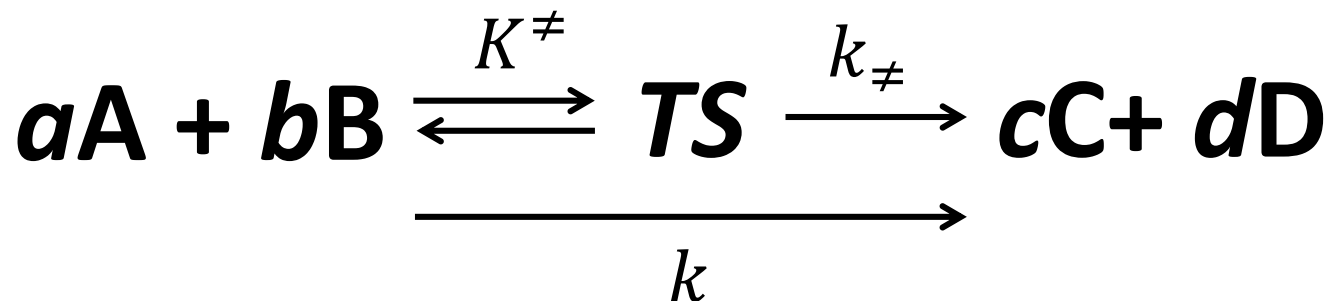
Teorie aktivovaného komplexu **popisuje kinetiku elementární reakce:**

## Předpoklady:

- aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozím stavem
- aktivovaný komplex se rozpadá na produkty a reaktanty
- pro odvození je použit aparát statistické termodynamiky



# Eyringova rovnice



Eyringova rovnice

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Rychlostní rovnice:

$$v = \frac{1}{-a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

rychlostní konstanta

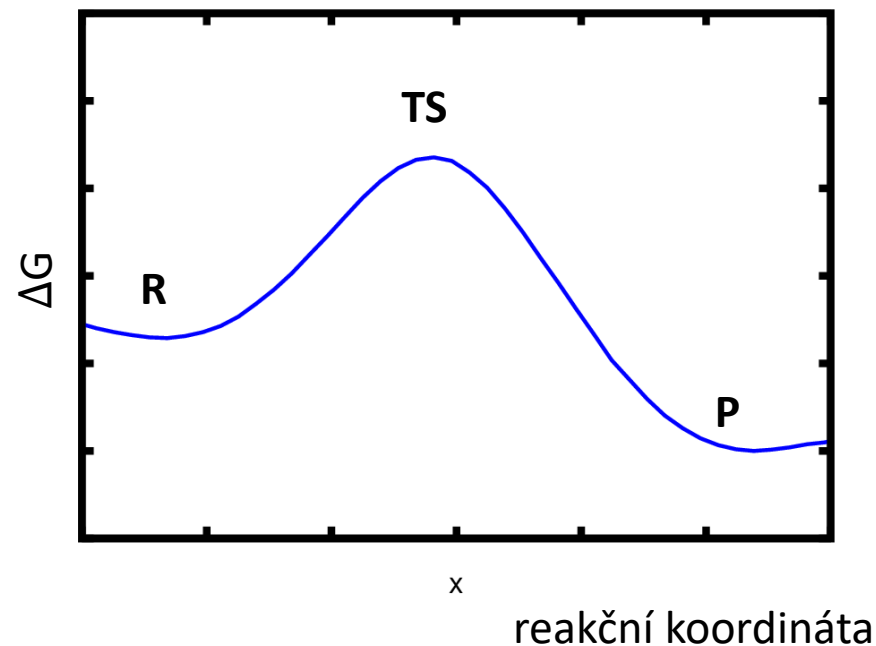
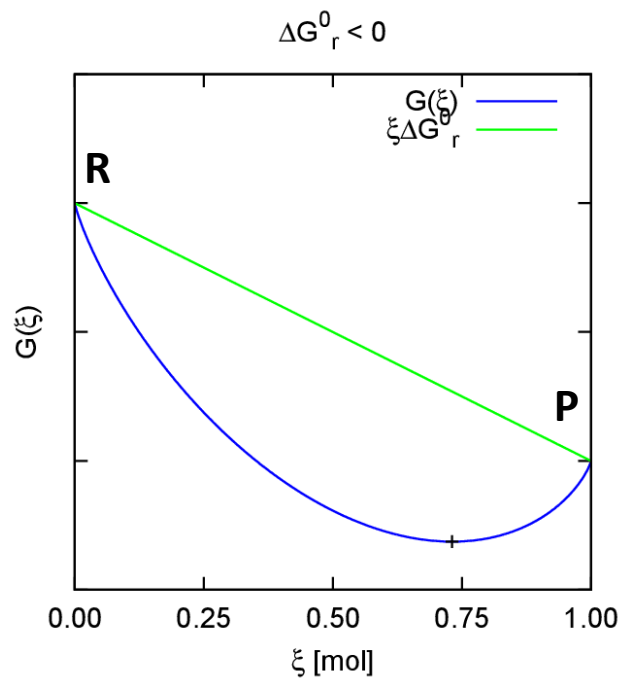


