

# Statistická termodynamika

## stručný úvod

---

prof. RNDr. Jan Vřešťál, DrSc., Mgr. Michal Otyepka, Ph.D.



# Předmluva

Text vznikl jako učební pomůcka pro potřeby posluchačů kurzu statistické termodynamiky pro obor fyzikální chemie na přírodovědeckých fakultách Masarykovy univerzity v Brně a Palackého univerzity v Olomouci.

Naším cílem je motivovat posluchače ke studiu literatury, z níž některé tituly jsou uvedeny v závěru skript, a k vlastní tvůrčí činnosti řešením řady příkladů a cvičení.

Současné trendy výzkumu jsou soustředěny zejména na popis tekutin a roztoků, pro něž tento text představuje pouze základní úvod. Další podrobnosti je pak třeba hledat v časopisecké literatuře.

Text byl vysázen systémem  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ .



# Kapitola 1

## Historické kořeny

Základy statistické mechaniky položili na konci 19. století J. C. Maxwell a L. Boltzmann. Po příchodu kvantové mechaniky ve dvacátých letech 20. století se začalo i jinak pohlížet na statistickou mechaniku. Za základ moderní statistické mechaniky je pak chápána postkvantová interpretace Gibbsova. Statistická mechanika se snaží určit vlastnosti makroskopických soustav na základě znalosti chování mikrosystémů, jimiž je tvořena.

Statistická termodynamika, u jejíhož zrodu stáli osobnosti jako A. Einstein a P. J. W. Debye (krystaly), P. J. Flory, Guggenheim a I. Prigogine (kapaliny), pak určuje rovnovážné termodynamické funkce systému na základě chování částic, tvořících systém. Statistická termodynamika tak poskytuje nový pohled na termodynamiku klasickou.

Dnes je statistická mechanika a její aplikace prudce se rozvíjející oblast, která zasahuje do nemalé řady disciplín. Mezi současná progresivní témata studovaná aparátem statistické mechaniky patří např. získávání ropy z porézních hornin, molekulové simulace, skládání proteinů, struktura DNA, morfogeneze, molekulové motory a kooperativní chování živých bytostí. Tím však výčet současných aplikací ani zdaleka nekončí, neboť aplikace zasahují od finančnictví, ekonomiky, sociologie až po dopravu či politiku. Současný vývoj se dále ubírá ruku v ruce zejména s vývojem nerovnovážné fyziky a mezi současné přední vědce v dané oblasti patří I. Prigogine, H. Haken, M. Fisher a řada dalších.



# Kapitola 2

## Postuláty a váha stavu

Danému termodynamickému stavu soustavy vždy odpovídá obrovský počet kvantových stavů soustavy. Například celková vnitřní energie systému může být realizována různými kombinacemi kvantovaných hodnot translační energie jednotlivých atomů (molekul). Souboru jednotlivých kvantových stavů odpovídá určitá hodnota libovolné mechanické (a tedy měřitelné) veličiny ( $p, U, \dots$ ). Jelikož měříme v čase, měříme časově zprůměrovanou hodnotu mechanické veličiny. Tyto předpoklady můžeme spojit do prvního postulátu .

**Postulát 1** *Časový průměr mechanické vlastnosti termodynamického systému je roven souborovému průměru této vlastnosti*

$$\langle M_t \rangle = \sum_j p_j M_j, \quad (2.1)$$

kde  $\langle M_t \rangle$  je časová střední hodnota mechanické veličiny  $M$ ,  $p_j$  je pravděpodobnost a  $M_j$  mechanická veličina kvantového stavu  $j$ .

Platnost tohoto postulátu pro rovnovážné systémy byla dokázána [1]. Silnější postulát (tzv. ergodický teorém), který by platil i pro nerovnovážné systémy se doposud nepodařilo dokázat, i když byl vysloven již Maxwellem a na jeho důkazu se podíleli nejvýznamnější matematici 20. století (J. von Neumann, B. G. Birkhoff, B. O. Koopman a A. N. Kolmogorov). Je však třeba podotknout, že na tomto poli již bylo dosaženo značných úspěchů.

Jak jsou kvantové stavy molekul v látce rozděleny? Populace stavu vyjadřuje průměrný počet molekul, které stav obsazují. Za předpokladu že molekuly navzájem neinteragují (ideální plyn) platí, že celková energie systému je rovna součtu energií jednotlivých molekul. Dále platí princip stejné apriorní pravděpodobnosti možností rozdělení, tedy že např. vibrační stavy dané energie jsou stejně četné (pravděpodobné) jako rotační stavy stejné energie.

Uvažujme-li systém, který má konstantní počet částic  $N$ , konstantní objem  $V$  a konstantní energii  $E$ , potom budou mít i jednotlivé kvantové stavy stejnou hodnotu vlastní energie, z čehož vyplývá druhý postulát statistické termodynamiky.

**Postulát 2** *V souboru se stálým počtem částic, stálým objemem a stálou energií (mikrokanonický soubor) mají všechny možné kvantové stavy stejnou pravděpodobnost.*

$$p_i = p_j \quad [N, V, E], \quad (2.2)$$

kde  $p$  je pravděpodobnost stavu, veličiny v hranaté závorce zůstávají konstantní ( $N$  počet částic,  $V$  objem a  $E$  energie)

## 2.1 Konfigurace a váha stavu

Okamžitá konfigurace je definována jako soubor populací s danou energií. Pojem konfigurace a váha nechť ozřejmí následující příklad.

Mějme  $N$  molekul, kde  $n_0$  molekul má energii  $\epsilon_0$ ,  $n_1$  molekul energii  $\epsilon_1$  atd. Platí, že  $\sum_i n_i = N$ . Soubor populací  $\{n_0, n_1, \dots\}$  se nazývá okamžitá konfigurace soustavy. Konfigurace  $\{N, 0, 0, \dots\}$  může být realizována jediným způsobem. Konfigurace  $\{N - 2, 2, 0, \dots\}$  může být realizována  $\frac{N(N-1)}{2}$  různými způsoby: neboť do hladiny  $\epsilon_0$  může být vybrána každá z  $N$  molekul; druhá molekula do této hladiny se vybírá již jen z  $(N - 1)$  molekul a každá dvojice molekul se při tomto způsobu výběru vyskytne dvakrát. Výskyt systému ve druhé z konfigurací je mnohem pravděpodobnější než v první konfiguraci, má tedy větší váhu.

Váha je rovna počtu způsobů, jimiž lze danou konfiguraci realizovat

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (2.3)$$

**Příklad 2.1** Vypočítejte počet způsobů rozdělení 18 identických objektů do 6 boxů s obsahem 1,0,3,5,8,1 objektů a srovnajte tuto váhu s konfigurací, kdy je každý box obsazen třemi objekty. Která konfigurace dominuje? **Řešení:** 2, 2054.10<sup>8</sup>; 1, 3722.10<sup>11</sup>. Platí, že 0! = 1.  $\square$



# Kapitola 3

## Boltzmannovo rozdělení a molekulární partiční funkce

**Stirlingova aproximace** Jelikož jsou hodnoty  $W$  velké, je výhodnější pracovat s  $\ln W$  i proto, že funkce  $\ln W$  je monotónně rostoucí a jejímu maximum odpovídá i maximum statistické váhy. Pro velká  $n$  také platí vztah umožňující dobře aproximovat výraz  $\ln n!$  tzv. Stirlingova aproximace<sup>1</sup>

$$\ln n! = n \ln n - n. \quad (3.1)$$

Použijeme-li Stirlingovu aproximaci na rovnici pro váhu konfigurace  $W$  dostaneme

$$\ln W = (N \ln N - N) - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i. \quad (3.2)$$

Dominantní konfigurace (s největší vahou) určuje vlastnosti soustavy, proto se ptáme, která konfigurace je v látce dominantní? Matematicky se tento problém formuluje jako hledání maxima  $W(n_i)$  za dvou omezujících podmínek:

- konstantní hodnoty celkové energie:  $E = \sum_i n_i \epsilon_i$
- konstantního celkového počtu částic:  $N = \sum_i n_i$ .

Jde tedy o úlohu podmíněné minimalizace, která se řeší Lagrangeho metodou neurčitých multiplikátorů

$$d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \epsilon_i dn_i = 0. \quad (3.3)$$

---

<sup>1</sup>tuto rovnici lze nalézt i v přesnější podobě  $\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2}(\ln 2\pi + \ln n)$ , avšak pro velká  $n$  plně postačuje uvedený vztah

Rovnici (3.3) lze upravit na tvar

$$d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \epsilon_i \right) dn_i = 0, \quad (3.4)$$

jelikož jsou jednotlivá  $n_i$  nezávislá musí platit podmínka extrému pro jednotlivá  $n_i$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \epsilon_i = 0. \quad (3.5)$$

Nyní dosadíme za  $\ln W$ , použijeme Stirlingův vzorec a zdiferencujeme výraz podle  $n_i$ , dostaneme tak rovnici

$$\begin{aligned} -\ln \left( \frac{n_i}{N} \right) + \alpha - \beta \epsilon_i &= 0 \\ p_i = \frac{n_i}{N} &= e^{(\alpha - \beta \epsilon_i)}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

a dále určíme koeficienty  $\alpha$  a  $\beta$ . Jelikož  $N = \sum_j n_j = N e^\alpha \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$  platí, že

$$e^\alpha = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}. \quad (3.7)$$

Výsledek celého snažení se nazývá **Boltzmannovo rozdělení populací** a má konečný tvar

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (3.8)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta ( $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ , v literatuře se někdy také značí  $k_B$ ) a  $T$  je termodynamická teplota.

Vztah  $\beta = \frac{1}{kT}$  odvodíme později (kap. 5.1). Vztah  $q = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$  budeme nazývat **molekulární partiční funkcí** (sčítáme přes všechny energetické stavy  $j$ ).

Molekulární partiční funkce byla odvozena za předpokladu, že jednotlivé molekuly v systému spolu vzájemně neinteragují a chovají se jako ideální plyn. Závěry zde odvozené pak budeme moci přenést i na kanonický soubor a kanonickou partiční funkci, která bude zobecněním molekulární partiční funkce i pro interagující systémy. Jednotlivými příspěvky k molekulární partiční funkci a jejím vztahem ke kanonické partiční funkci se budeme zabývat v dalších kapitolách (3.1, 5.7).

**Příklad 3.2** Napište výraz pro partiční funkci lineární molekuly (např. HCl), považujeme-li ji za tuhý rotor. **Řešení:** Energetické hladiny tuhého rotoru jsou kvantovány vztahem:  $\epsilon_j = hcBJ(J+1)$ , kde  $J = 0, 1, 2, \dots$  a každá  $J$ -tá hladina sestává z  $(2J+1)$  degenerovaných stavů<sup>2</sup>: molekulární partiční funkce

<sup>2</sup>energetický stav je  $J$ -krát degenerovaný, jestliže má  $J$ -stavů stejnou energii

nabývá tedy tvaru  $q = \sum_J (2J + 1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$ .  $\square$

**Příklad 3.3** Napište partiční funkci systému se dvěma hladinami energie, dolní stav ( $\epsilon_0 = 0$ ) není degenerovaný, horní stav ( $\epsilon$ ) je dvojnásobně degenerován.

**Řešení:**  $q = 1 + 2e^{-\beta\epsilon}$ .  $\square$

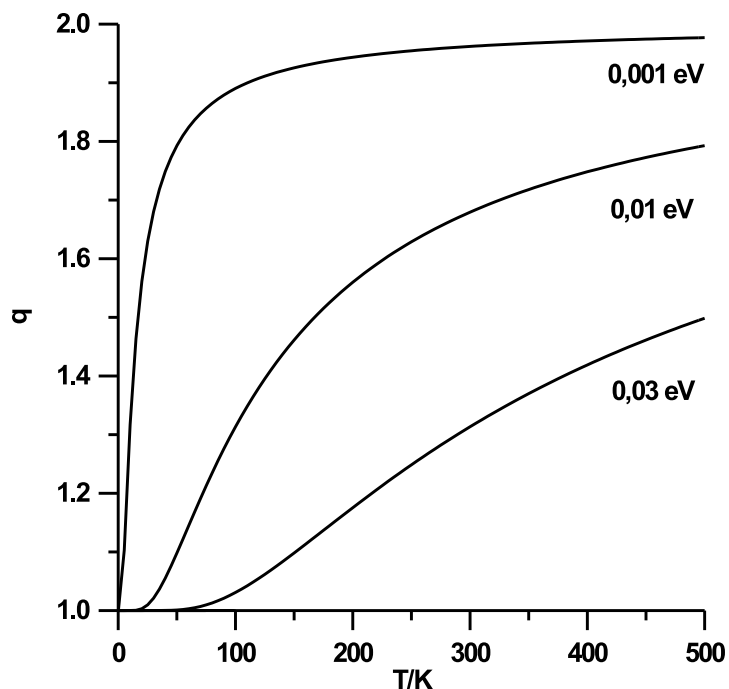
Vyšetřeme nyní chování molekulární partiční funkce v závislosti na teplotě.

$$\lim_{T \rightarrow 0} q = g_0 e^{-\beta\epsilon_0} + \sum_{i=1} g_i e^{-\beta\epsilon_i} = g_0 \quad (\epsilon_0 = 0)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} q = \sum_{i=1} g_i \quad (\rightarrow \infty),$$

kde  $g_0, g_i$  jsou degenerace stavů (viz dále).

Existují-li v soustavě pouze 2 stavy (např. energetické spinové hladiny radikálu v magnetickém poli  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ), pak je  $q = 1 + e^{-\beta\epsilon}$ . Tato funkce je rostoucí od 1 do 2, což lze ukázat na grafu (viz obrázek 3.1).



Obrázek 3.1: Partiční funkce pro dvouhladinový systém při různých hodnotách energie  $\epsilon$ .

Molekulární partiční funkce udává průměrný počet stavů termálně dosažitelných molekulou při teplotě systému. „Vysoká“ a „nízká“ teplota ve smyslu partiční funkce se rozlišuje podle vztahu k ( $\epsilon k^{-1}$ ):  $T \gg \epsilon k^{-1}$  resp.  $T \ll \epsilon k^{-1}$ .

### 3.1 Separace energetických příspěvků

Molekulární partiční funkci odvozenou v předchozí části

$$q = \sum_j e^{-\beta\epsilon_j}, \quad (3.9)$$

můžeme přepsat do tvaru, kde nebudeme sčítat přes energetické stavy, ale přes jednotlivé hladiny. Bude-li energetická hladina  $\epsilon_j$  degenerovaná  $g_j$ -krát, pak při součtu přes energetické hladiny píšeme

$$q = \sum_j g_j e^{-\beta\epsilon_j}. \quad (3.10)$$

Budeme-li studovat chování dvouatomové molekuly od teploty 0 K, zjistíme nejprve, že při této teplotě vykonává jediný pohyb, a tím je vibrace, která odpovídá základnímu vibračnímu stavu<sup>3</sup>. Budeme-li teplotu postupně zvyšovat, udělíme molekule translační pohyb a rotaci, posléze budeme aktivovat vyšší vibrační módy, nato molekulu elektronově excitujeme . . . . Budeme-li nyní předpokládat, že se jednotlivé formy pohybu neovlivňují,<sup>4</sup> můžeme jednotlivé energetické příspěvky k celkové energii separovat

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_{el}, \quad (3.11)$$

dosadíme-li tento výraz do vztahu pro partiční funkci, můžeme vyjádřit partiční funkci jako součin jednotlivých příspěvků

$$q = e^{-\beta\epsilon_0} q_t q_r q_v q_{el}. \quad (3.12)$$

V následujících podkapitolách se budeme blíže zabývat jednotlivými příspěvky.

### 3.2 Partiční funkce harmonického oscilátoru

Vibrační energetické hladiny dvouatomové molekuly v přiblížení harmonického oscilátoru představují nekonečné množství eqvidistantních nedegenerovaných energetických hladin, neboť platí  $E_n = h\nu(n + \frac{1}{2})$ . Můžeme tedy očekávat, že partiční funkce bude nabývat hodnot od 1 (pro  $T = 0$ ) do  $\infty$  (pro  $T \rightarrow \infty$ ). Energetické hladiny budou mít energie 0,  $\epsilon$ ,  $2\epsilon$ ,  $3\epsilon \dots$ <sup>5</sup> Pak lze partiční funkci napsat ve tvaru:

$$q = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} + \dots = 1 + e^{-\beta\epsilon} + (e^{-\beta\epsilon})^2 + \dots, \quad (3.13)$$

<sup>3</sup>srov. s Heisenbergovým principem neurčitosti

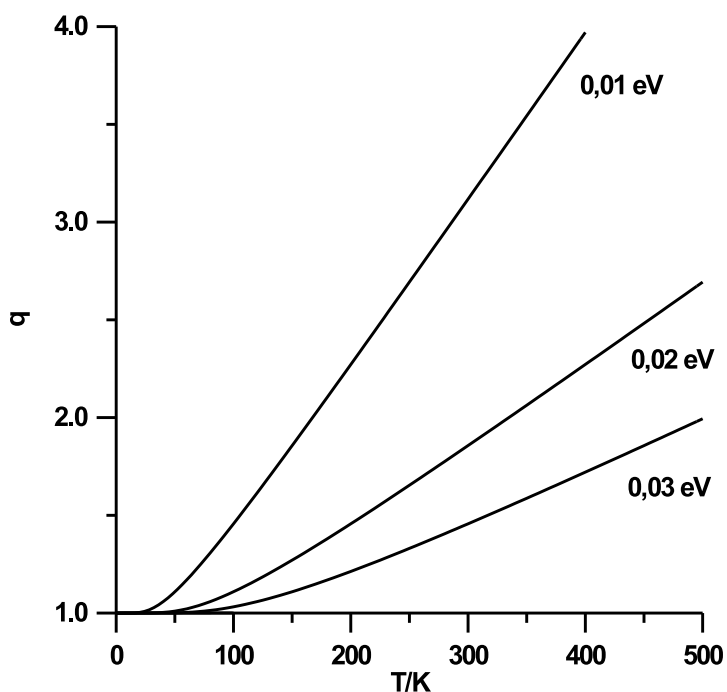
<sup>4</sup>což není úplně pravda, neboť je známé spřažení např. rotačních a vibračních pohybů

<sup>5</sup>energie hladin sčítáme od  $E_0$  základního stavu

což je geometrická řada, kterou lze sečíst<sup>6</sup>

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}}. \quad (3.14)$$

Závislost lze opět ukázat v grafu (viz obrázek 3.2), kde  $q$  roste s rostoucí teplotou od 1 do  $\infty$ .



Obrázek 3.2: Partiční funkce pro harmonický oscilátor při různých hodnotách energie  $\epsilon$ .

Podle Boltzmannova rozdělení můžeme vypočítat podíl molekul, které jsou ve stavu s energií  $\epsilon_i$

$$p_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q} = (1 - e^{-\beta\epsilon})e^{-\beta\epsilon_i}. \quad (3.15)$$

Závislost tohoto podílu molekul na teplotě je rovněž možno ukázat na grafu (viz cvičení 3.1). Za nízké teploty má významnou četnost pouze základní stav a populace stavů s vyšší energií pak rostou s teplotou. Současně partiční funkce roste od 1 a její hodnota ukazuje rozsah populace stavů, tedy jak je celkový počet molekul rozdělen do dostupných stavů. Důležitý závěr je, že pro  $T \rightarrow \infty$

<sup>6</sup>součet geometrické řady  $S = 1 + x + x^2 + \dots$  se získá násobením obou stran výše uvedené rovnice  $(1 - x)$ , úpravou pak dostaneme  $S = \frac{1}{1-x}$

mají všechny stavy stejné populace. Lze totiž nahlédnout, že

$$\lim_{T \rightarrow \infty} p_i = \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j^n e^{-\beta \epsilon_j}} = \frac{1}{n}. \quad (3.16)$$

**Cvičení 3.1** Vytvořte graf závislosti podílu molekul  $I_2$  (př. 3.5)  $p_i$  ve stavu s energií  $\epsilon_i$  na teplotě  $T$  podle Boltzmannova rozdělení;  $p_i = f(T)$ , rovnice (3.15).  $\square$

**Příklad 3.4** Napište výrazy pro podíly molekul ve stavech pro systém s pouze dvěma hladinami energie a znázorněte. **Řešení:**  $p_0 = \frac{1}{1+e^{-\beta \epsilon}}$ ,  $p_1 = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1+e^{-\beta \epsilon}}$ .  $\square$

**Příklad 3.5** Vypočítejte podíl molekul  $I_2$  v jejich základním, prvním excitovaném a druhém excitovaném vibračním stavu při 25 °C. Vibrační vlnověť  $\tilde{\nu}$  byl změřen hodnotou 214,6  $\text{cm}^{-1}$ . Při 298,15 K je hodnota  $kT/hc = 207,223 \text{ cm}^{-1}$ .

**Řešení:** Nejprve vypočteme výraz<sup>7</sup>  $\beta \epsilon = hc\tilde{\nu}/kT = \frac{214,6}{207,223} = 1,0356$ . Populace jsou dány vztahem:  $p_n = (1 - e^{-\beta \epsilon})e^{-\beta \epsilon n} = 0,6450e^{-1,036n}$ , pak pro  $n = 0, 1, 2$  jsou  $p_0 = 0,6450$ ,  $p_1 = 0,2290$ ,  $p_2 = 0,0813$ .  $\square$

**Příklad 3.6** Při jaké teplotě bude populace prvního excitovaného stavu  $n = 1$  z př. 3.5 a) poloviční než v základním stavu  $n = 0$ , b) stejná jako v základním stavu  $n = 0$ . **Řešení:** a)  $T = 445 \text{ K}$ , b)  $T = \infty \text{ K}$ .  $\square$

### 3.3 Translační partiční funkce

Vypočteme partiční funkci pro částici, která se pohybuje ve směru osy  $x$ . Hladiny energie molekuly hmotnosti  $m$  v kontejneru délky  $X$  jsou dány vztahem známým z kvantové mechaniky

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mX^2} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (3.17)$$

Nejnižší hladina má energii  $E_1 = h^2/8mX^2$  a energie můžeme vztáhnout k této energii tak, že

$$\epsilon_n = (n^2 - 1)\epsilon, \quad \epsilon = \frac{h^2}{8mX^2}. \quad (3.18)$$

Partiční funkce ve směru osy  $x$  tedy nabývá tvaru

$$q_x = \sum_n e^{-(n^2-1)\beta \epsilon}. \quad (3.19)$$

Jelikož jsou rozměry kontejnerů, o nichž uvažujeme v makrosvětě velké, jsou jednotlivé translační kvantové hladiny od sebe málo vzdáleny a je jich téměř

<sup>7</sup>platí, že  $\nu = c\tilde{\nu}$

neomezené množství, lze sumu v rovnici (3.19) aproximovat integrálem

$$q_x = \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\epsilon} dn. \quad (3.20)$$

Výraz upravíme tak, že dolní integrační mez rozšíříme k nule, ve výrazu  $(n^2 - 1)$  zanedbáme 1 oproti  $n$  a integrujeme<sup>8</sup>. Výsledek rozšíříme na pohyb molekuly ve všech třech směrech, délky ve směrech os označíme  $X, Y, Z$  a objem kontejneru  $V = XYZ$ . Celková energie molekuly  $\epsilon_t$  je dána součtem translačních energií molekuly ve všech třech směrech

$$\epsilon_t = \epsilon_{n_x}^X + \epsilon_{n_y}^Y + \epsilon_{n_z}^Z, \quad (3.21)$$

kde  $n_x, n_y, n_z$  jsou kvantová čísla pro pohyb ve směrech os. Partiční translační funkci lze psát jako

$$q = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta\epsilon_t} = \sum_{n_x} e^{-\beta\epsilon_{n_x}^X} \sum_{n_y} e^{-\beta\epsilon_{n_y}^Y} \sum_{n_z} e^{-\beta\epsilon_{n_z}^Z} = q_x q_y q_z. \quad (3.22)$$

Je-li energie součtem nezávislých příspěvků, pak je partiční funkce součinem partičních funkcí každého módu pohybu. Partiční funkce pro molekuly, pohybující se ve všech třech směrech nabývá tedy tvaru

$$q = \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} XYZ. \quad (3.23)$$

Jelikož je partiční funkce bezrozměrná, musí mít výraz před součinem  $XYZ$ , který vyjadřuje objem, rozměr reciprokého objemu. Přepíšme rovnici (3.23)

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (3.24)$$

kde  $\Lambda = h\sqrt{(\beta/2\pi m)}$  má rozměr délky.  $\Lambda$  nazýváme tepelnou vlnovou délkou molekuly. Přepíše-li se tepelná vlnová délka molekuly do tvaru

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (3.25)$$

ihned připomíná de Broglieho vztah  $\lambda = h/p$ , odtud také plyne význam veličiny.

