

Termodynamika i fizyka statystyczna. Slajdy

- Poniższe slajdy zawierają jedynie część materiału obowiązującego na egzamin
- Do zdania egzaminu na ocenę bardzo dobrą wymagana jest znajomość całego materiału przerobionego na wykładzie i na ćwiczeniach
- Na slajdach przedstawione są tylko najważniejsze informacje. Znajomość materiału przedstawionego na slajdach jest niezbędna do uzyskania oceny dostatecznej
- Po zakończeniu ostatniego wykładu slajdy te ulegną aktualizacji

Termodynamika statystyczna. Cele teorii

- Stworzenie pomostu pomiędzy teorią mikroświata (teorią molekuł i ich oddziaływań) a teorią zjawisk makroskopowych
- Wyjaśnienie (ilościowe) własności układów makroskopowych (np. funkcji termodynamicznych) w oparciu o znajomość własności indywidualnych molekuł (uzyskanych metodami chemii kwantowej lub spektroskopii)
- Zrozumienie definicji wielkości termodynamicznych i praw termodynamiki fenomenologicznej w oparciu o prawa mechaniki kwantowej
- Wnioskowanie o właściwościach pojedynczych molekuł i o ich oddziaływaniu na podstawie znajomości właściwości układów makroskopowych (ma to znaczenie głównie historyczne)

Przykład

Termodynamika fenomenologiczna:

Energia swobodna $F(T, V) = E - TS$.

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - p dV \\ &\Downarrow \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V & p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ &\Downarrow \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Jest to słuszne dla funkcji $S=S(T, V)$ i $p=p(T, V)$ dowolnej substancji.

Termodynamika statystyczna:

Energia swobodna $F = -kT \ln Z$, gdzie $Z=Z(T, V)$ to tzw. suma statystyczna

$$Z(T, V) = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

(indeks i numeruje stany kwantowe układu). Dla gazu N atomów o masie m :

$$p(T, V) = \frac{NkT}{V}, \quad S(T, V) = Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} Nk$$

Termodynamika statystyczna. Przedmiot badań

Na podstawie znajomości stałych uniwersalnych (takich jak k , h , c , e , m_e) oraz parametrów „materiałowych” charakteryzujących molekuły rozważanej substancji, takich jak:

- masy i spiny jąder atomowych (<http://www.nist.gov>)
- długości wiązań chemicznych
- kąty pomiędzy wiązaniami
- stałe siłowe
- energie wzbudzeń elektronowych
- potencjały oddziaływni międzymolekularnych

formalizm termodynamiki statystycznej pozwala obliczać:

- funkcje termodynamiczne (entropię, entalpię swobodną, pojemność cieplną)
- stałe równowagi chemicznej
- równanie stanu
- szybkości reakcji chemicznych
- właściwości elektryczne i magnetyczne substancji
- temperatury i ciepła przejść fazowych
- parametry charakteryzujące zjawiska krytyczne

Termodynamika statystyczna. Podział teorii

Termodynamika, a ogólnie mechanika statystyczna, jest bardzo obszernym działem nauk ścisłych. Można ją różnie dzielić, np. na:

- termodynamikę statystyczną klasyczną
- termodynamikę statystyczną kwantową

lub na:

- termodynamikę statystyczną stanów równowagi
- termodynamikę statystyczną procesów nieodwracalnych

Pod względem stosowanych technik rachunkowych istotny jest podział na:

- teorie wykorzystujące metody analityczne
- metody symulacji komputerowych (Monte Carlo, dynamika molekularna).

Polecana literatura uzupełniająca:

1. F. Reif *Fizyka statystyczna*, PWN, 1973. Rozdz. 3, 4, 6.
2. H. Buchowski *Elementy termodynamiki statystycznej*, WNT, 1998. Rozdz. 1, 3.
3. R. Hołyst, A. Poniewierski, A. Ciach *Termodynamika*, WNT, 2005, Rozdz. 13, 16, 17, 18.

Specyficzne właściwości układów makroskopowych

Układy makroskopowe mają 3 ważne własności różniące je istotnie od układów mikroskopowych:

1. W układach makroskopowych zachodzą procesy nieodwracalne prowadzące do stanów równowagi, w których właściwości układu nie zależą od czasu.
2. Stany równowagi charakteryzowane są przez niewielką liczbę parametrów, dla układu jednoskładnikowego wystarczą 3 takie parametry, np. E , V i N .
3. Właściwości układów makroskopowych są na ogół zmiennymi losowymi o bardzo małych fluktuacjach względnych. Na ogół fluktuacje te maleją z wielkością układu jak $1/\sqrt{N}$ (gdzie N jest liczbą molekuł).

