

Statistika

V tomto směru jen Lorentzovy rovnice, elektronová teorie, zákon energie a princip relativity nebyly dotčeny, ale je docela dobře možné, že v průběhu času mohou dokonce i zde být přesné zákony nahrazeny statistickými pravidelnostmi.

Marian Smoluchowski, 1918

3.

**Kanonický soubor a
kanonická partiční funkce,
statisticko-termodynamické vyjádření vnitřní energie,
entropie a
Gibbsovy funkce,
rovnovážná konstanta.**

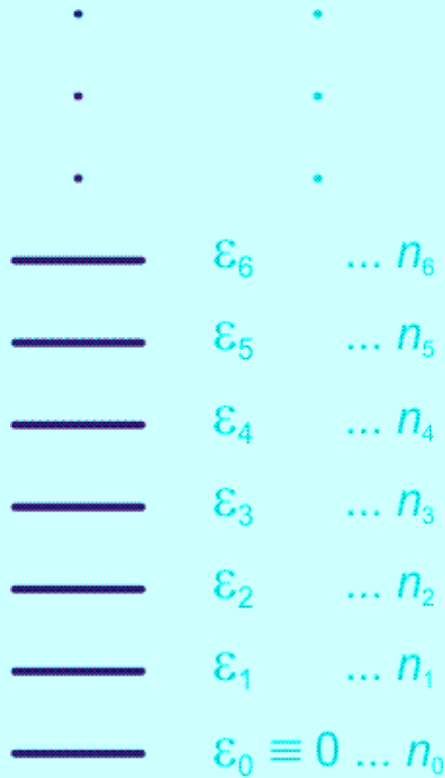
Kanonický soubor (ansámbl)

umožňuje i zahrnutí mezimolekulových interakcí
odpovídá popisu **uzavřeného systému**

4 termodynamické věty + **2 statistické hypotézy**:

- (1) Časový průměr veličiny popisující systém je roven průměru pro kanonický soubor (pro $N \rightarrow \infty$ členů KS) v daném okamžiku (eliminace času jako proměnné).
- (2) Všechny možnosti rozdělení energie jsou stejně pravděpodobné (o pravděpodobnosti rozhoduje jen energie, nikoliv detaily stavu).

Statistika ideálního plynu (opakování)



$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! n_3! \dots} \rightarrow W^* \text{ (DK)}$$

