

Statistická termodynamika

{ Přednáška 3

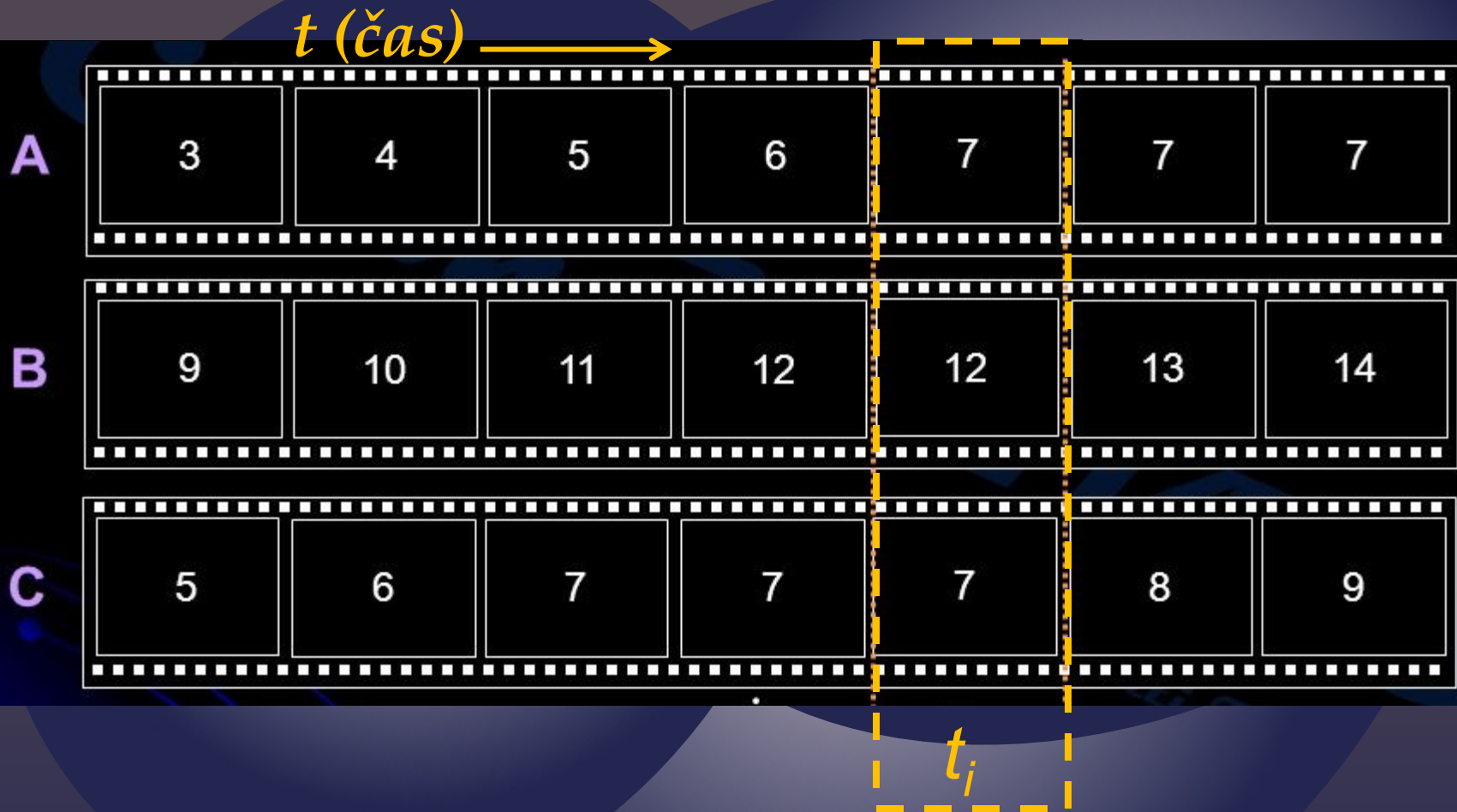
Poznámka 1 : V KUK stále dost Atkinsů, ke studiu se hodí, bez průběžné práce se pojmy nezažijí.