**Příklad 3.7** Vypočtěte translační partiční funkci molekuly  $H_2$  v nádobě o objemu  $100 \text{ cm}^3$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . **Řešení:** Dosazením základních konstant dostaneme

<sup>8</sup>platí, že  $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)}$

hodnoty:  $\Lambda = 7,12 \cdot 10^{-11}$  m,  $q = 2,772 \cdot 10^{26}$  ( $q$  vyjadřuje počet termálně dosažitelných kvantových stavů molekuly, tepelná vlnová délka molekuly je mnohem menší než rozměry nádoby).  $\square$

**Příklad 3.8** Vypočítejte translační partiční funkci molekuly  $D_2$  za stejných podmínek. **Řešení:**  $7,83 \cdot 10^{26}$  ( $q_{D_2} = q_{H_2} \cdot 2^{3/2}$ ).  $\square$

**Příklad 3.9** Vypočítejte tepelnou vlnovou délku atomu  ${}^4_2\text{He}$  při 1 K a srovnajte ji s meziatomovou vzdáleností při této teplotě. **Řešení:**  $\Lambda = 8,7 \cdot 10^{-10}$  m,  $r \cong (m_{He}/\rho)^{1/3} = 3,6 \cdot 10^{-10}$  m, kde  $\rho = 145 \text{ kgm}^{-3}$ . Při takto nízkých teplotách lze očekávat, vzhledem k blízkosti vypočtených veličin, podivné chování helia, neboť se začnou uplatňovat kvantové efekty. Toto chování bylo u  ${}^4_2\text{He}$  pod 2,18 K opravdu pozorováno. Čtenář je jistě s pojmy supratekutost a supravodivosti již obeznámen. Výklad těchto jevů z hlediska statistické mechaniky, lze nalézt v knize Kvasnicově [1].  $\square$

### 3.4 Vnitřní energie

Celková energie systému je dána výrazem  $E = \sum n_i \epsilon_i$ . Vzhledem k tomu, že nejpravděpodobnější konfigurace tak silně dominuje, můžeme použít Boltzmannův vztah pro populace a psát

$$E = N \frac{\sum \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q}. \quad (3.26)$$

Tento vztah lze přepsat tak, aby obsahoval pouze partiční funkci  $q$  s úvahou, že platí  $\frac{\partial e^{-\beta \epsilon_i}}{\partial \beta} = -\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$ , tedy na tvar

$$E = -\frac{N}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta}. \quad (3.27)$$

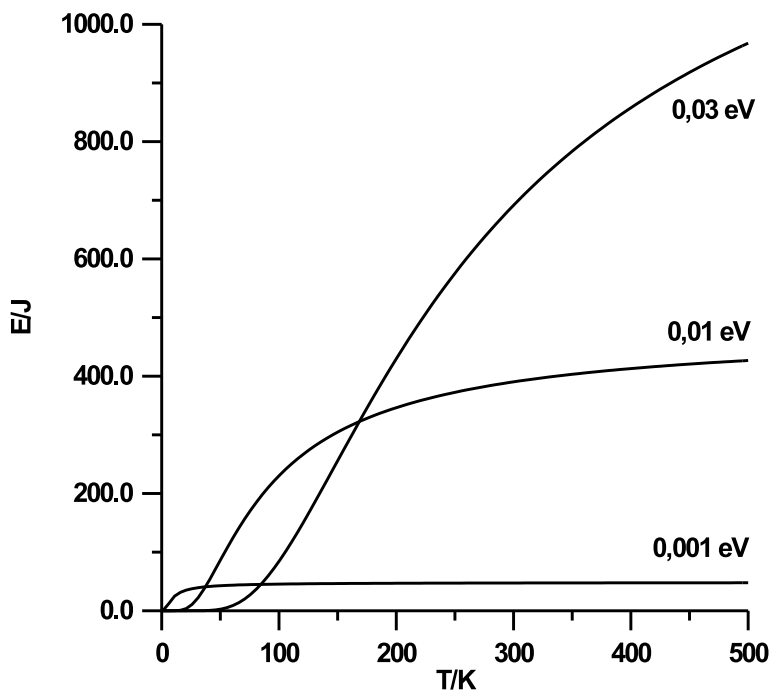
**Příklad 3.10** Uvažujte systém se dvěma hladinami energie, kde lze partiční funkci napsat ve tvaru  $q = 1 + e^{-\beta \epsilon}$ . Vyjádřete celkovou energii tohoto systému. **Řešení:**  $E = N\epsilon/(1 + e^{\beta \epsilon})$ . Průběh této závislosti lze ukázat graficky (viz obr. 3.3).  $\square$

$E$  je vnitřní energie vzhledem k její hodnotě při  $T = 0$  K (nejnižší dostupná energetická hladina). Vnitřní energii dostaneme jako  $U = U(0) + E$ . Což lze přepsat na tvar

$$U = U(0) - N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V. \quad (3.28)$$

Je tedy zřejmé, že znalost závislosti partiční funkce na teplotě dostačuje k výpočtu vnitřní energie a s ní souvisejících dalších termodynamických charakteristik systému.





Obrázek 3.3: Celková energie pro dvouhladinový systém jako funkce teploty při různých hodnotách energie  $\epsilon$ .

### 3.5 Tepelná kapacita

Z klasické termodynamiky je znám vztah pro tepelnou kapacitu za konstantního objemu  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ . Dosadíme-li za celkovou energii z rovnice (3.28) s úvahou, že jde o jednoatomový plyn a tedy tvar partiční funkce vezmeme ze vztahu (3.23), obdržíme

$$C_V = \frac{3}{2}nR. \quad (3.29)$$

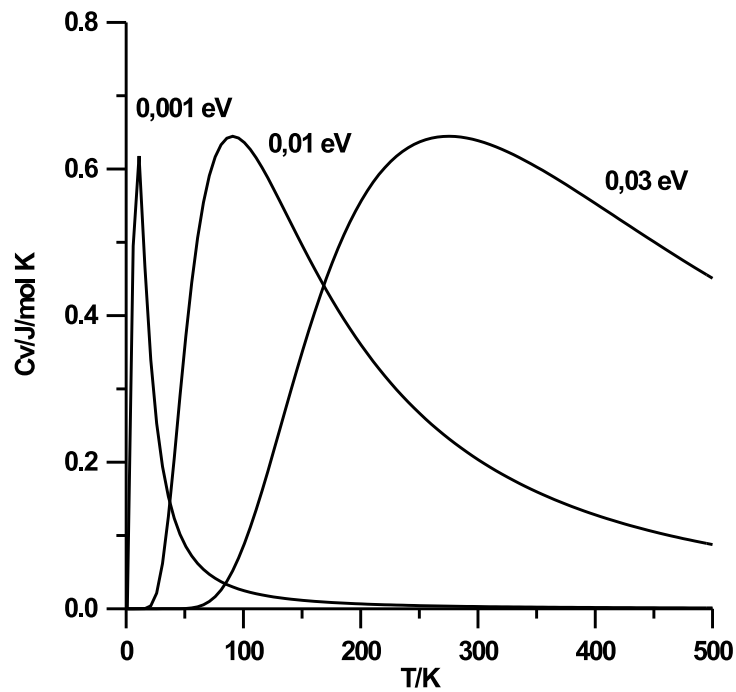
Odtud je vidět, že molární tepelná kapacita bude  $C_{V,m} = 3R/2 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

**Příklad 3.11** Vypočtete a znázorněte (viz obr. 3.4) tepelnou kapacitu  $N$  systémů, majících pouze dvě energetické hladiny. **Řešení:**  $C_V = Nk(\beta\epsilon)^2 e^{\beta\epsilon} / (1 + e^{\beta\epsilon})^2$ .  $\square$

### 3.6 Entropie

Lze ukázat, že ze vztahu pro vnitřní energii

$$U = U(0) + \sum_i n_i \epsilon_i \quad (3.30)$$



Obrázek 3.4: Molární tepelná kapacita za konstantního objemu jako funkce teploty při různých hodnotách energie  $\epsilon$ .

při ohřevu za konstantního objemu s vyloučením jiných změn platí

$$U = dq_{rev} = TdS. \quad (3.31)$$

Odtud po úpravách dostaneme Boltzmannův vztah pro entropii

$$S = k \ln W \quad (3.32)$$

a s použitím Stirlingovy aproximace pak získáme

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q. \quad (3.33)$$

# Kapitola 4

## Soubor

Koncepci souboru zavedl J. W. Gibbs v roce 1902, tedy ještě dříve, než zde prezentovaný kvantově mechanický (postkvantový) přístup. Soubor je kolekce myšlených systémů, které mají určité vlastnosti. Byly zavedeny tři základní soubory: mikrokanonický, kanonický a grandkanonický, které se liší nezávisle proměnnými veličinami, charakterizujícími termodynamický stav původního systému.

### 4.1 Mikrokanonický soubor

Mikrokanonický soubor má konstantní počet částic (např. molekul, iontů, atp.), konstantní objem a konstantní energii. Stěny, kterými je systém ohraničen (nemusí být vůbec reálné), nedovolují výměnu ani energie ani částic. Tento soubor je tvořen jen jediným systémem, neboť o opakování jednotlivých systémů nemá smysl uvažovat. Někdy se soubory označují trojicí proměnných, které jsou pro ně konstantní. Mikrokanonický soubor pak nese označení  $[N, V, E]$ . Tento soubor nemá v termodynamice valné uplatnění, avšak např. při simulačních metodách, kde se konstantnost energie požaduje, se ho hojně používá [2]. Je třeba připomenout, že pro mikrokanonický soubor platí druhý postulát (2.2).

### 4.2 Kanonický soubor

Kanonický soubor je charakterizován konstantním počtem částic, objemem a teplotou  $[N, V, T]$ . Stěny takového souboru již dovolují výměnu energie, ale nikoliv částic. Kvantový stav kanonického souboru je dán kombinací kvantových stavů jeho systémů. Celková energie souboru je dána součtem energií jednotlivých systémů. Partiční funkce kanonického souboru se odvozuje stejně jako

molekulární partiční funkce. Budeme ji značit  $Q$  a vyjadřovat ve tvaru

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j}, \quad (4.1)$$

kde  $E_j$  jsou vlastní energie jednotlivých systémů.

Z prvního postulátu plyne, že vnitřní energii systému  $U$  (časový průměr) můžeme vypočítat jako souborový průměr energie souboru  $\langle E \rangle$

$$U = \langle E \rangle = \sum_j p_j E_j = \frac{1}{Q} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}, \quad (4.2)$$

kde  $p_j$  je pravděpodobnost stavu. Nyní se nám tedy otevírá cesta spojující aparát statistické termodynamiky s fenomenologickou termodynamikou a tedy s měřením.

Kanonickou partiční funkci lze chápat jako zobecnění molekulární partiční funkce. Pro kanonickou partiční funkci už není nutný předpoklad nezávislosti molekul a proto se hodí na popis reálných systémů, jako např. reálný plyn, kondenzované fáze atp.

Vzhledem k tomu, že se většina laboratorních experimentů provádí za izobaricko-izotermických podmínek (např. kádinka ponořená v termostatu), neboť se snáze realizují než podmínky izochoricko-izotermické (např. autokláv, kalorimetrická bomba), je výhodné zavést soubor izobarický  $[N, P, T]$ . V takovém případě je

$$Q_{N,P,T} = \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}. \quad (4.3)$$

Takto zavedená partiční funkce je výhodná z toho důvodu, že jejím logaritmováním se dostaneme přímo na Gibbsovu volnou energii (srovnej 5.9).

### 4.3 Grandkanonický soubor

Je charakterizován konstantním chemickým potenciálem, objemem a teplotou, tedy  $[\mu, V, T]$ . Stěny takového systému tedy umožňují přenos jak energie tak i látky (částic). Pro takový soubor se zavádí grandkanonická partiční funkce  $\Xi$ . Její odvození se provádí opět na základě Lagrangeovy metody.

Grandkanonická partiční funkce se značí  $\Xi$  a vyjadřuje se vztahem

$$\Xi = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}} e^{-\gamma N}, \quad (4.4)$$

kde  $-\gamma = \beta\mu$ . Logaritmus grandkanonické partiční funkce je roven

$$\frac{PV}{kT} = \ln \Xi. \quad (4.5)$$

Na základě obecných úvah o tvaru grandkanonické partiční funkce, lze odvodit Fermiovu-Diracovu a Boseovu-Einsteinovu statistiku. Označme symbolem  $\lambda = e^{\beta\mu}$  tzv. **absolutní aktivitu** a přepišme grandkanonickou partiční funkci do tvaru

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \left( \sum_{\{n_j\}} e^{-\beta \sum n_j \epsilon_j} \right), \quad (4.6)$$

kde  $\{n_j\}$  znamená, že sčítání se provádí přes všechny sady čísel  $n_j$ , jejichž součet je  $N$ . Vztah lze dále upravit na tvar

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}} \lambda^{\sum n_j} e^{-\beta \sum n_j \epsilon_j} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_j\}} \prod_j (\lambda e^{-\beta \epsilon_j})^{n_j}. \quad (4.7)$$

Protože je první součet předepsán přes všechna  $N$  do  $\infty$ , lze nechat probíhat  $n_j$  všechny možné hodnoty, jichž mohou nabývat, a psát

$$\Xi = \sum_{n_1=0} \sum_{n_2=0} \dots \prod_j (\lambda e^{-\beta \epsilon_j})^{n_j} = \prod_j \sum_{n_j=0} (\lambda e^{-\beta \epsilon_j})^{n_j} \quad (4.8)$$

tak jsme získali výchozí rovnici pro určení grandkanonické partiční funkce. Pro **fermiony** platí, že každé  $n_j$  může nabývat pouze dvou hodnot 0, 1. Pak platí  $\sum_{n_j} = 1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_j}$  a pak

$$\Xi_{FD} = \prod_j (1 + \lambda e^{-\beta \epsilon_j}). \quad (4.9)$$

V případě **bosonů** nabývá  $n_j$  celočíselných hodnot a součet je pak součtem geometrické řady s kvocientem  $\lambda e^{-\beta \epsilon_j}$  a pak

$$\Xi_{BE} = \prod_j (1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_j})^{-1}. \quad (4.10)$$

Na závěr této části o statistických souborech je třeba dodat, že volba vhodného souborového systému závisí obvykle na povaze studovaného systému. Výhodná z tohoto pohledu je platnost tzv. termodynamické limity, které říká, že souborové průměry vypočtené z různých souborových systémů jsou si rovny. To však neplatí pro flukтуаční veličiny (srov. 5.10, 5.11).



# Kapitola 5

## Partiční a termodynamické funkce

Před odvozováním termodynamických veličin z partičních funkcí je dobré si připomenout první postulát statistické termodynamiky, jehož důsledkem pro kanonický soubor je, že platí

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i}}{Q}. \quad (5.1)$$

### 5.1 Základní termodynamické funkce

Jak již bylo naznačeno, lze z kanonické partiční funkce vypočítat termodynamické veličiny, např. z rovnice (4.2) lze vypočít vnitřní energii systému. Odvodíme nyní i další vztahy mezi  $Q$  a termodynamickými funkcemi.

Tlak  $P$  souvisí s derivací energie  $E$  podle objemu  $V$

$$P = \langle P \rangle = -\frac{1}{Q} \sum_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j}, \quad (5.2)$$

diferencujeme-li  $\ln Q$  podle objemu a srovnáme s předchozím vztahem

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = -\frac{\beta}{Q} \sum_j \left( \frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j} = \beta P. \quad (5.3)$$

Z posledního vztahu lze snadno odvodit, že

$$\frac{PV}{kT} = \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}. \quad (5.4)$$

Na základě srovnání vztahů pro  $\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V}\right)_{N,\beta}$  a  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T}$ , lze shledat, že  $\beta = (kT)^{-1}$  [3].

Platí i další vztah mezi partiční funkcí a vnitřní energií

$$-\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = U = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \quad (5.5)$$

Výraz pro entalpii lze odvodit z termodynamické relace  $H = U + PV$ , obdobně vztah pro Helmholtzovu a Gibbsovu energii lze získat ze relací  $A = U - TS$  a  $G = H - TS = A + PV$ . Entropie se vypočte ze svého definičního vztahu

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (5.6)$$

Platí tedy

$$A = -kT \ln Q, \quad G = -kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_{N,T}, \quad (5.7)$$

vztah pro entropii si lze snadno zpětně odvodit z Helmholtzovy energie, neboť platí

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = k \ln Q + \frac{U}{T}. \quad (5.8)$$

Při práci s partiční funkcí izobarického souboru [N,P,T] platí, že

$$G = -kT \ln Q_{NPT}. \quad (5.9)$$

**Příklad 5.12** Vypočtete entropii souboru nezávislých harmonických oscilátorů a vyhodnoťte ji pro  $I_2$  při  $25^\circ\text{C}$  s užitím dat z vibračních spekter (vibrační vlnočet je  $214,6 \text{ cm}^{-1}$ ). **Řešení:** Molekulární partiční funkce je:  $q = 1/(1 - e^{-\beta\epsilon})$ . Vnitřní energie:  $U - U(0) = -(N/q)(\partial q/\partial \beta)_V$ . Entropie je tedy:  $S = Nk(\beta\epsilon/(e^{\beta\epsilon} - 1) - \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}))$ . Pro  $I_2$  při  $25^\circ\text{C}$  je  $\beta\epsilon = 1,036$  (viz př. 3.5) a  $S_m = 8,38 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Celková entropie molekuly může být připsána jejich různým formám pohybu, v tomto případě vibracím molekuly  $I_2$ .  $\square$

**Příklad 5.13** Vyhodnoťte molární entropii  $N$  systémů se dvěma hladinami energie a znázorněte výsledek. Jaká je entropie, jsou-li oba stavy stejně tepelně dosažitelné? **Řešení:**  $S/Nk = (\beta\epsilon/(e^{\beta\epsilon} + 1) + \ln(1 + e^{-\beta\epsilon}))$ ,  $S = Nk \ln 2$ , volte  $\epsilon = 1.10^{-21}$ .  $\square$

## 5.2 Fluktuaace

Nejvýznamnější fluktuaací v kanonickém souboru je fluktuaace energie. Fluktuaace se chápe jako rozptyl veličiny kolem její střední hodnoty  $\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ .



Derivuje-li se výraz  $-\frac{\partial U}{\partial \beta}$  při konstantním  $N, V$ , získáme vztah

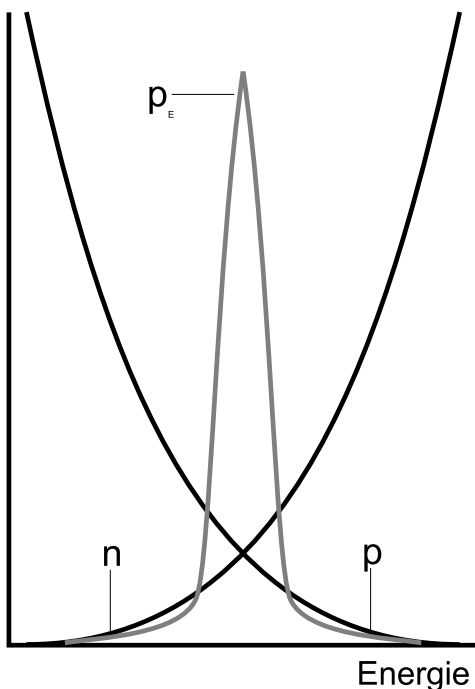
$$-\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2 C_V = \sigma_E^2. \quad (5.10)$$

Obdobně lze získat tepelnou kapacitu za konstantního tlaku

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{N,P} = kT^2 \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{N,P} = kT^2 C_P = \sigma_H^2. \quad (5.11)$$

Tepelná kapacita za konstantního objemu či tlaku tak patří mezi tzv. **fluktu-  
ační veličiny**, jejichž velikost lze vyčíslit právě na základě fluktuací mecha-  
nické veličiny.

Je vidět, že fluktuace jsou ve srovnání s celkovou energií velmi malé. Vý-  
sledkem je, že celkové rozložení pravděpodobnosti energie t.j. pravděpodobnost  
výskytu systému s energií  $E_i$  je funkcí energie s ostrým maximem. Většina členů  
kanonického souboru má energii velmi blízkou střední hodnotě energie (viz ob-  
rázek 5.1).



Obrázek 5.1: Celkové rozložení pravděpodobnosti energie  $p_E$ ,  $n$  je počet stavů a  $p$  je pravděpodobnost stavu.

### 5.3 Entropie

Střední hodnota energie je dána, z prvního postulátu, výrazem  $\langle E \rangle = \sum p_i E_i$ . Uvažujme nyní infinitezimální změnu střední hodnoty energie pak

$$d\langle E \rangle = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i. \quad (5.12)$$

Protože vlastní hodnoty energie závisí pouze na počtu částic a objemu soustavy, lze druhý člen přepsat do tvaru

$$d\langle E \rangle = \sum E_i dp_i + \sum p_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N dV, \quad (5.13)$$

z čehož je patrné, že druhý člen udává reversibilní práci. Podle první věty termodynamiky pak bude první člen udávat reversibilní teplo  $TdS$ . Vyjádříme  $E_i$  pomocí pravděpodobnosti z Boltzmanova vztahu pro pravděpodobnost (srovnej s 3.8), dostaneme

$$E_i = \frac{1}{\beta} (-\ln p_i - \ln Q), \quad (5.14)$$

dosadíme-li, získáme pak (platí, že  $\sum dp_i = 0$ )

$$\sum E_i dp_i = \frac{1}{\beta} d(-\sum p_i \ln p_i). \quad (5.15)$$

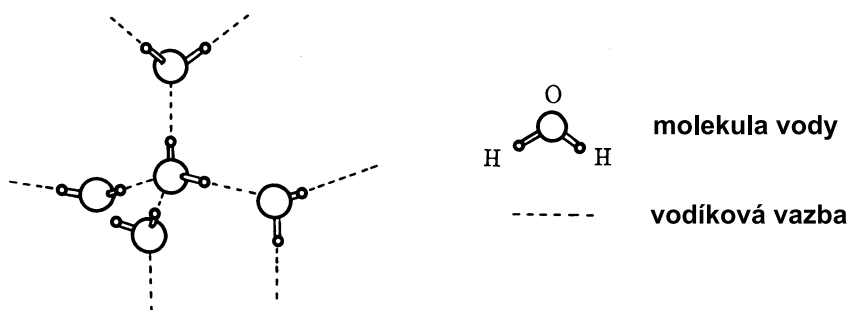
Srovnáním tohoto vztahu se vztahem  $TdS$  plyne po integraci výraz

$$S = -k \sum p_i \ln p_i + C, \quad (5.16)$$

položíme-li  $C = 0$  ve shodě s třetí větou termodynamiky, dostaneme univerzální vztah pro entropii.

**Reziduální entropie** Jak plyne z předchozího textu mohou být entropie vypočteny na základě spektroskopických dat (srovnej př. 5.12). V řadě případů je shoda vypočtené entropie s experimentálně změřenou hodnotou dobrá, avšak v některých případech dochází k významným odchýlkám. Jednou z možných příčin, může být nenulová hodnota entropie při  $T = 0$ . Pokud je entropie při absolutní nule nenulová, nazýváme ji reziduální entropií a její původ vychází z neuspořádanosti v tuhé látce při  $T = 0$  K.