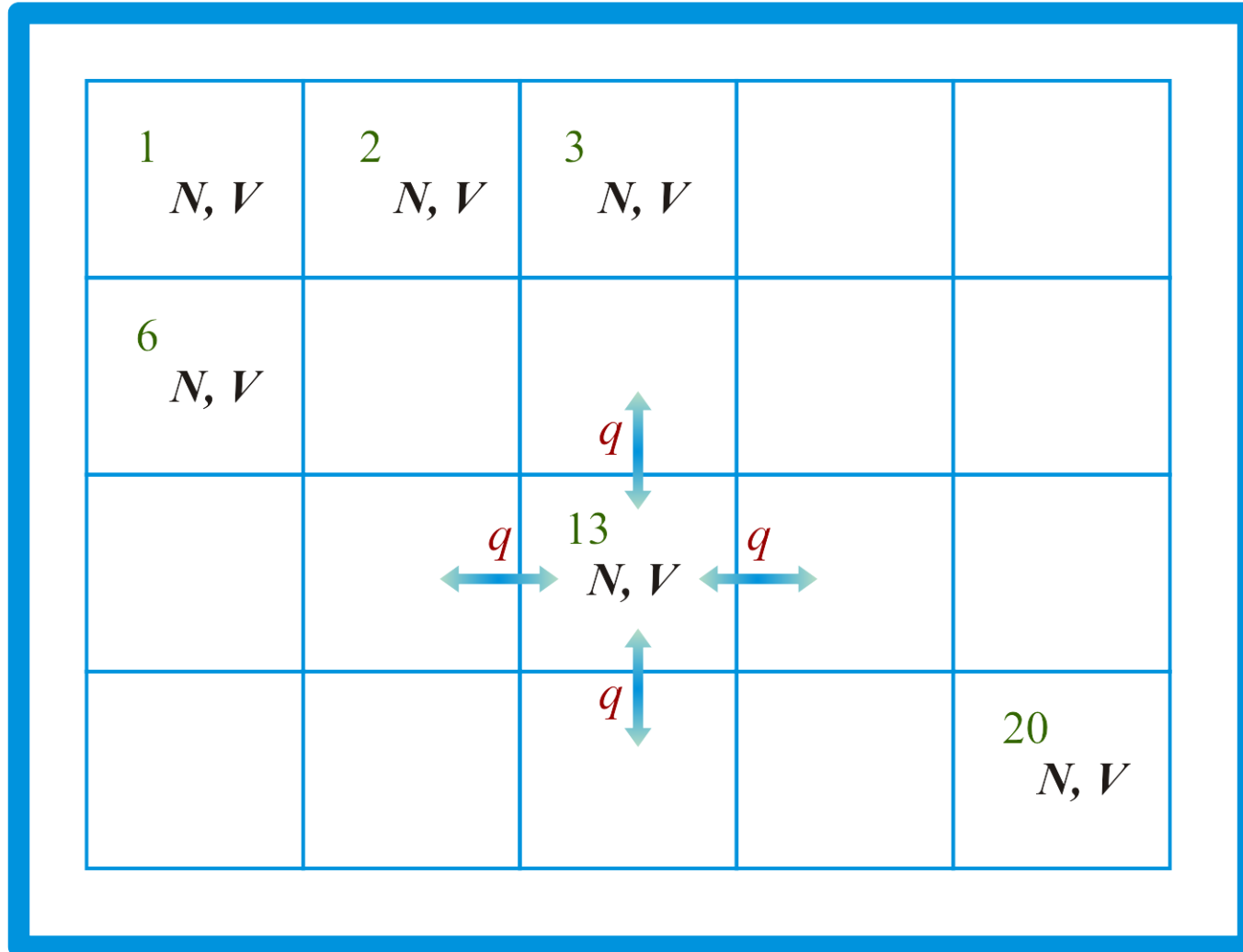
$$n_i^* \propto \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$P_i = \frac{n_i^*}{N} = \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad q = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

- Kanonický soubor (KS) je myšlený soubor velkého množství duplikátů skutečného systému.
- Duplikáty systému v KS jsou v tepelném kontaktu, mají stejný objem V a stejný počet částic (N , stejné látkové množství).
- Duplikáty systému v KS nemají stejnou energii – energie se mezi nimi může přerozdělovat.
- Celková energie KS E je konstantní, KS je jako celek tepelně izolován.
- Počet duplikátů v KS je konstantní a velmi velký, $N \rightarrow \infty$ (záruka platnosti statistiky; KS je myšlený, neskutečný objekt, jeho nadměrná velikost nevadí).

KANONICKÝ SOUBOR (příliš malý)

