STATISTICKÁ TERMODYNAMIKA – Řešení

Důležité konstanty:

$k = 1.3806488 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}, $h = 6.62606957 \cdot 10^{-34}$ J s, $c = 2.99792458 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}

Úkol č. 9. 1

Čemu je ve statistické termodynamice rovno β a jaká bude její hodnota při teplotě 25 °C? **[$\beta = 2.4293 \cdot 10^{20}$ J^{-1}]**

Řešení: $\beta = 1/kT$

Úkol č. 9. 2

Vypočtěte váhu konfigurace 16 objektů rozmístěno dle schématu 0, 1, 2, 3, 8, 0, 0, 0, 0, 2. S využitím Boltzmannova vztahu vypočtěte entropii pro tuto konfiguraci. Situaci graficky znázorněte. **[W = 21 621 600, $S = 2.3318 \cdot 10^{-22}$ J K^{-1}]**

Řešení: $W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\ldots}$, $S = k \ln W$. Pro grafické znázornění lze využit hladinového modelu a dle schématu lze do něj poskládat dané objekty.

Úkol č. 9. 3

Vzorek složený z pěti molekul má celkovou energii 5ε. Každá z molekul je schopna obsadit stavy s energiemi $j\varepsilon$, j = 0, 1, 2, … a) Vypočtěte váhu konfigurace, ve které jsou molekuly rozloženy rovnoměrně po dostupných stavech. b) Vytvořte tabulku, v níž v záhlaví sloupců budou energie stavů a v řádcích budou vypsány všechny konfigurace, které jsou konzistentní s celkovou energií. Vypočítejte váhy všech konfigurací a určete nejpravděpodobnější z nich. **[{2, 2, 0, 1, 0, 0} a {2, 1, 2, 0, 0, 0}]**

Řešení: a) Není taková konfigurace, ve které jsou molekuly rovnoměrně rozmístěny v dostupných stavech tak, aby respektovaly podmínku celkové energie 5ε.

b) Platí: $N = \sum_i n_i = 5$ (tzn. konstantní počet částic) a $E = \sum_i n_i \varepsilon_i = 5\varepsilon$, kde $\varepsilon_i = 0\varepsilon, 1\varepsilon, \ldots$ (tzn. konstantní energie). Konfigurace zapisujeme do řádků tak, aby respektovaly tyto podmínky. (Pozn.: $0\varepsilon = 0$). Váhu konfigurace vypočteme dle $W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\ldots}$

1\. řádek: $4 \cdot 0\varepsilon + 0 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 1 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

2\. řádek: $3 \cdot 0\varepsilon + 1 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 1 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

3\. řádek: $3 \cdot 0\varepsilon + 0 \cdot 1\varepsilon + 1 \cdot 2\varepsilon + 1 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

4\. řádek: $2 \cdot 0\varepsilon + 2 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 1 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

5\. řádek: $2 \cdot 0\varepsilon + 1 \cdot 1\varepsilon + 2 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

6\. řádek: $1 \cdot 0\varepsilon + 3 \cdot 1\varepsilon + 1 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

7\. řádek: $0 \cdot 0\varepsilon + 5 \cdot 1\varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 0 \cdot 3\varepsilon + 0 \cdot 4\varepsilon + 0 \cdot 5\varepsilon = 5\varepsilon$

N_0	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	W
4	0	0	0	0	1	5
3	1	0	0	1	0	20
3	0	1	1	0	0	20
2	2	0	1	0	0	**30**
2	1	2	0	0	0	**30**
1	3	1	0	0	0	20
0	5	0	0	0	0	1

Úkol č. 9. 4

Určitá molekula má nedegenerovaný vzbuzený (excitovaný) stav ležící 540 cm^{-1} nad nedegenerovaným základním stavem. Při jaké teplotě bude 10 % v excitovaném stavu? **[T = 354 K]**

Řešení: Boltzmannovo rozdělení (poměr populací) je dán $\frac{N_\mathrm{i}}{N_\mathrm{j}} = e^{-\beta(\varepsilon_\mathrm{i} - \varepsilon_\mathrm{j})}$, $\beta = 1/kT$ a $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_\mathrm{i} - \varepsilon_\mathrm{j}) = h\nu = hc\tilde{\nu}$. Pozor na jednotky – c je v m s^{-1} a vlnočet v cm^{-1}. Poměr je 1/9, resp. 10 %/90 %. Matematickou úpravou vyjádříme T, tedy $T = -\frac{\Delta\varepsilon}{k\ln\left(N_1/N_0\right)}$

Úkol č. 9. 5

Z Boltzmannova rozdělení vypočítejte, jaký je poměr populací n_{i+1}/n_i při teplotě 298 K pro nedegenerované, ekvidistantní hladiny vzdálené o 0.15 eV. **[$2.905 \cdot 10^{-3}$]**

Řešení: Boltzmannovo rozdělení (poměr populací) je dán n_{i+1}/n_i resp. $\frac{N_\mathrm{i}}{N_\mathrm{j}} = e^{-\beta(\varepsilon_\mathrm{i} - \varepsilon_\mathrm{j})}$, $\beta = 1/kT$. $\Delta\varepsilon$ z důvodu jednotkové konzistence musíme převést na J vynásobením elementárním nábojem.