Reziduální entropii lze vypočíst na základě úvah o možném uspořádání systému při absolutní nule. Např. sestává-li molekula z atomů AB (např. molekula CO), nemusí být nutně uspořádána jako systém ... AB AB AB..., ale může dojít k uspořádání ... AB BA BA... Reziduální entropii můžeme vypočítat



Obrázek 5.2: Struktura ledu.

na základě Boltzmanova vztahu:  $S = k \ln W$ . Mají-li molekuly z předchozího příkladu 2 možné a stejně pravděpodobné orientace a skládá-li se vzorek z  $N$  molekul, může být stejná energie realizována  $2^N$  různými způsoby. Odtud plyne, že  $W = 2^N$  a tedy  $S = k \ln 2^N = kN \ln 2 = nR \ln 2$ . Molární reziduální entropie je v tom případě rovna  $S_m = R \ln 2 = 5,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Pro molekulu CO činí změřená reziduální entropie  $5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , což je v dobré shodě s teoretickou hodnotou. Je-li možných  $s$ -orientací pak  $S_m = R \ln s$ .

Například molekula  $\text{FCIO}_3$  může mít 4 orientace, odtud pak  $S_m = R \ln 4 = 11,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  a experimentální hodnota činí  $10,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . U molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  při struktuře ledu s vodíkovými můstky činí  $R \ln(3/2) = 0,40 R$ , což je v dobré shodě s experimentálním údajem  $(0,41 \pm 0,03)R$ .

**Příklad 5.14** Stanovte reziduální entropii ledu za absolutní nuly **Řešení:** V molekulovém krystalu ledu (obr. 5.2), má každý kyslíkový atom čtyři sousedy ve vrcholech tetraedru. Jednotlivé molekuly vody jsou vzájemně svázány vodíkovými vazbami a to buď s konfigurací  $\text{OH} \cdots \text{O}$  nebo  $\text{O} \cdots \text{HO}$ . Pro  $N$  molekul vody v krystalu máme  $2N$  vodíkových vazeb a tedy  $2^{2N}$  konfigurací. Nyní je ale třeba vzít v úvahu, že existuje omezení, kdy jeden kyslík musí sousedit se dvěma blízkými a dvěma vzdálenými vodíky. Budeme-li uvažovat jednu molekulu vody obklopenou čtyřmi dalšími, zjistíme, že může obsadit jen 6 konfigurací, zatímco pro 4 vodíkové vazby naše předchozí úvahy počítaly s  $2^4 = 16$  konfiguracemi. Z fyzikálního hlediska jsou možné jen  $3/8$  všech konfigurací. Tento faktor musí být použit na všechny atomy kyslíku, tak dostáváme, že  $W = 2^{2N} \cdot (3/8)^N = (3/2)^N$ .  $\square$

### Přehled některých vztahů pro kanonický soubor

$$Q = \sum e^{-E_i/kT}$$

$$n_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}$$

$$\begin{aligned}
U &= U(0) + kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \\
S &= k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \\
P &= - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \\
A &= U - TS = A(0) - kT \ln Q.
\end{aligned}$$

## 5.4 Partiční funkce ideálního plynu

Budeme se zabývat vztahem molekulární partiční funkce k obecnější kanonické partiční funkci. Jsou-li molekuly rozlišitelné, pak vztah mezi  $Q$  a  $q$  je  $Q = q^N$ , je-li  $N$  nezávislých molekul.

Pro celkovou energii stavu  $i$  soustavy platí  $E_i = \epsilon_i(1) + \epsilon_i(2) + \dots + \epsilon_i(N)$ , kde čísla označují molekuly systému ve stavu  $i$ . Kanonická partiční funkce je pak

$$Q = \sum e^{-\beta(\epsilon_i(1) + \dots + \epsilon_i(N))} = \sum e^{-\beta\epsilon_i} \sum e^{-\beta\epsilon_i} \dots \sum e^{-\beta\epsilon_i} = q^N. \quad (5.17)$$

Sumu lze totiž provést místo přes stavy systému přes individuální stavy molekul  $1, 2, \dots, N$ .

Jsou-li molekuly nerozlišitelné, je potřeba zohlednit nerozlišitelnost faktorem  $1/N!$ , odtud pak plyne vztah mezi kanonickou a molekulární partiční funkcí

$$Q = \frac{q^N}{N!}. \quad (5.18)$$

## 5.5 Entropie jednoatomového plynu

Na základě úvahy, že molekulární partiční funkce ideálního jednoatomového plynu je tvořena pouze příspěvkem translačním, lze odvodit vztah pro entropii ideálního plynu tzv. **Sackurovu-Tetrodovu** rovnici.

Vyjdeme-li ze vztahu pro entropii kanonického souboru a dosadíme-li za kanonickou partiční funkci molekulární partiční funkci, získáme vztah

$$S = U/T + kN \ln q - k \ln N! = kN(\ln q - \ln N + 5/2), \quad (5.19)$$

neboť translační příspěvek k vnitřní energii je roven  $U_{tr} = \frac{3}{2}NkT$ . Dosadíme-li dále za partiční funkci z rovnice (3.23), získáme konečný tvar Sackurovy-

Tetrodovy rovnice

$$S = nR \ln \left( \frac{e^{5/2} kT}{P \Lambda^3} \right), \quad (5.20)$$

kde  $\Lambda$  je vlnová délka molekuly viz rovnice (3.25). Při velmi nízkých teplotách Sackurova-Tetrodova rovnice neplatí, neboť neplatí odvození translační partiční funkce (součet nelze nahradit integrálem).

**Příklad 5.15** Vypočtete standardní molární entropii plynného argonu při 25 °C. **Řešení:** Pro výpočet standardní molární hodnoty entropie je  $S_m = S/n$  a tlak  $P$  je 1 bar. Relativní molekulová hmotnost Ar je 39,95 a jeho tepelná vlnová délka při 25 °C je 16 pm. Dosazením do Sackurovy-Tetrodovy rovnice dostaneme:  $S_m = 18,6 R = 154,82 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Experimentální hodnota je 154,84  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . □

**Příklad 5.16** Vypočtete translační příspěvek k standardní molární entropii  $\text{H}_2$  při 25 °C. **Řešení:** 14,15 R. □

Pro změnu entropie při isotermní expanzi dostaneme ze Sackurovy-Tetrodovy rovnice

$$\Delta S = nR \ln(aV_{kon}) - nR \ln(aV_{poč}) = nR \ln \frac{V_{kon}}{V_{poč}}, \quad (5.21)$$

což je výraz identický s výrazem, odvozeným v klasické termodynamice pro tento proces.

## 5.6 Chemické aplikace statistické termodynamiky

Odvodíme vztah mezi molekulární partiční funkcí ideálního plynu a Gibbsovou energií. Vyjdeme ze vztahu  $G = A + PV$  a z platnosti vztahu  $PV = nRT$  pro ideální plyn, čímž obdržíme

$$G = G(0) - kT \ln Q + nRT, \quad (5.22)$$

dosadíme-li dále ze vztahu mezi kanonickou partiční funkcí a molekulární partiční funkcí  $Q = q^N/N!$  obdržíme

$$G - G(0) = -NkT \ln q + NkT \ln N - NkT + nRT = -nRT \ln \frac{q_m}{N}. \quad (5.23)$$

Vzhledem k tomu, že platí  $N = nN_A$  je výhodné zavést molární partiční funkci  $q_m = q/n$ . Potom např.  $G = G(0) - nRT \ln(q_m/N_A)$ .

**Příklad 5.17** Vypočtete entalpii ideálního jednoatomového plynu při teplotě  $T$ . **Řešení:** Pro vnitřní energii jsme vypočetli  $U - U(0) = \frac{3}{2}nRT$  a  $pV = nRT$ . Proto  $H - H(0) = \frac{5}{2}nRT$ . □

## 5.7 Příspěvky k molekulární partiční funkci

Energie molekuly je sumou příspěvků od různých módů pohybu, translace, rotace, vibrace a excitace elektronů. Tato sumace je pouze přibližná, protože pohybové módy nejsou nezávislé. Ve většině případů je však tato představa přijatelná. Tak např. separace rotačního a vibračního módu pohybu platí, pokud můžeme molekulu považovat za tuhý rotor. Přijmeme-li výše uvedenou sumaci energie, pak partiční funkce se faktorizuje na příspěvky od každého módu pohybu

$$q = q_t q_r q_v q_e. \quad (5.24)$$

Tato faktorizace znamená, že můžeme každý příspěvek studovat odděleně (viz kap. 3.1).

**Translační příspěvek** Pro translační partiční funkci molekuly o hmotnosti  $M$  v objemu  $V$  jsme odvodili již dříve vztah (viz rov (3.23))  $q_t = V/\Lambda^3$ . Pro  $T \rightarrow \infty$  je i  $q_t \rightarrow \infty$ . Podmínkou, za níž platí vztah  $q_t = V/\Lambda^3$  je, aby bylo mnoho stavů obsazeno, tedy aby  $q_t$  bylo velké číslo.  $\Lambda$  musí být tedy malé ve srovnání s lineárními rozměry nádoby. Např. pro  $\text{H}_2$  při  $25^\circ\text{C}$  je  $\Lambda = 71$  pm, což je podstatně menší než rozměry obvyklých nádob, ale srovnatelné např. s velikostí otvorů v zeolitech.

**Rotační příspěvek** Pro partiční funkci lineárního nesymetrického rotoru platí

$$q_r = \sum (2J + 1) e^{-\beta hc B J(J+1)} = \sum (2J + 1) e^{-\theta_r J(J+1)/T}, \quad (5.25)$$

kde  $\theta_r = h^2/8\pi^2 I k = hcB/k$  a nazývá se **rotační teplota**,  $I$  je hlavní moment setrvačnosti molekuly a  $B$  rotační konstanta. Hodnotu partiční funkce lze zjistit přímo dosazením experimentálních hodnot hladin rotační energie do tohoto výrazu a numerickým sečtením členů řady.

**Příklad 5.18** Vypočtěte rotační partiční funkci pro  $\text{HCl}$  při  $25^\circ\text{C}$ . **Řešení:** Je zjištěno  $B = 10,591 \text{ cm}^{-1}$  a platí  $kT/hc = 207,22 \text{ cm}^{-1}$  při  $298,15 \text{ K}$ .

$J$	0	1	2	3	4	...	10
$(2J + 1)e^{-0,05111J(J+1)}$	1	2,71	3,68	3,79	3,24	...	0,08

Sečteme-li prvních deset členů dostaneme  $q_r = 19,9$ , je vidět, že populace hladin s  $J > 10$  je zanedbatelná i vzhledem k jejich  $2J + 1$  násobné degeneraci. Součet pro 50 hladin dává  $q_r = 19,902$ .  $q_r$  lze aproximovat výrazem  $q_r \approx kT/hcB$ , který v tomto případě dává hodnotu  $q_r = 19,6$ .  $\square$

**Příklad 5.19** Vypočtěte rotační partiční funkci pro molekulu  $\text{HCl}$  při  $25^\circ\text{C}$ . **Řešení:** 19,90.  $\square$

Pro případ, kdy je  $T \gg \theta_r$ , lze snadno odvodit přibližný výraz, kde se součet ve výrazu (5.25) nahradí integrálem.

$$q_r = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\theta_r J(J+1)/T} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\theta_r J(J+1)/T} dJ(J+1) = \frac{T}{\theta_r} = \frac{kT}{hcB} \quad (5.26)$$

Pro nelineární rotor lze podobně aproximovat partiční funkci vztahem

$$q_r = \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}, \quad (5.27)$$

kde  $A, B, C$  jsou rotační konstanty nelineární molekuly.

Pro nižší teploty než asi  $0,2 \theta_r$  nejsou poslední aproximativní vztahy zcela oprávněné. Pokud teplota není příliš nízká, lze použít Eulerův-MacLaurinův rozvoj vedoucí k tvaru

$$q_r = \frac{T}{\sigma\theta_r} \left(1 + \frac{\theta_r}{3T} + \frac{\theta_r^2}{15T^2} + \dots\right), \quad (5.28)$$

kde  $\sigma$  je číslo symetrie (viz dále).

Molekuly s velkým momentem setrvačnosti mají velkou hodnotu rotační partiční funkce, malé hodnoty rotačních konstant a tedy nízké  $\theta_r$ . Některé hodnoty  $\theta_r$ :  $\text{H}_2$  88 K,  $\text{HCl}$  9,4 K,  $\text{I}_2$  0,053 K. Energie rotačních hladin takových molekul jsou si blízké a za normální teploty je jich mnoho obsazeno, mají velkou četnost obsazení neboli velkou populaci. Z uvedených rotačních teplot je patrné, že největší  $\theta_r$  má vodík, u něhož je třeba brát v úvahu teplotu, při níž se studuje.

Pro symetrické lineární molekuly ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) rotace o  $180^\circ$  vede k nerozlišitelnému stavu, proto partiční funkce je poloviční než pro nesymetrické lineární molekuly tedy  $q_r = kT/2hcB$ . Obecně lze psát tento výraz jako

$$q_r = kT/\sigma hcB, \quad (5.29)$$

kde  $\sigma$  je číslo symetrie. Některé hodnoty  $\sigma$ :  $\text{H}_2\text{O}$  2,  $\text{NH}_3$  3,  $\text{CH}_4$  12 a  $\text{C}_6\text{H}_6$  12.

**Příklad 5.20** Odvoďte výraz pro rotační partiční funkci vodíku. **Řešení:** Vodík se v přírodě vyskytuje jako směs ortho- a paravodíku. U paravodíku mají obě jádra  $\text{H}_2$  mají antiparalelní spin a proto mohou obsazovat pouze hladiny se sudou hodnotou  $J$ . Jádra mají jen jednu orientaci, vyhovující podmínce. U ortovodíku mají obě jádra  $\text{H}_2$  mají paralelní spin (nenulový výsledný spinový moment) a mohou obsazovat pouze hladiny s lichou hodnotou  $J$ . Jádra mají 3 možné orientace spinů, které vyhovují podmínce. Rotační partiční funkce směsi vodíku se získá jako vážený průměr:  $q_r = \frac{1}{4}(\sum(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3\sum(2J+$

$1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$ ), kde první suma se sčítá přes sudá a druhá přes lichá  $J$ . Výsledek je  $q_r = \frac{1}{2} \sum (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$ , když sečítáme přes všechna  $J$ . Pro vodík je  $\theta_r = 88$  K.  $\square$

**Cvičení 5.2** Načrtněte graf průběhu partiční funkce pro vodík.  $\square$

**Příklad 5.21** Odhadněte rotační partiční funkci ethylenu  $\text{H}_2\text{C}_2=\text{C}_2\text{H}_2$  při  $25^\circ\text{C}$ , je-li dáno:  $A = 4,828 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 1,0012 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 0,828 \text{ cm}^{-1}$ . **Řešení:**  $\sigma = 4$ ,  $q_r = 661$ .  $\square$

**Příklad 5.22** Vypočtěte rotační partiční funkci pyridinu, při  $25^\circ\text{C}$ , je-li dáno:  $A = 0,2014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 0,1936 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 0,0987 \text{ cm}^{-1}$ . **Řešení:**  $4,3 \cdot 10^4$ ,  $\sigma = 2$ .  $\square$

**Vibrační příspěvek** Vibrační partiční funkci molekuly lze principiálně vypočíst dosazením jednotlivých vibračních energetických hladin do výrazu pro partiční funkci a numerickým sečtením. Ve víceatomové molekule má každý normální vibrační mód svou partiční funkci (pokud je anharmonicitu vibrací malá a módy jsou nezávislé). Celková vibrační partiční funkce je pak součinem partičních funkcí jednotlivých vibračních módů  $q_v = q_v(1)q_v(2) \dots q_v(K)$ , kde partiční funkce  $K$ -tého normálního módu je vypočtena přímou sumací naměřených spektroskopických hladin.

**Příklad 5.23** Odhadněte celkovou vibrační partiční funkci nelineární molekuly skládající se z 10 atomů, jestliže víte, že vibrační partiční funkce jednoho normálního vibračního módu je 1,1. **Řešení:**  $q_v = (1,1)^n$ , kde  $n = 3N - 6$  (pro nelineární molekulu s  $N$  atomy). Tudíž  $q_v = (1,1)^{24} = 9,85$ .  $\square$

**Příklad 5.24** Vypočtěte  $q_v$  lineární molekuly obsahující 10 atomů (pro lineární molekuly s  $N$  atomy je  $n = 3N - 5$ ). **Řešení:**  $q_v = (1,1)^{25} = 10,83$ .  $\square$

Není-li vibrační excitace příliš velká, platí aproximace harmonického oscilátoru, jehož vibrační energetické hladiny lze popsat vztahem

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu}, \quad (5.30)$$

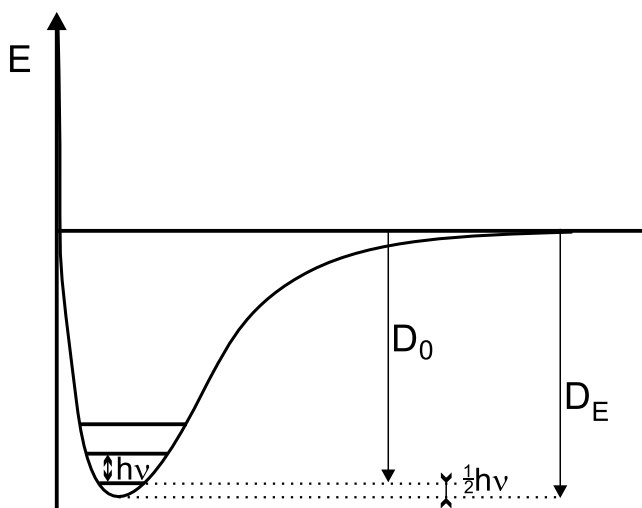
kde  $\tilde{\nu}$  je vlnčet v  $\text{cm}^{-1}$  a  $n$  je vibrační kvantové číslo  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Měříme-li energie od nulové hladiny (viz obr. 5.3), můžeme psát partiční funkci ve tvaru

$$q_{v_0} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}, \quad (5.31)$$

což představuje součet geometrické řady s kvocientem  $e^{-h\nu/kT}$  a partiční funkci pak lze přepsat do tvaru

$$q_{v_0} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (5.32)$$





Obrázek 5.3: Průběh energie pro molekulu  $\text{H}_2$ , kde  $D_0$  je disociační energie a  $D_E$  je elektronická energie, rozdíl mezi oběma energiemi je dán energií základní vibrační hladiny  $1/2h\nu$ .

Zahrneme-li i energii základního vibračního módu přepíšeme partiční funkci (5.32) do tvaru

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (5.33)$$

K určení vibrační partiční funkce tedy postačí znalost hodnoty charakteristické frekvence  $\nu$ .

**Příklad 5.25** Vypočtete vibrační partiční funkci  $\text{H}_2\text{O}$  při 1500 K. Normální vibrační módy jsou: 3656,7; 1594,8 a 3755,8  $\text{cm}^{-1}$ . **Řešení:** při 1500 K je  $kT/hc = 1042,6 \text{ cm}^{-1}$ .

mód:	1	2	3
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	3656,7	1594,8	3755,8
$hc\tilde{\nu}/kT$	3,507	1,530	3,602
$q_v$	1,031	1,276	1,028

Celková  $q_v = 1,031 \cdot 1,276 \cdot 1,028 = 1,353$ . I při 1500 K je většina molekul  $\text{H}_2\text{O}$  v základním vibračním stavu.  $\square$

**Příklad 5.26** Vypočtete vibrační partiční funkci při 1500 K pro molekulu  $\text{CO}_2$ . Její vibrační vlnočty jsou 1388, 667,4 a 2349  $\text{cm}^{-1}$ . Druhý z nich přísluší deformační, dvojnásobně degenerované, vibraci. **Řešení:** 6,42.  $\square$

Většinou je  $hc\tilde{\nu}/kT > 1$  a tedy  $q_v \approx 1$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  ...). Je-li vazba atomů v molekule slabší (menší  $\tilde{\nu}$ ) nebo teplota vyšší, bude  $hc\tilde{\nu}/kT \ll 1$  a exponenciální funkci ve jmenovateli  $q_v$  lze rozvést v řadu a zanedbat členy vyšších

mocnin a vibrační partiční funkce nabude tvaru

$$q_v = \frac{kT}{hc\tilde{\nu}}. \quad (5.34)$$

Obdobně jako u rotačních příspěvků se definuje **vibrační teplota**  $\theta_v$  vztahem  $\theta_v = hc\tilde{\nu}/k = h\nu/k$ . Partiční funkci (5.33) lze s využitím právě zavedené vibrační teploty přepsat do tvaru

$$q_v = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}. \quad (5.35)$$

Vibrační teploty některých dvouatomových molekul.

molekula	I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HBr	HCl	H <sub>2</sub>
$\theta_v/\text{K}$	309	463	805	1280	2256	3103	3374	3787	4227	6330

**Elektronový příspěvek** Rozdíl energie hladin elektronů od energie základního stavu je obvykle velký, a tedy většinou je  $q_e = 1$ . Výjimkou je degenerovaný základní elektronový stav, kdy je  $q_e = g_e$ , kde  $g_e$  je degenerace stavu (např. alkalické kovy mají  $g_e = 2$ , dvě orientace spinu elektronu). Jinou výjimkou je molekula NO, která má nízko ležící a tedy snadno dostupné elektronicky excitované stavy, díky elektronové konfiguraci  $\pi^1$ . Spin-orbitální vazba tohoto elektronu je spojena s rozdílem energií obou stavů  $121 \text{ cm}^{-1}$ . Označíme-li tuto energii jako  $\epsilon$ , pak je partiční funkce dána vztahem:  $q_e = \sum g_j e^{-\beta\epsilon_j} = 2 + 2e^{-\beta\epsilon}$ , kde sčítáme přes hladiny  $j$ . Průběh této funkce lze znázornit graficky (viz příklad 3.3) a mění se od  $q_e = 2$  při  $T = 0$  do  $q_e = 4$  při vysoké teplotě (podle dosažitelnosti stavů). Pro  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $q_e = 2,8$ .

**Cvičení 5.3** Nakreslete graf závislosti elektronové partiční funkce na teplotě. □

Celková partiční funkce, která je součinem elektronového, translačního, vibračního a rotačního příspěvku, je však pouhou aproximací předpokládající, že rotační hladiny jsou si blízké a vibrace harmonické. Přesnou hodnotu partiční funkce dostaneme použitím hodnot energie energetických hladin naměřených spektroskopicky.

**Příklad 5.27** Vypočtete standardní Gibbsovu energii  $G_m^o - G_m^o(0)$  pro H<sub>2</sub>O při 1500 K. Je dáno  $A = 27,8778 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 14,5092 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 9,2869 \text{ cm}^{-1}$  s využitím údajů z předešlého příkladu o vibračních vlnočtech normálních módů H<sub>2</sub>O. **Řešení:**  $G_m^o - G_m^o(0) = -RT \ln(q_m/N_A)$  (viz 5.23). Vypočteme  $q_m$ . Pro tuto  $C_{2v}$  molekulu je číslo symetrie  $\sigma = 2$  a  $m = 18,015$  u.  $q_{t,m}^o = 1,706 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1}$ .  $q_v = 1,353$  jsme již vypočetli dříve. Rotační příspěvek bude  $q_r = 486,7$ . Celková partiční funkce bude tedy  $q_m^o/N_A = 1,151 \cdot 10^{11}$  a  $G_m^o - G_m^o(0) = -RT \ln(q_m/N_A) = -317,6 \text{ kJmol}^{-1}$ . □

**Příklad 5.28** Vypočítejte standardní Gibbsovu energii oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ . Použijte vibrační data z předešlého příkladu a  $B = 0,3902 \text{ cm}^{-1}$ . **Řešení:**  $-375,0 \text{ kJmol}^{-1}$ .  $\square$

## 5.8 Výpočet střední energie

Střední energii každého módu pohybu lze vypočíst podle vztahu

$$\langle \epsilon_m \rangle = - \left( \frac{\partial \ln q_m}{\partial \beta} \right)_V. \quad (5.36)$$

**Střední translační energie** Uvažujme translační partiční funkci podle rovnice (3.23) ve zjednodušeném tvaru jako funkci  $q_t(\beta) = a\beta^{-3/2}$ , pak

$$\langle \epsilon_t \rangle = - \frac{\beta^{3/2}}{a} \frac{\partial q_t}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \beta^{3/2} \beta^{-5/2} = \frac{3}{2} kT. \quad (5.37)$$

Závěr souhlasí s ekvipartičním teorémem (střední energie každého kvadratického příspěvku k celkové energii molekuly - příspěvku úměrného druhé mocnině rychlosti nebo polohy - je stejná a rovna  $(1/2)kT$ ) i s termodynamickým faktem, že vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na jeho objemu.