Poznámka 2 : V této prezentaci používáme značení dle Atkinse (drobné odchylky vůči prezentaci Doc. Kubáčka).



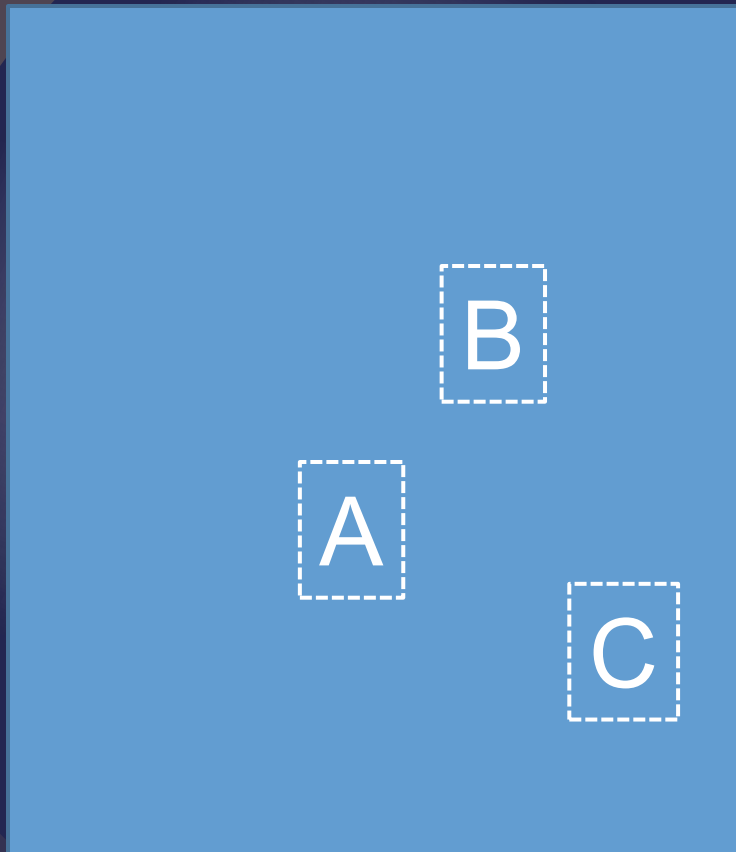
- Děj = série po sobě následujících snímků vyvíjejícího se systému
- System se mění v čase

Paralelní svět



- Průměr přes čas = průměr přes skupinu identických systémů

Nějaký systém,
např. roztok proteinu v H_2O



- Celý **system** můžeme chápat jako **soubor podsystemů**
- Všechny podsystemy jsou **identické**
- Můžeme uvažovat pouze **jediný podsystem** a využít **statistiku** k replikaci zbytku systému

Soubor

- Soubor: sbírka
- Soubor = sbírka myšlených opakování (replikace) nějakého systému
- Tj. provedli jsme přejmenování:
 - podsystem → systém
 - systém → soubor