Fluktuacja względna $\delta(X)$ zmiennej losowej X zdefiniowane jest następująco:

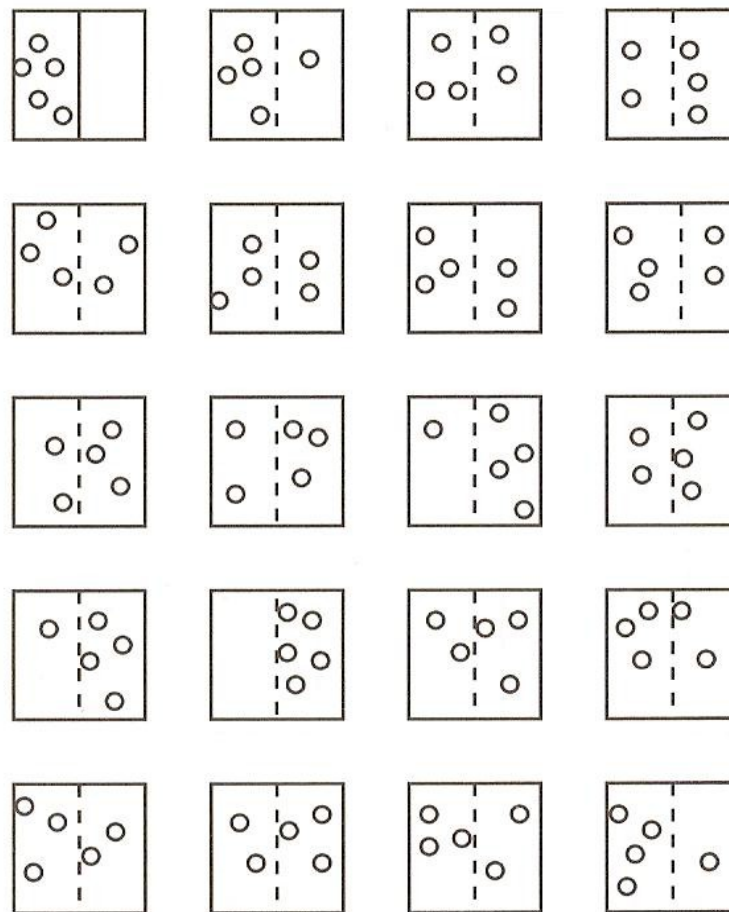
$$\delta(X) = \frac{\sqrt{\sigma^2(X)}}{\langle X \rangle} = \frac{\sigma(X)}{\langle X \rangle}$$

gdzie $\langle X \rangle$ jest wartością średnią zmiennej losowej X , a $\sigma^2(X)$ jest **wariancją** tej zmiennej (kwadratem **odchylenia standardowego σ**):

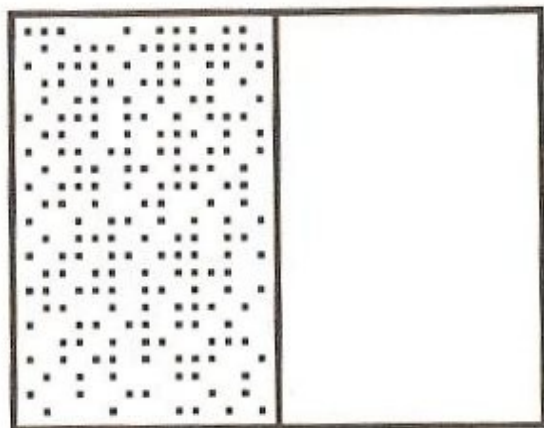
$$\sigma^2(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

Własność 1 jest sprzeczna z tw. Poincare'go o powrocie, które mówi, że układ dynamiczny o skończonej energii i objętości wraca do swego stanu początkowego.