**Střední rotační energie** Pro výpočet střední energie lineární molekuly vyjdeme z partiční funkce dané rovnicí:  $q_r = \sum (2J+1)e^{-\beta hcB J(J+1)}$ . Je-li teplota nízká ( $T < \theta_r$ ), musíme řadu sečíst člen po členu  $q_r = 1 + 3e^{-2\beta hcB} + 5e^{-6\beta hcB} + \dots$  a pro střední hodnotu energie podle rovnice (5.36) dostaneme ( $\alpha = hcB$ )

$$\langle \epsilon_r \rangle = \alpha \frac{6e^{-2\beta\alpha} + 30e^{-6\beta\alpha} + \dots}{1 + 3e^{-2\beta\alpha} + 5e^{-6\beta\alpha} + \dots} \quad (5.38)$$

Funkci lze graficky znázornit (viz cvičení 5.4) a ukazuje se, že při vysokých teplotách je rotační energie přímo úměrná teplotě v souladu s ekvipartičním teorémem.

**Cvičení 5.4** Načrtněte závislost střední rotační energie na teplotě podle rovnice (5.38).  $\square$

Při vysokých teplotách ( $T \gg \theta_r$ ) platí pro  $q_r$  vztah odvozený dříve (5.26)  $q_r = 1/(\beta\sigma hcB)$ , pro střední energii

$$\langle \epsilon_r \rangle = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\alpha}{\beta^2} = kT. \quad (5.39)$$

Tento výsledek je rovněž v souladu s ekvipartičním teorémem, protože energie lineárního rotoru je kvadratickou funkcí polohy ( $E = (1/2)(I\omega^2)$ ), kde  $I$  je moment setrvačnosti molekuly.

**Střední vibrační energie** Vibrační partiční funkce je dána rovnicí (5.31). Jelikož je nezávislá na objemu, dostaneme pro derivaci

$$-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln q_{v_0} = \frac{\partial}{\partial\beta} \ln (1 - e^{-\beta h\nu}). \quad (5.40)$$

Odtud lehce dojdeme k výrazu pro střední vibrační energii

$$\langle \epsilon_{v_0} \rangle = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{\theta_v k}{e^{\theta_v/T} - 1}. \quad (5.41)$$

Tento vztah platí exaktně, energii nulové hladiny  $(1/2)h\nu$  lze podle potřeby k rovnici (5.41) přičíst. Průběh střední energie v závislosti na teplotě lze znázornit graficky (viz cvičení 5.5). Je-li teplota vysoká  $T \gg \theta_v$ , lze vyjádřit exponenciální funkci řadou a zanedbat členy vyšších mocnin

$$\langle \epsilon_v \rangle = \frac{h\nu}{(1 + \beta h\nu + \dots) - 1} \approx \frac{1}{\beta} = kT \quad (5.42)$$

Energii jednorozměrného oscilátoru lze vyjádřit jako  $E = (1/2)mv_x^2 + (1/2)kx^2$  a jedná se tedy opět o kvadratický příspěvek, pro nějž podle ekvipartičního teorému bude  $\langle \epsilon_v \rangle = kT$ .

**Cvičení 5.5** Načrtněte graf závislosti střední vibrační energie na teplotě.  $\square$

**Příklad 5.29** Vypočtěte střední energii harmonického oscilátoru při teplotě  $T$  v klasickém přiblížení, t.j. pro  $h \rightarrow 0$ . **Řešení:**  $kT$ .  $\square$

## 5.9 Výpočet tepelné kapacity

Vztah pro tepelnou kapacitu byl odvozen v kapitole o fluktuacích veličin. Připomeňme, že tepelná kapacita při konstantním objemu je definována jako  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ . Vzhledem k tomu, že vnitřní energie je součtem příspěvků jednotlivých módů pohybu molekul k celkové její energii, je i tepelná kapacita součtem příslušných příspěvků módů  $M$

$$C_{V,M} = N \left( \frac{\partial \langle \epsilon_m \rangle}{\partial T} \right)_V. \quad (5.43)$$

**Příspěvky k tepelné kapacitě** Pro ideální plyn je střední translační energie je rovna  $(3/2)kT$ , pokud je teplota plynu dostatečně vysoká (nad teplotou kondenzace). Proto pro  $C_V$  platí  $C_{t,V,m} = N_A(3/2)kdT/dT = (3/2)R$ . Translační pohyb je jediný mód pohybu pro jednoatomové plyny jako jsou He, Ne, ..., které mají hodnotu  $C_{t,V,m} = (3/2)R = 12,47 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Protože pro ideální plyny je  $C_{p,m} = C_{v,m} + R$ , lze pro jednoatomový ideální plyn psát  $C_{p,m} = (5/2)R = 20,78 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Pro molekulové ideální plyny přichází v úvahu i příspěvky rotační a vibrační. Je-li teplota dosti vysoká ( $T \gg \theta_r$ ), lze pro lineární rotor s partiční funkcí (5.39) psát

$$C_{r,v,m} = R. \quad (5.44)$$

Podobně pro nelineární rotor ( $q_r = a\beta^{-3/2}$ ) střední rotační energie vzroste na  $(3/2)kT$ , takže molární rotační měrné teplo je  $C_{r,v,m} = (3/2)R$ .

Je-li teplota příliš nízká, je obsazen jen nejnižší energetický stav a rotace nepřispívá k tepelné kapacitě  $C_{r,v,m} = 0$ . Teplotní závislost se graficky znázorní ve cvičení (5.6), kde se mění od 0 do  $R$ . Vzhledem k tomu, že translační příspěvek je přítomen prakticky vždy, můžeme očekávat, že molární tepelná kapacita plynu dvouatomových molekul rovná ( $C_{t,v} + C_{r,v}$ ) poroste od  $12,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  místo od nuly, překročí-li teplota hodnotu  $\theta_r$ .

Vibrační příspěvek je významný pouze pro  $T \gg \theta_v$ . Ekvipartiční hodnota energie je  $kT$  pro jeden vibrační mód, maximální příspěvek k molární tepelné kapacitě je  $R$ . Tato situace však nastane zřídka, takže je vhodnější použít úplný výraz

$$C_{v,v,m} = Rf^2, \quad f = \frac{\theta_v}{T} \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}. \quad (5.45)$$

Je vidět, že teprve nad vibrační teplotou  $\theta_v$  se blíží ekvipartiční hodnotě  $R$ .

**Cvičení 5.6** Znázorněte graf závislosti rotačního příspěvku k tepelné kapacitě na teplotě, spojte rovnice (5.38) a (5.43).  $\square$

**Cvičení 5.7** Znázorněte graf závislosti vibračního příspěvku k tepelné kapacitě na teplotě podle rovnice (5.45).  $\square$

**Celková tepelná kapacita** Celková tepelná kapacita se získá sečtením příspěvků. Platí-li ekvipartiční teorém ( $T \gg \theta_m$ ) pro příslušný mód  $M$ , můžeme odhadnout tepelnou kapacitu tak, že odhadneme počet aktivních módů. Pro molekulové ideální plyny platí, že translační mód je vždy přítomen s příspěvkem  $(3/2)R$ . Rotační mód je přítomen při normálních teplotách a pro lineární molekuly činí jeho příspěvek  $R$  pro nelineární činí  $(3/2)R$ . Vibrační mód při normálních teplotách nepřispívá a nad vibrační teplotou činí příspěvek od každého módu  $R$ . Celkovou tepelnou kapacitu lze tedy vyjádřit jako součet

$$C_{V,M} = \frac{1}{2}(3 + rot + 2vib)R, \quad (5.46)$$

kde  $vib$  je počet vibračních módů,  $rot = 2$  pro lineární molekuly a  $rot = 3$  pro nelineární molekuly.

**Příklad 5.30** Odhadněte tepelnou kapacitu při konstantním objemu  $C_V$  pro

H<sub>2</sub>O (g) při 100 °C. Vibrační vlnočty převezměte z předchozího příkladu (př. 5.25 a 5.27), rotační konstanty  $B$  jsou 27,9; 14,5; 9,3 cm<sup>-1</sup>. **Řešení:** Nejprve vypočteme charakteristické teploty, abychom mohli posoudit, zda jsou příslušné módy aktivní:  $\theta_v$  jsou 5300, 2300, 5400 K a vibrace jsou tedy při 373 K neaktivní,  $\theta_r$  jsou 40, 21, 13 K a jsou tedy při 373 K aktivní. Translační módy jsou aktivní vždy. Příspěvky jsou tedy  $(3/2)R + (3/2)R = 3R = 25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . □  
**Příklad 5.31** Vypočtete  $C_{V,m}$  pro I<sub>2</sub> (g) při 25 °C. ( $B = 0,037 \text{ cm}^{-1}$ ). **Řešení:** 21 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. □

## 5.10 Stavová rovnice

Vztah (5.3) je vlastně stavovou rovnicí  $P = f(n, V, T)$ . Proto je důležitou cestou ke stavové rovnici reálného plynu vyjádření pomocí meziatomových sil. Pro nezávislé, nerozlišitelné molekuly platí  $Q = q^N/N!$ , kde  $q = V/\Lambda^3$ . Potom platí, že

$$P = \frac{kT}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial V} \right)_T, \quad (5.47)$$

odtud už lze dosazením za  $q$  odvodit, že platí

$$P = nRT \frac{\Lambda^3}{V} \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{nRT}{V}, \quad (5.48)$$

což je známá stavová rovnice ideálního plynu. Jen pro úplnost je třeba připomenout, že  $NkT = nN_A kT = nRT$ .

## 5.11 Chemická rovnováha

Gibbsova energie soustavy nezávislých molekul je vyjádřena rovnicí  $G - G(0) = -nRT \ln(q_m/N_A)$ , kde  $q_m$  je molární partiční funkce,  $q/n$ . Rovnovážná konstanta a standardní Gibbsova energie reakce jsou spojeny známou rovnicí:  $\Delta_r G_o = -RT \ln K$ . Pro výpočet  $K$  musíme spojit obě rovnice a uvažovat reakce v plynné fázi, kde je  $K$  vyjádřena parciálními tlaky reaktantů a produktů reakce.

**Rovnovážná konstanta a partiční funkce** Zavedeme standardní molární partiční funkci  $q_m^o$  při tlaku  $P = 1 \text{ bar}^1$ . Na tlaku závisí pouze translační složka, proto ve výrazu pro partiční funkci nahradíme  $V$  výrazem  $V^o = RT/p^o$ . Pro

<sup>1</sup>1 bar = 10<sup>5</sup> Pa

složku  $j$  platí

$$G_{j,m}^o = G_{j,m}^o - RT \ln \frac{q_{j,m}^0}{N_A} \quad (5.49)$$

rovnovážnou konstantu dostaneme po úpravách ve tvaru

$$K = \prod \left( \frac{q_j^0}{N_A} \right)^{\nu_j} e^{-\Delta E_0/RT}, \quad (5.50)$$

kde  $\Delta E_0$  je rozdíl energií základního stavu produktů a reaktantů.

Odvození vztahu pro rovnovážnou konstantu vychází z následujících úvah. Uvažujeme obecnou reakci:  $0 = \sum \nu_j J$ . Standardní molární Gibbsova energie pro tuto reakci je:  $\Delta_r G = \sum \nu_j G_{j,m}^o = \sum \nu_j G_{j,m}^o(0) - RT \sum \nu_j \ln(q_{j,m}^o/N_A)$ . Protože pro  $T = 0$  pro ideální plyn platí  $pV = RT$  podle definic funkcí  $G(0) = U(0)$ , je první člen na pravé straně rovnice roven  $\Delta_r U^o(0)$ . Tato veličina je dána rozdílem molárních nulových hladin energie reaktantů a produktů vážených stechiometrickými koeficienty a zavedli jsme pro ni označení  $\Delta E_0 = \sum \nu_j U_j^o(0)$ . Rovnici pro standardní molární reakční Gibbsovu energii můžeme tedy psát

$$\Delta_r G^0 = \Delta E_0 - RT \sum \ln \left( \frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} = -RT \left( -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod \left( \frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} \right). \quad (5.51)$$

S využitím vztahu pro rovnovážnou konstantu dostaneme

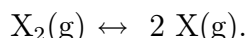
$$\ln K = -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod \left( \frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j}, \quad (5.52)$$

což je logaritmovaná forma odvozovaného vztahu.

**Příklad 5.32** Vypočítejte rozdíl molárních nulových hladin energie reaktantů a produktů pro reakci:  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$ . **Řešení:** Určíme stechiometrické koeficienty a vypočteme  $\Delta E_0 = \sum \nu_j U_j^o(0)$ . Vnitřní energie mohou být vyjádřeny vzhledem k vnitřním energiím (při  $T = 0 \text{ K}$ ) volných atomů a tedy pomocí disociačních energií  $D_0$  látek.  $0 = -\text{N}_2(\text{g}) - 3 \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g})$ ,  $E_0 = 2U_{\text{NH}_3} - U_{\text{N}_2} - 3U_{\text{H}_2} = 2 \cdot 3D_0(\text{N} - \text{H}) - D_0(\text{N} \equiv \text{N}) - 3D_0(\text{H} - \text{H})$ .  $\square$

**Příklad 5.33** Vyjádřete  $\Delta E_0$  pro reakci tvorby vody  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  pomocí disociačních energií vazeb. **Řešení:**  $\square$

**Disociační rovnováha** Uvažujme nejjednodušší disociační rovnováhu



Chemickou reakci lze zapsat ve tvaru  $0 = 2X(\text{g}) - \text{X}_2(\text{g})$ . Rovnovážnou konstantu lze psát

$$K = \prod a_j^{\nu_j} = \prod \left( \frac{p_j}{p^0} \right)^{\nu_j} = \frac{p_X^2}{(p^0)^2} \frac{p_{\text{X}_2}^{-1}}{(p^0)^{-1}} = \frac{p_X^2}{p^0 p_{\text{X}_2}}. \quad (5.53)$$

S využitím odvozeného vztahu mezi rovnovážnou konstantou a partiční funkcí lze psát

$$K = \frac{(q_{X,m}^0)^2}{q_{X_2,m}^0 N_A} e^{-\Delta E_0/RT}, \quad (5.54)$$

kde  $\Delta E_0$  je rovno disociační energii  $D_0$  molekuly  $X_2$  (viz obr. 5.3).

Molární partiční funkce atomů  $X$  se vztahují pouze k jejich translačnímu pohybu a elektronové degeneraci  $q_{X,m}^0 = g_X(V_m^0/\Lambda_X^3)$ , kde  $V_m^0 = RT/p^0$ . Dvouatomová molekula  $X_2$  má navíc ještě vibrační a rotační stupně volnosti  $q_{X_2,m}^0 = g_{X_2} q_{R,X_2} q_{V,X_2}(V_m^0/\Lambda_{X_2}^3)$ . Rovnovážná konstanta je potom

$$K = \frac{g_X^2 \Lambda_{X_2}^3 V_m^0}{g_{X_2} \Lambda_X^6 N_A} \frac{1}{q_{r,X_2}} \frac{1}{q_{v,X_2}} e^{-D_0/RT}, \quad (5.55)$$

kde všechny veličiny mohou být vypočteny ze spektroskopických dat.

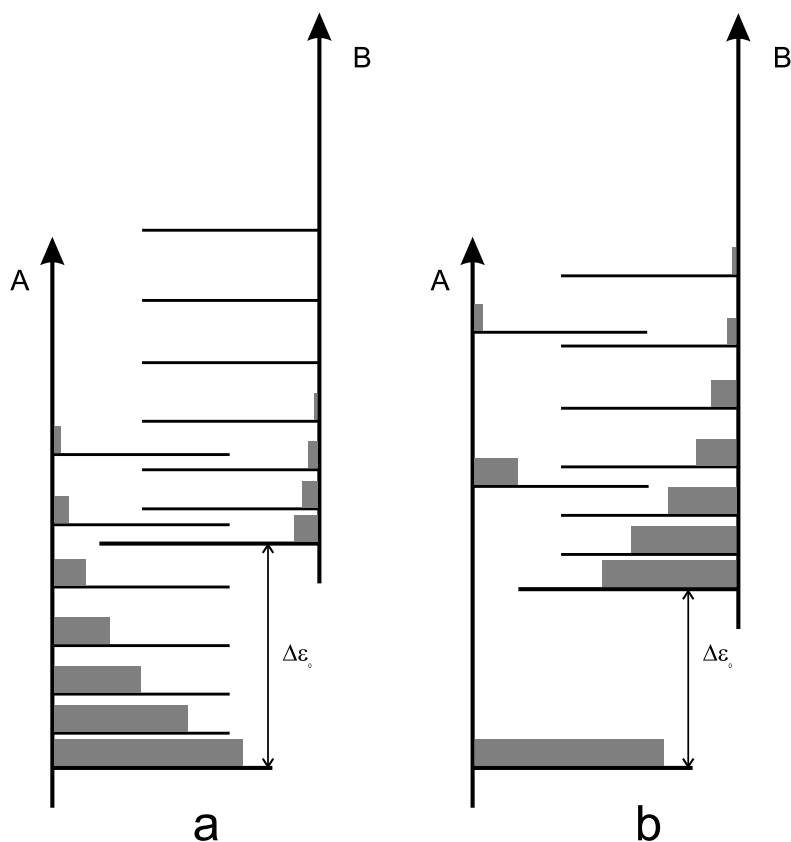
**Příklad 5.34** Vypočtete rovnovážnou konstantu disociace  $\text{Na}_2(\text{g})$  při  $10^3$  K pomocí těchto údajů:  $B = 0,1547 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 159,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 70,4 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $0,73 \text{ eV}$ ). Atomy  $\text{Na}$  mají základní term dublet. **Řešení:** Partiční funkce a další veličiny jsou:  $\Lambda(\text{Na}_2) = 8,14 \text{ pm}$ ,  $\Lambda(\text{Na}) = 11,5 \text{ pm}$ ,  $q_r(\text{Na}_2) = 2246$ ,  $q_v(\text{Na}_2) = 4,885$ ,  $g(\text{Na}_2) = 1$ ,  $g(\text{Na}) = 2$ ,  $V_m^0 = 8,206 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ ,  $K = 2,42$ .  $\square$

**Příklad 5.35** Vyhodnoňte  $K$  této reakce při  $1500 \text{ K}$ . **Řešení:**  $K = 40,9$ .  $\square$

**Příspěvky k rovnovážné konstantě** Uvažujme rovnováhu  $A(\text{g}) \leftrightarrow B(\text{g})$ . Mají-li obě látky podobné vzdálenosti energetických hladin a nulová hladina  $B$  leží výše než nulová hladina  $A$ , pak Boltzmannovo rozdělení se vztahuje k soustavě jako celku (nezáleží na tom, zda daný stav přísluší látce  $A$  nebo  $B$ ) a je tedy obsazeno více energetických stavů látky  $A$  než látky  $B$ , v rovnováze převládá látka  $A$  ve směsi (viz obrázek 5.4a). Jestliže však má látka  $B$  podstatně vyšší hustotu energetických stavů než látka  $A$ , pak může být obsazeno více energetických stavů látky  $B$  než látky  $A$  a v rovnováze převládne látka  $B$  ve směsi (viz. obrázek 5.4b).

Lze odvodit, že rovnovážná konstanta  $K = N_B/N_A = (q_B/q_A)e^{-\Delta E_0/RT}$ . Populace stavu  $i$  směsi ( $A+B$ ) je  $n_i = (N/q)e^{-\beta\epsilon_i}$ , kde  $N$  je celkový počet molekul. Celkový počet molekul  $A$  je součet těchto populací přes stavy patřící  $A$ , označované  $a$ , jejichž energie je  $\epsilon_a$  a totéž pro počet molekul látky  $B$ ,  $N_A = \sum n_a = (N/q) \sum e^{-\beta\epsilon_a}$ ,  $N_B = \sum n_b$ , kde první suma je přes  $a$ , druhá suma přes  $b$ . To znamená, že máme co činit s partičními funkcemi (součet přes všechny dosažitelné stavy)  $N_A = (N/q)q_A$ ,  $N_B = (N/q)q'_B$ , kde však  $\epsilon'_b$  se vztahují k základnímu stavu celého systému, což je základní stav látky  $A$ :  $\epsilon'_b = \epsilon_b + \Delta\epsilon_0$ , kde  $\Delta\epsilon_0$  je rozdíl nulových hladin energie látek  $A$  a  $B$  (viz obrázek 5.4b).





Obrázek 5.4: Energetické hladiny reaktantů (A) a produktů (B) pro různé hustoty stavů molekul a různé rozdíly základních energetických hladin.

Dosadíme-li za  $N_B$  dostaneme

$$K = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{(-\Delta E_0/RT)}. \quad (5.56)$$

**Příklad 5.36** Nechť A má jedinou dosažitelnou energetickou hladinu ( $q_A = 1$ ) a nechť B má mnoho rovnoměrně rozložených energetických hladin, s malými rozdíly energie hladin ( $q_B = kT/\epsilon$ ). Vypočtěte rovnovážnou konstantu  $K$ . Proveďte diskusi vztahu pro různě velké hodnoty  $\Delta E_0$  (konst.  $T$ ) a pro různě velké hodnoty  $T$  (konst.  $\Delta E_0$ ). **Řešení:** O složení reakční směsi v rovnováze rozhoduje nejen entalpie ( $\Delta E_0$ ) reakce, nýbrž i entropie (hustota stavů -  $\epsilon$ ) reakce.  $\square$



# Kapitola 6

## Reálný plyn

### 6.1 Mezimolekulové síly

Základním rozdílem mezi ideálním a reálným plynem je předpoklad existence mezimolekulových sil. Příspěvky k potenciální energii se při studiu reálných plynů omezují na párové příspěvky (model párového potenciálu).

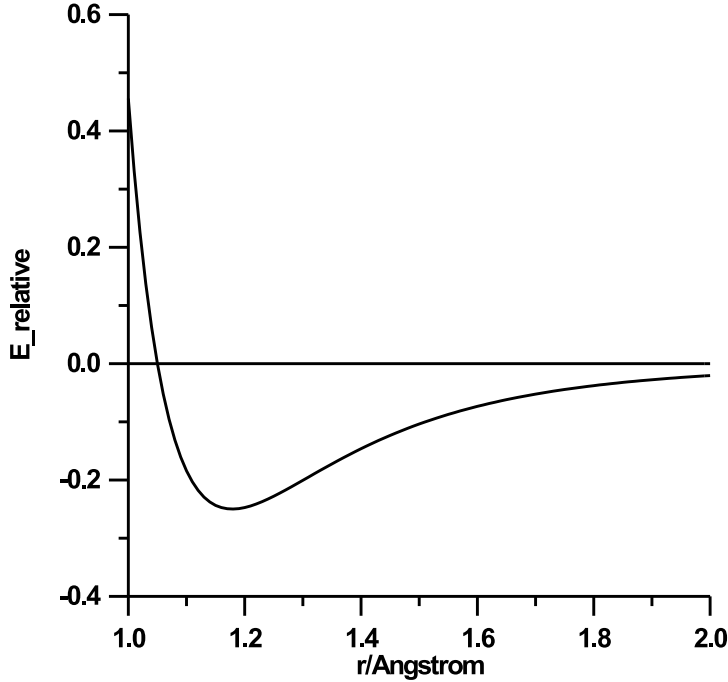
$$U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \sum_{i < j} u(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \sum_{i < j < k} u(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots \quad (6.1)$$

Příspěvky tripletního a vyšších potenciálů se zanedbávají (aproximace párové aditivity). Další aproximace, lze činit v rámci průběhu párového potenciálu. Potenciální energie dvou částic lze totiž chápat jako součet atrakčního a repulzního členu. Z kvantové mechaniky lze pro repulzní člen odvodit aproximaci  $U_{rep}(r) \sim e^{-\alpha r}$ , kde  $\alpha > 0$ . V praxi se však častěji používá jednodušší výraz  $U_{rep}(r) = konst \cdot r^{-m}$ , kde  $m \geq 12$ . Pro přitažlivou část potenciálu se používá vztah  $U_{atr}(r) = \sum_{i=6,8,\dots} K_i r^{-i}$ , kde  $K_i$  jsou konstanty daného systému. Párový potenciál pak lze získat spojením obou členů ve tvaru  $U(r) = A r^{-n} - B r^{-m}$ . Zavedeme dále nové pojmy jednoduché tekutiny, jejíž částice jsou kulově symetrické, a molekulární tekutiny. Pro jednoduché tekutiny je pak potenciální energie funkcí vzdálenosti  $U(r)$ , avšak pro molekulární tekutiny přistupuje i orientační faktor  $U(r, \phi)$

Existuje řada modelů pro vyjádření interakce páru částic; model tuhých koulí, model pravoúhlé jámy, Sutherlandův model, Lennardův-Jonesův model (LJ) aj. Párový potenciál podle LJ-modelu, který dobře vyhovuje pro jednoduché tekutiny je dán výrazem

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) = \epsilon \left( \left( \frac{\sigma_{vdW}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_{vdW}}{r} \right)^6 \right), \quad (6.2)$$

kde  $E(\sigma) = 0$ ,  $E(\sqrt[6]{2} \sigma) = \min = \epsilon$ , a  $\sigma_{vdW}/2$  je van der Waalsův poloměr. Průběh Lennardova-Jonesova potenciálu je znázorněn na obrázku 6.1. Lennardův-Jonesův potenciál dobře vyhovuje pro  $r \rightarrow \infty$ , kdy odpovídá experimentální závislosti  $E = konst.r^{-6}$ . Repulzní část byla zvolena ve tvaru  $r^{-12}$  i s ohledem na výpočetní metody, neboť je snadné vypočíst  $x^2$ .



