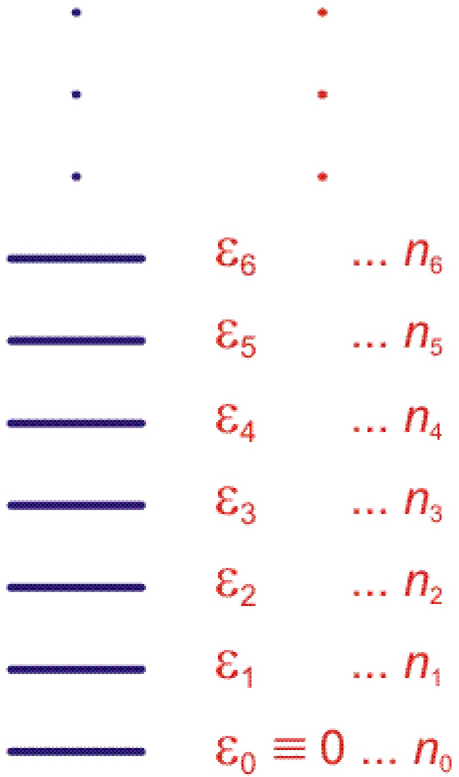
3. Statistická termodynamika

- statistické zákonitosti a popis skutečnosti
- makroskopické chemické systémy – obrovský počet částic
- časové průměry – průměr souboru
- výpočet průměru – pravděpodobnost (*závisí jen na energii*)
- soubor neinteragujících částic (ideální plyn)

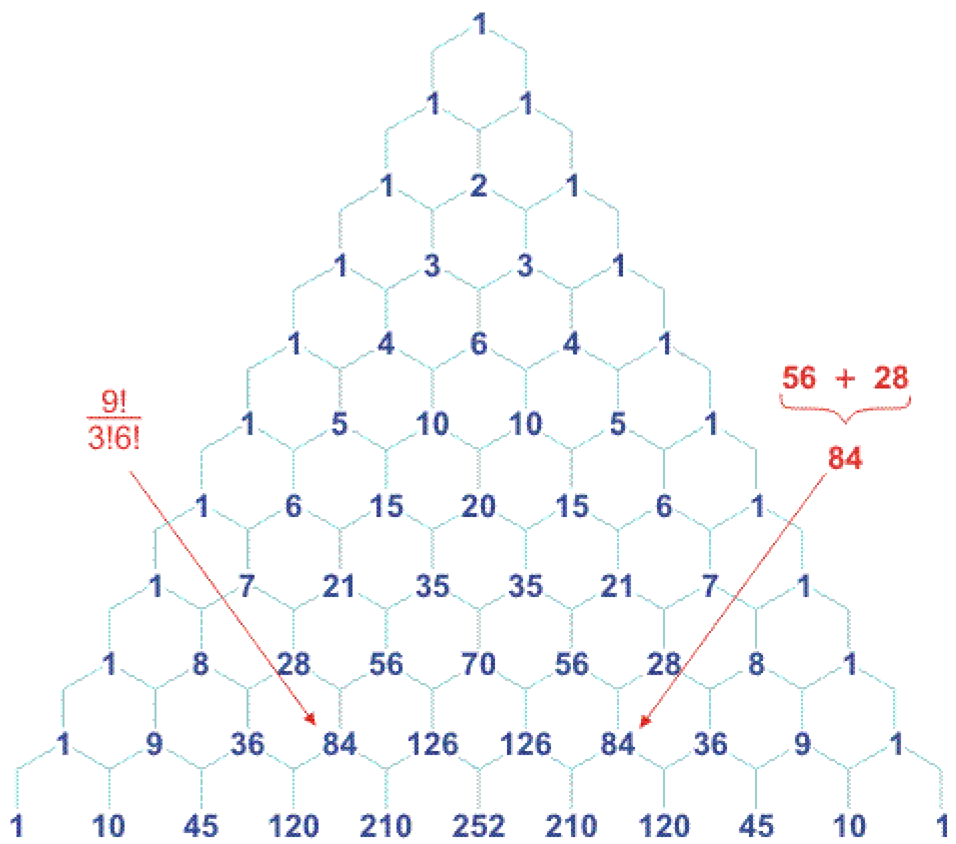
Populace, konfigurace, váha … dominantní konfigurace