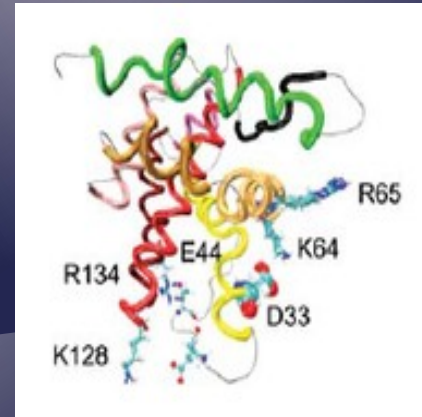
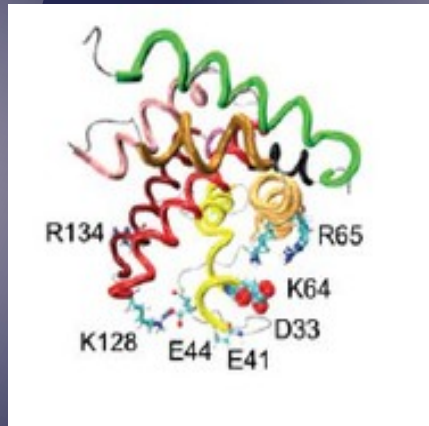
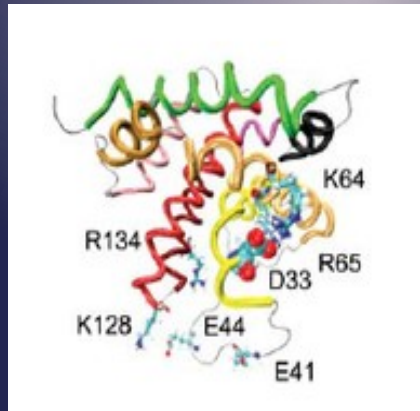
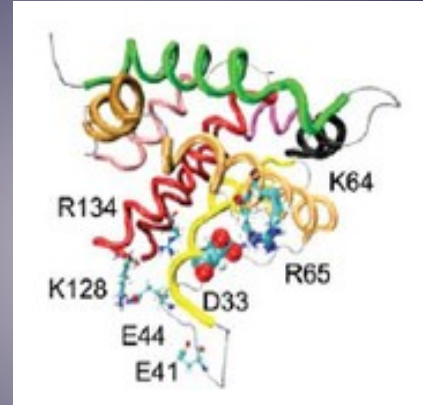
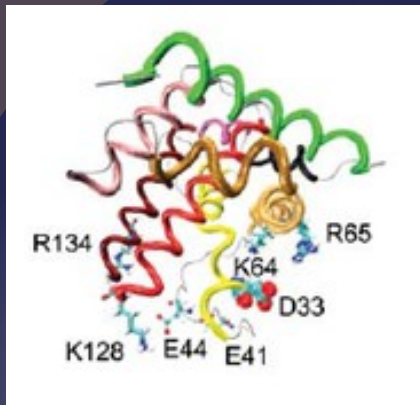
- ⌘ V jakém smyslu musí být systémy identické?
- ⌘ Když by se nesměly lišit vůbec, neměl by pojem smysl.
- ⌘ Statistika by pak neměla co zkoumat.
- ⌘ V čem se tedy systémy lišit mohou?

Něco bude stejné vždy: objem (V)
V něčem budeme mít na vybranou:
buď stejná teplota (T) nebo energie (E)
buď stejný počet částic (N) nebo μ

Kontrolní otázka: význam symbolu μ ?

Chemický potenciál, pro jednosložkovou soustavu molární Gibbsova funkce (G)!

System



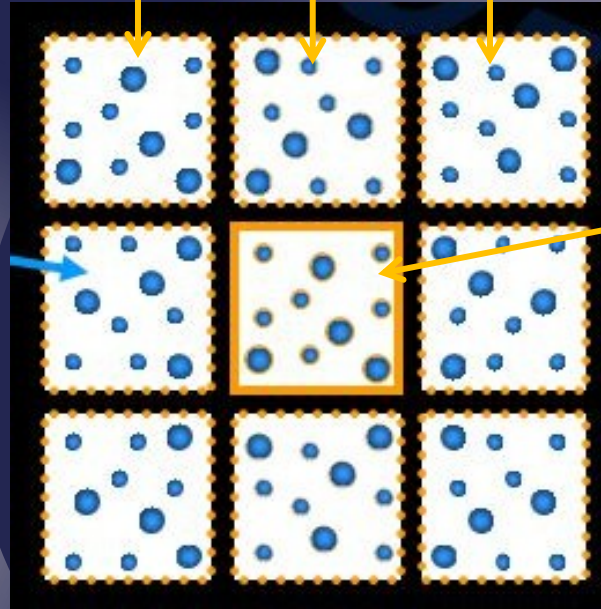
SOUBOR

Charakteristiky jednotlivých replik: počet částic, objem, teplota, energie

$$N_i, V_i, T_i, E_i$$

(zde N_i)

Repliky systému, celkový počet (zde =12)



1 systém

- Počet replikací () je libovolný – nijak nesouvisí s N .
- Vhodné je co nejvyšší ($\rightarrow \infty$, tzv. termodynamická limita)

Příklad ze semináře k Základům FCH, přeložený do našeho označení

- Systém S , $N = 6$ částic, replikace i s $N_i = 6$
- Uvnitř každého systému dostupné hladiny $0 \text{ eV}, 0.1 \text{ eV}, 0.2 \text{ eV}, 0.3 \text{ eV}, \dots$
- Bez degenerace, libovolné obsazení hladin
- E_i pro každou replikaci = součet energií obsazených hladin = 0.5 eV
- Kolik replikací s navzájem různými obsazeními (konfiguracemi) můžeme vytvořit?