Obrázek 6.1: Průběh Lennardova-Jonesova potenciálu pro  $\sigma = 1,06 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ),  $\epsilon_r = -0,25$ ,  $r_0 = 1,18 \text{ \AA}$ .

V případě, že popisujeme systém, kde jsou jednotlivé částice nabité, je třeba použít coulombický potenciál ve tvaru

$$U_{coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (6.3)$$

kde  $q_1$  a  $q_2$  jsou náboje na interagujících atomech a  $\epsilon_0$  je permitivita vakua. V molekulárních simulacích se jako náboje  $q_i$  volí parciální náboje na atomech, které se nastavují tak, aby reprezentovaly rozložení elektronové hustoty v molekule.

**Cvičení 6.8** Načrtněte graf pro Lennardův-Jonesův potenciál pro interakci atomů helia ( $\sigma = 2,551 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 10.22 \text{ K}$ ), argonu ( $\sigma = 3,542 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 93.30 \text{ K}$ ), kyslíku ( $\sigma = 3,467 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 106.70 \text{ K}$ ), nebo dusíku ( $\sigma = 3,798 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon/k = 71.40 \text{ K}$ ).  $\square$

## 6.2 Partiční funkce pro N závislých nerozlišitelných částic

Reálný plyn je souborem závislých částic (systémů). Vedle individuální energie částic (jako u ideálního plynu) je nutno přičíst energii interakce molekuly se sousedními molekulami tzv. konfigurační energii  $E_{kf}$ . Aditivita energií je ekvivalentní multiplikativitě partičních funkcí  $Z_{kf}$ .

**Konfigurační partiční funkce** Konfigurační partiční funkce, někdy také konfigurační integrál, je základem pro výpočet všech termodynamických funkcí či konfiguračních příspěvků k nim.

Pro  $3N$  nerozlišitelných závislých částic platí  $Q = \frac{1}{N!} \prod z_j$ . Ze semiklasických úvah vyplývá, že lze  $Q$  vyjádřit jako

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H(p,q)} \prod dp_i dq_i, \quad (6.4)$$

kde  $H(p, q)$  je celková vnější energie studovaného souboru molekul s hybnostmi  $p_i$  a souřadnicemi  $q_i$  a potenciální energií  $U(q)$ . Právě potenciální energie odlišuje ideální plyn od reálného. Uvedený integrál zahrnuje součin členu s kinetikou a členu s potenciální energií. Člen s potenciální energií (konfigurační) lze zapsat ve tvaru

$$\int \dots \int e^{-\beta U} \sum dV_i. \quad (6.5)$$

Pro ideální plyn je potenciální energie nulová a tedy integrál je roven  $V^N$ . Člen pro kinetickou energii je pro ideální i reálný plyn stejný. Partiční funkci pro soustavu identických nerozlišitelných a vzájemně se ovlivňujících molekul lze psát jako

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{q}{V} \right)^N \int \dots \int e^{-\beta U(r_1 \dots r_N)} dr_1 \dots dr_N \quad (6.6)$$

V rovnici (6.6) se vícenásobný integrál nazývá **konfigurační integrál** a značí se  $Z_N$ . S využitím konfiguračního integrálu je vyjádření partiční funkce reálného plynu obzvláště elegantní

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{q}{V} \right)^N Z_N, \quad (6.7)$$

kde  $q$  je partiční funkce odpovídající vnitřním módům pohybu (rotaci, vibraci, ...), u nichž se předpokládá, že je interakce s okolními molekulami neovlivňují a tudíž se přejímají výrazy odvozené pro ideální plyn.

Pokud bude mezimolekulární potenciál roven nule, bude konfigurační integrál roven objemu umocněnému na počet částic, čímž přejde partiční funkce na partiční funkci pro ideální plyn.

Před dalšími úvahami se ještě podíváme na konkrétní metody výpočtu konfiguračního integrálu  $Z_N$ . Metody lze rozdělit

- analytické metody
  - exaktně řešitelné problémy: ideální plyn, ideální krystal, 2D-mřížka
  - rozšíření některých modelů: viriální expanze, nízko- a vysokoteplotní rozšíření, neideální pevné látky
  - teorie středního pole: zanedbání fluktuací
  - symetrické triky: renormalizační grupa
- simulační metody.

Při všech těchto typech řešení však stejně vždy potřebujeme znát tvar potenciálu  $U(p, q)$ .

Partiční funkci pro reálný plyn lze dále upravit s úvahou, že můžeme v partiční funkci separovat vnitřní příspěvky a příspěvek translační, kde translační příspěvek bude shodný s translačním příspěvkem odvozeným pro ideální plyn  $V/\Lambda^3$ . Partiční funkce pak nabývá tvaru

$$Q = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} Z_N \quad (6.8)$$

Helmholtzovu energii reálného plynu, lze vyjádřit jako součet Helmholtzovy energie pro ideální plyn  $A_{id}$  a konfiguračního příspěvku

$$A = A_{id} - kT \ln \left( \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-\beta U} \sum dV_i \right). \quad (6.9)$$

Integrál lze dále zjednodušit s uvažováním pouze párových interakcí. Předpokládáme-li dále nízkou hustotu plynu, lze uvažovat pouze srážky dvojic molekul a v žádném okamžiku nenastanou současně 2 srážky. Dvojici srážejících se molekul lze volit  $N(N-1)/2$  způsoby (energie interakce je  $U_{12}$ ). Pak lze Helmholtzovu energii upravit na tvar

$$A = A_{id} - kT \ln \left( \frac{N(N-1)}{2V^N} \int \dots \int (e^{-\beta U_{12}} - 1) dV_1 dV_2 dV_{N-2} + 1 \right), \quad (6.10)$$

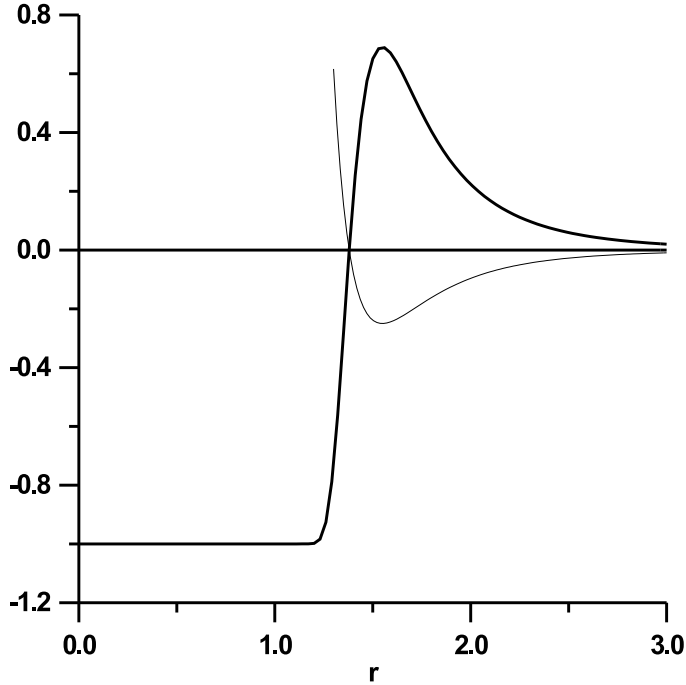
kde integrujeme přes všechny ostatní  $N - 2$  atomy a proto místo  $V^N$  bude  $V^{N-2}$  a pro velké  $N$  platí  $N(N - 1) \approx N^2$ . Nakonec dostaneme

$$A = A_{id} - kT \ln \left( \frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-\beta U_{12}} - 1) dV_1 dV_2 + 1 \right), \quad (6.11)$$

s aproximativní úvahou, že  $x \ll 1$  je  $\ln(1 + x) \approx x$ , získáme

$$A = A_{id} - kT \left( \frac{N^2}{2V^2} \iint (e^{-\beta U_{12}} - 1) dV_1 dV_2 \right). \quad (6.12)$$

Výraz  $(e^{-\beta U_{12}} - 1) = f_{12}$  se nazývá **Mayerova funkce** (viz obrázek 6.2). Budeme-li poslední rovnici integrovat přes relativní souřadnice obdržíme vztah



Obrázek 6.2: Závislost Mayerovy funkce  $f_{12}$  na vzdálenosti částic  $r$  jejichž interakce je vyjádřena LJ potenciálem, tence je vyznačen původní párový potenciál.

$$A = A_{id} - kT \left( \frac{N^2}{2V} \int (e^{-\beta U_{12}} - 1) dV \right), \quad (6.13)$$

který se obvykle píše ve tvaru

$$A = A_{id} + kT \left( \frac{N^2}{V} \right) \left( \frac{B(T)}{N_A} \right), \quad (6.14)$$

kde  $\frac{B(T)}{N_A} = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta U_{12}}) dV$  a  $B$  je druhý viriální koeficient z viriálové stavové rovnice

$$z = \frac{PV}{NkT} = 1 + B\rho + B'\rho^2 + \dots, \quad (6.15)$$

kde  $z$  je kompresibilitní faktor a  $\rho = N/V$  je hustota. Při odvozování výrazů pro viriální koeficienty se vychází z grandkanonického souboru, neboť lze s výhodou využít vztahu pro grandkanonickou partiční funkci

$$\frac{PV}{kT} = \ln \Xi. \quad (6.16)$$

Z výrazu pro Helmholtzovu energii lze odvodit i vztah pro tlak plynu, neboť platí

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T, \quad (6.17)$$

odkud potom získáme

$$P = \frac{NkT}{V} \left( 1 + \frac{NB(T)}{N_A V} \right). \quad (6.18)$$

**Cvičení 6.9** Načrtněte graf pro Meyerovu funkci pro systémy ze cvičení 6.8. □

**B pro potenciál tuhých koulí** Potenciál tuhých koulí je skoková funkce, která pro  $r > \sigma$ , kde  $\sigma$  je poloměr koule, nabývá hodnoty  $U_{tk} = 0$  a pro  $r \leq \sigma$  nabývá hodnoty  $U_{tk} = \infty$ , což je vyjádření neproniknutelnosti dvou tuhých koulí. Vypočtěme tedy druhý viriální koeficient pro potenciál tuhých koulí. Vyjdeme z rovnice

$$B = \frac{1}{2} \int_V (1 - e^{-\beta U_{12}}) dV, \quad (6.19)$$

a přejdeme k integraci podle souřadnic

$$B = 2\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\beta U_{12}}) r_{12}^2 dV_{12}. \quad (6.20)$$

Dosadíme-li pro potenciál tuhých koulí, obdržíme vztah

$$B = 2\pi \int_0^\sigma r_{12}^2 dr_{12}, \quad (6.21)$$

odkud už lehce integrací získáme  $B = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$ .



**Jouleův-Thomsonův koeficient** Z druhého viriálního koeficientu  $B$  lze vypočítat další termodynamické veličiny, např. izotermický Jouleův-Thomsonův<sup>1</sup> koeficient  $\mu_T$

$$\mu_T = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T, \quad (6.22)$$

který je s Jouleovým-Thomsonovým koeficientem  $\mu$  svázán vztahem  $\mu_T = -\mu C_P$ . Pro izotermický Jouleův-Thomsonův koeficient platí

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mu_T = B - T \frac{dB}{dT}. \quad (6.23)$$

### 6.3 Van der Waalsova rovnice

Při odvození Van der Waalsovy rovnice z hlediska statistické termodynamiky se vychází z kanonické partiční funkce tekutin (6.8)

$$Q = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} Z_N, \quad (6.24)$$

kde  $\Lambda$  je tepelná vlnová délka molekuly a  $Z_N$  je konfigurační integrál. Potenciální energie  $U$  vystupující v konfiguračním integrálu je dána párovým (např. pravoúhelníkovým) potenciálem. Určíme nyní potenciální energii připadající na jednu molekulu  $u$ , která je vzhledem k párovosti potenciálu,  $N/2$  částí celkové potenciální energie soustavy  $U$ ; tedy  $U = Nu/2$ . Uvědomíme-li si, že v elementárním objemu  $4\pi r^2 dr$  je  $N/V = \rho$  molekul, kde  $\rho$  je průměrná hustota a že každá částice přispěje k potenciální energii hodnotou  $u(r)$  můžeme psát

$$U = \frac{N}{2} \left( 4\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} u(r)r^2 dr \right), \quad (6.25)$$

kde se vzhledem k pravoúhelníkovému potenciálu integruje od  $\sigma$ , částice se nemohou protínat. Při integraci se dále integrační mez rozdělí na dva intervaly  $\sigma < r < \gamma r$  s  $u(r) = -\epsilon$  (hloubka potenciálové jámy),  $r > \gamma r$  s  $u(r) = 0$ . Po integraci obdržíme

$$U = 2N\pi\rho \left( \frac{-\epsilon(\gamma^3 - 1)\sigma^3}{3} \right). \quad (6.26)$$

Poslední rovnici lze také přepsat do tvaru  $-Nu/2 = \rho a$ , kde  $a$  je kladná konstanta, shrnující tvar interakčního potenciálu. S touto úvahou snadno nalezneme tvar konfiguračního integrálu

$$Z_N = e^{\rho a/kT} V_f^N, \quad (6.27)$$

---

<sup>1</sup>později lord Kelvin

kde  $V_f$  je tzv. volný objem, což je objem soustavy zmenšený o objem ostatních  $N - 1$  molekul. Bude-li jedna molekula zaujímat objem  $b \doteq (2/3)\pi\sigma^3$ , lze psát  $V_f = V - Nb$  a tedy

$$Q = \frac{1}{N!} \Lambda^{-3N} e^{\rho a/kT} (V - Nb). \quad (6.28)$$

Zlogaritmuje-li partiční funkci a zdiferencujeme-li ji podle objemu dostaneme známou van der Waalsovou rovnici

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial V} = \frac{a}{kT} \frac{\partial \rho}{\partial V} + \frac{N}{V - Nb} = -\frac{a\rho^2}{NkT} + \frac{N}{V - Nb} = \frac{P}{kT}. \quad (6.29)$$

Pro úplnost dodejme, že vzhledem k definici  $\rho = N/V$ , platí  $\partial \rho / \partial V = -N/V^2$ . Velmi precizní rozbor použitých úvah při odvození van der Waalsovy rovnice z hlediska statistické termodynamiky je podán v knize *Boublíkové* [3].

# Kapitola 7

## Kapaliny

Pro kapaliny výše uvedený postup (uvážující o jednotlivých molekulách) není vhodný. Výhodnější je použít představy, které vycházejí z krystalické fáze, neboť je prokázáno, že zvláště za nízkých teplot vykazují kapaliny značnou míru uspořádání. Meze použitelnosti představ založených na teoriích krystalů tedy na jakési pseudomřížce, však nejsou také příliš široké. Proto bylo pro kapaliny vypracováno několik specifických modelů.

### 7.1 Buňková teorie kapalin

Tato teorie vychází právě z představ krystalické fáze a postuluje pro kapalinu tzv. kvazimřížku. Kvazimřížka má symetrii krystalu, z něhož vznikla kapalinou táním. Jednotlivé molekuly kapaliny však na rozdíl od krystalu mohou vykonávat translační pohyb. Na základě představ o kvazimřížce byla vytvořena i buňková teorie kapalin. Předpoklady, na nichž je buňková teorie založena, jsou takové, že stěny buňky tvoří silové pole „sousedů“. Silové pole sousedů působící na každou molekulu je nezávislé na čase a je kulově symetrické. Migrace molekul mezi buňkami je povolena<sup>1</sup>.

Nechť má buňka poloměr  $r$  a sousední molekula je od středu buňky vzdálena  $a$ . Vzdálenost molekuly v bodě uvnitř buňky vzdálené  $r$  od jejího středu od sousední molekuly je  $d^2 = (a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta)$ . Průměrná potenciální energie molekuly v buňce vůči sousední molekule vzdálené  $a$  od středu buňky je

$$u(r) = \frac{1}{2} \int_0^\pi u(d) \sin \theta d\theta \quad (7.1)$$

Je obvyklé pro potenciálovou funkci  $u(d)$  přijmout LJ potenciál 12-6. Vzdálenost sousedů souvisí s celkovým objemem souboru  $V$  vztahem  $a^{-12} = (N/V)^4$

---

<sup>1</sup>v původním modelu buňkové teorie migrace povolena nebyla

resp.  $a^{-6} = (N/V)^2$ . Souřadnice minima LJ potenciálové křivky  $u(r)_0$  a  $r_0$  jsou úměrné kritickému objemu  $V^* = Nr_0$ . Po úpravách dostaneme pro konfigurační integrál (konfigurační partiční funkci) pro jednu molekulu

$$q_{kf} = 4\pi \int_0^{a/2} r^2 e^{-\beta(u(r)-u(0))} dr. \quad (7.2)$$

Pro migrující nerozlišitelné molekuly bude celková partiční funkce souboru rovna  $Q_{kf} = (Nq_{kf})^N/N!$  a po úpravách dostaneme pro její logaritmus výraz

$$\ln Q_{kf} = N \left( 1 + \ln \frac{2\pi\gamma g(y)V}{N} + \frac{cu_0(r)}{kT} \left( \frac{6}{5} \left( \frac{V^*}{V} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{V^*}{V} \right)^4 \right) \right) \quad (7.3)$$

kde  $\gamma$  je konstanta úměrnosti zahrnující vlivy geometrie buňky,  $g(y)$  je funkce  $y = (r/a)^2$ ,  $c$  je geometrická konstanta tedy počet sousedů v buňce.

### 7.1.1 Kritické veličiny

Tlak plynu složeného z  $N$  nerozlišitelných molekul při teplotě  $T$  lze vypočítat pomocí celkové partiční funkce souboru

$$Q = \frac{Q_{kf}}{N! \Lambda^{3N}}. \quad (7.4)$$

Jelikož platí  $p = kT(\partial \ln Q / \partial V)_{T,N} = kT(\partial \ln Q_{kf} / \partial V)_{T,N}$ . Dosazení za  $Q_{kf}$  a úpravy vedou k závislosti tlaku  $p$  ( $pV^*/NkT$ ) na objemu  $V$  ( $V/V^*$ ) při konstantní teplotě, která má při vyšších teplotách monotónně klesající průběh a při nižších teplotách průběh s minimem, které odpovídá kondenzaci par. Teplota, při níž má křivka inflexní bod, je teplota kritická. Shoda vypočtených hodnot kritické teploty s experimentálně stanovenými není ani u inertních plynů (He, Ne, Ar) lepší než 5%.

Předpokládáme-li, že molekuly nejsou lokalizovány v buňkách, nebude výše uvedený výpočet zcela korektní, neboť jsme počítali při derivaci  $\ln Z$  s konstantním celkovým počtem molekul  $N$ . Protože však je migrace molekul rychlá, můžeme předpoklad konstantního  $N$  přijmout i v případě nelokalizovaných molekul.

### 7.1.2 Rovnováha kapalina a pára

Rovnovážený tlak můžeme statisticky vypočítat, porovnáme-li Gibbsovu energii  $N$  molekul při teplotě  $T$  ve stavu ideálního plynu s Gibbsovou energií stejných

molekul kondenzovaných (nelokalizovaných) do buněk ve stavu kapaliny. Pro ideální plyn platí ( $pV_{id} = NkT$ ) a dříve odvozený vztah

$$G_{id} = -kT \ln Q_{tr} + pV_{id} = -NkT \left( -\ln \Lambda^3 + \ln \frac{kT}{P} \right). \quad (7.5)$$

Pro Gibbsovu energii kapalin platí

$$G_{kap} = kT \ln \frac{Q_{kf}}{\Lambda^{3N}}, \quad (7.6)$$

kde  $Q_{kf}$  je konfigurační partiční funkce viz. (7.3). Porovnáním  $G_{id} = G_{kap}$  dostaneme

$$\ln P = \ln \frac{NkT}{2\pi\gamma g(y)V_{kap}} - \frac{\epsilon_0}{kT} - 1, \quad (7.7)$$

což lze odlogaritmováním převést na integrální formu Clausiovy-Clapeyronovy rovnice  $P = C(T)e^{-\Delta H_v/RT}$

$$P = \frac{RT}{2\pi\gamma g(y)V_{kap}} e^{-(N\epsilon_0 + RT)/RT}. \quad (7.8)$$

Numerické řešení rovnice pro výpočet tlaku souboru molekul

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q_{kf}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (7.9)$$

vede k výrazu

$$\ln P = 1,916 + \ln \frac{Ncu_0}{V^*} - 0,678 \frac{cu_0}{kT}. \quad (7.10)$$

Tato rovnice je splněna, je-li  $T_{var}/T_{krit} \approx 0,6$ , kdy by mělo platit, že  $u_0 \approx kT_{var}1,25$ . Soulad vypočtené a experimentální  $T_{var}$  se pohybuje v jednotkách K. Pro

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_{vyp}}{NkT^2} = 0,678 \frac{cu_0}{kT^2}, \quad (7.11)$$

odtud Troutonovo pravidlo ( $c=12$ )

$$\frac{\Delta H_{vyp}}{T_{var}} = 1,25Nkc0,678 \cong 84,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (7.12)$$

### 7.1.3 Teorie volného objemu

V této teorii se definuje konfigurační partiční funkce pro kapalinu s  $N$  molekulami

$$Q_{kf} = V_f^N e^{-W_m/RT}, \quad (7.13)$$

kde  $V_f$  je volný objem v kapalině v němž se může  $N$  molekul pohybovat a  $W_m$  je potenciální energie jednoho molu kapaliny (průměr přes všechny konfigurace), kterou lze ztotožnit s molární výparnou vnitřní energií  $\Delta U_{vyp}$  přechodu molekul z kapaliny do stavu ideálního plynu. Představu buňky tato teorie přebírá s tím, že uvnitř a vně buňky má molekula různé potenciální energie  $u_i = W_m/N$  a  $u_e = \infty$ . Podobně jako v buňkové teorii mohou být molekuly lokalizovány nebo nelokalizovány do vlastního volného objemu. Tato teorie umožňuje zjišťovat volný objem kapalin (výpočtem na základě geometrických úvah, z termodynamických dat, především z molární výparné vnitřní energie, z rychlosti šíření zvuku v kapalině a v jejích parách) a tím ovlivňovat naše představy o struktuře kapalin. Za nejpřesnější se považuje poslední z metod (akustická) při níž se předpokládá, že při kolizi částic při šíření zvuku nastane rychlý přenos jejich hybnosti a pro poměr rychlosti šíření zvuku v kapalině  $u_{kap}$  a v parách  $u_g$  lze psát  $u_{kap}/u_g = (V_m/V_{f,m})^{1/3}$ , což po dosazení dává pro molární volný objem

$$V_{f,m} = \left( \frac{V_m}{u_{kap}} \right)^3 \left( \frac{RT\gamma_P}{M} \right)^{3/2}, \quad (7.14)$$

kde  $\gamma_P$  je Poissonova konstanta,  $M$  je molární hmotnost. Hodnoty molárních volných objemů takto stanovených se pohybují v desetinách  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Z termodynamického pohledu je tlak dán parciální derivací partiční funkce podle objemu za konstantní teploty, což vede k vyjádření tlaku pomocí volného objemu a výparné vnitřní energie. Odtud lze vyjádřit molární vnitřní objem kapaliny přibližně jako

$$V_{f,m} = V_m \left( \frac{bRT}{\Delta U_{vyp}} \right)^3, \quad (7.15)$$

kde  $b$  je geometrický faktor, pro kubickou kvazimřížku je roven 2. Podobně jako v buňkové teorii lze napsat i zde pro Clausiovu-Clapeyronovu rovnici vztah, v němž vystupuje molární volný objem

$$P = \frac{RT}{V_{f,m}} e^{-(\Delta H_{vyp})/RT}. \quad (7.16)$$

## 7.2 Distribuční funkce

V jednoatomových kapalinách má centrální molekula kulově symetrické potenciálové pole symetricky obsazené molekulami (v objemu  $V$  je  $N$  stejných molekul). Celková potenciální energie souboru je  $W = \sum u(r_{ij})$ , sečteno přes všech  $N$  molekul. Hledá se výraz pro pravděpodobnost umístění určitého počtu molekul v jednotlivých objemových elementech. Distribuční funkce  $\rho_n$  pro  $N$  nerozlišitelných molekul v  $n$  objemových elementech v limitě představuje