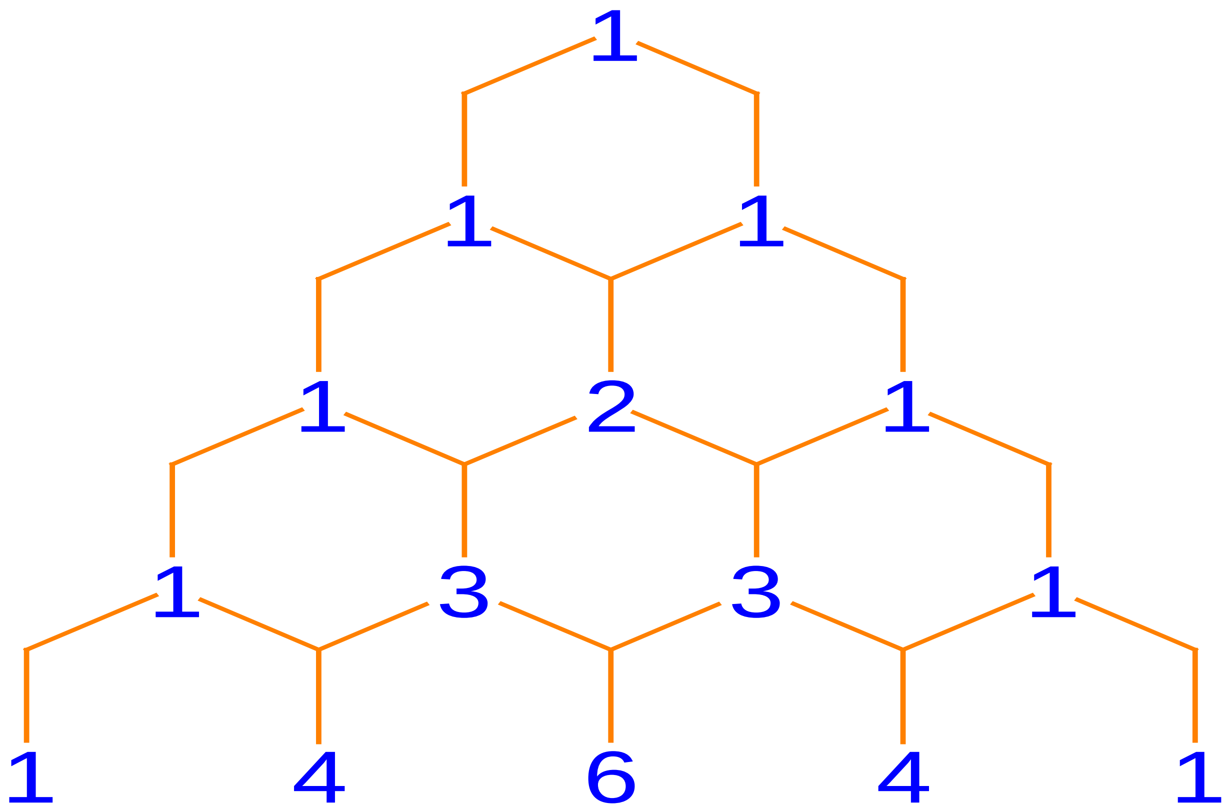
$$W = \frac{N!}{n_0!\,n_1!\,n_2!\,n_3!\,n_4!\ldots}$$

$$W^* = \frac{N!}{n_0^*!\,n_1^*!\,n_2^*!\,n_3^*!\,n_4^*!\ldots}$$

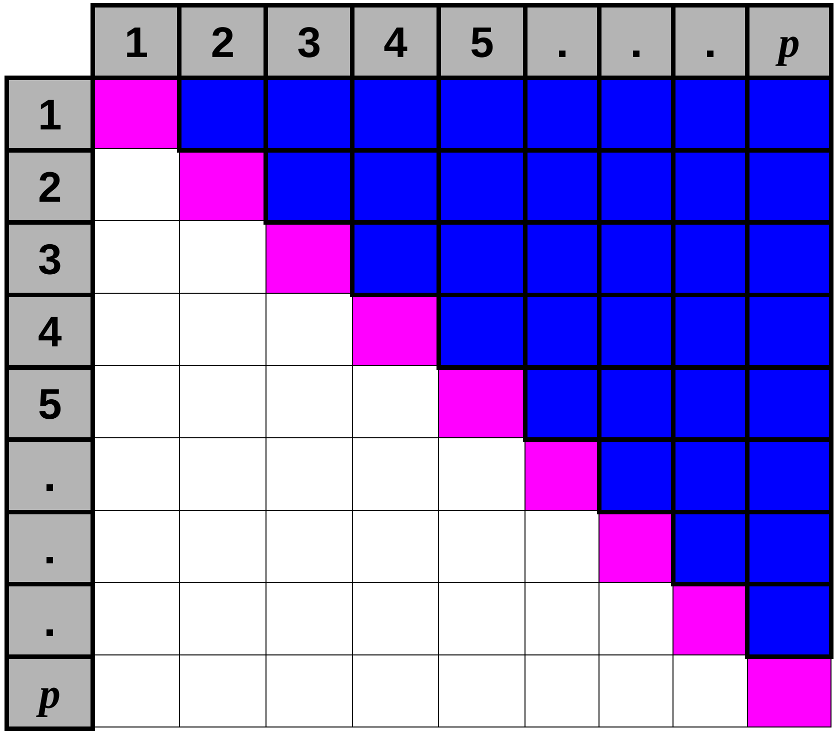
Blaise Pascal



4 mince



$$\frac{4!}{0!4!} \qquad \frac{4!}{1!3!} \qquad \frac{4!}{2!2!} \qquad \frac{4!}{1!3!} \qquad \frac{4!}{0!4!}$$