# Domácí úkoly

---



# Srovnání energetických diagramů



Jaký je fundamentální rozdíl mezi diagramy?

# Úvod

# Dva přístupy k okolnímu světu

- makroskopický (látky a směsi, termodynamika)
- mikroskopický (atomy a molekuly, kvantová mechanika, klasická mechanika)

## Termodynamika

- stavové veličiny
- stavové rovnice
- termodynamické věty

## Mechanika

- částice a interakce mezi nimi
- pohybové rovnice

# Fenomenologický vs statistický přístup

## Fenomenologický přístup:

Termodynamika zkoumá vzájemné vztahy mezi veličinami, které charakterizují makroskopický stav systému a změny těchto veličin při fyzikálních dějích. **Mnohé z vlastností systému lze objasnit bez dokonalé znalosti jeho vnitřní struktury.** Vychází se z několika axiomaticky vyslovených (a experimentálně potvrzených) pouček, které, v souvislosti se známými vlastnostmi systému, posloužily k odvození dalších vlastností a vztahů. Stav systému se popisuje pomocí stavových veličin a rovnic, které určují vztahy mezi jednotlivými stavovými veličinami.

## Statistický přístup:

Statistická fyzika (statistická mechanika) uvádí do vztahu dvě úrovně popisu fyzikální reality a to úroveň makroskopickou a mikroskopickou. V tradičnějším pojetí se zabývá zkoumáním vlastností makroskopických systémů či soustav, přičemž bere v úvahu mikroskopickou strukturu těchto systémů (**statistická termodynamika**). Zakladateli byli Ludwig Boltzmann a Josiah Willard Gibbs.

# Statistická termodynamika

# System a jeho vlastnosti

Uvažujme systém, který se může nacházet v celé řadě mikrostavů (**jedná se o kvantově-mechanické stavy celého systému** – tj. všech molekul či atomů systému), které se v čase mění.

Pozorovatelnou hodnotou veličiny  $M$  systému je pak **časový průměr** přes mikrostavy, které systém postupně nabývá v čase:

$$\overline{M} = \frac{1}{t_{tot}} \int_0^{t_{tot}} M(t) dt$$

kde  $M(t)$  je hodnota veličiny  $M$  v mikrostavu, který systém nabývá v čase  $t$ .

Pokud je systém v rovnováze, tak pro dostatečně dlouhou doby měření  $t_{tot}$  je průměrná hodnota pozorovatelné veličiny konstantní.

$$\frac{d\overline{M}(t_{tot})}{dt_{tot}} = 0$$

# Časový vs souborový průměr

Vyčíslení  $M(t)$  však vyžaduje řešení pohybových rovnic, což je neřešitelný úkol s ohledem na velký počet částic (atomů, molekul), ze kterých se systém skládá.