Jednotlivé konfigurace

Označení
počtu částic na
jednotlivých
hladinách

0.6 eV								
0.5 eV	1							
0.4 eV		1						
0.3 eV			1	1				
0.2 eV			1		2	1		
0.1 eV		1		2	1	3	5	
0.0 eV	5	4	4	3	3	2	1	
W	6	30	30	60	60	60	60	6



N_5

N_4

N_3

N_2

N_1

N_0

Zápis každé konfigurace: $\{N_0, N_1, N_2, N_3, \dots\}$, tj. uspořádaná řada populací

- Pozn. Zde klademe požadavek stejné ENERGIE pro jednotlivé systémy. Pro nás bude v dalším důležitější požadavek stejné TEPLoty (jenže neexistuje tak jednoduchý příklad).

Procvičovací otázka k minulé přednášce

- Uvnitř každého systému dostupné hladiny $0 \text{ eV}, 0.1 \text{ eV}, 0.2 \text{ eV}, 0.3 \text{ eV}, \dots$
- Který z dosud probíraných systémů měl ekvidistantní hladiny energie?
- Čím se jeho konkrétní hladiny od uvedeného schématu lišily?

Důležité soubory (definice)

Mikrokanonický:

Všechny systémy stejné N, V, E

Kanonický:

Všechny systémy stejné N, V, T

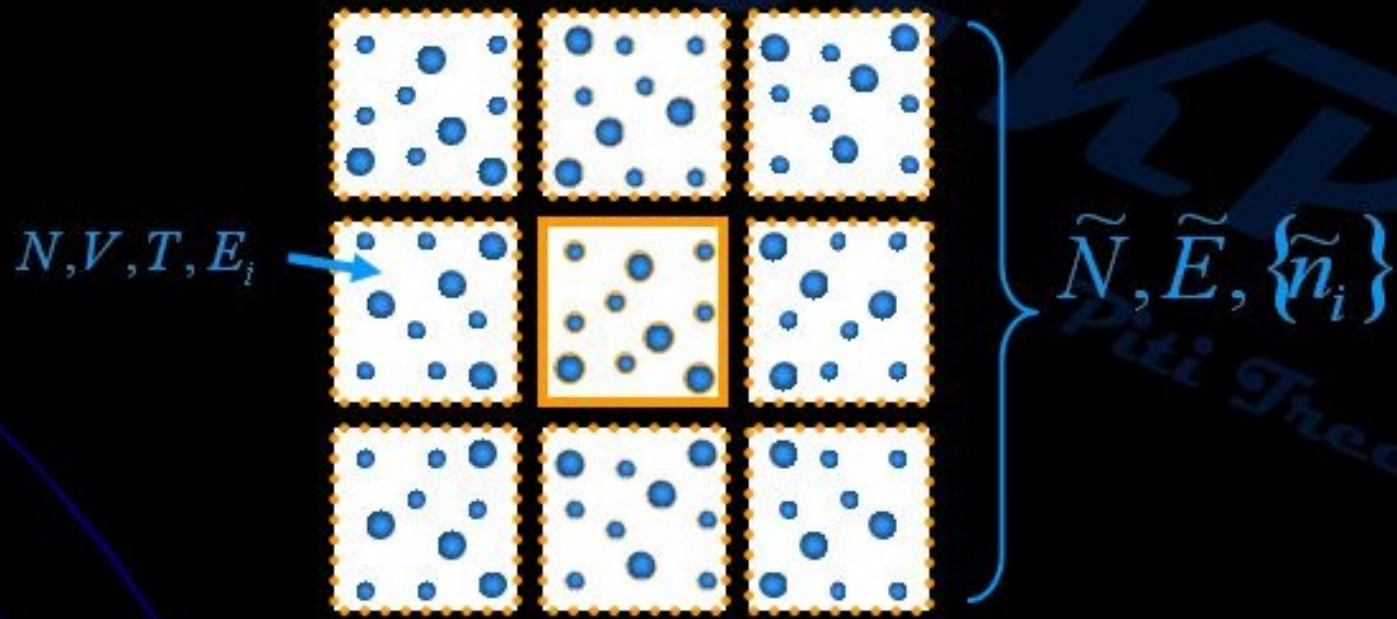
Velký kanonický (Grandkanonický):

