

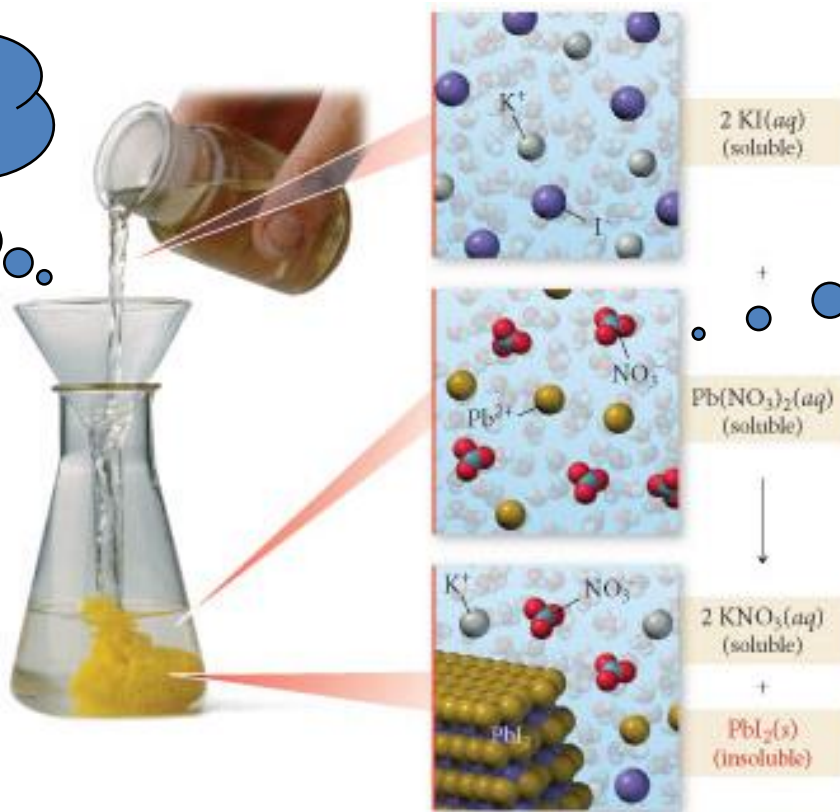
Termodynamika

- Statistická termodynamika
- Chemická rovnováha
- Reakční kinetika

Termodynamika

- Stav v rovnováze – **rovnovážná termodynamika**
- Průběh reakce/změny - **kinetika**