Z tohoto důvodu se ve statistické termodynamice místo časového průměru používá **souborový průměr** veličiny:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^K p_i M_i$$

$p_i$  – pravděpodobnost výskytu systému v mikrostavu  $i$   
 $M_i$  – hodnota mechanické veličiny v mikrostavu  $i$   
 $K$  – počet mikrostavů

**Ergodická hypotéza** (postulát) tvrdí, že oba přístupy výpočtu střední hodnoty (časový a souborový průměr) poskytují stejnou hodnotu.



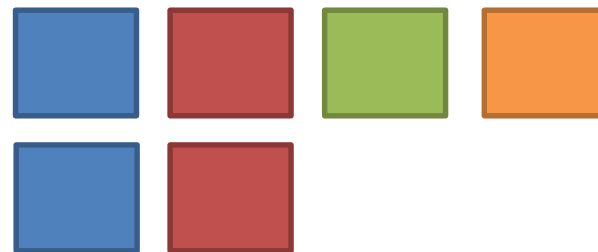
# Časový vs souborový průměr

Časový pohled:



$$\overline{M} = \frac{1}{t_{tot}} \int_0^{t_{tot}} M(t) dt$$

Souborový pohled:



2/6    2/6    1/6    1/6

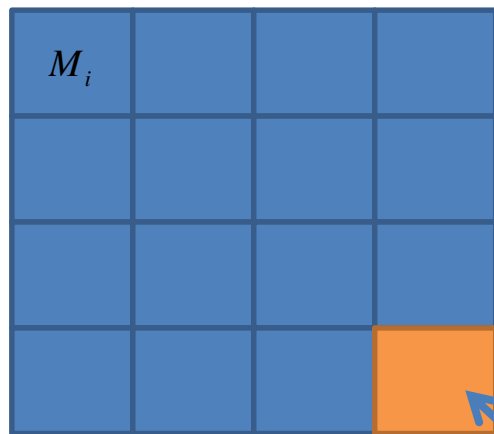
$$\overline{M} = \sum_{i=1}^K p_i M_i$$

Vyčíslením pravděpodobností výskytů  $p_i$  mikrostavů  $M_i$  se zabývá Gibbsova statistická termodynamika.

# Statistický soubor

**Statistický soubor** (Gibbsův ensemble, ansámbl) je **myšlenková konstrukce**, ve které je soubor vytvořen **velkým počtem kopií systému (prototypu)**, jehož termodynamické vlastnosti chceme určit. Každá replika prototypu se v souboru nachází právě v jednom mikrostavu. Interakce mezi replikami prototypu jsou velmi slabé (prakticky je možné je zanedbat), nicméně dostatečné na to, aby se soubor a jeho dílčí části nacházeli v **termodynamické rovnováze**.

## Statistický pohled:



- L – počet kopií prototypu
- K – počet mikrostavů, které může prototyp nabýt
- $n_i$  – počet prototypů v i-tém mikrostavu
- $p_i$  – pravděpodobnost výskytu prototypu v mikrostavu  $i$

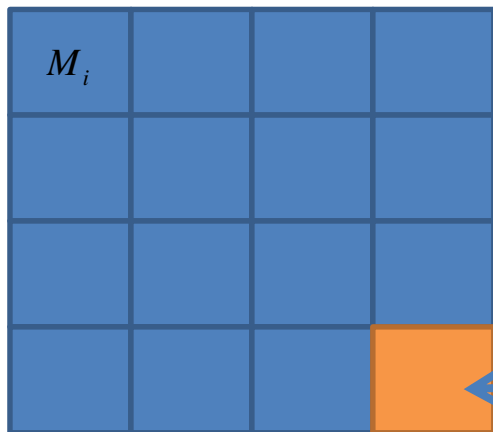
$$\overline{M} = \sum_{i=1}^K p_i M_i \quad p_i = ?$$

## Časový pohled:



$$\overline{M} = \frac{1}{t_{tot}} \int_0^{t_{tot}} M(t) dt$$

# Termodynamické vlastnosti souboru



Interakce mezi replikami prototypu jsou velmi slabé (prakticky je možné je zanedbat), nicméně dostatečné na to, aby se soubor a jeho dílčí části nacházeli v termodynamické rovnováze.