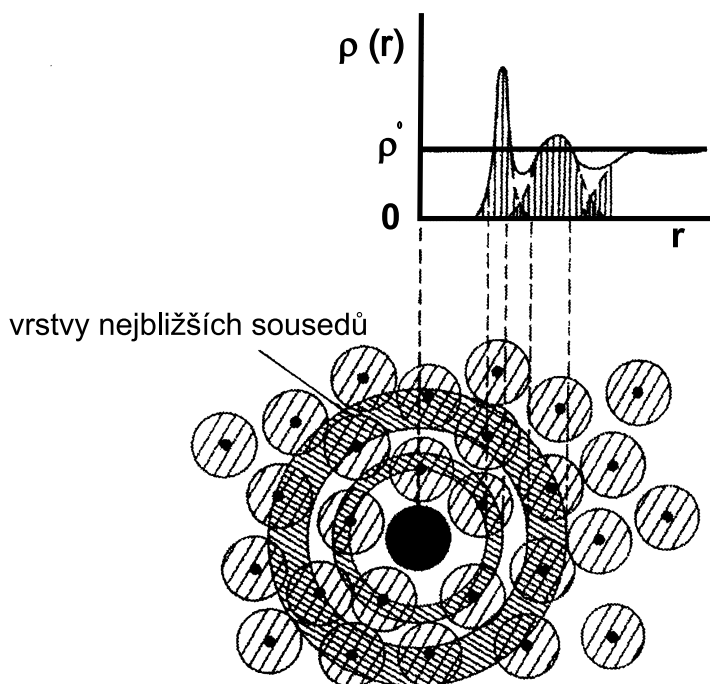
pravděpodobnost, že se všechny molekuly nacházejí ve sledovaném objemu  $V$  a tedy je rovna  $n$ -té mocnině molekulové hustoty  $N/V$

$$\lim_{W \rightarrow 0} \rho_n = \left( \frac{N}{V} \right)^n \quad (7.17)$$

Pro zjednodušení zápisu se zavádí radiální distribuční (korelační) funkce<sup>2</sup>  $g_n$  vztahem  $\rho_n = g_n(N/V)^n$ , např. pro dvě molekuly  $r^2 = (N/V)^2 g(r_{12})$ , kde

$$g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Q_{NVT}} \int \dots \int e^{-\beta U(r_1 \dots r_N)} dr_3 \dots dr_N. \quad (7.18)$$

Radiální distribuční (korelační) funkci lze graficky znázornit (viz obr. 7.1). Z obrázku je patrné, že v blízkosti středu molekuly, kde jsou velké odpudivé síly, klesá  $g(r)$  k nule. Za touto repulzní vzdáleností začínají převládat přitažlivé síly a v této vzdálenosti, která odpovídá prvnímu maximu  $g(r)$ , se shromažďují okolní molekuly a vytvářejí tzv. vrstvu nejbližších sousedů (v systémech solut-solvent první solvatační sféru). Následuje zóna repulze nejbližších sousedů a další vrstva (popř. solvatační sféra), postupně funkce vyhasíná.



Obrázek 7.1: Radiální distribuční funkce pro kapaliny.

<sup>2</sup>párová korelační funkce

### 7.2.1 Výpočet vnitřní energie

Na rozdíl od plynů, kde jsme se zabývali vnitřními pohyby v molekulách (rotace, vibrace, translace), budeme se u kapalin zabývat pouze příspěvky externích módů pohybu a externích interakcí k vnitřní energii kapaliny. Zřejmě bude i zde platit  $Q_{ext} = Q_{kf}/(N!\Lambda^{3N})$ . Konfigurační integrál (partiční funkci)  $Q_{kf}$  vyjádříme pomocí radiální distribuční (korelační) funkce  $g(r)$  a potenciálové funkce  $u(r)$

$$\left(\frac{\partial Q_{kf}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{2}{VkT^2} \int_0^\infty u(r)g(r)r^2 dr. \quad (7.19)$$

Vnitřní energie spojená s externími módy pohybu je

$$U_{ext} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{ext}}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (7.20)$$

takže vyjádříme-li nyní  $Q_{ext} = Q_{kf}/(N!\Lambda^{3N})$ , dostaneme nakonec z (7.19)

$$U_{ext} = \frac{3}{2}NkT + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^\infty u(r)g(r)r^2 dr = U_{id} + W, \quad (7.21)$$

kde  $W$  je příspěvek potenciální (interakční) energie párů molekul.

### 7.2.2 Výpočet tlaku

Pro vyjádření tlaku potřebujeme znát parciální derivaci partiční funkce podle objemu

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{ext}}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r} dr, \quad (7.22)$$

což umožňuje vyjádřit druhý viriální koeficient porovnáním s rozvojem pro kompresibilitní faktor ideálního plynu

$$B(T) = \frac{2\pi}{3kT} \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r} dr. \quad (7.23)$$

### 7.2.3 Výpočet Helmholtzovy energie

Pro soubor  $N$  nerozlišitelných molekul platí  $F = -kT \ln Q_{ext} = -kT \ln \frac{Q_{kf}}{N!\Lambda^{3N}}$ . Po úpravách dospějeme k vyjádření chemického potenciálu jako funkci radiální distribuční (korelační) funkce  $g(r)$  a potenciální energie  $u(r)$  molekul

$$\mu = kT \ln \frac{N\Lambda^3}{V} + \frac{4\pi N}{V} \int_0^1 \int_0^\infty \frac{\partial u(r, \xi)}{\partial \xi} g(r, \xi) r^2 d\xi dr, \quad (7.24)$$

kde  $\xi$  je tzv. zapojovací koeficient charakterizující zapojení molekul do vazeb a nabývá hodnoty od 0 do 1.



# Kapitola 8

## Ideální krystal

V ideálním krystalu předpokládáme, že se částice (atomy, molekuly) nacházejí v uzlech krystalové mřížky a mohou vykonávat pouze kmitavý pohyb kolem této polohy.

Na základě experimentálních fakt postulovali P. L. Dulong a A. T. Petit (1819) zákon, že tepelné kapacity tuhých prvků leží okolo hodnoty  $3R$ . To odpovídá klasické teorii, že vibrační energie oscilátoru nezávisí na jeho frekvenci a vibrační energie krystalu o  $N$  atomech je rovna vždy  $E = 3NkT$  (a odtud  $C_V = 3Nk = 3R$ ). Za nízké teploty však klesá  $C_V$  k nule.

### 8.1 Einsteinův model

Pro vlastní energii vibrace platí již výše uvedený vztah  $E = h\nu(n + \frac{1}{2})$ , odkud pak plyne vztah pro partiční funkci

$$Q = e^{-\beta h\nu/2} + e^{-3\beta h\nu/2} + e^{-5\beta h\nu/2} + \dots, \quad (8.1)$$

což je vlastně součet geometrické řady<sup>1</sup>, který lze přepsat ve tvaru

$$Q = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}. \quad (8.2)$$

Poslední vztah lze upravit zavedením Einsteinovy teploty  $\theta_E = \frac{h\nu}{k}$  na tvar

$$Q = \frac{e^{-\theta_E/2T}}{1 - e^{-\theta_E/T}}. \quad (8.3)$$

---

<sup>1</sup>platí, že  $a + ab + ab^2 + ab^3 + \dots = \frac{a}{1-b}$ , kde  $a = e^{-\beta h\nu/2}$  a  $b = e^{-\beta h\nu}$

Pomocí partiční funkce lze vyčíslit další termodynamické funkce krystalu

$$\begin{aligned} A &= \frac{k\theta_E}{2} + kT \ln(1 - e^{-\theta_E/T}) \\ S &= -k \ln(1 - e^{-\theta_E/T}) + \frac{k\theta_E e^{-\theta_E/T}}{T(1 - e^{-\theta_E/T})} \\ U &= \frac{k\theta_E}{2} + \frac{k\theta_E e^{-\theta_E/T}}{1 - e^{-\theta_E/T}} \\ C &= k \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_E/T}}{(1 - e^{-\theta_E/T})^2}. \end{aligned}$$

V Einsteinově modelu se vychází z výše uvedených vztahů a předpokládá se, že

- každý atom má určitou rovnovážnou polohu v mřížce
- vibrace jsou harmonické a mají všechny stejnou frekvenci  $\nu$ .

Takže máme  $3N$  harmonických oscilátorů a tedy

$$C = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_E/T}}{(1 - e^{-\theta_E/T})^2}, \quad (8.4)$$

tento vztah lze zjednodušit zavedením proměnné  $x$

$$C_{V,m} = 3R \left[ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right], \quad (8.5)$$

kde  $x = h\nu/kT = \theta_E/T$ . Funkce v hranatých závorkách definuje Einsteinovu funkci  $F_E$ . Grafické znázornění Einsteinovy funkce ukazuje (obr. 8.1), že probíhá od 0 do 1 s teplotou rostoucí od 0 do  $\infty$ . Z exaktního vyšetření limit plyne

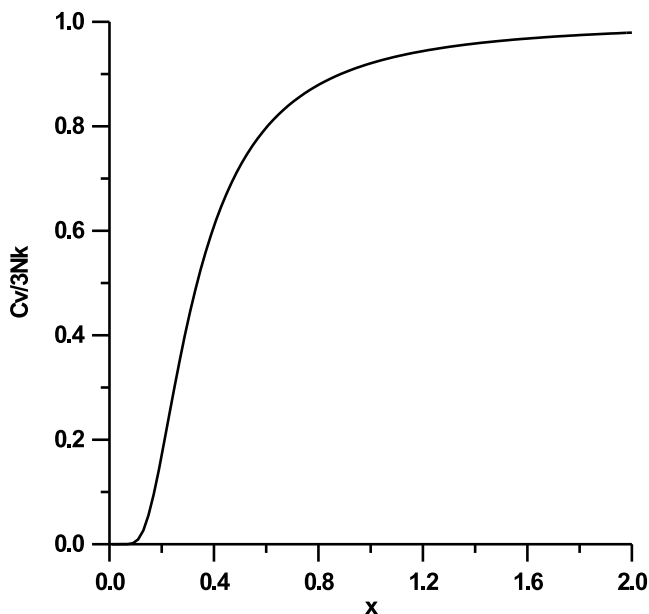
$$\lim_{x \rightarrow 0, T \rightarrow \infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 1, \quad (8.6)$$

odtud plyne, že pro vysoké teploty je  $C_{V,m} = 3R$ , což odpovídá Dulongovu-Petitovu zákonu. Pro nízké teploty naopak platí

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = x^2 e^{-x}, \quad (8.7)$$

což sice pro  $T = 0$  dává  $C_V = 0$ , ale průběh neodpovídá experimentům, neboť v oblasti nízkých teplot jsou experimentální hodnoty tepelné kapacity  $C \propto T^3$ , na rozdíl od předpovědi Einsteinovy teorie  $C \propto T^{-2} e^{-\theta_E/T}$ .

**Cvičení 8.10** Znázorněte graficky Einsteinovu funkci. □



Obrázek 8.1: Tepelná kapacita za konstantního objemu jako funkce  $\mathbf{x} = T/\theta_E$

## 8.2 Debyeův model

Debyeův model vychází stejně jako Einsteinův model z rovnice (8.2). Zlogaritmujeme-li tento výraz (nulovou energii opět nebudeme uvažovat), dostaneme

$$\ln Q = \sum^{3N-6} \ln \left( \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right), \quad (8.8)$$

pro zjednodušení lze nahradit sumaci integrálem (ovšem přes frekvence  $\nu_i$  a abychom zohlednili distribuci frekvencí, zavedeme do výrazu jejich distribuční funkci). Po úpravě tedy dostaneme

$$\ln Q = \int_0^{\nu_{max}} \ln \left( \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) g(\nu) d\nu, \quad (8.9)$$

kde  $\nu_{max}$  je nejvyšší fundamentální energie krystalu, či Debyeova frekvence, pomocí níž se také zavádí tzv. Debyeova teplota  $\theta_D = h\nu_{max}/k^2$ . Jelikož se ukázalo, že předpoklad nezávislých harmonických oscilátorů s jedinou frekvencí je příliš zjednodušující, uvažoval Debye o kmitech celého krystalu, s celým spektrem frekvencí vibrace, omezeným na straně vyšších frekvencí tzv. Debyeovou frekvencí.

<sup>2</sup>Debyeovy teploty pro některé krystaly: Mg 406, Cr 402, Fe 467, Cu 399, Ag 225 v K

Debye definoval také tvar pro distribuční funkci frekvencí

$$g(\nu)d\nu \approx \frac{4\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu, \quad (8.10)$$

která navíc musí splňovat normovací podmínku ve tvaru  $\int_0^\infty g(\nu)d\nu = 3N$ . Dosadíme-li Debyeovu distribuční funkci do integrálu, dostaneme

$$\ln Q = -\frac{9N h\nu_{max}}{8kT} - \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \nu^2 \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) d\nu, \quad (8.11)$$

po zavedení  $x = h\nu/kT$  pak

$$\ln Q = -\frac{9}{8}N \frac{\theta_D}{T} - 9N \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (8.12)$$

Bez dalšího odvozování pouze zavedme tzv. Debyeovu funkci  $D(\tau)$ , kde  $\tau = \theta_D/T$

$$D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (8.13)$$

kterou použijeme pro vyjádření tepelné kapacity ideálního krystalu v Debyeově modelu jako funkci redukované teploty  $\tau$

$$C_V = 3Nk \left( 4D(\tau) - \frac{3\tau}{e^\tau - 1} \right). \quad (8.14)$$

Debyeův model splňuje vysokoteplotní i nízkoteplotní limitu pro chování ideálního krystalu a na rozdíl od Einsteinova modelu vykazuje v oblasti nízkých teplot lepší shodu s experimentálními daty. Je třeba dodat, že byly vypracovány i přesnější modely. Neboť zjednodušení zavedená Debyem o rozdělení vibrací v krystalu obecně neplatí. Experimentální stanovení spektra rozdělení vibračních frekvencí v krystalu se provádí měřením rozptylu pomalých neutronů krystalem.

### 8.2.1 Fonony

Na základě kvantové teorie krystalů byl zaveden předpoklad existence kvazičástic, které odpovídají kvantům pole kmitů krystalové mříže, které byly nazvány **fonony**. Tyto kvazičástice jsou bosonové povahy, nejsou vázány k mřížkovým bodům a jejich vlastní hodnoty jsou kvantovány. Při nulové absolutní teplotě, kdy jsou obsazeny pouze základní stavy a mřížka má energii nulových kmitů, je splněn Heisenbergův princip neurčitosti.

Zavedení předpokladu existence fononů dovoluje popis řady jevů, jako jsou interakce světla s krystaly (nezářivé přechody), neelastický rozptyl neutronů v krystalech, elektrický odpor kovů, Mössbauerův jev aj.

# Kapitola 9

## Roztoky

Vedle vibrační entropie, uvažované dosud při úvahách o tepelné kapacitě je třeba počítat i s entropií, spojenou s různým rozmístěním atomů do poloh v krystalové mřížce, t.zv. konfigurační entropií, která se uplatňuje při mísení atomů různého druhu v teorii roztoků. (Váha nejpravděpodobnější konfigurace  $W$  v Boltzmannově vztahu.)

### 9.1 Hildebrandova teorie regulárního roztoku

Hildebrandova (1928) teorie regulárního roztoku je založena na několika předpokladech

- molekuly v roztoku jsou rozmístěny náhodně, přestože mají nenulovou entalpii mísení, což je rozporný předpoklad!
- molekuly obou složek roztoku se příliš neliší velikostí, takže počet nejbližších sousedů v mřížce čistých složek je stejný jako počet nejbližších sousedů v roztoku
- molekulární interakce jsou omezeny na nejbližší sousedy
- vazebná energie mezi nestejnými molekulami  $e_{ij}$  nezávisí na složení a na teplotě, je záporná a vztahuje se k reakci  $N_i(\text{g}) + N_j(\text{g}) = N(\text{roztok - tuhý či kapalný - s } ZN/2 \text{ vazbami})$ , kde  $N_i$  a  $N_j$  jsou počty molekul  $i, j$  a  $N = N_i + N_j$  je Avogadrova konstanta (1 mol částic).

Je-li  $Z$  koordinační číslo,  $s$  počet nejbližších sousedů, pak je  $Z/2$  počet vazeb na 1 molekulu. Podobně je  $ZN_i/2$  vazeb typu  $i - i$ , a  $ZN_j/2$  vazeb typu  $j - j$ . Pravděpodobnost, že je molekula  $i$  ve vybraném místě je úměrná  $x_i$ , molárnímu zlomku v roztoku, pravděpodobnost výskytu vazby  $i - i$  je tedy

$x_i x_i$ . Celková pravděpodobnost je jistota  $x_i x_i + x_i x_j + x_j x_i + x_j x_j = 1$ . Tento vztah lze snadno zobecnit na roztok s více složkami.

Vzhledem k tomu, že každá vazba má svou vazebnou energii  $e_{ii}$ ,  $e_{jj}$  resp.  $e_{ij}$ , je celková energie 1 molu roztoku

$$E = \frac{ZN}{2}(x_i^2 e_{ii} + 2x_i x_j e_{ij} + x_j^2 e_{jj}). \quad (9.1)$$

Předpokládáme, že  $E \cong H$ , protože součin  $PV$  je za normálních tlaků zanedbatelný proti  $E$  v kondenzovaných fázích. Entalpie  $x_i N$  molekul čisté kondenzované složky  $i$  je  $x_i H_i^0 = (ZN/2)x_i e_{ii}$ , kde  $H_i^0$  se vztahuje k jednomu molu látky  $i$  a podobný vztah platí také pro  $j$ . Pro mísení platí  $x_i + x_j = 1$  mol roztoku  $i - j$ .

Molární směšovací entalpie je pak

$$\Delta H = H_{ij} - x_i H_i^0 - x_j H_j^0 = \frac{ZN}{2}(x_i^2 e_{ii} + 2x_i x_j e_{ij} + x_j^2 e_{jj} - x_i e_{ii} - x_j e_{jj}). \quad (9.2)$$

Vzhledem k tomu, že  $x_i^2 = x_i(1 - x_j) = x_i - x_i x_j$ , platí

$$\Delta H = NW_{ii} x_i x_j, \quad (9.3)$$

kde  $W_{ij} = (Z/2)(2e_{ij} - e_{ii} - e_{jj})$  je tzv. výměnná energie. Vztah lze snadno rozšířit na vícesložkové roztoky

$$\Delta H = NW_{ij} x_i x_j + NW_{ik} x_i x_k + NW_{jk} x_j x_k, \quad (9.4)$$

kde každý člen odpovídá příspěvku entalpie příslušného binárního roztoku. Parciální entalpie složek jsou  $H_1^E = NW_{12} x_2$ ,  $H_2^E = NW_{12} x_1$ . Výměnnou energii lze určit z jedné experimentální hodnoty  $\Delta H$  nebo  $H_1$ ,  $H_2$  při vhodné koncentraci  $x_i$ . Předpoklad náhodného rozložení atomů složek znamená nulovou hodnotu dodatkové směšovací entropie. Proto dodatková Gibbsova energie je rovna přímo směšovací entalpii

$$G^E = \Delta H = H^E = NW_{12} x_1 x_2 = x_1 RT \ln \gamma_1 + x_2 RT \ln \gamma_2 \quad (9.5)$$

$$\begin{aligned} G_1^E &= H_1^E = NW_{12} x_2^2 = RT \ln \gamma_1 \\ G_2^E &= H_2^E = NW_{12} x_1^2 = RT \ln \gamma_2, \end{aligned}$$

kde  $\gamma_i$  jsou aktivitní koeficienty jednotlivých složek. Rovnost  $G_i^E = H_i^E$  znamená, že je-li  $H_i^E \neq 0$  je  $S_i^E = 0$ , ale roztok s  $H_i^E \neq 0$  má nestejně energie vazeb  $i - i$ ,  $j - j$  a  $i - j$  ( $W_{ij} \neq 0$ ) a je vysoce nepravděpodobné, že jeho

molekuly budou rozděleny náhodně. Tato symetrická aproximace je někdy nazývána Braggovou-Williamsovou aproximací. Nedostatky této tzv. nulté aproximace jsou částečně odstraněny v tzv. první aproximaci. V první aproximaci jsou změněny předpoklady, na nichž je založena nultá aproximace a jsou připuštěny permutace vazeb a počet vazeb  $i - j$  v neideálním roztoku je položen roven  $ZY$ , kde  $Z$  je počet nejbližších sousedů (koordinační číslo) a  $Y$  je parametr. Počet vazeb  $i - i$  je roven  $(Z/2)(N_i - Y)$  a počet vazeb  $j - j$  je roven  $(Z/2)(N_j - Y)$ , kde  $N_i$  a  $N_j$  jsou počty atomů  $i$  resp.  $j$ . Parametr  $Y$  je vázán vztahem  $(N_i - Y) + (N_j - Y) + 2Y = N$ . Pro energii systému lze psát

$$E \approx H_{ij} = \frac{(N_i - Y)Ze_{ii}}{2} + \frac{(N_j - Y)Ze_{jj}}{2} + YZe_{ij}, \quad (9.6)$$

kde  $e_{ii}$ ,  $e_{jj}$  a  $e_{ij}$  jsou energie pro příslušné typy vazeb, jako dříve. Dosazením za  $W = W_{ij}$  dostaneme

$$E \approx H_{ij} = \frac{N_iZe_{ii}}{2} + \frac{N_jZe_{jj}}{2} + YW. \quad (9.7)$$

Pro konfigurační partiční funkci platí  $Q = \sum D_{kf}e^{-E/kT}$ , sčítáno přes hodnoty  $Y$ .  $D_{kf}$  je počet možných konfigurací dané energie pro dané  $Y$ .

Nahradíme-li sumu jejím největším členem dostaneme

$$Q_{max} = D_{kf}e^{-E/kT} = D_{kf}e^{(-N_iZe_{ii}/2 - N_jZe_{jj}/2 - YW)/kT}. \quad (9.8)$$

Hodnotu  $Y$ , při níž má  $Q$  maximální hodnotu, získáme ze vztahu

$$\frac{\partial \ln Q_{max}}{\partial Y} = 0. \quad (9.9)$$

Po úpravách dostaneme vztah  $Y^2/[(N_i - Y)(N_j - Y)] = e^{-W/kT}$ . Z této rovnice vypočteme  $Y$  a pomocí něho hodnoty  $H^E$ .

Výsledky pro  $-0,5 < W/kT < 0,5$  lze shrnout do následujících přibližných vztahů

$$\begin{aligned} Y &\approx Nx_ix_j[1 - x_ix_j(W/kT)] \\ H^E &= YW \\ H^E &= G^E + TS^E \\ G^E &\approx NWx_ix_j[1 - x_ix_j(W/2kT)] \\ S^E &= -N/2k(Wx_ix_j/T)^2. \end{aligned} \quad (9.10)$$

I tato aproximace je však symetrická vzhledem ke složení.

