

7. Statistická termodynamika - teorie

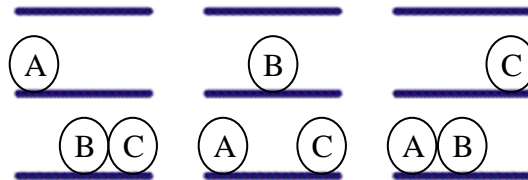
Uvažujme systém N částic (atomů, molekul atd.) o konstantní celkové energii E . Z kvantové mechaniky (viz kapitola 3) vyplývá, že každá částice se může nacházet pouze v některém z přípustných kvantových stavů. Počet částic n_i v i -tém stavu se nazývá **populace** i -tého stavu. Součet všech populací musí být roven celkovému počtu částic N :

$$N = \sum_i n_i$$

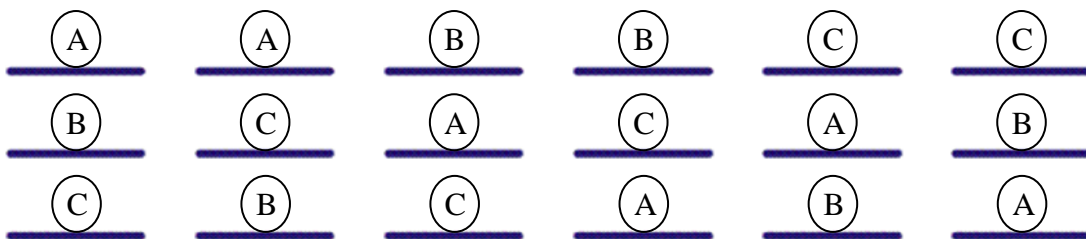
Každému přípustnému kvantovému stavu přísluší určitá hodnota energie. Energie každé částice je rovna energii příslušející kvantovému stavu, ve kterém se částice nachází. Uvažujme, že částice v základním stavu, tj. ve stavu o nejnižší energii mají energii $\varepsilon_0 = 0$. Jestliže jedna částice v i -tém stavu má energii ε_i , pak celková energie všech n_i částic v i -tém kvantovém stavu je rovna $n_i \varepsilon_i$. Celková energie celého systému je pak rovna součtu energií všech částic ve všech stavech:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Soubor všech populací (n_0, n_1, n_2, \dots) se nazývá **konfigurace** systému. Každá konfigurace má svou **váhu** W , která je rovna počtu způsobů, kterými může být daná konfigurace realizována. Mějme například systém o třech stavech a třech stejných částicích A, B, C. Konfiguraci, při níž jsou všechny tři částice v základním stavu a ostatní dva stavy jsou neobsazené, tj. konfiguraci $(3, 0, 0)$ lze realizovat pouze jedním způsobem. Váha této konfigurací je tedy rovna 1. Konfiguraci, při níž jsou dvě částice v základním stavu, zbylá částice v prvním excitovaném stavu a zbývající stav je neobsazený, tj. konfiguraci $(2, 1, 0)$ lze realizovat celkem třemi způsoby:



Váha této konfigurace je tedy 3. Konfiguraci, při níž je v každém stavu jedna částice, tj. konfiguraci $(1, 1, 1)$ lze realizovat celkem šesti způsoby:



Váha této konfigurace je tedy 6. Obecný vztah pro výpočet váhy konfigurace W systému N částic má tvar

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{N!}{n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}$$

Lépe než s W se často pracuje s $\ln W$:

$$\ln W = \ln \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \ln \frac{N!}{n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}$$

$$\ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y \Rightarrow$$

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots} = \ln N! - \ln(n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots)$$

$$\ln(x \cdot y) = \ln x + \ln y \Rightarrow$$

$$\ln W = \ln N! - \ln(n_0! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots) = \ln N! - (\ln n_0! + \ln n_1! + \ln n_2! + \dots) = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

Stirlingova aproximace: Pro $x \geq 10$ platí: $\ln x! = x \ln x - x \Rightarrow$

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \approx N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i$$

$$N = \sum_i n_i \Rightarrow$$

$$\ln W \approx N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i = N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + N = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$$

Známe-li $\ln W$, můžeme spočítat entropii spojenou s danou konfigurací pomocí Boltzmannova vztahu

$$S = k \ln W$$

kde $k = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta.