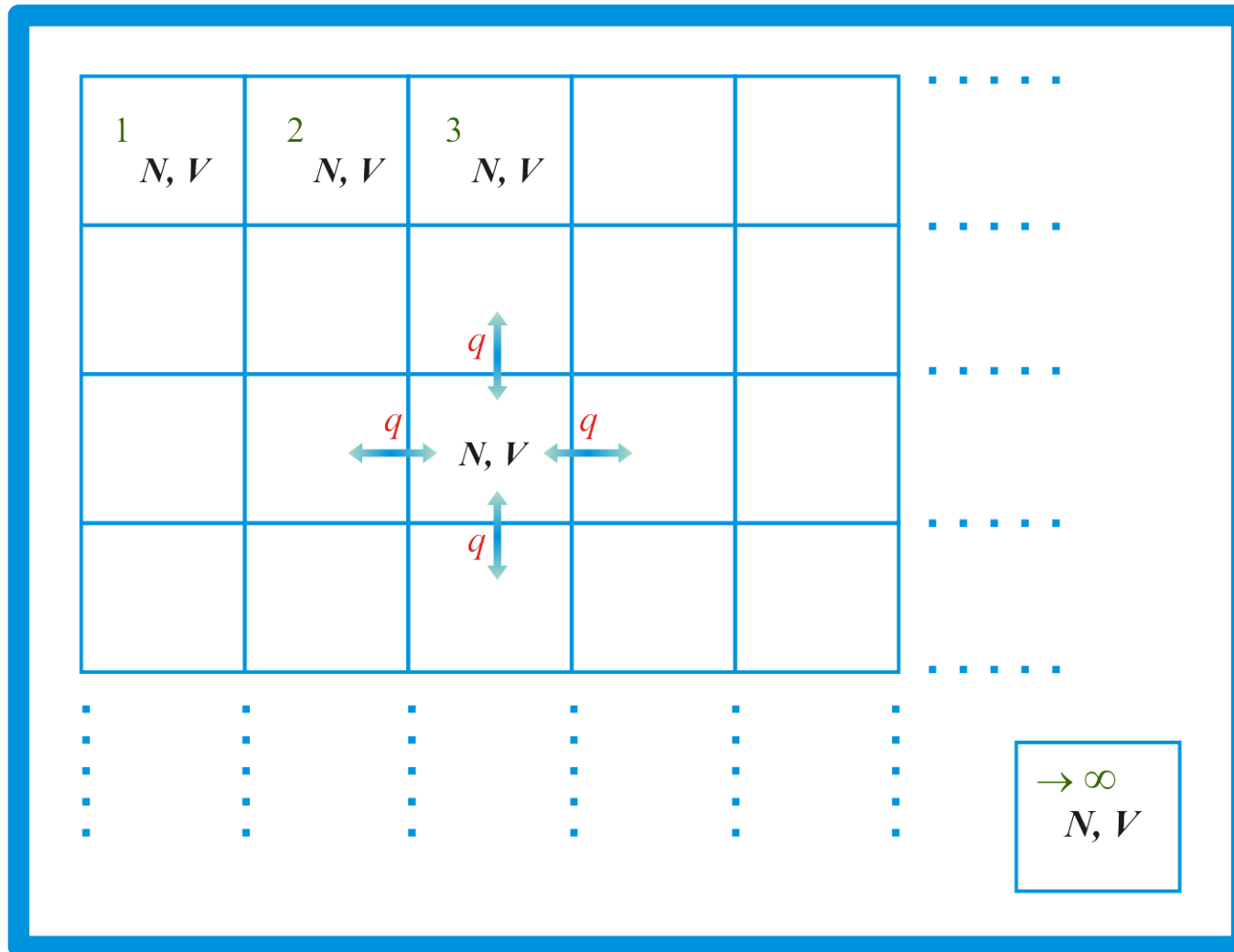


tepelná izolace

$$N = 20$$

$$U = \frac{E}{20}$$

KANONICKÝ SOUBOR



tepelná izolace

$$N \rightarrow \infty \Rightarrow$$

$$U = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{E}{N}$$

- Při statistickém popisu ideálního plynu (molekulární partiční funkce q) byla energie rozdělena mezi jednotlivé molekuly a celková energie byla součtem příspěvků všech molekul (statistika se počítala na reálném souboru).
- V KS je jeho celková energie rozdělena mezi **myšlené duplikáty skutečného systému**.
- Protože každý duplikát přispívá k celkové energii svou celkovou energií, může v ní být zahrnuta i energie mezimolekulových interakcí – pomocí KS můžeme popisovat **i reálné (neideální) soustavy**.

POPULACE A KONFIGURACE

Každý člen KS může být v některém z přípustných stavů i o energii E_i .

Ve stavu i o energii E_i je n_i členů KS (n_i je **populace** stavu i o energii E_i).

Všechny populace $\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}$ tvoří **konfiguraci** KS.

Každá konfigurace má váhu W .