$$\boxed{\frac{n^2 - n}{2}} = \frac{1}{2}n(n-1) = \frac{n!}{2!(n-2)!} =$$

$$= \frac{n(n-1)\cancel{(n-2)(n-3)\ldots1}}{2!\cancel{(n-2)(n-3)\ldots1}} = \frac{n(n-1)}{2!} = \frac{n(n-1)}{2}$$

vazné podmínky:

$$N = \sum_i n_i = \sum_i n_i^* \quad \& \quad E = \sum_i n_i^* \varepsilon_i$$

maximální W ... dominantní konfigurace ... $W^* = \dfrac{N!}{n_0^*!\,n_1^*!\,n_2^*!\,n_3^*!\,n_4^*!\ldots}$

Boltzmann: $\boxed{n_i^* \propto e^{-\beta\varepsilon_i}}$ $\quad \beta = \dfrac{1}{kT}$

příklad :

(1200 tun desetníků)

2×10^9 objektů rozdělíme do skupin dvěma způsoby:

$\boxed{\mathrm{A}}$ 2×10^6 po 1000
$$W_\mathrm{A} = \frac{\left(2\times10^9\right)!}{(1000!)^{10^6}\,(1000!)^{10^6}}$$

$\boxed{\mathrm{B}}$ 1×10^6 po 1001 & 1×10^6 po 999 ...
$$W_\mathrm{B} = \frac{\left(2\times10^9\right)!}{(1001!)^{10^6}\,(999!)^{10^6}}$$

$$\frac{W_\mathrm{A}}{W_\mathrm{B}} = \frac{(1001!)^{10^6}\,(999!)^{10^6}}{(1000!)^{10^6}\,(1000!)^{10^6}} = \left(\frac{1001}{1000}\right)^{10^6} \approx 1.2\times10^{434}$$

Lagrangova metoda neurčitých násobitelů:

celková energie souboru a počet molekul jsou konstantní: $\sum_j n_j \varepsilon_j = E$, $\sum_j n_j = N$

$W = f\left(n_0, n_1, n_2, n_3, ..\right)$ ... hledáne maximum ... $dW = 0$ ... $W_{max} = W^*$

$\left\{n_0^*, n_1^*, n_2^*, n_3^*, ...\right\}$ ... $W_{max} = W^* = \dfrac{N!}{n_0^*!, n_1^*!, n_2^*!, n_3^*!, ...}$ ... DK

$W \to \ln W :$ $n_j \to n_j + dn_j$ ... $\ln W \to \ln W + d\left(\ln W\right)$

$d\left(\ln W\right) \neq \sum_j \left(\dfrac{\partial \ln W}{\partial n_j}\right) dn_j$ maximum ... $d\left(\ln W\right) = 0$ n_j jsou závislé (vázané)

vazné podmínky: $\sum_j n_j \varepsilon_j = E \Rightarrow \sum_j \varepsilon_j dn_j = 0$ & $\sum_j n_j = N \Rightarrow \sum_j dn_j = 0$

(Lagrange: omezující podmínky se vynásobí konstantou a přičtou k podmínce extrému)

$$d\left(\ln W\right) = \sum_j \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j}\right) dn_j + \alpha \sum_j dn_j - \beta \sum_j E_j dn_j = \sum_j \left\{\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j}\right) + \alpha - \beta \varepsilon_j\right\} dn_j$$

$$d(\ln W) = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right) + \alpha - \beta E_j \right\} dn_j \quad \Rightarrow$$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_j = 0$ podmínka maxima pro každé n_j (nyní nezávislé)

$$\textit{Stirling}: \quad \ln x! \approx x \ln x - x \quad \rightarrow \quad \ln W = \ln \left\{ \frac{N!}{n_0!, n_1!, n_2!, n_3!, \ \ldots} \right\}$$

$$\ln W = \ln N! - \sum_j \ln n_j! \approx \{ N \ln N - N \} - \sum_j \{ n_j \ln n_j - n_j \} =$$

$$= \ln W = N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j \quad \Leftarrow \quad \sum_j n_j = N$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \approx \underbrace{\cancel{\frac{\partial N \ln N}{\partial n_i}}}_{0} - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = \sum_j \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right\}$$

$$\left[\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} = \frac{1}{n_j} \frac{\partial n_j}{\partial n_i}; \quad \frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \delta_{ij} \ \ldots \ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} = 1 \ \ pro\ i = j, \ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} = 0 \ \ pro\ i \neq j \right]$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \approx -(\ln n_i + 1) \approx -\ln n_i \quad \leftarrow \quad [\ln n_i \gg 1]$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \approx -\ln n_i$$