makrosvět
plyny, roztoky,
krystaly



mikrosvět
atomy, molekuly

FYZIKA

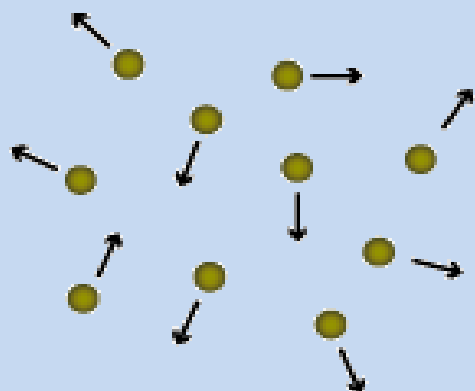
kvantová fyzika

CHEMIE

**fenomenologická
termodynamika**

STATISTIKA

statistická termodynamika



Microscopic World

x_i

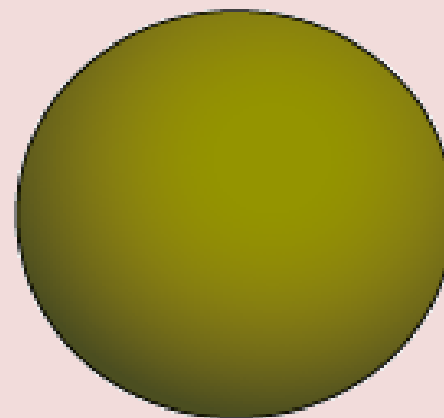
v_i

m_i

Position

Velocity

Mass



Macroscopic World

P

V

T

n

Pressure

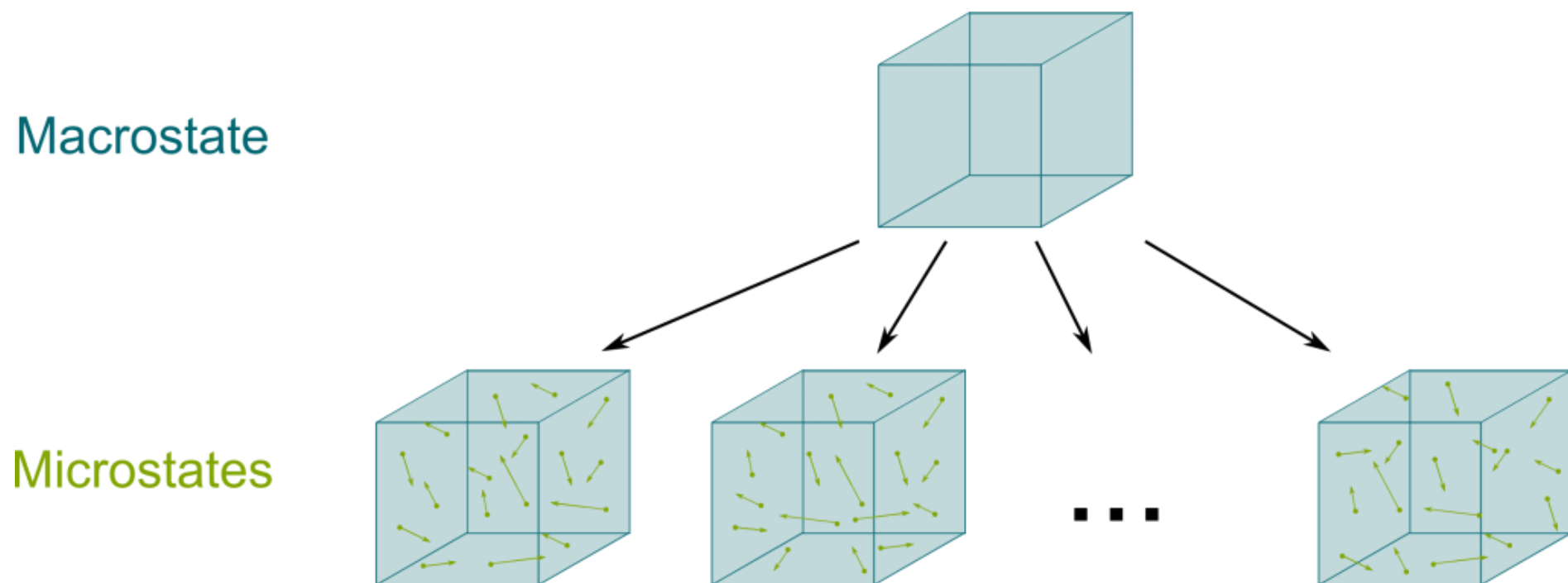
Volume

Temperature

moles

Statistická termodynamika

- Nepotřebujeme znát chování každé molekuly
- Statistický popis – makroskopické chování



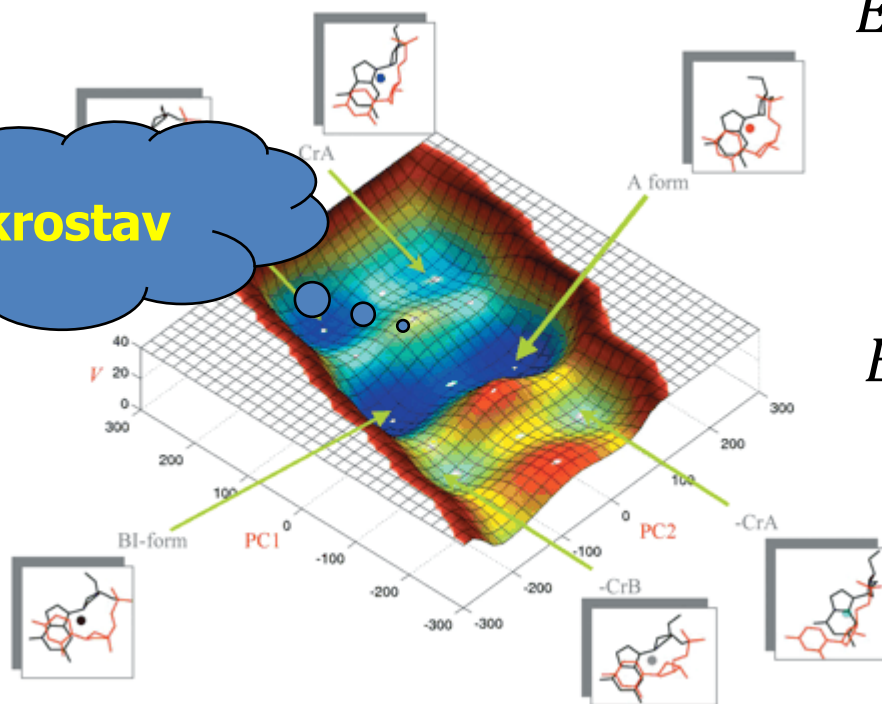
Mikrostav

- Mikrostav molekuly – bod ve fázovém prostoru (PES+hybnost)

$$E = E(x_1, x_2, \dots, x_{3N-1}, x_{3N})$$

Dimenze molekulární PES
 $3N$, ($3N-6$ popř. $3N-5$)