Průměrný počet párů lze určit z podmínky

$$\frac{\partial \ln Q_{ms}}{\partial N_{AB}} = 0, \quad (9.11)$$

kde  $Q_{ms}$  je mřížková partiční funkce. Výsledek pro  $\Delta G^E$

$$\Delta G^E = \frac{1}{2}RTZ \left( x_A \ln \frac{ZN_A - \langle N_{AB} \rangle}{ZN_A - N_{AB}^*} + x_B \ln \frac{ZN_B - \langle N_{AB} \rangle}{ZN_B - N_{AB}^*} \right), \quad (9.12)$$

kde  $\langle N_{AB} \rangle$  je průměrný počet párů  $A - B$ ,  $N_{AB}^*$  je počet párů  $A - B$  při nahodilém mísení,  $Z$  je počet nejbližších sousedů, připomíná tvarem výraz pro rovnovážnou konstantu a je označován jako Guggenheimova kvazichemická aproximace.

Nesymetrie se do modelu regulárních roztoků zavádí empiricky modelem subregulárních roztoků, což jsou tříparametrové závislosti Margulesova (9.13) či Redlichova-Kisterova (9.14) typu

$$G^E = x_i(1 - x_i)[A + Bx_i + Cx_i^2]. \quad (9.13)$$

$$G^E = x_i(1 - x_i)[A + B(1 - 2x_i) + C(1 - 2x_i)^2]. \quad (9.14)$$

Jejich platnost je však rovněž omezena na nepříliš velké odchylky od ideálního chování roztoků ( $-0,5 < W/kT < 0,5$ ).

**Cvičení 9.11** Znázorněte graficky koncentrační závislost  $G^E$  podle rovnice (9.5) a (9.10). □

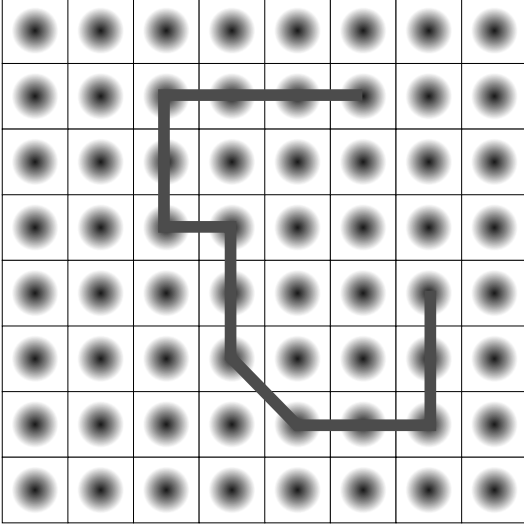
## 9.2 Strukturní teorie roztoků

**Floryho-Hugginsova teorie roztoků polymerů** Teorie vznikla v roce 1942 jako rozšíření mřížkového modelu roztoků (modelu regulárního roztoku). Flexibilní řetězce směsi  $r$ -meru ( $r$  jednotek monomeru) s monomerem (nebo rozpouštědlem s podobným objemem).  $R$ -mer obsadí  $r$  mřížkových bodů a monomer jeden (viz obrázek 9.1). Předpoklady

- výměnná energie (z teorie regulárních roztoků)  $W_{ij} = 0$
- dodatkové funkce zahrnují pouze konfigurační příspěvek (mikrokanonický soubor-není výměna částic ani energie).

Úlohou pak je určit počet konfigurací směsi. Počet molekul monomeru nebo rozpouštědla je  $N_A$ . Počet molekul  $r$ -meru je  $N_B$  a obsadí  $rN_B$  mřížkových





Obrázek 9.1: Dvourozměrné znázornění polymerní molekuly v mřížce rozpouštědla

bodů. Celkem bodů mřížky  $N_A + rN_B$ . Vložíme-li  $i$ -molekul  $r$ -meru do mřížky je pravděpodobnost, že je mřížkový bod již obsazen, dána vztahem

$$p_i = \frac{r_i}{N_A + rN_B} \quad (9.15)$$

a zůstává  $(N_A + rN_B - r_i)$  volných mřížkových míst. Do libovolné volné pozice lze umístit první segment  $i + 1$  molekuly  $r$ -meru. Další segment lze umístit do jedné z  $n$  pozic nejbližších sousedů, neobsazené některým segmentem předchozích  $i$  molekul  $r$ -meru. Celkový počet konfigurací  $i + 1$  molekuly  $r$ -meru je

$$\begin{aligned} \omega_{i+1} &= (N_A + rN_B - r_i)n(n-1)^{r-2} \left( \frac{N_A + rN_B - r_i}{N_A + rN_B} \right)^{r-1} = \\ &= \frac{(N_A + rN_B - r_i)^r n(n-1)^{r-2}}{(N_A + rN_B)^{r-1}}. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Až zařadíme do mřížky všech  $N_B$  molekul  $r$ -meru a  $N_A$  molekul monomeru, nebo rozpouštědla tak je celkový počet konfigurací  $\Omega_s$  dán součinem počtů konfigurací odpovídajících zařazení  $N_B$  molekul násobený  $N_A!$ ; z těchto konfigurací je  $N_A!N_B!$  stejných. Proto

$$\Omega_s = \frac{1}{N_B!} \prod_{j=1}^{N_B} \omega_j = \frac{1}{N_B!} \prod_{i=0}^{N_B-1} \omega_{i+1}$$

$$= \frac{1}{N_B!} \left( \frac{n(n-1)^{r-2}}{(N_A + rN_B)^{r-1}} \right) r^{rN_B} \left( \frac{(N_A/r + N_B)!}{(N_A/r)!} \right). \quad (9.17)$$

Zlogaritmováním a úpravou lze obdržet

$$\ln \Omega_s = N_B (\ln n(n-1)^{r-2} - \ln N_B + \ln(N_A + rN_B) - (r-1)) - N_A (\ln N_A - \ln(N_A + rN_B)). \quad (9.18)$$

Pro určení směšovací entropie uvažme pro zjednodušení, jen případy zařazení pouze  $N$  molekul  $r$ -meru do mřížky (látka B)

$$\ln \Omega_B = N \left( \ln n(n-1)^{r-2} - \ln N + \ln(rN) - (r-1) \right). \quad (9.19)$$

Po dosazení do vztahu pro entropii

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S^{směš}}{k} &= \frac{S_{AB} - x_A S_A - x_B S_B}{k} = \ln \Omega_s - x_A \ln(1) - x_B \ln \Omega_B \\ &= -N_B \ln \frac{rN_B}{N_A + rN_B} - N_A \ln \frac{N_A}{N_A + rN_B}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Dále pro jednoduchost budeme předpokládat, že poměry v logaritmech se rovnají objemovým zlomkům  $f_i$  látek po řadě  $B$  a  $A$ . Bude

$$\begin{aligned} \Delta S^{směš}/Nk &= -S x_i \ln f_i \\ \Delta G^{směš}/NkT &= S x_i \ln f_i. \end{aligned}$$

Je-li však  $W_{ij} \neq 0$ , ale malé, lze uvažovat analogicky jako při odvození vztahů pro regulární roztok a psát:

$$\Delta G^{směš}/NkT = S x_i \ln f_i + f_i f_j c, \quad (9.21)$$

kde  $\chi = W_{ij}/2kT$ . Veličina  $\chi$  má základní význam při popisu rovnovážného chování roztoků polymerů. Je úměrná rozdílu interakčních energií  $r$ -meru s molekulami rozpouštědla zmenšená o interakční energie molekul  $r$ -meru navzájem a molekul rozpouštědla navzájem, podobně jako v teorii regulárního roztoku.

**Teorie distribučních funkcí** Podobně jako pro čisté látky lze určit i v roztocích radiální distribuční funkce. Z jejich hodnot opět lze určit všechny termodynamické funkce roztoku.

**Poruchové rozvoje pro roztoky** Podle strmosti repulzní části párového potenciálu lze vyjádřit partiční funkci ideálního roztoku jako referenční soustavy (např. směsi tuhých koulí). Partiční funkce reálného roztoku a odtud jeho termodynamické funkce se určí jako korekční členy uvedených ideálních partičních funkcí tedy jako poruchy.

# Kapitola 10

## Adsorpce

Pochody na rozhraní dvou fází pevné a plynné nazýváme adsorpcí. Pevná fáze má pravidelné uspořádání částic a ovlivňuje molekuly plynu (tekutiny) v blízkosti rozhraní zejména hustotu částic, strukturu a orientaci molekul. Praktický význam: katalýza, separace.

Fenomenologický popis rozlišuje fyzisorpci a chemisorpci. Fyzisorpce je rychlý děj pod kritickou teplotou,  $\Delta H^{ads} < 50 \text{ kJmol}^{-1}$ , zahřátím desorbují neporušená molekula. Chemisorpce může následovat po fyzisorpci,  $\Delta H^{ads} > 50 \text{ kJmol}^{-1}$ , a dochází při ní k tvorbě chemické vazby mezi molekulami pevné a plynné fáze. Desorbují pak molekuly jiného typu než adsorbující se molekuly plynu, proběhla tedy chemická přeměna.

Na popis těchto jevů byly vytvořeny jednoduché mřížkové teorie, kde se konstatuje vznik kvazimolekuly, které tvoří adsorpční centrum a naadsorbovaná molekula. Kvazimolekuly se vzájemně neovlivňují! Výsledné vztahy jsou empiricky adjustovány na experimentální adsorpční data, nejsou určovány z vlastností individuálních molekul plynu a pevné látky.

Pro adsorpci lze rozlišit dvě mezní situace

- molekula plynu (tekutiny) interaguje se stěnou jako s kontinuem a potenciál stěny závisí pouze na vzdálenosti od ní
- molekula plynu (tekutiny) interaguje s jednotlivými místy stěny (realističtější).

V druhém případě se může na jednom centru vázat jedna molekula (chemisorpce, Langmuirova isoterma závislosti naadsorbované tekutiny na tlaku) nebo být na jednom centru vázáno více molekul (fyzisorpce, Brunauer-Emmett-Tellerova izoterma).

## 10.1 Langmuirova izoterma

Tekutina se považuje za ideální plyn. Pro chemický potenciál jednoatomového plynu platí

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \Lambda^3 \rho = \ln P + \ln \frac{\Lambda^3}{kT}. \quad (10.1)$$

Partiční funkce pro adsorbovanou vrstvu je dána výrazem

$$Q_m = \binom{M}{N} q^N = \frac{q^N M!}{N!(M-N)!}, \quad (10.2)$$

kde  $M$  je počet míst schopných adsorpce,  $N$  počet naadsorbovaných molekul,  $N/M$  stupeň pokrytí  $\Theta$ , kvazimolekuly jsou nerozlišitelné, a partiční funkce  $q$  se skládá ze tří vibračních příspěvků a exponenciální funkce zahrnující energii vazby mezi molekulou a centrem adsorbce. Detailní znalost partiční funkce  $q$  však není pro odvození Langmuirovy izotermy nutná. Pro Helmholtzovu funkci můžeme psát

$$\frac{A_m}{kT} = -M \ln M + N \ln N + (M - N) \ln(M - N) - N \ln q. \quad (10.3)$$

Z derivace podle počtu naadsorbovaných molekul  $N$  při stálém počtu adsorpčních center  $M$ , což je podmínka konstantního objemu, dostaneme

$$\frac{\mu_m}{kT} = \ln \frac{N}{M - N} - \ln q = \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \ln q. \quad (10.4)$$

Z podmínky rovnosti chemických potenciálů plyne vztah mezi zlomkem pokrytí a tlakem

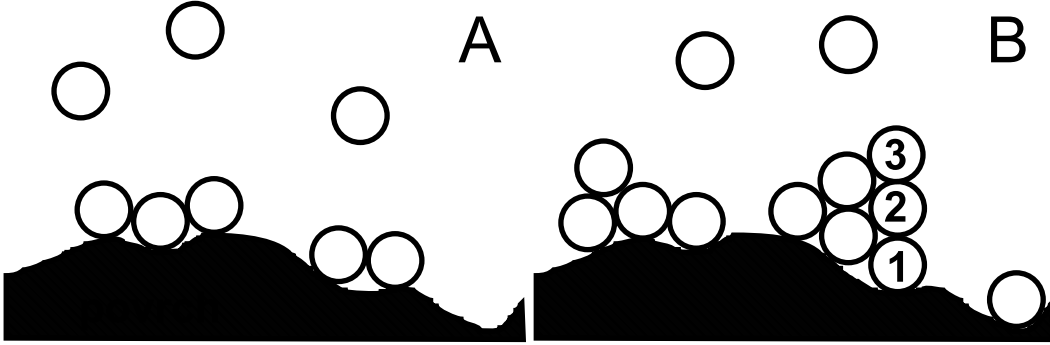
$$qP \frac{\Lambda^3}{kT} = \frac{\Theta}{1 - \Theta} = cP, \quad (10.5)$$

což je tvar Langmuirovy izotermy

$$\Theta = \frac{cP}{1 + cP}. \quad (10.6)$$

Prakticky se považuje  $c$  za nastavitelný parametr z experimentálních adsorpčních dat.

**Cvičení 10.12** Znázorněte graficky Langmuirovu izotermu podle rovnice (10.6). □



Obrázek 10.1: Představy o adsorpci pro odvození Langmuirovy (A) a BET (B) izotermy. Čísla označují jednotlivé vrstvy u modelu použitým při odvození BET izotermy.

## 10.2 Izoterma BET

Je postavena na úvaze, že se může více molekul plynné fáze adsorbovat na jedno adsorpční centrum. Celkový počet center  $M$  je dán součtem center bez naadsorbované molekuly  $m_0$ , s jednou naadsorbovanou molekulou  $m_1$ , se dvěma naadsorbovanými molekulami  $m_2 \dots$  (srovnej obr. 10.1)

$$M = \sum_0^k m_i. \quad (10.7)$$

Celkový počet částic, které jsou naadsorbované, je dán výrazem

$$N = \sum_0^k i m_i. \quad (10.8)$$

Partiční funkce adsorbované fáze  $Q_N$  pak bude

$$Q_N = \sum_{\{m\}} \frac{M!}{m_0! m_1! m_2! \dots} q(0)^{m_0} q(1)^{m_1} q(2)^{m_2} \dots, \quad (10.9)$$

kde sumace probíhá přes všechna uspořádání, která splňují podmínku (10.7). Uvažujme nyní grandkanonickou partiční funkci systému ve tvaru (4.6), po dosazení za  $Q_N$  lze psát

$$\Xi = [q(0) + \lambda q(1) + \lambda^2 q(2) + \dots + \lambda^k q(k)]^M = \xi^M, \quad (10.10)$$

kde  $\xi$

$$\xi = \sum_{i=0}^k \lambda^i q(i). \quad (10.11)$$

Pro zjednodušení posledního výrazu se předpokládá, že od druhé vrstvy naadsorbování další molekuly na předchozí vrstvu přispívá stejně (např.  $q(3) = q_1 q_2 q_2$ ), jako naadsorbování molekuly na první vrstvu ( $q(2) = q_1 q_2$ ). Pak lze  $\xi$  vyjádřit jako součet geometrické řady,

$$\xi = 1 + q_1 \lambda (1 + q_2 \lambda + (q_2 \lambda)^2 + \dots) = 1 + \frac{q_1 \lambda}{1 - q_2 \lambda}, \quad (10.12)$$

s přihlédnutím, že  $q(0) = 1$  a  $q(1) = q_1$ .

Průměrný počet naadsorbovaných molekul  $\Theta$  na jednom centru lze získat jako podíl průměrného celkového počtu naadsorbovaných molekul  $\langle N \rangle$  ku počtu center  $M$

$$\Theta = \frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{\lambda}{M} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial \ln \xi}{\partial \lambda}. \quad (10.13)$$

Po dosazení za  $\xi$  dostáváme pak

$$\Theta = \frac{q_1 \lambda}{(1 - q_2 \lambda + q_1 \lambda)(1 - q_2 \lambda)}. \quad (10.14)$$

Pokud dále vyjádříme absolutní aktivitu stejně jako při odvození Langmuirovy izotermy (10.1), což si můžeme dovolit, neboť v rovnováze jsou si chemické potenciály naadsorbované fáze i plynné fáze rovny, dostaneme konečný vztah pro izotermu BET

$$\Theta = \frac{c_1 P}{(1 - c_2 P + c_1 P)(1 - c_2 P)} = \frac{cx}{(1 - x + cx)(1 - x)}, \quad (10.15)$$

kde  $c_1 = q_1 \Lambda^3 / kT$ ,  $c_2 = q_2 \Lambda^3 / kT$ ,  $c = c_1 / c_2$  a  $x = c_2 P$ .

**Cvičení 10.13** Graficky znázorněte průběh izotermy BET podle rovnice (10.15). □

# Kapitola 11

## Brownův pohyb

(Jak daleko dojde úplně opilý námořník od hospody Jamaica?) Budeme se zabývat případy, kdy se mění míra pravděpodobnosti s časem. Typickým příkladem takového procesu je Brownův pohyb, makroskopicky pozorovatelný „zigzag“ pohyb malé tuhé částice v kapalině.

Budeme řešit jednorozměrný pohyb, kdy částice může se stejnou pravděpodobností přeskocit do uzlového bodu vpravo (což budeme považovat za úspěšný přeskok  $s$ ) nebo do uzlového bodu vlevo. Je-li vzdálenost uzlových bodů  $x$ , pak po uskutečnění  $n$  přeskoků o elementární vzdálenost  $a$  se bude částice nacházet v bodě  $x = a(s - (n - s)) = a(2s - n)$ . Počet úspěšných přeskoků bude  $s = n/2 + ax/2$ . Označíme-li čas elementárního přeskoku  $\tau$ , bude čas potřebný pro provedení  $n$  přeskoků roven  $t = n\tau$ . Označíme pravděpodobnost úspěšného přeskoku  $p$  a neúspěšného  $q$  s vaznou podmínkou  $p + q = 1$ . Pro pravděpodobnost nalezení konfigurace s  $n$  pokusy, z nichž je  $s$  úspěšných, je

$$P(s, n) = \binom{n}{s} \left(\frac{1}{2}\right)^n, \quad (11.1)$$

což plyne z binomického rozdělení s hodnotami  $p = q = 1/2$ . Hodnoty  $n$  a  $s$  lze nahradit přímo měřitelnými veličinami  $x$  a  $t$  a nalézt pravděpodobnost výskytu částice v čase  $t$  v místě  $x$

$$P(x, t) = P(s, n) = \binom{t/\tau}{t/2\tau + t/2a} \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau}. \quad (11.2)$$

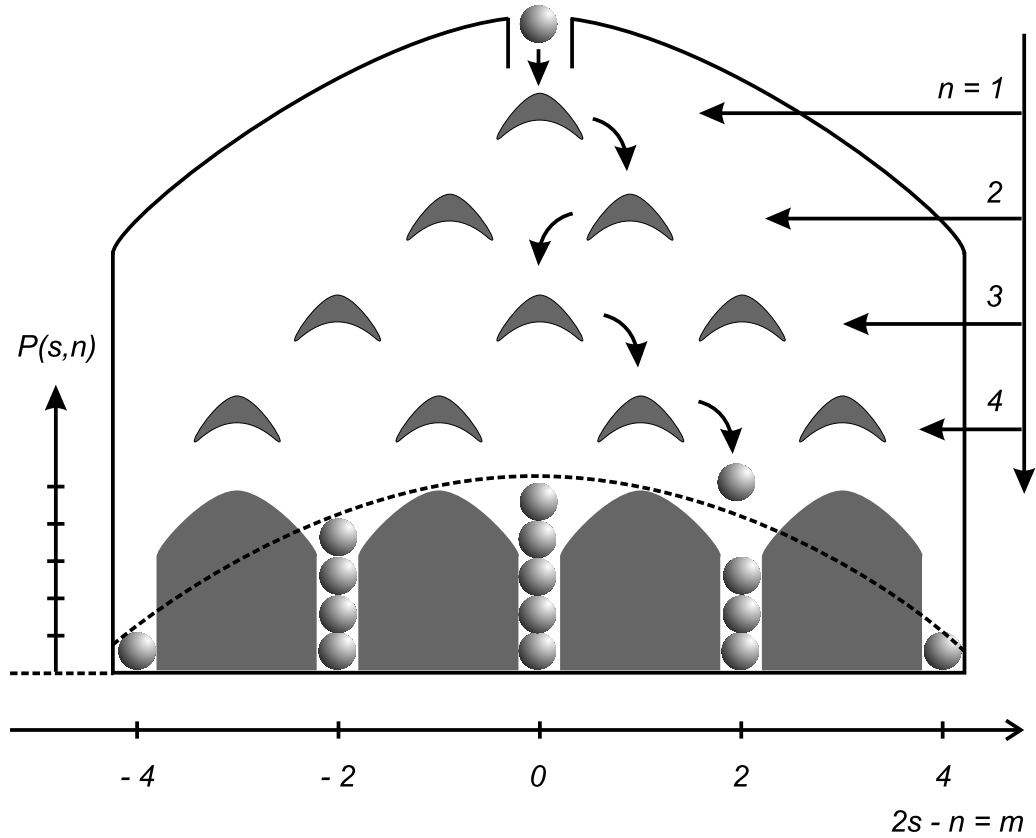
Úpravy obsahují použití přesnější Stirlingovy formule  $n! = e^{-n}n^n\sqrt{2\pi n}$  na vztah

$$P(s, n) = \frac{n!}{s!(n-s)!} \left(\frac{1}{2}\right)^n. \quad (11.3)$$

Výsledný vztah pro  $P(x, t)$  dostaneme nakonec ve tvaru

$$P(x, t) = 2a(2\pi Dt)^{-1/2} e^{-x^2/2Dt}, \quad (11.4)$$

kde  $D = \tau/a^2$ . Tato distribuční funkce pro hustotu pravděpodobnosti je známá jako Gaussova funkce chyb (Gaussova error funkce). Udává pravděpodobnost nalezení částice po čase  $t$  v intervalu  $\langle x, x + dx \rangle$ , viz obr 11.1. Je zřejmé, že pravděpodobnost, že se částice vzdálí od počátku, je nenulová. Umístíme-li



Obrázek 11.1: Distribuční funkce pro hustotu pravděpodobnosti polohy částice

mezi dva sousední mřížkové body diafragmu, usměřující pohyb částic pouze do směru vpravo (úspěch  $s$ ), bude Brownův pohyb usměrněný. Pravděpodobnost úspěšného přeskoků  $p = 1$  a počet přeskoků  $n = s$ . Potom bude

$$P(s, n) = \delta_{s,n}, \quad (11.5)$$

kde  $\delta_{s,n}$  je Kroneckerovo delta ( $\delta_{s,n} = 1$  pro  $s = n$ ,  $\delta_{s,n} = 0$  pro  $s \neq n$ ), v případě spojitých změn Diracova  $\delta$ -funkce.

