

Statistická termodynamika

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

14. listopadu 2017

- Umíme popsat jednotlivé molekuly
- (případně jejich interakce)
- Pro popis makroskopického systému je třeba použít statistiku

- 1 Termodynamika
- 2 Boltzmannův distribuční zákon
- 3 Partiční funkce molekuly
- 4 Termodynamické veličiny
- 5 K čemu to je?

Termodynamika

- Nauka o teple a tepelných jevech
- Původně fenomenologická / empirická - nezkoumá příčiny
- **Nebere v úvahu molekulární strukturu**

Termodynamika

- Nauka o teple a tepelných jevech
- Původně fenomenologická / empirická - nezkoumá příčiny
- **Nebere v úvahu molekulární strukturu**
- Co je "teplo" a "práce" na molekulární úrovni?

Teplo, teplota, tepelná energie

Teplo

Přenos energie neuspořádaným (tepelným) pohybem částic

Tepelná energie

Energie projevující se změnou teploty.

Teplota

0) Systémy v tepelném kontaktu mají v případě termodynamické rovnováhy stejnou teplotu.

Co je teplota?

Co je teplota?

- Souvisí s průměrnou kinetickou energií částic
- Ekvipartiční princip
Všechny stupně volnosti mají stejnou energii (v klasické mechanice)

$$E = \frac{1}{2} k_b T$$

- translace (3)
- rotace (0,2,3)
- vibrace (3N-5, 3N-6)
- $k_b = 1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
- $k_b T = 2.5 \text{ kJ/mol}$ při 25 °C

Statistický popis termodynamického systému

- Makroskopický systém: N částic
- Vlastnosti (E , T , p) jsou průměrem
- Každá molekula je v určitém stavu o energii E_i
- Energie systému je součtem energií jednotlivých molekul
- Mikrokanonický systém - konstantní N, V, E

Stav jedné molekuly

- Charakterizován její vnitřní energií E_i
- energii lze spočítat pomocí kvantové mechaniky
- Energie může být různého typu: elektronická a kinetická (translace, rotace, vibrace)
- **Princip rovných apriorních pravděpodobností** - energie je distribuována rovnoměrně, nezávisle na tom jak je uložena

Statistický popis termodynamického systému

- Velký počet zaměnitelných molekul, výměna energie při srážkách - nelze sledovat jednotlivé molekuly
- Systém lze popsat pomocí populací stavů (průměrný počet molekul v daném stavu, N_i)
- V rovnováze jsou populace stálé, i když jednotlivé molekuly přechází mezi stavy
- Systém lze plně charakterizovat popisem populace jednotlivých stavů

Okamžitá konfigurace systému

- Množina energetických stavů a souvisejících populací
- V čase fluktuuje, průměrné vlastnosti ale zůstávají stejné
- Pravděpodobnost dané konfigurace určuje:
 - Energie stavů
 - Statistická váha

Váha konfigurace - počet možných realizací

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!...}$$

Váha konfigurace - příklad

- Dva stavy **o stejné energii** (poloha částice vlevo / vpravo)
- Pro různá N spočítáme váhu zajímavých konfigurací
 - $N_1 = N_2 = \frac{1}{2}N$
 - $N_1 = \frac{1}{2}N + 1; N_2 = \frac{1}{2}N - 1$
 - $N_1 = N; N_2 = 0$
- $N = 4, 8, 68$

Váha konfigurace - počet možných realizací

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!...}$$

Váha konfigurace - příklad

N	N1	N2	W	relativní W
4	2	2	6	100.00%
	3	1	4	66.67%
	4	0	1	16.67%
8	4	4	70	100.00%
	5	3	56	80.00%
	8	0	1	1.43%
68	34	34	2.85E+19	100.00%
	35	33	2.76E+19	97.14%
	68	0	1	3.51E-18%

Chemický systém

- "Zákon velkých čísel"
- Jedna dominantní konfigurace poskytuje přesný popis
- Okamžitá konfigurace náhodná, fluktuace je ale zanedbatelná
- Hledáme nejpravděpodobnější konfiguraci za daných podmínek (Řečeno matematicky: Hledáme maximum W)
- **Stavy mají různou energii**
- Řešení má formu popisu populace stavů v této konfiguraci

Stirlingova aproximace

- Místo W použijeme $\ln(W)$ - maximum je stejné
- Aproximace spojitou funkcí (platí pro velká čísla)