$L$  – počet kopií prototypu

## Intensivní vlastnosti:

$$T_e = T \quad (\text{teplota})$$

$$p_e = p \quad (\text{tlak})$$

## Extensivní vlastnosti:

$$U_e = LU \quad (\text{vnitřní energie})$$

$$S_e = LS \quad (\text{entropie})$$

$$F_e = LF \quad (\text{Helmholtzova energie})$$

vlastnost statistického souboru

vlastnost prototypu (systému)

# Pravděpodobnost výskytu mikrostavu

Pravděpodobnost výskytu mikrostavu:

$$~~p_i = \frac{n_i}{L}~~$$

nevede k cíli

Pravděpodobnost výskytu mikrostavu v souboru uvažujme jako vážený průměr přes všechny možné realizace (rozdělení mikrostavů) souboru:

$$p_i = \frac{\sum_j^{realizace} W_j \left( \frac{n_{i,j}}{L} \right)}{\sum_j^{realizace} W_j}$$

← pravděpodobnost pro rozdělení s vahou  $W_j$

# Počet realizací statistického souboru

Statistický soubor je možné vytvořit různými způsoby. Počet možných realizací je pro daný počet prototypů v daném mikrostavu  $n_i$  (rozdělení mikrostavů) dán **statistickou váhou rozdělení  $W$** :

$$W(n_1, \dots, n_K) = \frac{L!}{\prod_{i=1}^K n_i!}$$

rozdělení mikrostavů

počet všech kombinací

L – počet kopií prototypu  
K – počet mikrostavů  
 $n_i$  – počet prototypů v  $i$ -tém mikrostavu

korekce na nerozlišitelnost jednotlivých mikrostavů

Protože  $L$  je velké číslo, existuje realizace, pro kterou statistická váha rozdělení  $W^*$  dominuje nad ostatními.

$$W^*(n_1^*, \dots, n_K^*) \gg W_{ostatní}$$

# Počet realizací statistického souboru



$$n_1 = 3$$

$$n_2 = 1$$

$$W = 4$$



$$n_1 = 2$$

$$n_2 = 2$$

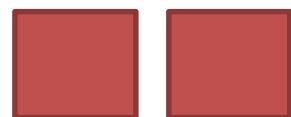
$$W = 6$$



$$n_1 = 1$$

$$n_2 = 3$$

$$W = 4$$



$$n_1 = 0$$

$$n_2 = 4$$

$$W = 1$$



$$L = 4 \longrightarrow 4! = 24$$

Rozepište možné realizace souboru.

# Maximum statistické váhy

$$W^*(n_1^*, \dots, n_K^*) = \frac{L!}{\prod_{i=1}^K n_i!} \rightarrow \max!$$

Hledáme takové zastoupení mikrostavů, při kterém statistická váha nabývá svého maxima.

Pravděpodobnost výskytu mikrostavu v realizaci souboru s maximální statistickou váhou:

$$p_i = \frac{\sum_j^{realizace} W_j \frac{n_{i,j}}{L}}{\sum_j^{realizace} W_j} \approx \frac{W^*}{W^*} \frac{n_i^*}{L} = \frac{n_i^*}{L}$$

$$W^*(n_1^*, \dots, n_K^*) \gg W_{ostatní}$$

Existuje právě jedno rozdělení mikrostavů prototypu, které jednoznačně určuje nejpravděpodobnější složení statistického souboru a tudíž termodynamické vlastnosti prototypu.

# Typy statistických souborů

Při hledání maximální statistické váhy je nutné zohlednit vazebné podmínky, které vymezují vlastnosti statistického souboru.