Všechny systémy stejné μ, V, T

- Pozn. Pojem kanonický pochází z latinského *canōn*, význam „odpovídající pravidlům“

Kanonický soubor: pojem statistické mechaniky

= statistický soubor, který reprezentuje možné mikroskopické stavy stavy systému



Jednotlivé systémy:

- v tepelné rovnováze
- všechny stejná teplota T
- Všechny stejné N a V
- Mohou mít různé energie E_i

Pojem KONFIGURACE souboru

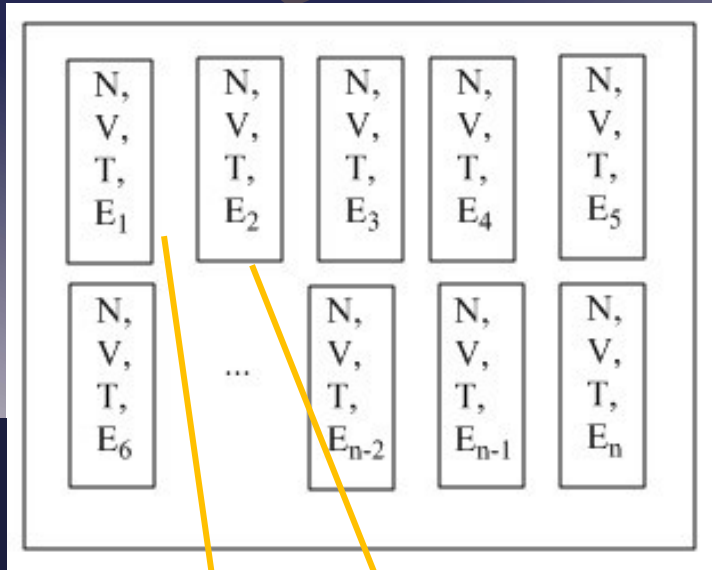
0.6 eV							
0.5 eV	1						
0.4 eV		1					
0.3 eV			1	1			
0.2 eV			1		2	1	
0.1 eV		1		2	1	3	5
0.0 eV	5	4	4	3	3	2	1
<i>W</i>	6	30	30	60	60	60	6

VÁHY jednotlivých konfigurací,

Které z právě uvedených konfigurací měly nejvyšší váhu, tedy představovaly tzv. **DOMINANTNÍ KONFIGURACE** mikrokanonického souboru?

0.5 eV	1						
0.4 eV		1					
0.3 eV			1	1			
0.2 eV			1		2	1	
0.1 eV		1		2	1	3	5
0.0 eV	5	4	4	3	3	2	1
<i>W</i>	6	30	30	60	60	60	6

Dominantní konfigurace KANONICKÉHO SOUBORU



Skupiny molekul s mírně podprůměrnou a mírně nadprůměrnou energií jsou zhruba srovnatelné

Většina molekul má velmi nízkou energii, malé množství molekul má velmi vysokou energii