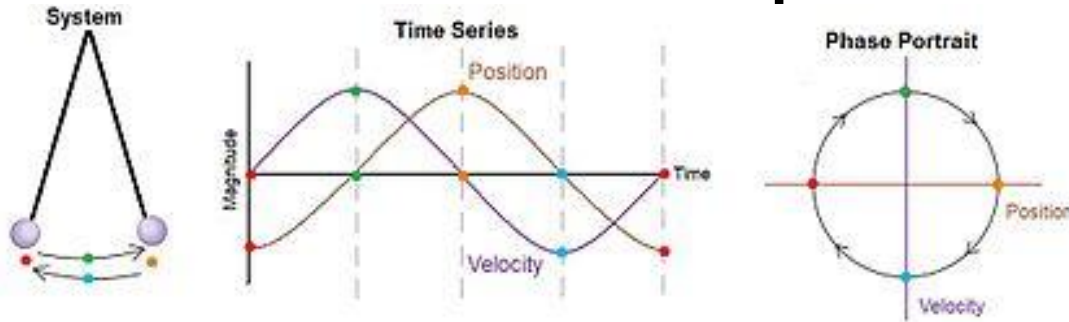
$$E = E(x_1, \dots, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$$



**konfigurační
prostor**

- Mikrostav celé soustavy – $n \cdot N_A$ částic/molekul
Dimenze celé PES: $3N \cdot n \cdot N_A$, ($3N \cdot n \cdot N_A - 6$ popř. $3N \cdot n \cdot N_A - 5$)

Fázový (konfigurační+impulzový) prostor



The Path to "Phase Space"

Hamilton 1835



Liouville 1838



Jacobi 1844



Boltzmann 1871



Poincaré 1889



Gibbs 1901



Bowditch 1815



Lissajou 1857

Ehrenfest 1911

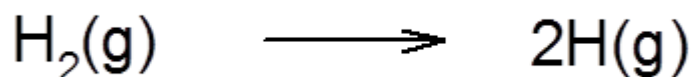
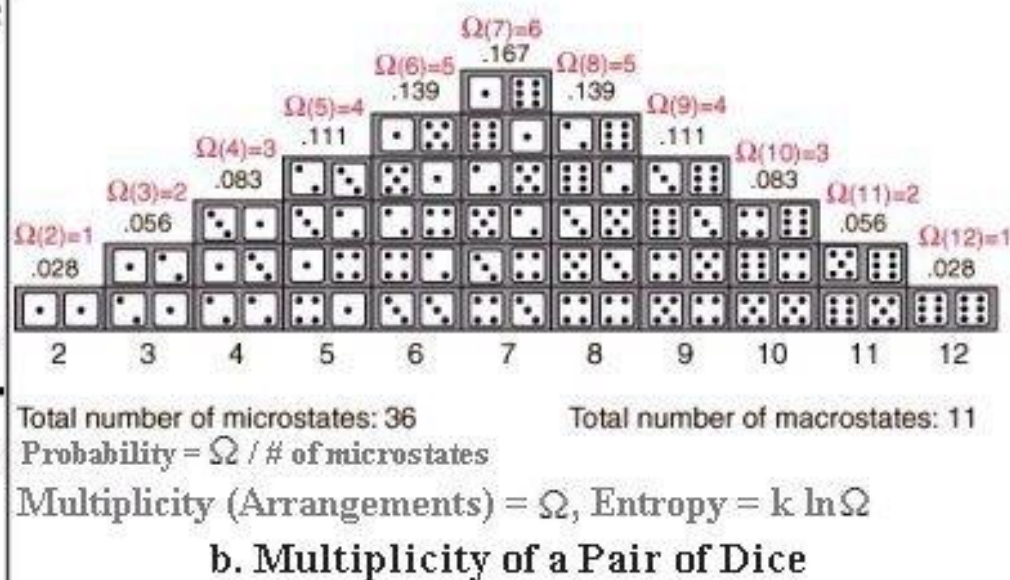
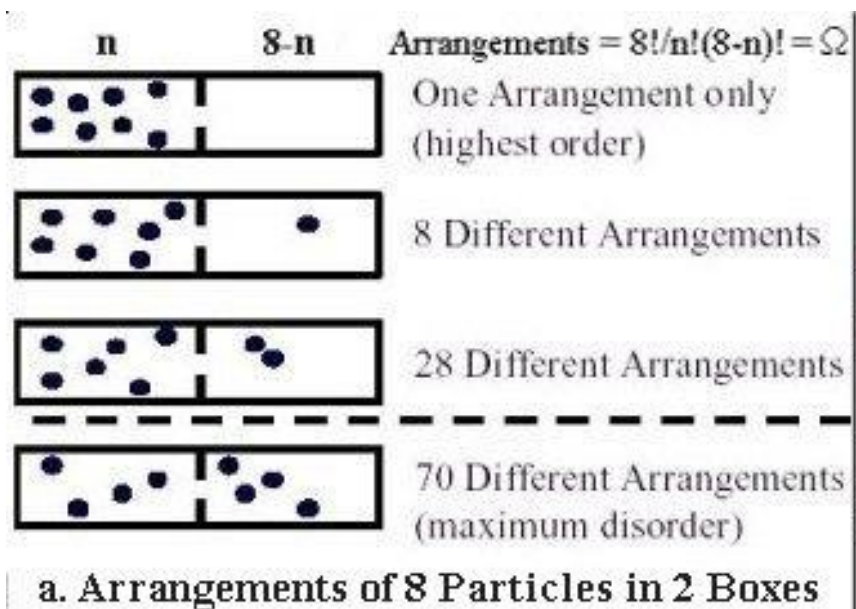