Nejčastější typy statistických souborů zahrnují:

- **mikrokanonický soubor (NVE)** – prototyp souboru obsahuje konstantní počet částic, má konstantní objem a energii
- **kanonický soubor (NVT)** – prototyp souboru obsahuje konstantní počet částic, má konstantní objem a teplotu
- **grandkanonický soubor ( $\mu VT$ )** – prototyp souboru má konstantní chemický potenciál, objem a teplotu



# Kanonický soubor

prototyp

NVT	NVT	NVT	NVT
NVT	NVT	NVT	NVT
NVT	NVT	NVT	NVT
NVT	NVT	NVT	NVT

Uvažujme systém (**prototyp**), který má konstantní počet molekul a stálý objem.

Energie souboru je rovna (kopie spolu neinteragují) součtu energií dílčích systémů:

$$E = \sum_{i=1}^L E_i$$

# Statistická váha a entropie

Lze ukázat, že statistická váha  $W$  souvisí s entropií statistického souboru  $S_e$ .

$$S_e = k_B \ln W$$

$k_B$  – Boltzmannova konstanta  $k_B$  – souvisí s **definicí absolutní teploty**

Hledání maximální statistické váhy je tedy ekvivalentní **nalezení stavu souboru s maximální entropií** (platí i prototyp) .

- 1)  $W$  závisí pouze na stavu systému, musí se tedy jednat o stavovou funkci
- 2)  $W$  souvisí s extensivní stavovou funkcí



dva statistické soubory v termodynamické rovnováze

$$W = W_A W_B \longrightarrow \ln W = \ln W_A W_B = \ln W_A + \ln W_B$$

$$S = S_A + S_B$$

- 3) Při  $T=0$  budou všechny prototypy v jednom mikrostavu (s nejnižší energií),  $W=1 \rightarrow S=0$  (konzistentní s třetí větou termodynamickou).
- 4) Souvislost je konzistentní s ostatními termodynamickými vlastnostmi, kterou budou dále odvozeny.

# Maximum entropie kanonického souboru

$$S_e = k_b \ln W(n_1, \dots, n_K) = k_b \ln \frac{L!}{\prod_{i=1}^K n_i!} \rightarrow \max!$$

Hledáme takové zastoupení mikrostavů (rozdělení), při kterém entropie statistického souboru nabývá svého maxima.

Při hledání maxima se dále využívá **Stirlingovy aproximace**:

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

Extrém musí dále splňovat následující **vazebné podmínky**:

$$E = \sum_{i=1}^K n_i E_i \qquad N = \sum_{i=1}^K n_i$$

# Metoda neurčitých koeficientů

Hledání extrému s vazebnými podmínkami – Lagrangeova metoda

$$\ln W(n_1, \dots, n_K) + \alpha \left( E - \sum_{i=1}^K n_i E_i \right) + \beta \left( N - \sum_{i=1}^K n_i \right) \rightarrow \max!$$

Lagrangeovy multiplikatory

$$\frac{d}{dn_i} \left( \ln W(n_1, \dots, n_K) + \alpha \left( E - \sum_{i=1}^K n_i E_i \right) + \beta \left( N - \sum_{i=1}^K n_i \right) \right) = 0$$

# Výsledek

Dílčí výsledek:

$$n_i^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$$

Lagrangeovy multiplikátory:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Konečný výsledek:

$$p_i^* = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$

$k_B$  – Boltzmannova konstanta  
 $T$  – absolutní teplota

**Kanonická partiční funkce:**

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}$$

jedná se o normovací hodnotu

Pomocí partiční funkce lze určit celou řadu termodynamických vlastností systému.

# Termodynamické vlastnosti

Vnitřní energie:

$$U = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right)_{N,V}$$

$$U = \sum_{i=1}^K E_i p_i^* = \frac{\sum_{i=1}^K E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}} = \frac{\sum_{i=1}^K E_i e^{-\beta E_i}}{Q}$$