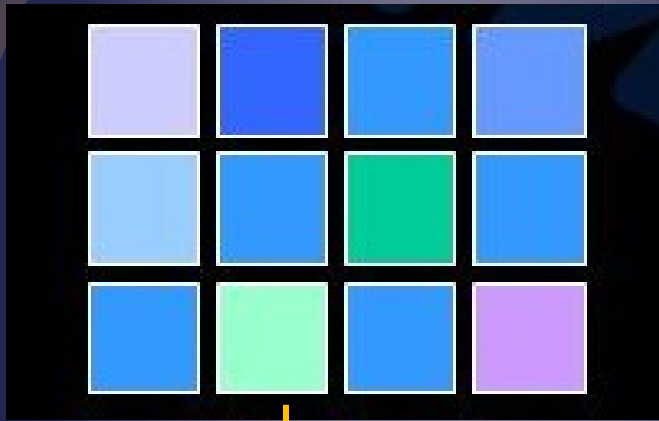


$$T_1 = T_2$$

$$E_1 \neq E_2$$

{ } { }

- Jednotlivé repliky nemusí mít stejnou energii ! (energie se může v kanonickém souboru přerozdělovat)



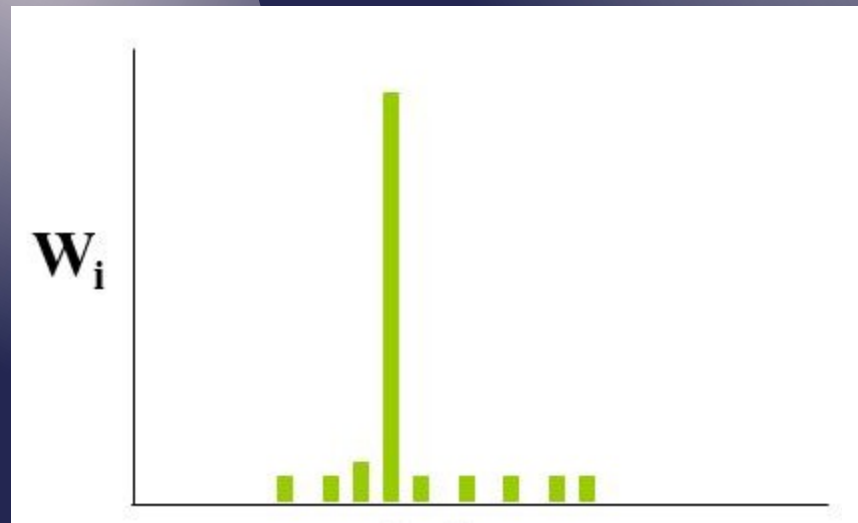
Největší váhu má
DOMINANTNÍ
KONFIGURACE (DK)

Maximální $W = W^* \dots \{N_0^*, N_1^*, N_2^*, N_3^*, \dots\}$

Velké množství replik,
velké množství hladin energie v rámci systémů



Váha dominantní konfigurace silně převažuje
váhy ostatních konfigurací.