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_j}\right) + \alpha - \beta\varepsilon_j = 0 \quad \text{podmínka maxima} \quad \to \quad -\ln n_i + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \quad pro \quad n_i = n_i^*$$

$$\Rightarrow \quad n_i^* = e^{(\alpha - \beta\varepsilon_i)} = \exp(\alpha)\exp(-\beta\varepsilon_i) \quad \ldots \quad \text{nejpravděpodobnější populace stavu } i$$

určení α: $\sum_i n_i^* = N = \sum_i \exp(\alpha)\exp(-\beta\varepsilon_i) = \exp(\alpha)\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \Rightarrow$

$$\Rightarrow \quad \exp(\alpha) = \frac{N}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} \quad \Rightarrow$$

$$n_i^* = N\frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)} = N\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{N}{q}e^{-\beta\varepsilon_i}; \qquad q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}; \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

... Boltzmannovo rozdělení (q je molekulární partiční funkce)

Boltzmann: $\boxed{n_i^* \propto e^{-\beta\varepsilon_i}}$ $\beta = \dfrac{1}{kT}$

$$n_i^* \propto e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \ldots \quad n_i^* = \text{konst} \times e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$N = \sum_i n_i^* = \text{konst} \times \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

pravděpodobnost: $P_i = \dfrac{n_i^*}{N} = \dfrac{\text{konst} \times e^{-\beta\varepsilon_i}}{\text{konst} \times \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}} = \dfrac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$

$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$ ... partiční funkce (statistická suma)

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \frac{q}{e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{n_i^*}{n_j^*} = e^{-\beta\Delta\varepsilon_{ij}} \qquad \Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j$$

FAKTORIZACE PARTIČNÍ FUNKCE

$$\varepsilon_{\mathrm{i}} = \varepsilon_k^{(e)} + \varepsilon_l^{(v)} + \varepsilon_m^{(r)} + \varepsilon_n^{(t)} \quad \dots \quad q = \sum_i \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_k^{(e)} + \varepsilon_l^{(v)} + \varepsilon_m^{(r)} + \varepsilon_n^{(t)}\right)\right] =$$

$$= \sum_k \exp\left(-\beta\varepsilon_k^{(e)}\right) \times \sum_l \exp\left(-\beta\varepsilon_l^{(v)}\right) \times \sum_m \exp\left(-\beta\varepsilon_m^{(r)}\right) \times \sum_n \exp\left(-\beta\varepsilon_n^{(t)}\right) =$$

$$q = q_e \times q_v \times q_r \times q_t \quad \Leftarrow \quad e^{a+b} = e^a e^b$$

co nám říká partiční funkce?
(je bezrozměrná)

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i \exp\left(-\beta\varepsilon_i\right)$$ ... součet přes stavy $\beta = \dfrac{1}{kT}$

je-li hladina j degenerován g_j-krát (koeficient degenerace):

$$q = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_j g_j \exp\left(-\beta\varepsilon_j\right)$$ ... součet přes hladiny

extrémní chování:

(a) $T \to 0 \Rightarrow \beta \to \infty \Rightarrow q = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_j g_j \dfrac{1}{e^{+\infty\varepsilon_j}} = g_0 + 0 + 0 + 0 + \ldots = g_0$

protože $e^{-\infty\varepsilon_j} = 0$ kromě $e^{-\beta\varepsilon_0} = 1 \Leftarrow \varepsilon_0 \equiv 0$

(b) $T \to \infty \Rightarrow \beta \to 0 \Rightarrow q = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_j g_j \times 1 =$ počet všech stavů $\to \infty$

$\boxed{\text{partiční funkce udává průměrný počet stavů, které jsou za dané } T \text{ dostupné}}$

partiční funkce je obecný, univerzální prostředek popisu ve statistické termodynamice – všechny měřitelné makroskopické veličiny popisující systém můžeme vyjádřit pomocí partiční funkce

$$\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \leftarrow \quad \text{matematika} \qquad P_i = \frac{n_i^*}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \quad \text{Boltzmann}$$

$$E = \sum_i n_i^* \varepsilon_i = \frac{N}{q}\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{N}{q}\sum_i\left(-\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = -\frac{N}{q}\frac{d}{d\beta}\underbrace{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}_{q} =$$

$$E = -\frac{N}{q}\frac{dq}{d\beta} \quad \ldots \quad \ldots \quad \left\{ U - U(0) = -\frac{N}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial\beta}\right)_V = -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial\beta}\right)_V \right\}$$

(řeč byla o molekulární partiční funkci q … neinteragující částice)