Pro popis časové změny pravděpodobnosti zavedeme pravděpodobnost přechodu částice z polohy  $m - 1$  do  $m$   $w(m, m - 1) = p (= 1/2)$ . Pravděpodobnost, že částici nalezneme v poloze  $m$  po  $n + 1$  přeskokách, je

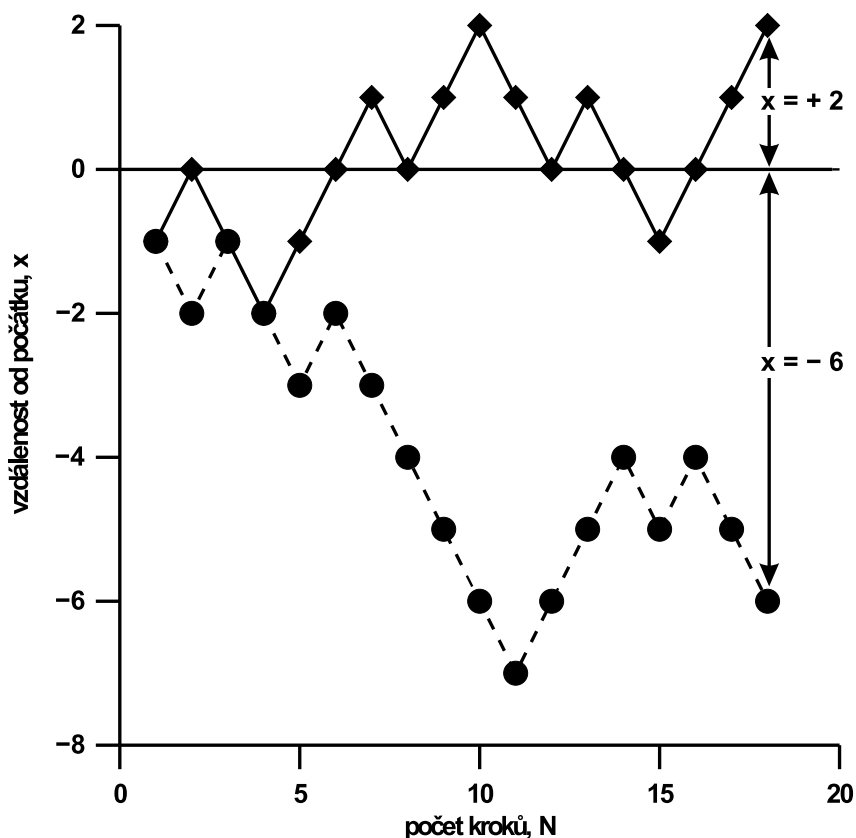
$$P(m, n + 1) = w(m, m - 1)P(m - 1, n) + w(m, m + 1)P(m + 1, n), \quad (11.6)$$



protože částice může do  $m$  přejít jak z  $m + 1$  tak z  $m - 1$ . Platí  $p + q = w(m, m + 1) + w(m, m - 1) = 1$ . Uvažujeme-li pravděpodobnost přechodu za jednotku času  $w_t = w/\tau$ , dostaneme po úpravách tzv. řídicí rovnici (master equation) ve tvaru

$$\begin{aligned} \frac{dP(m, t)}{dt} &= \frac{P(m, n + 1) - P(m, n)}{\tau} \\ &= w_t(m, m - 1)P(m - 1, t) + w_t(m, m + 1)P(m + 1, t) \\ &\quad - (w_t(m + 1, m) + w_t(m - 1, m))P(m, t). \end{aligned} \quad (11.7)$$

Ve stacionárním stavu je pravděpodobnost  $P$  na čase nezávislá a platí  $dP/dt = 0$ . To znamená, že musí být počet přeskoků zleva doprava stejný jako zprava doleva. Tento princip detailní rovnováhy lze zapsat jako  $w_t(m, m)P(m, n) = w_t(m, m)P(m, n)$ .



Obrázek 11.2: Dvě dráhy Brownova pohybu po  $N = 18$  krocích

Znáznorníme-li dvě dráhy Brownova pohybu (viz obr. 11.2) můžeme psát pro pravděpodobnost nalezení částice v bodě  $m_n$  v čase  $t_n$ :  $P_n(m_n, t_n; \dots; m_1, t_1) -$

spojená pravděpodobnost. Zajímáme-li se o pravděpodobnost nalezení částice v bodě  $m_n$  v čase  $t_n$ , zavedeme podmíněnou pravděpodobnost

$$P(m_n, t_n | m_{n-1}, t_{n-1}, \dots, m_1, t_1) = \frac{P_n(m_n, t_n, \dots, m_1, t_1)}{P_{n-1}(m_{n-1}, t_{n-1}, \dots, m_1, t_1)} \quad (11.8)$$

což znamená, že o pravděpodobnosti pro polohu částice v čase  $t_n$  rozhoduje pouze rozdělení pravděpodobnosti v čase  $t_{n-1}$  a nikoliv dříve (částice nemá paměť). Takové procesy se nazývají **Markovovy procesy** .

# Literatura

- [1] J. Kvasnica: *Statistická fyzika*, Academia Praha (**1998**)
- [2] I. Nezbeda, J. Kolafa, M. Kotrla: *Úvod do počítačových simulací*, Karolinum Praha (**1998**)
- [3] T. Boublík: *Statistická termodynamika*, Academia Praha (**1996**)
- [4] P. W. Atkins: *Physical Chemistry* 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press Oxford (**1998**)
- [5] D. A. McQuarrie, J. D. Simon: *Physical Chemistry, a Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito California (**1997**)
- [6] L. Couture, R. Zitoun: *Statistical Thermodynamics and Properties of Matter*, Gordon and Breach Science Publishers, Grenoble (**2000**)
- [7] A. Malijeviský: *Lekce ze statistické termodynamiky*, Vydavatelství VŠCHT Praha (**1998**)

a dále literatura tam uvedená



# Příloha A

## Výpočet termodynamických parametrů programem Gaussian

Program Gaussian, který se používá pro kvantově-chemické výpočty dovo-luje také výpočet termodynamických parametrů na základě vztahů statistické termodynamiky. Jako ukázkou vypočteme termodynamické charakteristiky pro molekulu vody v řídké plynné fázi.

Pro výpočet použijeme metodu funkcionálu hustoty (DFT) ve formě hyb-ridního funkcionálu B3LYP, jako báze bude použita „augmented“ korelačně konzistentní VTZ báze. Před vlastním výpočtem je nejprve potřeba provést optimalizaci geometrie (opt) a následně vypočíst vibrační frekvence z matice druhých derivací energie podle souřadnic tzv. Hessovy matice (freq). Geome-trie molekuly vody je zadána, spolu s celkovým nábojem (0) a multiplicitou systému (1), ve vnitřních souřadnicích zadaných formou tzv. Z-matice.

```
# b3lyp/aug-cc-pVTZ opt freq
```

```
water molecule
```

```
O 1
```

```
O
```

```
H,1,B1
```

```
H,1,B2,2,A1
```

```
Variables:
```

```
B1=0.95860051
```

```
B2=0.95860051
```

```
A1=104.29062807
```

Po optimalizaci geometrie je znovu vypočtena vlnová funkce SCF procedu-rou a výsledná energie (v A.U. atomic unit, pro energii A.U. = Hartree =

625,5095 kcal/mol) je uvedena ve výstupu.

```
SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -76.4661962028 A.U. after 1 cycles
      Convg = 0.3082D-09      -V/T = 2.0060
      S**2 = 0.0000
```

Ve výsledném výstupu jsou obsaženy frekvence základních módů ( $3N - 6$  frekvencí). A navíc i jednotky, ve kterých jsou jednotlivé veličiny udány.

Harmonic frequencies (cm\*\* $-1$ ), IR intensities (KM/Mole), reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A)

	1	2	3
	A1	A1	B2
Frequencies --	1629.0146	3793.0984	3894.7810
Red. masses --	1.0833	1.0446	1.0823
Frc consts --	1.6938	8.8546	9.6731
IR Inten --	75.5366	4.6394	62.5256

Ve výstupu je dále uvedena teplota, pro kterou bude výpočet proveden a tlak.

```
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
```

Následuje výpočet rotačních příspěvků.

```
Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 18.01056 amu.
```

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
EIGENVALUES --	2.19527	4.19135	6.38662
X	0.00000	0.00000	1.00000
Y	1.00000	0.00000	0.00000
Z	0.00000	1.00000	0.00000

This molecule is an asymmetric top.

Rotational symmetry number 2.

```
Rotational temperatures (Kelvin) 39.45481 20.66490 13.56177
Rotational constants (GHZ): 822.10576 430.58709 282.58174
```

Následuje výpis energie základního vibračního módu a vibračních teplot.

```
Zero-point vibrational energy 55727.4 (Joules/Mol)
                               13.31917 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 2343.79 5457.42 5603.71
(Kelvin)
```

Nakonec jsou vypočteny dostupné základní termodynamické charakteristiky, vždy se uvádí celková veličina a pak její elektronický, translační, rotační a vibrační příspěvek. U partičních funkcí je uveden vibrační příspěvek (BOT), který se počítá tak, že nulová energie odpovídá elektronickému minimu (z řešení Schrödingerovy rovnice), a příspěvek ( $V=0$ ), kde se jako nulová energie bere energie základní vibrační hladiny.

```

Zero-point correction (Hartree/Particle)=      0.021225
Thermal correction to Energy=                  0.024061
Thermal correction to Enthalpy=                0.025005
Thermal correction to Gibbs Free Energy=       0.003582
Sum of electronic and zero-point Energies=    -76.444971
Sum of electronic and thermal Energies=       -76.442135
Sum of electronic and thermal Enthalpies=     -76.441191
Sum of electronic and thermal Free Energies=  -76.462614

```

	E (Thermal)	CV	S
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin
Total	15.098	6.009	45.088
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	10.473
Vibrational	13.321	0.047	0.007
	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.225050D-01	-1.647721	-3.794018
Total V=0	0.130403D+09	8.115286	18.686137
Vib (Bot)	0.172648D-09	-9.762840	-22.479769
Vib (V=0)	0.100039D+01	0.000167	0.000386
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.433883D+02	1.637372	3.770189





## Příloha B

# Řešení příkladů a cvičení pro MAPLE

Příklad 2.1

```
> solve(x=18!/(1!*0!*3!*5!*8!*1!), x);  
{220540320}  
> solve(x=18!/(3!*3!*3!*3!*3!*3!), x);  
{137225088000}
```

Cvičení 3.1

```
> solve(x=6.62608E-34*2.99792E8*214.6E2/1.38066E-23);  
{308.7590452}  
> plot3d(exp(-x/308/y)*(1-exp(-308/y)), x=0..5000, y=0..1000,  
axes=BOXED, orientation=[340, 35], color=[1, 0, 0]);
```

Příklad 3.4

```
> plot(1/(1+exp(-308/y)), y=0..2000, color=[0, 0, 1]);  
> plot(exp(-308/y)/(1+exp(-308/y)), y=0..2000, color=[0, 0, 1]);
```

Příklad 3.6

```
> solve(1/2=exp(-6.62608E-34*2.99792E8*214.6E2/  
1.38066E-23/x));  
{445.4451433}
```

Příklad 3.7

```
> evalf(L=6.62608E-34/sqrt(2*3.14159*3.345e-27*  
1.381E-23*298.15));  
{L = .7122863424 10E-10}  
> evalf(q=100e-6/(.7122863424e-10)^3);
```

```
{q = .2767171962 10E27}
```

Příklad 3.9

```
>evalf(L=6.62608E-34/sqrt(2*3.14159*4*1.67262E-27*1.38066E-23*1));
{L = .8697509552 10E-9}
```

Příklad 3.10

```
>plot(6.02214e+23*1.6022e-21/(1+exp(1.6022e-21/1.38066e-23/x))
,x=1..500);
```

Příklad 3.11

```
>plot((6.02214e+23*(1.6022e-21)^2*exp(1.6022e-21/(1.38066e-23*x))
/1.38066e-23/(x)^2/(1+exp(1.6022e-21/(1.38066e-23*x)))^2),
x=1..500);
```

Příklad 5.12

```
>evalf(1.38066E-23*6.02214E+23*(1.036/(exp(1.036)-1)-ln
(1-exp(-1.036))));
{8.382596340}
```

Příklad 5.13

```
>plot(ln(1+exp(-1E-21/1.38066E-23/T))+1E-21/1.38066E-23/T/
(exp(1E-21/1.38066E-23/T)
+1),T=10...1000);
```

Příklad 5.14

```
>evalf(1.38066E-23*6.02214e+23*ln(3/2));
{3.371250918}
```

Příklad 5.15

```
>evalf(1*8.314*ln(exp(5/2)*1.38E-23*298/100000/(16E-12^3)));
{154.8240692}
```

Příklad 5.16

```
>evalf(L=(6.626E-34/sqrt(2*3.14159*2.016*1.6726E-27*
1.38066E-23*298.15)));
>evalf(ln(exp(5/2)*1.38E-23*298.15/((.7095117507e-10)^3/
1E+5));
{L = .7095117507 10E-10}
{14.15438506}
```

Příklad 5.18

```
> plot((2*x+1)*exp(-0.05111*x*(x+1)),x=0...20);
> evalf(6.626E-34*2.9979E+8/1.3806E-23/298.15*1059.1);
{.05110964437}
> evalf(1/(6.626E-34*2.9979E+8/1.3806E-23/298.15*1059.1));
{19.56577887}
```

Příklad 5.20 a Cvičení 5.2

```
> plot(0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1)),x=0..20);
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..0');
{.5000000000}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..1');
{1.331235788}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..2');
{1.756676386}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..3');
{1.858036219}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..4');
{1.870325946}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..5');
{1.871110924}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..6');
{1.871137790}
> sum('0.5*(2*x+1)*exp(-88/298.15*x*(x+1))', 'x=0..7');
{1.871138287}
```

Příklad 5.21

```
>evalf((sqrt(1.38066E-23*298.15/6.626E-34/2.9979E+8))^3*
sqrt(Pi/482.8/100.12/82.8)/4);
{660.7469996}
```

Příklad 5.22

```
>evalf((sqrt(1.38066E-23*298.15/6.626E-34/2.9979E+8))^3*
sqrt(Pi/20.14/19.36/9.87)/2);
{42617.05441}
```

Příklad 5.23

```
>evalf(1.1^24);
{9.849732676}
```

Příklad 5.24

```
> evalf(1.1^25);
{10.83470594}
```

Příklad 5.25

```
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*365670*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{1.030902385}
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*159480*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{1.276499917}
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*375580*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{1.028021794}
> evalf(1.030902385*1.276499917*1.028021794);
{1.352821999}
```

Příklad 5.26

```
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*138800*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{1.358936309}
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*66740*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{2.115136180}
> evalf(1/(1-exp(-6.626E-34*234900*2.9979E+8/1.38066E-23/
1500)));
{1.117414250}
> evalf(1.358936309*2*2.115136180*1.117414250);
{6.423646567}
```

Cvičení 5.3

```
> plot(2+2*exp(-6.626E-34*12100*2.9979E+8/1.38066E-23/x)
,x=0..2000);
```

Příklad 5.27 (využít Příkladu 5.25:  $qv=1.353$ )

```
> evalf((sqrt(1.38066E-23*1500/6.626E-34/2.9979E+8))^3*
sqrt(Pi/2787.78/1450.92/928.69)/2);
{486.7687801}
> evalf(1.38066E-23*1500*6.02214E+23/1.0E+5/(6.626E-34/
sqrt(2*Pi*18.015*1.6726E-27*1.38066E-23*1500))^3);
{.1052569784 10E33}
> evalf(1.353*486.7687801*.1052569784e33);
```

```
{.6932205225 10E35}
> evalf(.6932205225e35/6.02214E+23);
{.1151119905 10E12}
> evalf(-1.38066E-23*1500*6.02214E+23*ln(.1151119905e12));
{-317646.2000}
```

Příklad 5.28 (využít Příkladu 5.26:  $qv=6.42$ )

```
> evalf(1.38066E-23*1500/6.626E-34/2.9979E+8/39.02);
{2671.912078}
> evalf(1.38066E-23*1500*6.02214E+23/1.0E+5/(6.626E-34/
sqrt(2*Pi*44*1.6726E-27*1.38066E-23*1500))^3);
{.4017709332 10E33}
> evalf(6.42*2671.912078*.4017709332e33);
{.6891848230 10E37}
> evalf(.6891848230e37/6.02214E+23);
{.1144418468 10E14}
> evalf(-1.38066E-23*1500*6.02214E+23*ln(.1144418468e14));
{-375008.1046}
```

Cvičení 5.4

```
plot((6*exp(-2*6.626E-34*2.9979E+8*5059/1.38066E-23/T)+30*
exp(-6*6.626E-34*2.9979E+8*5059/1.38066E-23/T))/(1+3*
exp(-2*6.626E-34*2.9979E+8*5059/1.38066E-23*T)+5*
exp(-6*6.626E-34*2.9979E+8*5059/1.38066E-23/T)),T=10...1000);
```

Cvičení 5.5 (zvolte  $I_2$  :  $\nu_{\text{vlnocet}} = 214,6 \text{ cm}^{-1}$ )

```
>plot(6.626E-34*2.9979E+8*21400/(exp(6.626E-34*2.9979E+8*
21400/1.38066E-23/T)-1),T=10...1000);
```

Cvičení 5.6

```
>plot(6.023E+23*(-1)/T^2/1.38066E-23*1.9864E-25*10059*
(-12*1.9864E-25*10059*exp(-2*1.9864E-25*10059/1.38066E-23/T)*
(1+3*exp(-2*1.9864E-25*10059/1.38066E-23/T))+36*1.9864E-25*
10059*exp(-4*1.9864E-25*10059/1.38066E-23/T))/(1+3*
exp(-2*1.9864E-25*10059/1.38066E-23/T))^2,T=10...100);
```

Cvičení 5.7 (Volte vibrační teplotu = 300 K)

```
> plot(300/T*exp(-300/2/T)/(1-exp(-300/T)),T=10...1000);
```

Příklad 5.34

```
>evalf(2^2*8.14E-12^3*8.206E-2/11.5E-12^6/6.022E+23/
```

```
2246/4.885*exp(-70400/8.314/1000)); {2.434507601}
```

Příklad 5.35

```
> evalf(2^2*8.14E-12^3*8.206E-2/11.5E-12^6/6.022E+23/  
2246/4.885*exp(-70400/8.314/1500)); {40.94758487}
```

Příklad 6.37

```
>plot(((1.06/x)^(12)-(1.06/x)^(6)),x=1..2);
```

Příklad 6.38

```
>plot((exp(-(1.06/x)^12+(1.06/x)^6))-1,x=0..3);
```

Příklad 7.39

```
>plot(1+exp(-(5*r-5)/5)*sin(5*r-5),r=0.5..10);
```

Příklad 8.40

```
>plot((1/x)^2*exp(1/x)/(exp(1/x)-1)^2,x=0..2);
```

Příklad 9.41

```
>plot(2*x*(1-x),x=0..1);  
>plot(2*x*(1-x)*(1-x*(1-x))*(-0.2)/100,x=0..1);
```

Příklad 10.42

```
>plot(10*x/(1+10*x),x=0..1);
```

Příklad 10.43

```
>plot(10*x/((1-x+10*x)*(1-x)),x=0..1);
```

# Obsah

<b>1</b>	<b>Historické kořeny</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Postuláty a váha stavu</b>	<b>7</b>
2.1	Konfigurace a váha stavu . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Boltzmannovo rozdělení</b>	<b>9</b>
3.1	Separace energetických příspěvků . . . . .	12
3.2	Partiční funkce harmonického oscilátoru . . . . .	12
3.3	Translační partiční funkce . . . . .	14
3.4	Vnitřní energie . . . . .	16
3.5	Tepelná kapacita . . . . .	17
3.6	Entropie . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Soubor</b>	<b>19</b>
4.1	Mikrokanonický soubor . . . . .	19
4.2	Kanonický soubor . . . . .	19
4.3	Grandkanonický soubor . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Partiční a termodynamické funkce</b>	<b>23</b>
5.1	Základní termodynamické funkce . . . . .	23
5.2	Fluktuace . . . . .	24
5.3	Entropie . . . . .	26
5.4	Partiční funkce ideálního plynu . . . . .	28
5.5	Entropie jednoatomového plynu . . . . .	28
5.6	Chemické aplikace statistické termodynamiky . . . . .	29
5.7	Příspěvky k molekulární partiční funkci . . . . .	30
5.8	Výpočet střední energie . . . . .	35
5.9	Výpočet tepelné kapacity . . . . .	36
5.10	Stavová rovnice . . . . .	38
5.11	Chemická rovnováha . . . . .	38

<b>6</b>	<b>Reálný plyn</b>	<b>43</b>
6.1	Mezimolekulové síly . . . . .	43
6.2	Q pro N závislých nerozlišitelných částic . . . . .	45
6.3	Van der Waalsova rovnice . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Kapaliny</b>	<b>51</b>
7.1	Buňková teorie kapalin . . . . .	51
7.1.1	Kritické veličiny . . . . .	52
7.1.2	Rovnováha kapalina a pára . . . . .	52
7.1.3	Teorie volného objemu . . . . .	53
7.2	Distribuční funkce . . . . .	54
7.2.1	Výpočet vnitřní energie . . . . .	56
7.2.2	Výpočet tlaku . . . . .	56
7.2.3	Výpočet Helmholtzovy energie . . . . .	56
<b>8</b>	<b>Ideální krystal</b>	<b>57</b>
8.1	Einsteinův model . . . . .	57
8.2	Debyeův model . . . . .	59
8.2.1	Fonony . . . . .	60
<b>9</b>	<b>Roztoky</b>	<b>61</b>
9.1	Hildebrandova teorie regulárního roztoku . . . . .	61
9.2	Strukturní teorie roztoků . . . . .	64
<b>10</b>	<b>Adsorpce</b>	<b>67</b>
10.1	Langmuirova izoterma . . . . .	68
10.2	Izoterma BET . . . . .	69
<b>11</b>	<b>Brownův pohyb</b>	<b>71</b>
<b>A</b>	<b>Gaussian a termodynamika</b>	<b>77</b>
<b>B</b>	<b>Řešení příkladů a cvičení</b>	<b>81</b>



# Rejstřík

- adsorpce, 67
- aproximace
  - Braggova-Williamsova, 63
  - Guggenheimova kvazichemická, 64
  - párové aditivity, 43
  - Stirlingova, 9
- B, 48
- chemisorpce, 67
- energie
  - Gibbsova, 24
  - Helmholtzova, 24
  - Helmholtzova kapalin, 56
  - Helmholtzova reálného plynu, 46
  - vnitřní, 24
  - vnitřní kapalin, 56
  - vnitřní výparná, 54
  - výměnná, 62
- energie módu
  - střední, 35
- entalpie
  - molární směšovací, 62
- entropie, 24, **26**
  - jednoatomového plynu, 28
  - reziduální, 26
- faktor kompresibilitní, 48
- fluktuace, 24
- fonon, 60
- frekvence
  - Debyeova, 59
- funkce
  - Debyeova, 60
  - distribuční, 54
  - distribuční radiální, 55
  - Einsteinova, 58
  - Gaussova chyby, 72
  - korelační, 55
  - Mayerova, 47
- fyzisorpce, 67
- integrál
  - konfigurační, 45
- integrál konfigurační, 45
- izoterma
  - BET, 69
  - Langmuirova, 68
- kapacita tepelná
  - celková, 37
- kapaliny, 51
- koeficient
  - viriální, 48
  - Jouleův-Thomsonův, 49
- koeficient
  - zapojuvací, 56
- konfigurace, 8
  - dominantní, 9
- konstanta Boltzmannova, 10
- konstanta rovnovážná, 38
- krystal ideální, 57
- kvazimolekula, 67
- kvazimřížka, 51
- limita termodynamická, 21

- metoda Lagrangeova, 9
- objem
  - volný, 50
- objem kritický, 52
- partiční funkce
  - grandkanonická, 20
  - harmonického oscilátoru, 12
  - ideálního plynu, 28
  - kanonická, 20
  - konfigurační, 45
  - molekulární, 10
  - molární, 29
  - translační, 14
- plyn reálný, 43
- pohyb Brownův, 71
- postuláty, 7
- potenciál
  - koule tuhé, 48
  - Lennardův-Jonesův, 44
  - párový, 43
- pravidlo Troutonovo, 53
- proces Markovův, 74
- pseudomřížka, 51
- příspěvek k molekulární partiční funkci
  - elektronový, 34
  - rotační, 30
  - translační, 30
  - vibrační, 32
- rovnice
  - Clausiova-Clapeyronova, 53, 54
  - Margulesova, 64
  - Redlichova-Kisterova, 64
  - Sackurova-Tetrodova, 29
  - Van der Waalsova, 49
- rovnice stavová, 38
- rovnováha
  - chemická, 38
  - disociační, 39
  - kapalina pára, 52
- rozdělení Boltzmanovo, 10
- roztok, 61
  - polymeru, 64
  - regulární, 61
- rozvoj
  - Eulerův-MacLaurinův, 31
- solvatační
  - sféra, 55
- soubor, 19
  - grandkanonický, 20
  - izobarický, 20
  - kanonický, 19
  - mikrokanonický, 19
- statistika
  - Boseova-Einsteinova, 21
  - Fermiova-Diracova, 21
- stavová rovnice
  - virialnová, 48
- síly mezimolekulové, 43
- tekutina
  - jednoduchá, 43
  - molekulární, 43
- teorém
  - ekvipartiční, 35
  - ergodický, 7
- teplota
  - Debyeova, 59
  - Einsteinova, 57
- tlak, 23
  - kapalin, 56
- veličiny
  - fluktuační, 25
  - kritické, 52
- virialní koeficient
  - druhý, 48
- vlnová délka tepelná, 15
- vrstva
  - nejbližších sousedů, 55
- váha stavu, 8

zákon

Dulongův-Petitův, 57, 58