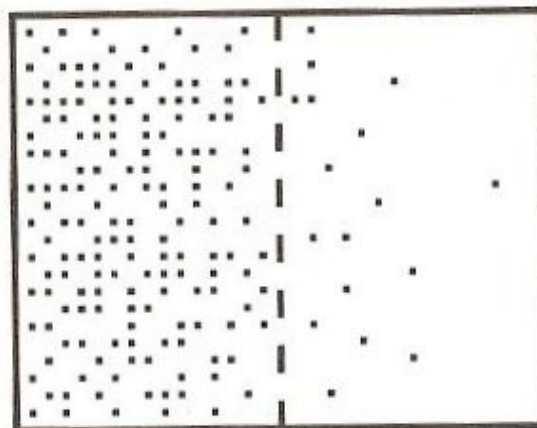
Proces odwracalny: rozprężanie gazu 5 atomów do próżni



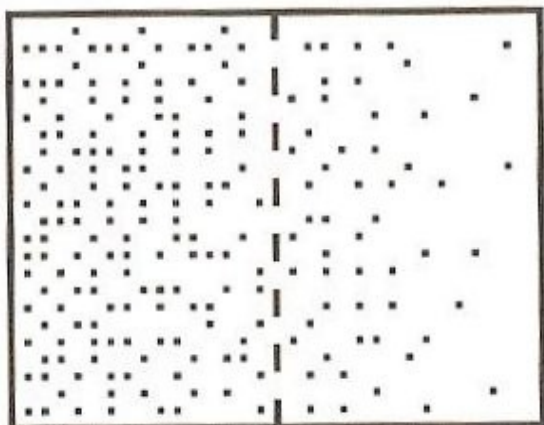
Proces praktycznie nieodwracalny: rozprężanie gazu 200 atomów do próżni



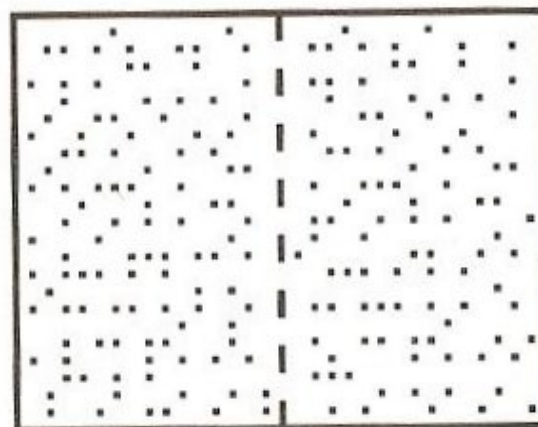
(a)



(b)



(c)

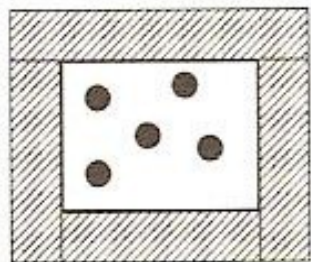


(d)

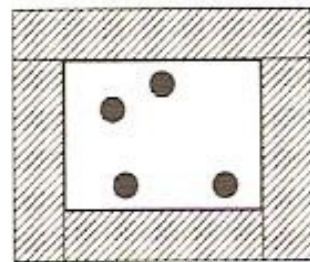
Fluktuacje gęstości w małym elemencie objętości