Rosenthal and Plancheral 1913



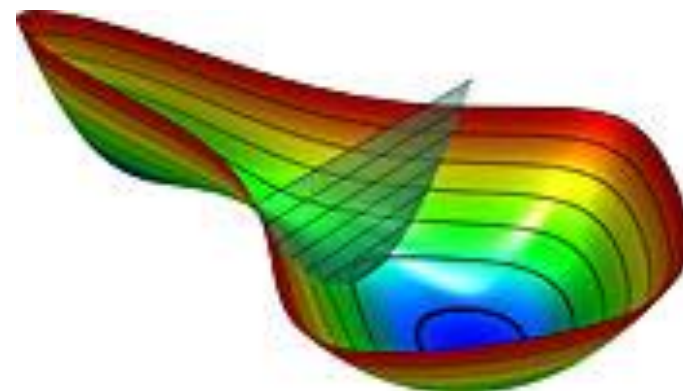
- **Konfigurační prostor**
 - 3N souřadnic
- **Impulzový prostor**
 - 3N hybností
- $$\vec{p} = m\vec{v}$$
- **Fázový prostor**
 - 6N stupňů volnosti
 - Bod $\Leftrightarrow$ mikrostav
 - Oblast $\Leftrightarrow$ makrostav

mikrostav vs. makrostav



pravděpodobnost

energie



Soustava

okolí

termodynamická
soustava (systém)

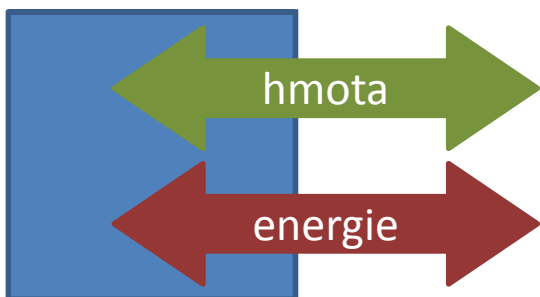
okolí

**izolovaná**

mikrokanonický soubor

**uzavřená**

kanonický soubor

**otevřená**

grandkanonický soubor

Jak si molekuly
rozdělí energii E

Boltzmannovo rozdělení

W – váha makrostavu...počet mikrostavů, kterými je realizován

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots} \quad N = \sum_i N_i \quad E = \sum_i N_i \epsilon_i$$

Maximalizace W...lépe však maximalizace $\ln W$

$$\frac{\partial (\ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i \epsilon_i)}{\partial N_i} = 0$$

$\ln N! \cong N \ln N - N$ Stirlingova aproximace

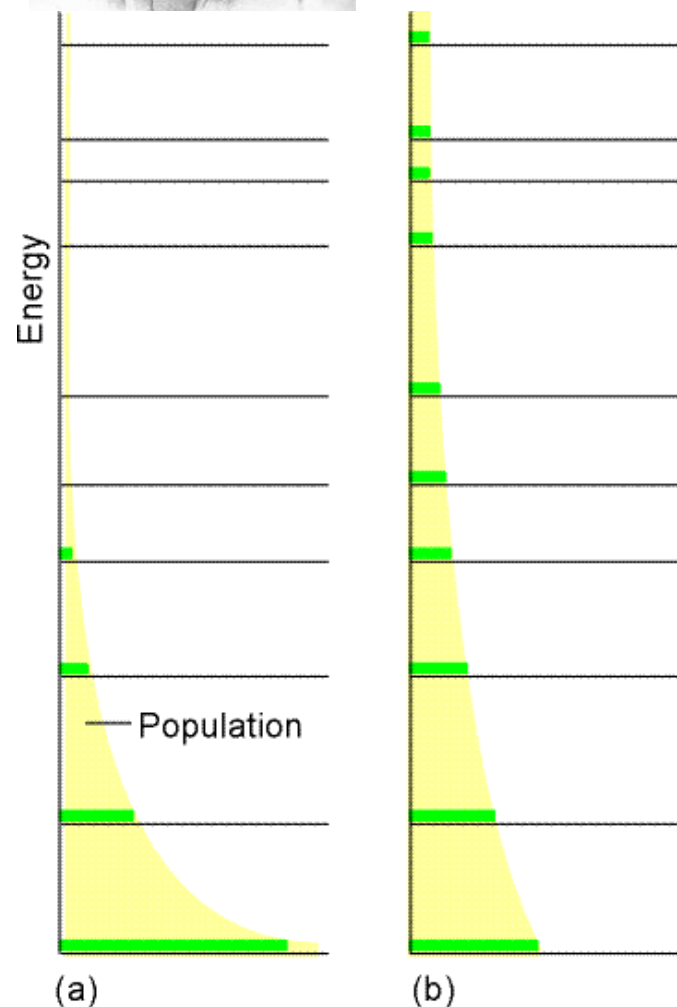
$$\ln W \cong N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Q} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