Entropie:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

$$F = U - TS$$

Podrobněji: C8863 Výpočty volných energií

Helmholtzova energie F:

$$F = -k_B T \ln Q$$

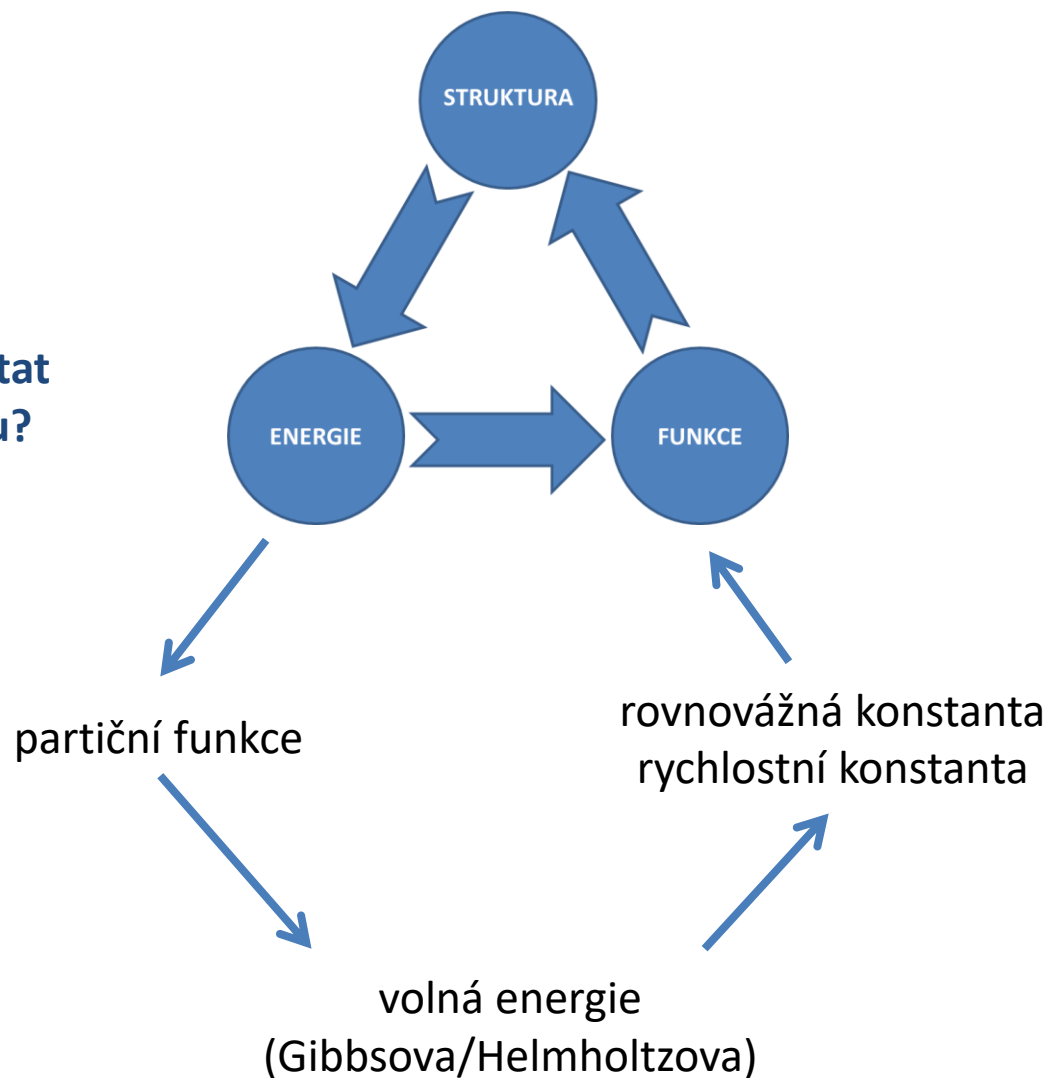
Kanonická partiční funkce:

$$Q = \sum_{j=1}^K e^{-\beta E_j}$$



# Souvislosti

Jak určit/vypočítat energii systému?



# Cvičení

1. Uvažujme systém, který se může vyskytovat pouze v jednom mikrostavu o energii  $E$ . Jakou má Helmholtzovu volnou energii?
2. Za jakých podmínek může dojít k této situaci?
3. Proč má takový systém tendenci nabýt stavu s nejnižší energií?