Systému s velkým počtem částic přísluší velký počet různých konfigurací, přičemž rozdíl mezi vahami jednotlivých konfigurací může být obrovský. To znamená, že některé konfigurace se na průměru podílejí naprosto zanedbatelně. Pro systém s velkým počtem částic je přijatelné vyjadřovat jeho chování pouze pomocí jediné konfigurace, která má maximální váhu W^* a která je daleko nejpravděpodobnější. Tuto konfiguraci nazýváme **dominantní konfigurace**. Při hledání dominantní konfigurace hledáme takové populace n_i , pro které je hodnota váhy konfigurace W (nebo $\ln W$) maximální. Řečeno jazykem matematiky hledáme takové populace n_i , pro které má funkce $W(n_0, n_1, n_2, \dots)$ (nebo $\ln W(n_0, n_1, n_2, \dots)$) extrém, tj. takové populace n_i , pro které je derivace této funkce rovna 0, platí-li současně $N = \sum_i n_i$ a $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$. Populace příslušející dominantní konfiguraci hledáme **Lagrangeovou metodou neurčitých multiplikátorů**. Výsledkem hledání populací příslušejících dominantní konfiguraci je **Boltzmannovo rozdělení**:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}$$

kde

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

Podíl $\frac{n_i}{N}$ je roven podílu všech případů, kdy se některá částice nachází v i -tém stavu a celkového počtu všech případů. Nejedná se tedy o nic jiného než o pravděpodobnost nalezení částice v i -tém stavu:

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

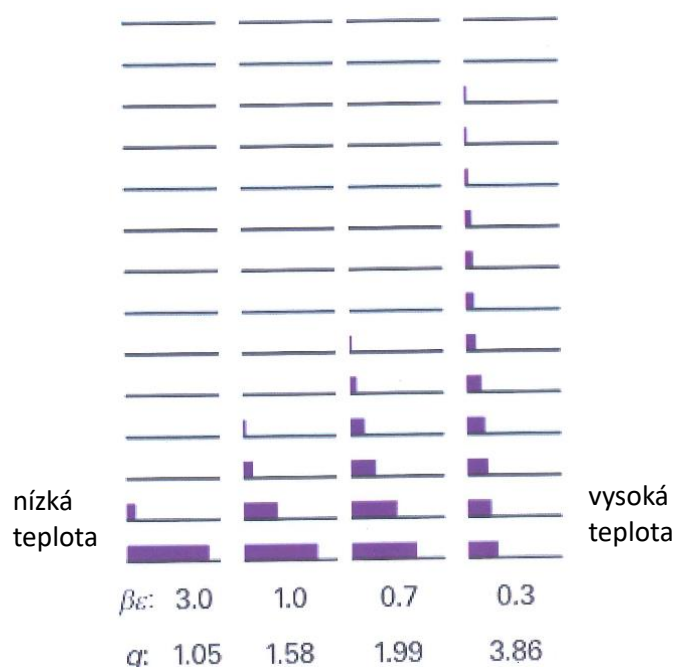
Výraz

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

má význam rozdělovací funkce. Protože sčítáme přes všechny stavy molekuly, nazýváme ji **molekulová partiční funkce** (z angl. partition = rozdělení). Sčítat můžeme také přes energetické hladiny. Pak musíme pro každou hladinu zahrnout koeficient degenerace g_i :

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Koeficient degenerace je číslo, které udává, kolikrát je hladina degenerovaná, tedy kolika různým stavům přísluší stejná energie. Výsledek obou sumací je však stejný. Ze vztahu pro parametr β vyplývá, že jedině, na čem molekulová partiční funkce, a tedy i pravděpodobnost nalezení částice v i -tém stavu záleží (nepočítáme-li energii i -tého stavu ε_i), je teplota. Tím se dostáváme k významu molekulové partiční funkce – je to průměrný počet stavů dostupných za dané teploty. Pro teplotu blízkou absolutní nule budou všechny částice v základním stavu. Se vzrůstající teplotou se pak budou postupně obsazovat i stavy excitované:



Energie každé částice se skládá z energie translační, rotační, vibrační a elektronové:

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e$$

Pak pro celkovou molekulovou partiční funkci platí

$$q = e^{-\beta \varepsilon} = e^{-\beta(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e)} = e^{-\beta \varepsilon_t} \cdot e^{-\beta \varepsilon_r} \cdot e^{-\beta \varepsilon_v} \cdot e^{-\beta \varepsilon_e} = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e$$

kde q_t , q_r , q_v a q_e jsou translační, rotační, vibrační a elektronový příspěvek k molekulové partiční funkci. O rotačním a vibračním příspěvku k molekulové partiční funkci bude ještě řeč v další kapitole.

S trochou nadsázky se dá říct, že molekulová partiční funkce je ve statistické termodynamice ekvivalentem vlnové funkce v kvantové mechanice. Vlnová funkce totiž obsahuje všechny dostupné informace o systému, který popisuje, a pomocí molekulové partiční funkce lze vypočítat všechny důležité termodynamické veličiny (tlak, vnitřní energie, entropie, Helmholtzova a Gibbsova energie).