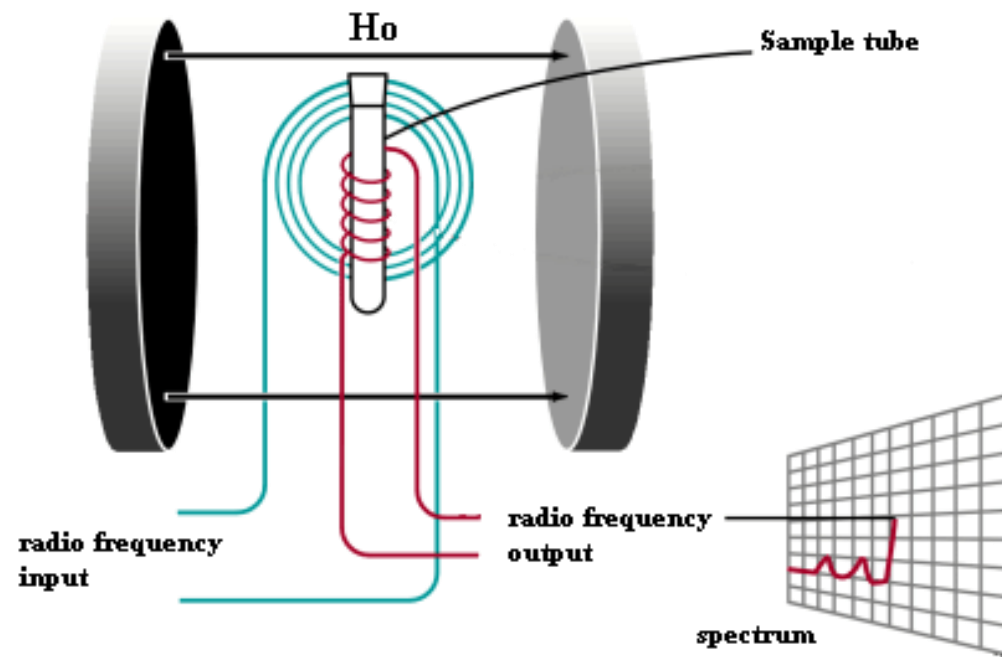
Q – partiční funkce
T – absolutní teplota

$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

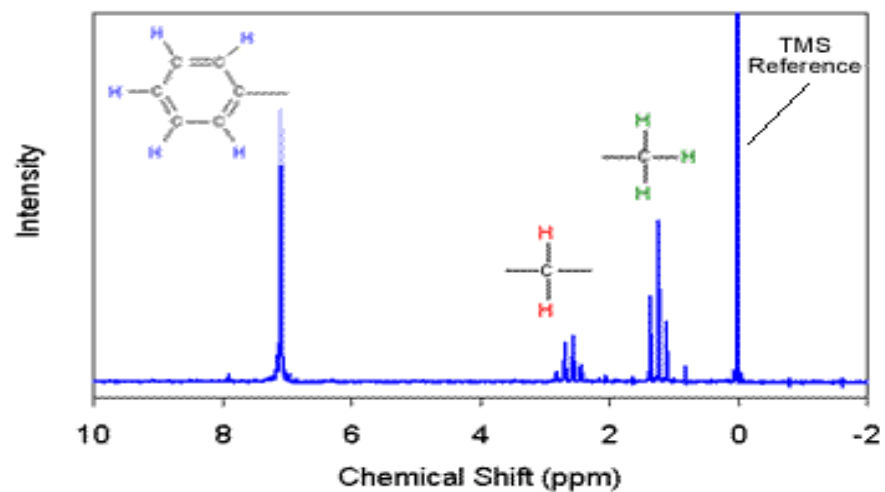
$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-13} \text{ JK}^{-1}$ - Boltzmannova konstanta