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

- Váha stavu:

$$\ln(W) = N \ln(N) - N - \sum (N_i \ln(N_i) - N_n)$$

$$\ln(W) = N \ln(N) - \sum N_i \ln(N_i)$$

Hledáme maximum

- Stacionární bod fce. W = stacionární bod fce. $\ln(W)$

$$d\ln(W) = \sum \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} \right) d N_i = 0$$

- Izolovaný systém s konstantní energií
- Konfigurace musí splňovat tyto podmínky:

$$\sum N_i = N$$

$$\sum N_i E_i = E$$

- Metoda hledání vázaného extrému
Lagrangeovy neurčité multiplikátory (α a $-\beta$)

Řešení

- Obsahuje faktory α a $-\beta$

$$P_i = \frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta E_i}$$

- z podmínky $\sum N_i = N$ vyplývá:

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum e^{-\beta E_i}}$$

- Zde musíme použít znalosti z termodynamiky - popis ideálního plynu

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

Boltzmannův distribuční zákon

- (Boltzmannovo rozdělení)
- Jaká je pravděpodobnost že se částice nachází ve stavu o určité energii?

Boltzmannův distribuční zákon

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_b T}}}{\sum_{j=1}^N g_j e^{-\frac{E_j}{k_b T}}}$$

- Suma ve jmenovateli je **partiční funkce** Q

Partiční funkce

$$Q = \sum_{j=1}^N g_j e^{-\frac{E_j}{k_b T}}$$

Boltzmannův distribuční zákon

- Dva stavy, i a j

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_b T}}}{e^{-\frac{E_j}{k_b T}}}$$

Kvantové stavy molekuly

- 25 °C
- Elektronický stav - velké ΔE - jen základní stav
- Vibrace - 1600 cm^{-1}

Kvantové stavy molekuly

- 25 °C
- Elektronický stav - velké ΔE - jen základní stav
- Vibrace - 1600 cm^{-1}
 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Kvantové stavy molekuly

- 25 °C
- Elektronický stav - velké ΔE - jen základní stav
- Vibrace - 1600 cm^{-1}
 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\Delta E = 19 \text{ kJ/mol}$

Kvantové stavy molekuly

- 25 °C
- Elektronický stav - velké ΔE - jen základní stav
- Vibrace - 1600 cm^{-1}
 $R = 8.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $\Delta E = 19 \text{ kJ/mol}$
 $e^{-19/8.3/298} = 0.99$
 + závislost na teplotě
- Rotace - Mnoho stavů populováno
- Translace - stavy prakticky spojitě - platí klasický popis

Statistická termodynamika

- Známe-li pravděpodobnost stavů a jejich energii, můžeme spočítat energii systému:

$$U = U(0) + \sum e_i P_i = \frac{\sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_b T}}}{Q}$$

- Spojuje molekulární vlastnosti s makroskopickými
- Umožňuje spočítat i další tdm. veličiny

Partiční funkce

Partiční funkce

$$Q = \sum_{j=1}^N g_j e^{-\frac{E_j}{k_b T}}$$

- Limitní případy

$$\lim_{T \rightarrow 0} Q = g_0$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Q = \infty$$

Interpretace:

Q vyjadřuje počet stavů dostupných při dané teplotě

- Závislost na teplotě - graf

Partiční funkce molekuly

- Lze rozložit na jednotlivé komponenty

$$Q = q_{el} q_{vib} q_{rot} q_{trans}$$

- Molekuly v základním elektronovém stavu

$$q_{el} = 1$$

Vibrace

- Energie (jeden mód)

$$E_{vib} = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

- vzhledem k základnímu stavu

$$E_{vib} = h\nu_0 n$$

- Součet mocninné řady

$$x^0 + x^1 + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

- Partiční funkce

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}}$$

Rotace

Lineární molekula

- Energie
- Degenerace
- Partiční funkce

$$E_J = hcbJ(J + 1)$$

$$g_J = 2J + 1$$

$$q = \sum g_i e^{\frac{E_i}{kT}}$$

Translace

- Energie

$$E_x = \frac{n^2 h^2}{8mX^2}$$

- Partiční funkce
- (suma se nahradí integrálem)

$$q = q_x q_y q_z$$

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} XYZ = \frac{V}{\Lambda^3}$$

- 100 cm³, 25 °C
- H₂: 2.8 × 10²⁶

Translace

- Energie

$$E_x = \frac{n^2 h^2}{8mX^2}$$

- Partiční funkce
- (suma se nahradí integrálem)

$$q = q_x q_y q_z$$

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} XYZ = \frac{V}{\Lambda^3}$$