Největší váhu má **dominantní konfigurace** (DK), která reprezentuje KS v rovnovážném stavu:

$$\{n_0^*, n_1^*, n_2^*, n_3^*, \dots\} \dots W^*$$

Termodynamická vlastnost reálného systému je průměrnou hodnotou pro KS v DK, pro $N \rightarrow \infty$.

Problém nalezení dominantní konfigurace **KS (o maximální váze) je matematicky stejný jako u **ideálního plynu** (Boltzmannovo rozdělení; **molekulární partiční funkce**) při:**

- **počet molekul N id(g)** → **počet členů KS N**
- **populace stavu molekuly n_i** → **populace stavu člena KS n_i**
- **energie molekuly ε_i** → **energie člena KS E_i**
- **molekulární partiční funkce q** → **kanonická partiční funkce Q**

$$\{n_0^*, n_1^*, n_2^*, n_3^*, \dots\} \dots \dots \quad W^* = \frac{N!}{n_0^*! n_1^*! n_2^*! n_3^*! \dots} \text{ je maximální}$$

E a N je konstantní

(Lagrangova metoda neurčitých činitelů) \rightarrow

Kanonická distribuce

& kanonická partiční funkce:

$$P_i = \frac{n_i^*}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

- sumace probíhá přes všechny přípustné stavy reálného systému (jednoho člena KS), současně je to sumace přes KS
- Q není omezena na neinteragující částice (jako molekulární partiční funkce q)

Lagrangova metoda neurčitých činitelů:

celková energie KS a počet členů KS jsou konstantní: $\sum_j n_j E_j = E$, $\sum_j n_j = N$

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

$\{n_0^*, n_1^*, n_2^*, n_3^*, \dots\}$... $W_{\max} = W^* = \frac{N!}{n_0^*! n_1^*! n_2^*! n_3^*! \dots}$... DK

$W \rightarrow \ln W$: $n_j \rightarrow n_j + dn_j$... $\ln W \rightarrow \ln W + d(\ln W)$

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

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

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

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

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

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

$$\text{Stirling: } \ln x! \approx x \ln x - x \rightarrow \ln W = \ln \left\{ \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! n_3! \dots} \right\}$$

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

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

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \approx \underbrace{\frac{\partial N \ln N}{\partial n_i}}_0 - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = \sum_j \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right\}$$

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

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

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

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

$\Rightarrow n_i^* = e^{(\alpha - \beta E_i)} = \exp(\alpha) \exp(-\beta E_i)$... nejpravděpodobnější populace stavu i

$$\text{určení } \alpha: \sum_i n_i^* = N = \sum_i \exp(\alpha) \exp(-\beta E_i) = \exp(\alpha) \sum_i \exp(-\beta E_i) \Rightarrow$$

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

$$n_i^* = N \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = N \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{N}{Q} e^{-\beta E_i}; \quad Q = \sum_i e^{-\beta E_i}; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

... Boltzmannovo rozdělení (Q je kanonická partiční funkce)

Q je univerzálním prostředkem popisu uzavřeného systému

– pomocí Q můžeme spočítat libovolnou měřitelnou veličinu popisující reálný (uzavřený) systém.

Například vnitřní energie systému U (vztažená k nule při $T = 0$):

$$\begin{aligned}
 U - U(0) &= \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{N}} = \frac{1}{\mathbf{N}} \sum_i n_i^* E_i = \frac{1}{\mathbf{N}} \sum_i P_i \mathbf{N} E_i = \frac{1}{\mathbf{N}} \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \mathbf{N} E_i = \\
 &= \frac{1}{Q} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = U - U(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V
 \end{aligned}$$

neboť $Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = \sum_i -E_i e^{-\beta E_i}$