NMR



^1H NMR Spectrum of Ethylbenzene

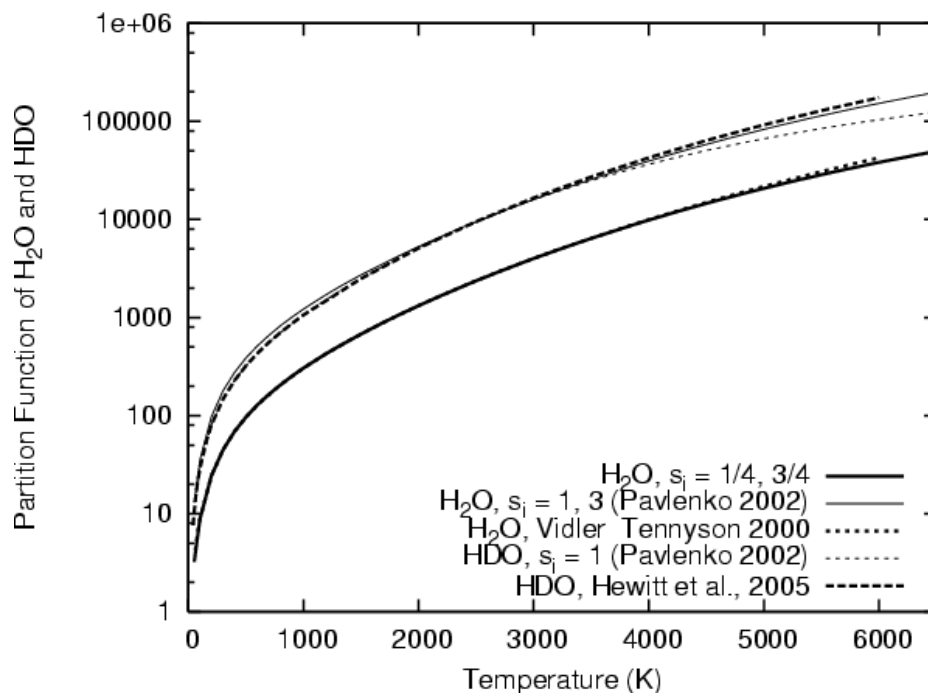


Partriční funkce $Q = Q(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$

- Míra dostupných stavů za dané teploty
- Kompletní informace - odvození všech termodynamických funkcí

$$\lim_{T \rightarrow 0} Q(T) = 1$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Q(T) = \text{počet stavů (většinou } \infty)$$



$$Q = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

g_i – energetická degenerace

Molekulární partiční funkce

- Stavby molekul

- Translační
- Elektronové
- Vibrační
- Rotační

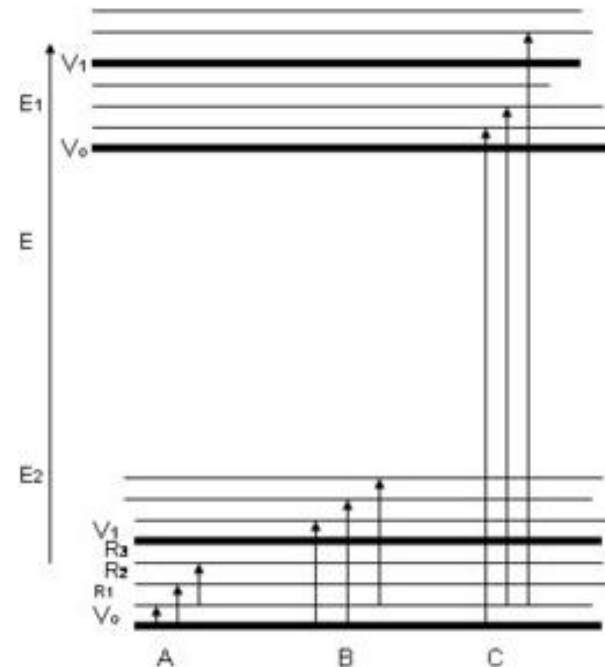
- Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\hat{H}\Psi = E_{el}\Psi$$

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}$$

$$E_{rot} = J(J + 1)hcB$$



$$E = E_{kin} + E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

$$Q = \sum_{stavy} e^{-\frac{E_{kin}+E_{el}+E_{vib}+E_{rot}}{k_B T}} = \sum_{kin} e^{-\frac{E_{kin}}{k_B T}} \sum_{el} e^{-\frac{E_{el}}{k_B T}} \sum_{vib} e^{-\frac{E_{vib}}{k_B T}} \sum_{rot} e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T}} = Q_{kin} Q_{el} Q_{vib} Q_{rot}$$

Vnitřní energie U

- Průměrná energie soustavy
 - bez kinetické energie celkové translace a rotace
 - kcal/mol, kJ/mol popř. eV/particle, hartree/particle

$$N_i = NQ^{-1}e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = NQ^{-1}e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Počet mikrostavů s energií ε_i

$$p_i = Q^{-1}e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = Q^{-1}e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Pravděpodobnost mikrostavů s energií ε_i

$$E(T) = \sum_i p_i \varepsilon_i = \sum_i Q^{-1} \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = -Q^{-1} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

$$U = E(T) + U(0) = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + U(0)$$



Entropie

- W – počet mikrostavů v makrostavu [bezrozměrné]
- S – entropie [kcal/mol·K]

$$S = k \cdot \log W$$

$$S = k \cdot \log W$$

$$S = k \cdot \log W \quad S = k_B \cdot \ln W$$

Mikrokanonický soubor, izolovaná soustava

- Celková energie je konstantní
- Soustava spěje do maxima entropie, tj. maximum mikrostavů $\Leftrightarrow$ nejpravděpodobnější stav

