

# 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

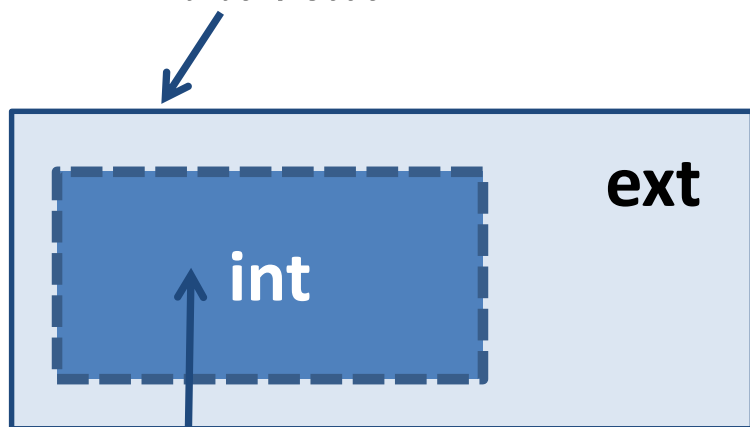
# Samovolnost děje

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.

$$dS_{int+ext} \geq 0$$



$$\Delta G_{int} < 0$$

spontánní děj  
samovolný děj

$$\Delta G_{int} = 0$$

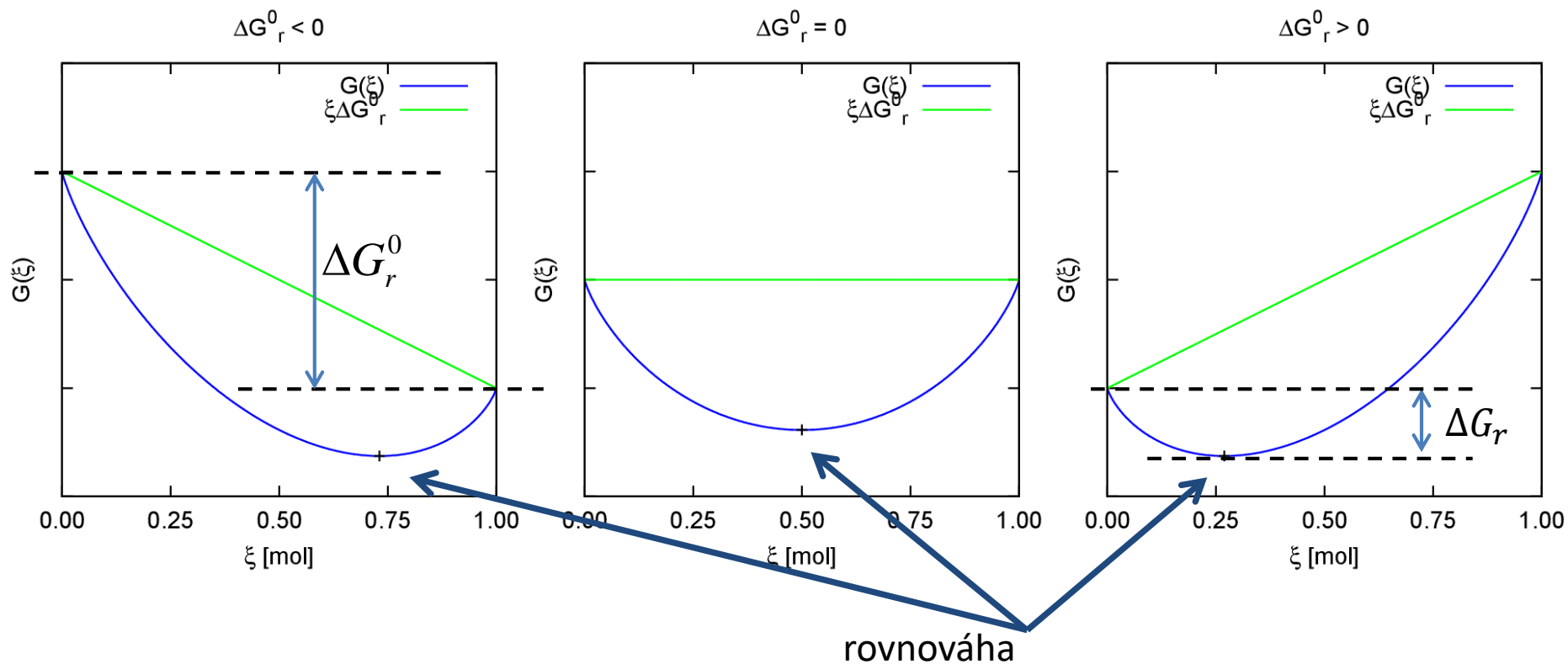
systém je v rovnováze

$$\Delta G_{int} > 0$$

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.

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

$$\Delta G_r^0 \neq \Delta G_r$$

# 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.

# 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 axiomatically 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.