KANONICKÁ PARTIČNÍ FUNKCE NEINTERAGUJÍCÍCH MOLEKUL

(pohled z vyšší úrovně)

celková energie E_j všech molekul (první až N -té) j -tého člena KS:

$$E_j = \varepsilon_j^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \varepsilon_j^{(3)} + \dots + \varepsilon_j^{(N)}$$

kanonická partiční funkce:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_j \exp(-\beta E_j) = \sum_j \exp\left\{-\beta\left(\varepsilon_j^{(1)} + \varepsilon_j^{(2)} + \varepsilon_j^{(3)} + \dots + \varepsilon_j^{(N)}\right)\right\} = \\ &= \left\{ \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right\} \times \left\{ \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right\} \times \left\{ \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right\} \times \dots = q^N \end{aligned}$$

příklad k objasnění vyjádření sumace přes stavy KS jako součinu sumací přes stavy molekuly:

3 částice, každá má dva stavy (např. složka spinu $\pm 1/2$ v mag. poli); energie vyšší $\varepsilon_v = v$ a nižší $\varepsilon_n = n$

<i>nnn</i>	<i>nnv</i>	<i>nvv</i>	<i>vvv</i>
	<i>nvn</i>	<i>vnv</i>	
	<i>vnn</i>	<i>vvv</i>	

všechny možnosti ($2^3 = 8$):

energie: $n + n + n$ $n + n + v$ $n + v + v$ $v + v + v$

$$\begin{aligned}
 Q = & +e^{-\beta(n+n+n)} = +e^{-\beta n} e^{-\beta n} e^{-\beta n} = \sum_j^8 e^{-\beta E_j} = (e^{-\beta n} + e^{-\beta v}) \times = \left(\sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \times \left(\sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \times \left(\sum_{i=1}^2 e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \\
 & +e^{-\beta(n+n+v)} = +e^{-\beta n} e^{-\beta n} e^{-\beta v} \quad \times (e^{-\beta n} + e^{-\beta v}) \times \\
 & +e^{-\beta(n+v+n)} = +e^{-\beta n} e^{-\beta v} e^{-\beta n} \quad \times (e^{-\beta n} + e^{-\beta v}) = \\
 & +e^{-\beta(v+n+n)} = +e^{-\beta v} e^{-\beta n} e^{-\beta n} \\
 & +e^{-\beta(n+v+v)} = +e^{-\beta n} e^{-\beta v} e^{-\beta v} \\
 & +e^{-\beta(v+n+v)} = +e^{-\beta v} e^{-\beta n} e^{-\beta v} \\
 & +e^{-\beta(v+v+n)} = +e^{-\beta v} e^{-\beta v} e^{-\beta n} \\
 & +e^{-\beta(v+v+v)} = +e^{-\beta v} e^{-\beta v} e^{-\beta v} \\
 & 8 \text{ členů} \quad \quad 8 \text{ členů}
 \end{aligned}$$

oprava na nerozlišitelnost :

molekuly jsou identické a volně se pohybují \Rightarrow jsou nerozlišitelné

příklad : částice stav energie *stejná E :*

1	a	ε_a	b	c	a	b	c
2	b	ε_b	a	b	c	c	a
3	c	ε_c	c	a	b	a	b

$$E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c = \varepsilon_b + \varepsilon_a + \varepsilon_c = \dots = \varepsilon_c + \varepsilon_a + \varepsilon_b$$

$6 = 3!$ nerozlišitelných členů KS obsahujících 3 molekuly

pro N molekul je $N!$ nerozlišitelných členů KS

$Q = q^N$... rozlišitelné částice (např. v krystalu)

$Q = \frac{q^N}{N!}$... nerozlišitelné částice (např. v plynu)

TEPLO, PRÁCE & ENTROPIE

Jak se mění U při přestupu tepla a konání práce?

$$U - U(0) = \frac{1}{N} \sum_j n_j^* E_j \quad \dots \quad N \rightarrow \infty$$

energie hladin $E_j \rightarrow E_j + dE_j$



změna U : modifikace



populací $n_j^* \rightarrow n_j^* + dn_j^*$

$$dU = \underbrace{dU(0) + \frac{1}{N} \sum_j n_j^* dE_j}_{dw_{\text{rev}}} + \underbrace{\frac{1}{N} \sum_j E_j dn_j^*}_{dq_{\text{rev}} = TdS} = dw_{\text{rev}} + dq_{\text{rev}} = dw_{\text{rev}} + TdS$$