Zobecnění pro kanonický soubor

$$S = -k_B \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

Boltzmannova konstanta,

$$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-13} \text{ JK}^{-1}$$



Entropie

$$S = -k_B \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} = Q^{-1} e^{-\beta \epsilon_i}$$


$$S = \sum_i \frac{p_i \epsilon_i}{T} + k_B \sum_i p_i \ln Q = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

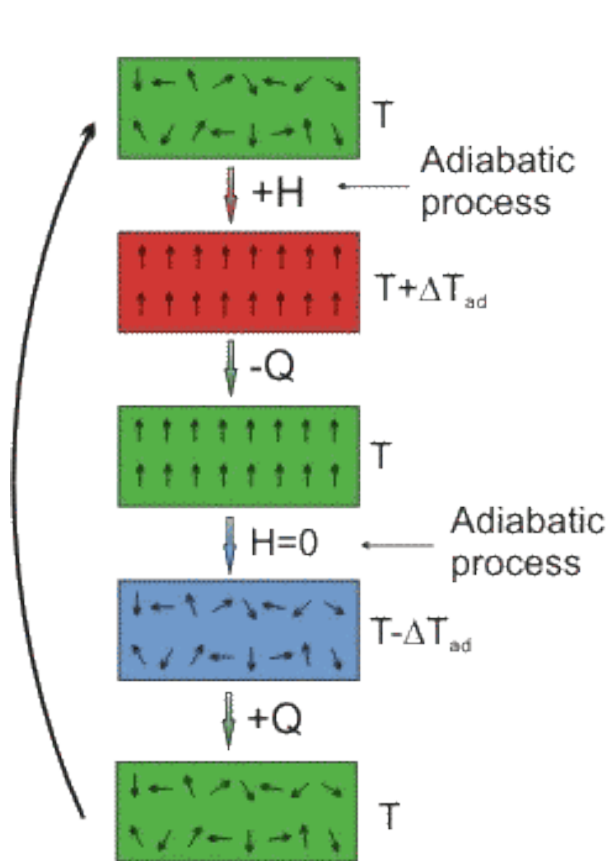
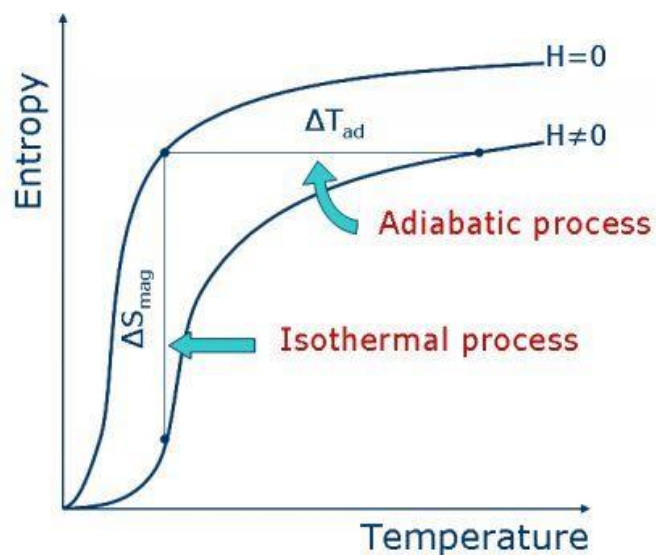
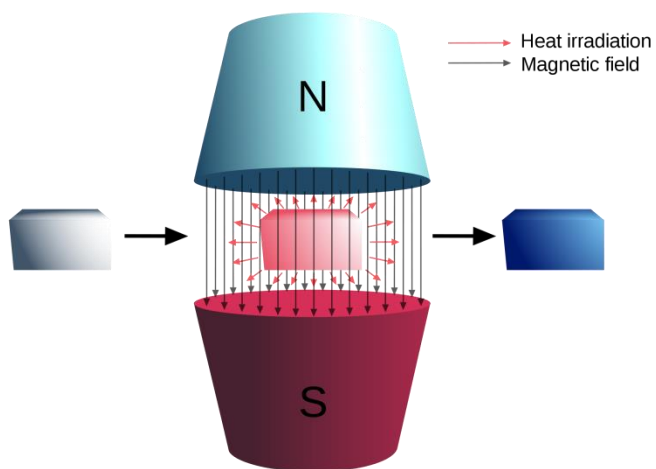
$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(T) = \text{max}$$

$$S = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q$$

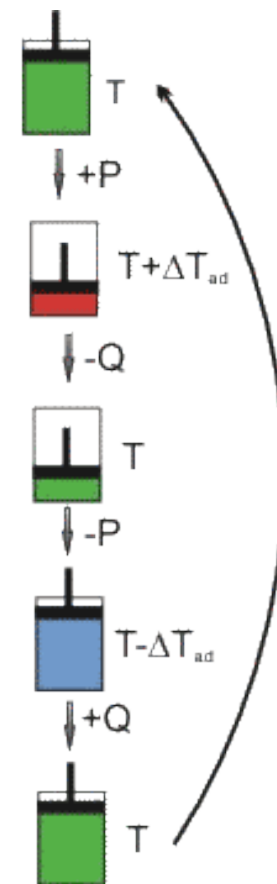
Nízké teploty

- Zkapalňování plynů
 - Joule-Thompsonův jev (viz termodynamika)
- Kapalně He (4 K)
 - Odpařením He_(l) 1 K
- Chlazení laserem
 - Využití Dopplerova jevu
 - 150 μ K
- Adiabatická demagnetizace
 - mK
 - Sloučeniny Gd
- Jaderná adiabatická demagnetizace
 - 100 pK