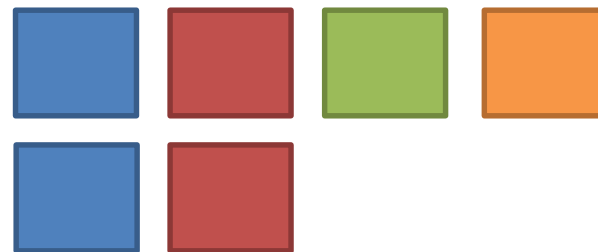
# Časový vs souborový průměr

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

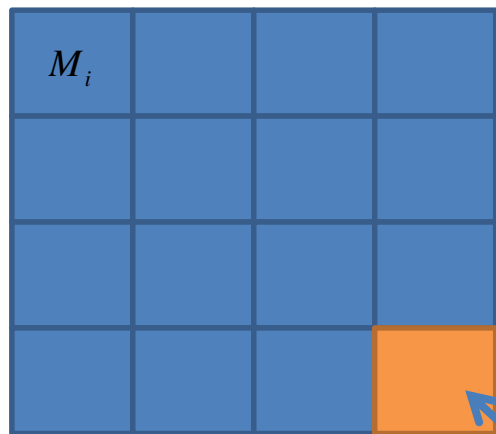
$$\overline{M} = \sum_{i=1}^K p_i M_i$$

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  $i$

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

## Časový pohled:



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

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

kanonický soubor (NVT)

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

← prototyp

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

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

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

$$U_e = LU$$

(vnitřní energie)

$$S_e = LS$$

(entropie)

$$F_e = LF$$

(Helmholtzova energie)

# Statistická váha a entropie

## Statistická váha

počet všech kombinací

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

L – počet kopií prototypu

K – počet mikrostavů

$n_i$  – počet prototypů v i-tém mikrostavu

rozdělení mikrostavů

korekce na nerozlišitelnost jednotlivých mikrostavů

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

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

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).



# Maximum entropie kanonického souboru

Hledáme takové zastoupení mikrostavů (rozdělení), při kterém entropie statistického souboru nabývá svého maxima při splnění vazebných podmínek (celková energie a počet částic).

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

Konečný výsledek:

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

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

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

**Kanonická partiční funkce:**

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

jedná se o normovací hodnotu

# 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:

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

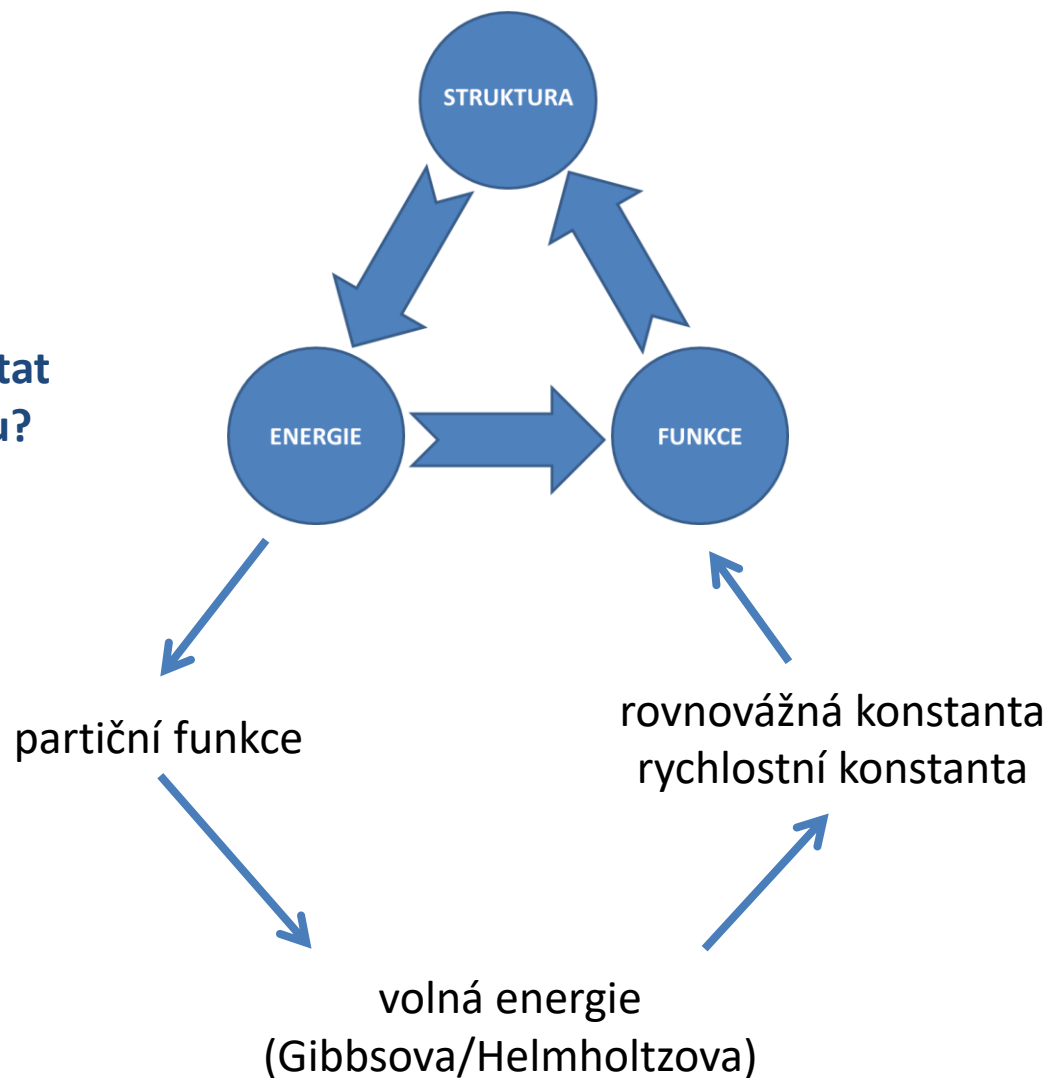
Kanonická partiční funkce:

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



# 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?