PRÁCE: mění se energetické hladiny (ne populace)
se změnou velikosti a tvaru systému

TEPLO: při konstantním objemu se mění populace hladin

- statistická termodynamika může spočítat absolutní entropii
- β musíme zvolit tak, aby se shodovala statistická a fenomenologická entropie (definice β)



$$dS = \frac{1}{NT} \sum_j E_j d\mathbf{n}_j^*$$

$$DEF: S = \frac{k}{N} \ln W^* \quad \dots \quad N \rightarrow \infty$$

vratný ohřev \rightarrow změna S ... změna W^* (změna dominantní konfigurace KS)

$$S = \frac{k}{N} \ln W^* \Rightarrow dS = \frac{k}{N} d(\ln W^*) = \frac{k}{N} \sum_j \frac{\partial \ln W^*}{\partial \mathbf{n}_j} d\mathbf{n}_j$$

$$\frac{\partial \ln W^*}{\partial \mathbf{n}_j} + \alpha - \beta E_j = 0 \quad \text{pro DK (podmínka extrému z Lagrangovy metody)}$$

$$dS = \frac{k}{N} \sum_j (-\alpha + \beta E_j) d\mathbf{n}_j^* = -\frac{k}{N} \alpha \sum_j d\mathbf{n}_j^* + \frac{k}{N} \beta \sum_j E_j d\mathbf{n}_j^* = \frac{k\beta}{N} \sum_j E_j d\mathbf{n}_j^*$$

neboť: $\sum_j d\mathbf{n}_j^* = 0$ & $\sum_j E_j d\mathbf{n}_j^* \neq 0$ (systém je zahříván)

$$dS = \frac{1}{NT} \sum_j E_j d\mathbf{n}_j^* = \frac{k\beta}{N} \sum_j E_j d\mathbf{n}_j^* \Rightarrow \frac{1}{\cancel{NT}} = \frac{k\beta}{\cancel{N}} \Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

$T \rightarrow 0, \quad W^* = 1 \Rightarrow \ln W^* = 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$ (jediná konfigurace pro $E_0 = 0$)

S & Q (Stirling: $\ln x! = x \ln x - x$)

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{k}{N} \ln W^* = \frac{k}{N} \ln \frac{N!}{n_0^*!, n_1^*!, n_2^*!, n_3^*!, \dots} = \frac{k}{N} \left\{ \ln N! - \sum_j \ln n_j^*! \right\} \approx \\
 &\approx \frac{k}{N} \left\{ N \ln N - \cancel{N} - \sum_j n_j^* \ln n_j^* + \sum_j \cancel{n_j^*} \right\} = \frac{k}{N} \left\{ N \ln N - \sum_j n_j^* \ln n_j^* \right\} = \\
 &= \frac{k}{N} \left\{ \left(\sum_j n_j^* \right) \ln N - \sum_j n_j^* \ln n_j^* \right\} = k \sum_j \left\{ \frac{n_j^*}{N} \ln N - \frac{n_j^*}{N} \ln n_j^* \right\} = \\
 &= -k \sum_j \frac{n_j^*}{N} \ln \frac{n_j^*}{N} = S = -k \sum_j P_j \ln P_j \quad \Leftarrow \quad P_j = \frac{n_j^*}{N}
 \end{aligned}$$

$$P_j = \frac{n_j^*}{N} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \Rightarrow \ln P_j = -\beta E_j - \ln Q$$

$$S = -k \sum_j P_j \ln P_j = -k \sum_j P_j \{-\beta E_j - \ln Q\} = -k \sum_j \{-\beta P_j E_j - P_j \ln Q\} =$$

$$= -k \left\{ -\beta \sum_j P_j E_j - \sum_j P_j \ln Q \right\} = \boxed{S = k\beta \{U - U(0)\} + k \ln Q}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{nebot: } \sum_j P_j E_j = U - U(0), \quad \sum_j P_j = 1$$