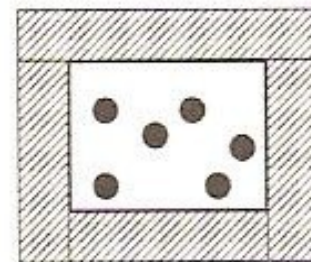
1



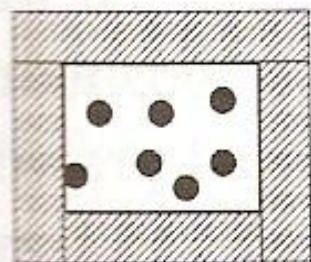
2



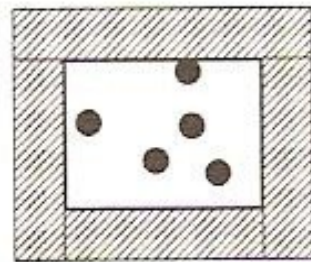
3



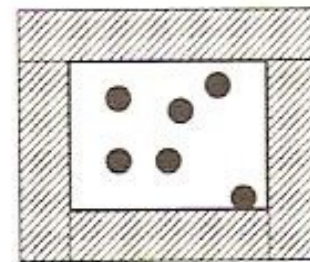
4



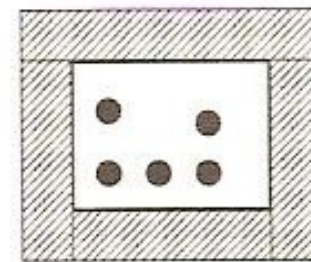
5



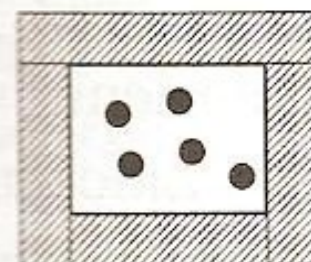
6



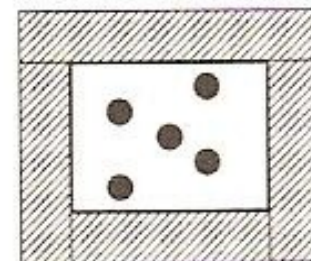
7



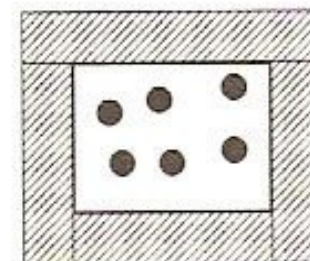
8



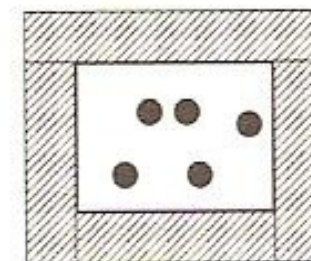
9



10



11



12

Fluktuacja względna gęstości

Jako przykład obliczmy fluktuację liczby cząstek n w elemencie objętości v . Jeśli w układzie o objętości V byłaby tylko jedna cząstka to:

$$P_{n=1} = v/V \equiv p \quad P_{n=0} = 1 - v/V \equiv 1 - p \quad P_{n>1} = 0,$$

gdzie $P_{n=k}$ oznacza prawdopodobieństwo, że w objętości v jest k cząstek. Stąd

$$\langle n \rangle = \langle n^2 \rangle = 0 \cdot (1 - p) + 1 \cdot p = p$$

$$\sigma^2(n) = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = p - p^2 = p(1 - p)$$

Jeśli w układzie jest N cząstek to $P_{n=k}$, $\langle n \rangle$ oraz $\sigma^2(n)$ można obliczyć z rozkładu Bernoulliego ale nie ma potrzeby. Wystarczy zdefiniować N zmiennych niezależnych n_i , gdzie n_i jest liczbą cząstek o numerze i w objętości v . Wówczas:

$$\langle n_i \rangle = p, \quad \sigma^2(n_i) = p(1 - p), \quad n = \sum_{i=1}^N n_i, \quad \langle n \rangle = Np.$$

Ponieważ zmienne n_i są niezależne (dla gazu doskonałego) wariancja $\sigma^2(n)$ ich sumy jest równa sumie wszystkich wariancji $\sigma^2(n_i)$, czyli

$$\sigma^2(n) = Np(1 - p)$$

Ostatecznie

$$\delta(n) = \frac{\sqrt{\sigma^2(n)}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{Np(1 - p)}{N^2p^2}} = \sqrt{\frac{1 - p}{\langle n \rangle}} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}$$

Postulaty i trzy najważniejsze rozkłady prawdopodobieństwa

Definicje:

Makrostan jest to stan układu wyznaczony przez niewielką liczbę parametrów makroskopowych niezbędnych do jego jednoznacznego określenia.

Mikrostan jest to konkretny stan kwantowy układu (w kwantowej mechanice statystycznej) lub mała komórka w przestrzeni fazowej układu (w klasycznej mechanice statystycznej)

Każdemu makrostanowi odpowiada pewna liczba (Ω) realizujących go (dozwolonych w danych warunkach) mikrostanów.

Postulat 1: W makroskopowym układzie izolowanym spontaniczne procesy przebiegają tak, że liczba dozwolonych mikrostanów wzrasta

Postulat 2: Jeśli układ izolowany (o stałej energii) jest w stanie równowagi to wszystkie dozwolone mikrostany są jednakowo prawdopodobne

Rozkłady:

1. Mikrokanoniczny. Dla układu izolowanego. Ustalone E, V, N .
2. Kanoniczny Gibbsa. Dla układu termostatowanego. Ustalone T, V, N .
3. Wielki kanoniczny. Dla układu otwartego. Ustalone μ, T, V , gdzie μ jest potencjałem chemicznym.