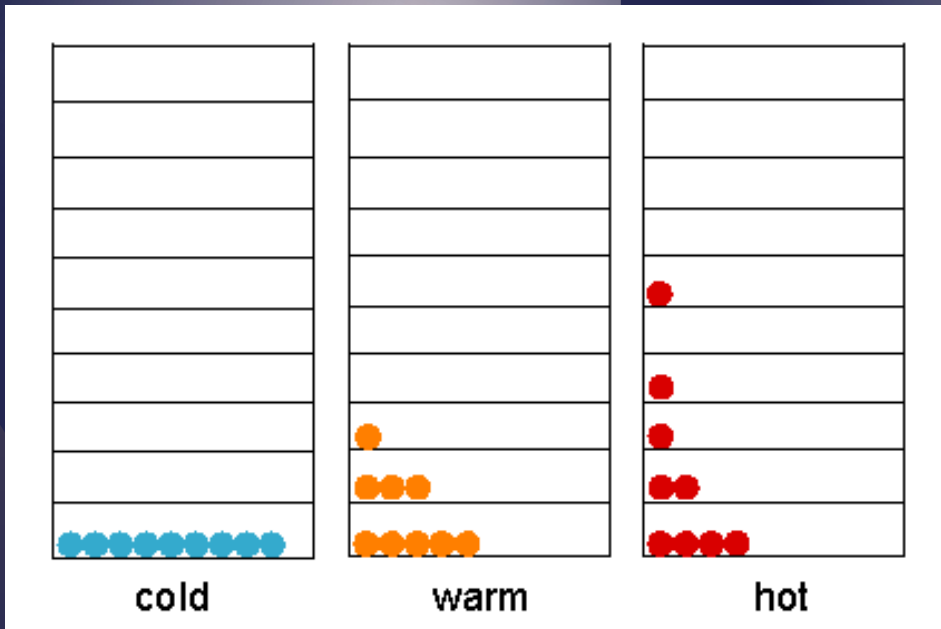


Konfigurace $\{N_i\}$

Jak NALEZNEME dominantní konfiguraci?



Boltzmannovo rozdělení:



Populace stavů a molekulová partiční funkce

↓
rozdělovací

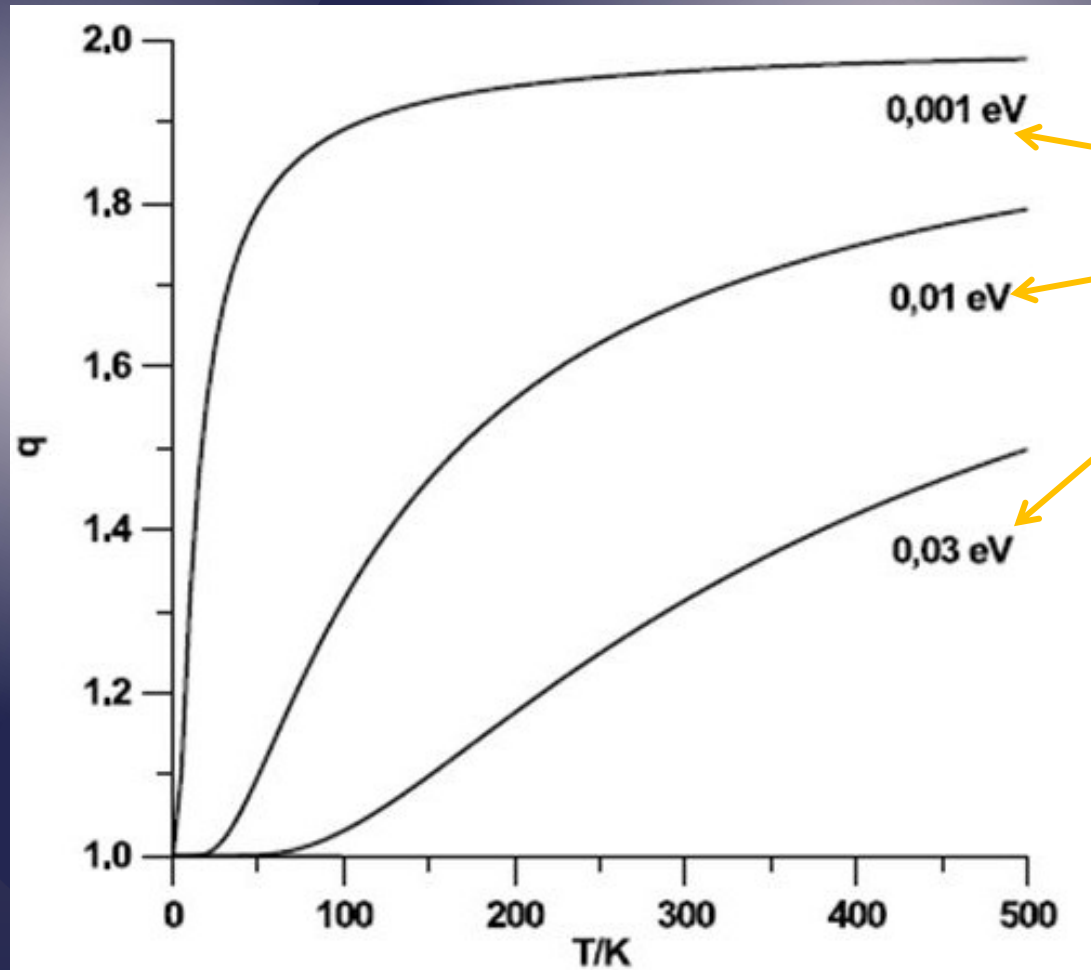
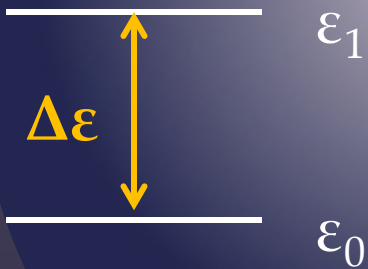
Boltzmannovo rozdělení napíšeme ve tvaru:

Podíl molekul
ve stavu i



Molekulová
partiční funkce,
definice:

Molekulová partiční funkce pro dvouhladinový systém

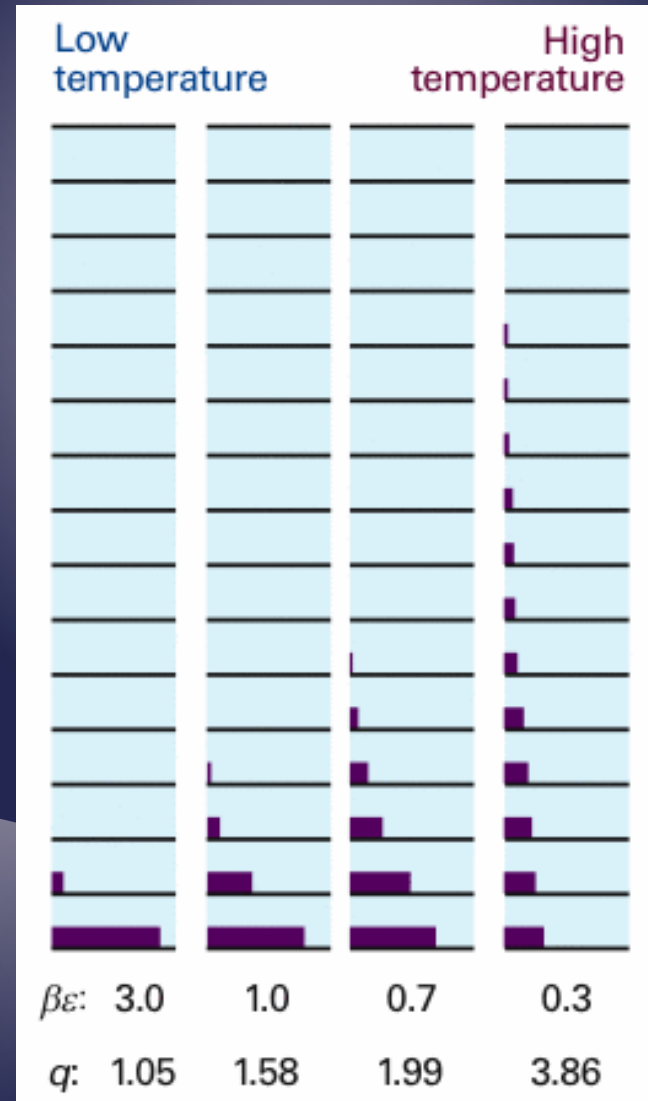


Fyzikální význam partiční funkce?

Počet stavů, pro jejichž
mají molekuly za dané
teploty molekuly
dostatek energie

=

Počet „tepelně
dostupných“ stavů.



Krok od molekulové partiční funkce ke kanonické partiční funkci (přechod z molekulární na molární úroveň)

Mikrokanonický soubor
pro ideální plyn.
Molekuly neinteragují.
Aditivní energie.

Kanonický soubor pro
reálné systémy.
Molekuly interagují.
Energie nejsou aditivní.

Proto uvažujeme nikoli hladiny energie jednotlivých molekul, ale hladiny energie systému jako celku, které správně vyjadřují jakékoli možné mezimolekulární interakce.

Která konfigurace kanonického souboru má nejvyšší váhu?



Tato konfigurace má tzv. kanonické rozdělení mezi jednotlivé molekulové stavy



Kanonické rozdělení

Kanonická partiční funkce:
Obsahuje úplnou TD informaci
o daném systému