S pomocí W, P, Q

Partiční funkce je „most“

mezi termodynamikou, spektroskopií, kvantovou mechanikou a kinetikou

$id(g)$ - nerozlišitelné neinteragující částice s vnitřní strukturou:

$$Q = \frac{q^N}{N!}, \quad q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_k^{\text{tr}} + \varepsilon_l^{\text{rot}} + \varepsilon_m^{\text{vib}} + \varepsilon_n^{\text{el}} \quad \Rightarrow$$

$$q = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_k^{\text{tr}} - \beta \varepsilon_l^{\text{rot}} - \beta \varepsilon_m^{\text{vib}} - \beta \varepsilon_n^{\text{el}}) =$$

$$= \left\{ \sum_k \exp(-\beta \varepsilon_k^{\text{tr}}) \right\} \times \left\{ \sum_l \exp(-\beta \varepsilon_l^{\text{rot}}) \right\} \times \left\{ \sum_m \exp(-\beta \varepsilon_m^{\text{vib}}) \right\} \times \left\{ \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n^{\text{el}}) \right\}$$

$$q = q^{\text{tr}} \times q^{\text{rot}} \times q^{\text{vib}} \times q^{\text{el}} \quad (\text{vlastnost exponenciály}) \quad q^{\text{el}} = 1 \quad (= g_0^{\text{el}})$$

TERMODYNAMICKÉ FUNKCE

$$U - U(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V, \quad S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q$$

$$A = U - TS, \quad dA = -SdT - pdV \Rightarrow p = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T, \quad A(0) = U(0)$$

$$A = U(0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V}_{0} - U + U(0) - kT \ln Q = A = A(0) - kT \ln Q, \quad p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$G = A + pV \Rightarrow G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

platí i pro interagující částice

IDEÁLNÍ PLYN

$$\text{id(g): } pV = nRT, \quad Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$A - A(0) = -kT \ln Q = -kT \{N \ln q - \ln N!\} \approx \frac{RT}{N_A} \left\{ N \ln q - \underbrace{N \ln N + N}_{\text{Stirling}} \right\} =$$

$$= -nRT \{ \ln q - \ln N + 1 \} \Rightarrow G - G(0) = -nRT \ln \frac{q}{N} \quad [G = A + pV = A + nRT]$$

$$\text{molární partiční funkce: } q_m = \frac{q}{n} \quad [\text{mol}^{-1}] \rightarrow G - G(0) = -nRT \ln \frac{q_m}{N_A}$$

ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA pro id(g)

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p, \quad 0 = \sum_J \nu_J J; \quad \text{standardní: } \Delta_r G^\ominus \dots p^\ominus = 1 \text{ bar} \dots q_m^\ominus, \quad V_m = \frac{RT}{p^\ominus}$$

$$\text{jedna složka: } G_{J,m}^\ominus - G_{J,m}^\ominus(0) = -RT \ln \frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A} \Rightarrow G_{J,m}^\ominus = G_{J,m}^\ominus(0) - RT \ln \frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}$$

$$\text{reakce: } \Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J G_{J,m}^\ominus = \underbrace{\sum_J \nu_J G_{J,m}^\ominus(0)}_{\Delta E_0} - RT \sum_J \nu_J \ln \frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}; \quad \underbrace{\sum_J \nu_J G_{J,m}^\ominus(0)}_{\Delta E_0} = \Delta E_0$$

$$G - A = nRT \xrightarrow{T=0} \Delta_r G^\ominus(0) = \Delta_r U^\ominus(0) = \Delta E_0 \quad \dots \quad \text{rozdíl energií nulových bodů}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta E_0 - RT \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_J} \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_J}$$

$$K_p = \left\{ \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A} \right)^{\nu_J} \right\} \exp \left(-\frac{\Delta E_0}{RT} \right)$$