Rozkład mikrokanoniczny

Definicja: **Liczba stanów $\Omega(E, V, N)$** jest to liczba mikrostanów układu o objętości V , liczbie cząstek N oraz o określonej energii (zawartej w przedziale od E do $E+\delta E$, $\delta E=10^{-30}\text{J}$).

Definicja: **Statystyczna (kwantowa) definicja temperatury**

$$\frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N}$$

Definicja: **Empiryczna definicja temperatury ($T_{\text{punktpotrójnywody}}=273.16\text{ K}$)**

$$T = \frac{1}{k} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{N}$$

Definicja: **Statystyczna (kwantowa) definicja entropii (Boltzmann, Planck)**

$$S = k \ln \Omega$$

Definicja: **Statystyczna definicja ciśnienia**

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N}$$

Rozkład kanoniczny Gibbsa

Układ termostatowany o temperaturze T nie ma określonej energii. Taki układ jest w stanie kwantowym i o energii E_i z prawdopodobieństwem:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT}$$

gdzie

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

to **suma statystyczna** (indeks i przebiega po wszystkich stanach kwantowych układu).

Znając sumę statystyczną $Z=Z(T, V, N)$ możemy łatwo obliczyć wszystkie funkcje termodynamiczne układu, np:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \qquad S = k \ln Z + \frac{E}{T}$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \qquad F = -kT \ln Z$$

Rozkład kanoniczny Gibbsa, c.d.

Jeśli zaniedbamy oddziaływanie między molekułami gazu oraz jeśli temperatura T nie jest bardzo niska to to Z ma szczególnie prostą postać:

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

gdzie N jest liczbą molekuł w układzie, a q jest sumą statystyczną dla jednej molekuly, zwaną też **molekularną funkcją podziału**

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

W definicji funkcji podziału q sumowanie przebiega po wszystkich stanach kwantowych ψ_i pojedynczej molekuly, a ϵ_i to energie tych stanów.

Dla sztywnych molekuł q jest w przybliżeniu równe iloczynowi funkcji:

- translacyjnej q_{tr}
- rotacyjnej q_{rot}
- wibracyjnej q_{vib}
- elektronowej q_{el}
- jądrowej q_{nucl}

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Obliczenie funkcji podziału

$$q = q_{\text{tr}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{el}} q_{\text{nucl}}$$

Faktoryzacja ta jest możliwa gdy energia ϵ_i i tego stanu kwantowego molekuly daje się przedstawić jako suma energii translacji, rotacji, wibracji, etc.

$$\epsilon_i = \epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}} + \epsilon_{JKM}^{\text{rot}} + \epsilon_{v_1 \dots v_f}^{\text{vib}} + \epsilon_l^{\text{el}} + \epsilon_\lambda^{\text{nucl}}$$

Funkcje q_{tr} , q_{rot} , q_{vib} , etc. zdefiniowane są formalnie tak samo jak q , np.

$$q_{\text{tr}} = \sum_{n_1 n_2 n_3}^{\infty} \exp(-\epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}}/kT),$$

gdzie energie wzbudzeń translacyjnych dane są wzorem na poziomy energetyczne cząstki o masie m w pudle o objętości $V = L^3$:

$$\epsilon_{n_1 n_2 n_3}^{\text{tr}} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