- 100 cm³, 25 °C
- H₂: 2.8 × 10²⁶
- D₂: 7.8 × 10²⁶

Vícečásticový systém

- Rozlišitelné molekuly (krystal)

$$Q = q_1 \times q_2 \times q_3 \times \dots = q^N$$

- Nerozlišitelné molekuly (plyn)

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Energie

- Už známe:

$$U = U(0) + \sum e_i P_i = \frac{\sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_b T}}}{Q}$$

- Lze vyjádřit jen pomocí partiční funkce a její derivace:

$$U = U(0) + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Entropie

- Z definice

$$dS = \frac{dq}{T}$$

- Statistická tdm.:

$$S = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k \ln Q$$

- Lze zobecnit na úroveň pravděpodobnosti (W - váha, počet možných realizací)
- Slavná Boltzmannova formulace

$$S = k \ln W$$

Entropie

- Z definice

$$dS = \frac{dq}{T}$$

- Statistická tdm.:

$$S = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k \ln Q$$

- Lze zobecnit na úroveň pravděpodobnosti (W - váha, počet možných realizací)
- Slavná Boltzmannova formulace

$$S = k \ln W$$

- Zobecnění pro stavy s různou pravděpodobností (ne mikrokanonický soubor)

$$S = -k \sum p_i \ln p_i$$

Entropie



Entropie

- Stejný vztah se používá v teorii informace
- Shannon, 1948:

"My greatest concern was what to call it. I thought of calling it 'information', but the word was overly used, so I decided to call it 'uncertainty'. When I discussed it with John von Neumann, he had a better idea. Von Neumann told me, 'You should call it entropy, for two reasons. In the first place your uncertainty function has been used in statistical mechanics under that name, so it already has a name. In the second place, and more important, nobody knows what entropy really is, so in a debate you will always have the advantage.'"

Helmholtzova energie

- Klasická td.

$$A = U - TS$$

- Kombinace předchozích, $A(0) = U(0)$

$$A = A(0) - kT \ln Q$$

Tlak

- I tlak lze vyjádřit jen pomocí partiční funkce

$$dA = -p dV - S dT$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

- nyní můžeme odvodit H, G, tepelné kapacity, ...

Partiční funkce plně popisuje systém

Známe-li partiční funkci, můžeme spočítat jakékoli termodynamické veličiny systému

Spojení s výpočetní chemií

- Vlastnosti molekuly můžeme počítat *ab initio*
- Ideální plyn z molekul

Partiční funkce závisí jen na několika vlastnostech:

- Translace
 - Rotace
 - Vibrace
 - Elektronové stavy
-
- Statický výpočet umožňuje aproximovat dynamický systém při vyšší teplotě

Spojení s výpočetní chemií

- Vlastnosti molekuly můžeme počítat *ab initio*
- Ideální plyn z molekul

Partiční funkce závisí jen na několika vlastnostech:

- Translace - funkce hmotnosti a V nádoby
 - Rotace - funkce geometrie molekuly (moment setrvačnosti)
 - Vibrace - Silové konstanty lze spočítat
 - Elektronové stavy - umíme spočítat, ale většinou nejsou potřeba
-
- Statický výpočet umožňuje aproximovat dynamický systém při vyšší teplotě

Interagující částice

- V partiční funkci vystupuje *konfigurační integrál*

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{\frac{-E_p}{kT}} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$$

- Je třeba znát potenciál působící mezi částicemi
- Složitě, používají se jednoduché párové potenciály
- Místo všech možných konfigurací radiální distribuční funkce
- Umožňuje odvozovat stavové rovnice

Numerické přístupy

- Analytický popis složitějších systémů nemožný, konfigurační integrál je příliš složitý
- Výsledek lze ale získat na základě konečného počtu konfigurací - vzorků
- Vzorky musí splňovat Boltzmanovo rozdělení
- Metody vzorkování: Molekulová dynamika, Monte Carlo
- Systematická chyba - pokrytí konfiguračního prostoru
- Statistická chyba - závisí na počtu vzorků

Numerické přístupy

- Velké množství výpočtů - používá se molekulární mechanika
- Počítáme stavové veličiny - nezáleží na cestě mezi stavy
- Dobře se dají počítat změny veličin (např. ΔG)

Jiné systémy

- Lze popsat i jiné než NVE (mikrokanonický) systém
- Princip: pracujeme s více virtuálními systémy
- *Soubor systémů*
- Kanonický soubor - NVT (repliky systému o stejné teplotě, ale jiné okamžité energii)
- Grand-kanonický soubor - μ VT