(jaderná) adiabatická demagnetizace (magnetokalorický jev)



Magnetic refrigeration



Vapor cycle refrigeration

Pravděpodobnost mikro/makro-stavů

pravděpodobnost mikrostavu

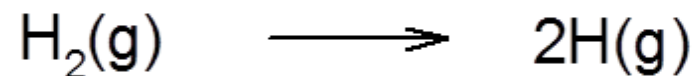
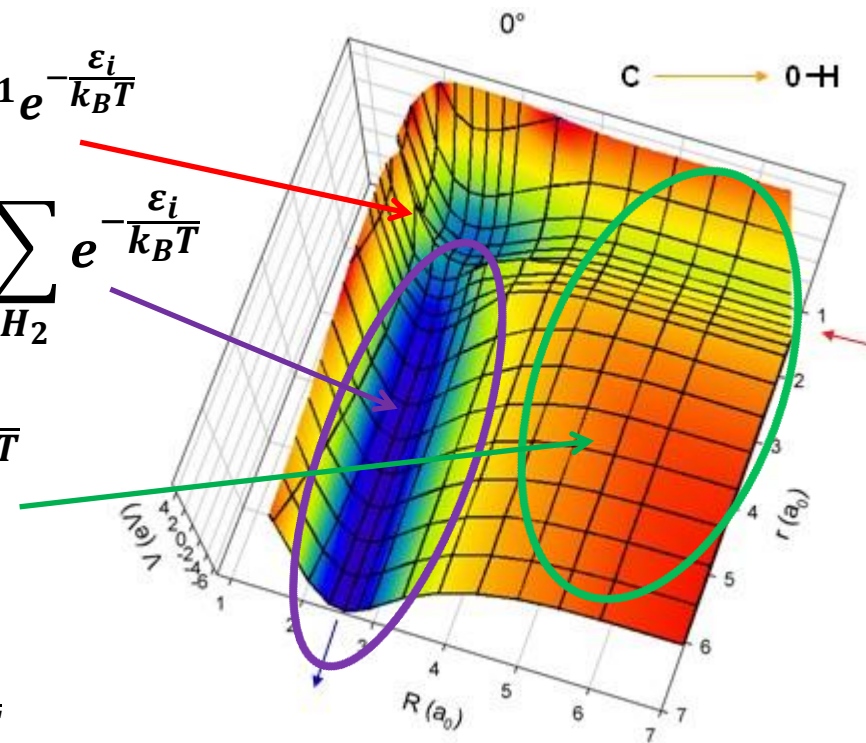
$$p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

pravděpodobnost makrostavu

$$p_{H_2} = Q^{-1} \sum_{H_2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$p_{2H} = Q^{-1} \sum_{2H} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$K = \frac{N_{2H}}{N_{H_2}} = \frac{\sum_{2H} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_{H_2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}} = \frac{Q_{2H}}{Q_{H_2}} = e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}$$



$$N_{H_2} = N p_{H_2}$$

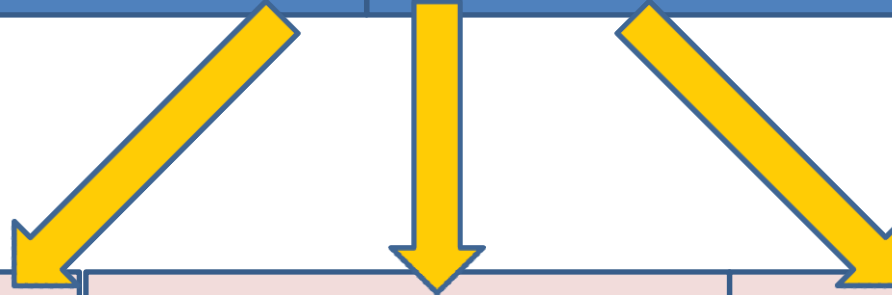
$$N_{2H} = N p_{2H}$$

Helmholtzova energie

$$F = -k_B T \ln Q$$

Statistická termodynamika - shrnutí

Pravděpodobnost stavů $p_i = Q^{-1} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$	Patriční funkce $Q = Q(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$
---	--



Vnitřní energie

$$U = U(0) + k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

Helmholtzova energie

$$F = -k_B T \ln Q$$

Entropie

$$S = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q$$

$$F = U - TS$$

$$K = e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}$$