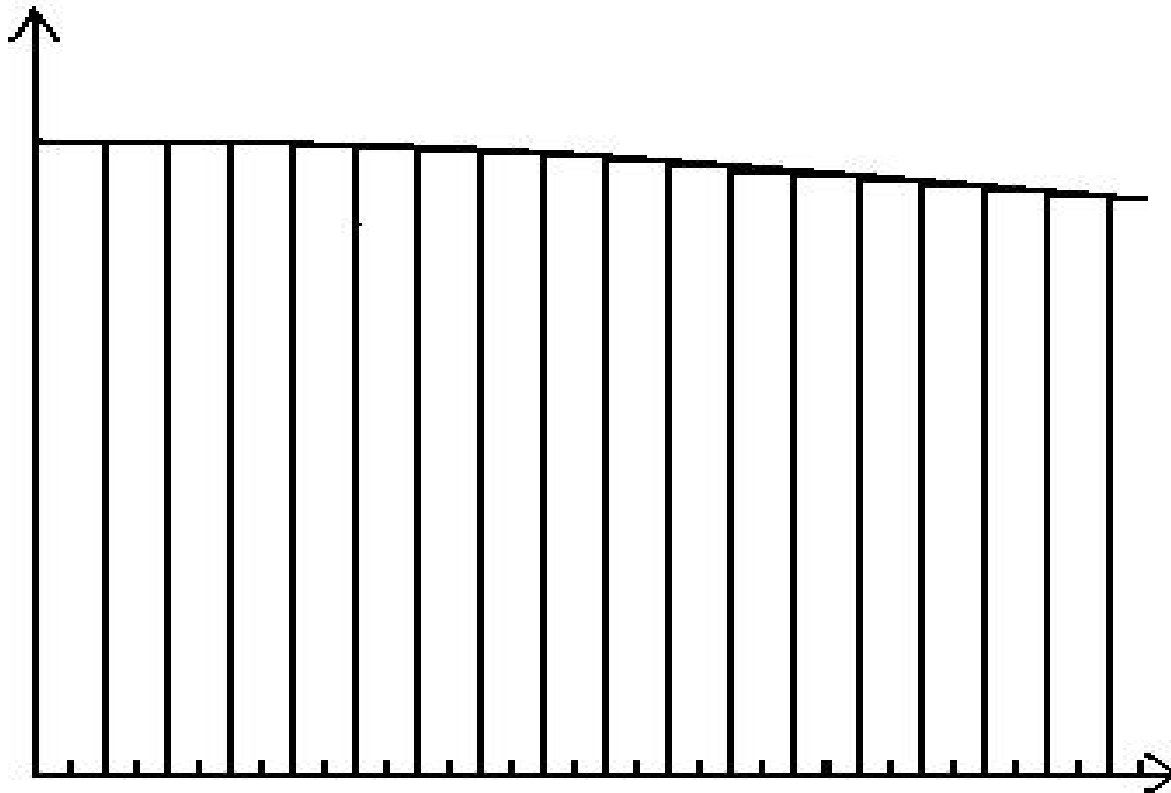
Sumowanie po n_1 , n_2 , n_3 można sfaktoryzować i zastąpić przez całkowanie:

$$q_{\text{tr}} = \sum_{n_1 n_2 n_3}^{\infty} \exp\left(-\frac{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}{a^2}\right) = \left[\sum_n^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{a^2}\right) \right]^3 = \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) dx \right]^3 = \frac{\pi^{3/2} a^3}{8}$$

gdzie $a = \sqrt{8mkT} L/h$.

Zastępowanie sumowania przez całkowanie

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2/a^2) \approx \int_0^{\infty} \exp(-x^2/a^2) dx = \frac{\sqrt{\pi a}}{2} \quad \text{dla } a \gg 1$$



Rozkład kanoniczny Gibbsa. Obliczenie funkcji podziału, c.d.

Po podstawieniu $a = \sqrt{8mkT} L/h$ otrzymujemy ostatecznie

$$q_{\text{tr}} = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3}$$

lub

$$q_{\text{tr}} = \frac{V}{\lambda_B^3}, \quad \text{gdzie } \lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

to tzw. **termiczna długość fali de Broglie**.

Możemy teraz obliczyć translacyjną sumę statystyczną $Z_{\text{tr}} = (q_{\text{tr}})^N / N!$ oraz translacyjną energię wewnętrzną E^{tr} , pojemność cieplną C_V^{tr} i entropię S^{tr} .

Obliczenie E^{tr} jest szczególnie proste. Wystarczy zauważyć, że $Z_{\text{tr}} \sim T^{3N/2}$.

Otrzymujemy:

$$E^{\text{tr}} = \frac{3}{2} NkT \quad C_V^{\text{tr}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

$$S^{\text{tr}} = Nk \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} Nk = Nk \ln \frac{v}{\lambda_B^3} + \frac{5}{2} Nk,$$

gdzie $v = V/N$. Jest to **wzór Sackura i Tetrode** - stosowalny gdy $v > \lambda_B^3$.

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Uwzględnienie rotacji molekuł

Dla molekuł liniowych energie poziomów rotacyjnych dane są wzorem:

$$\epsilon_J^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

gdzie I jest momentem bezwładności $I = \mu R^2$, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ dla molekuł dwuatomowych. Rotacyjna funkcja podziału dana jest zatem wzorem:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J e^{-\epsilon_J^{\text{rot}}/kT} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}} \approx \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{rot}}}$$

gdzie Θ_{rot} jest charakterystyczną temperaturą rotacji

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

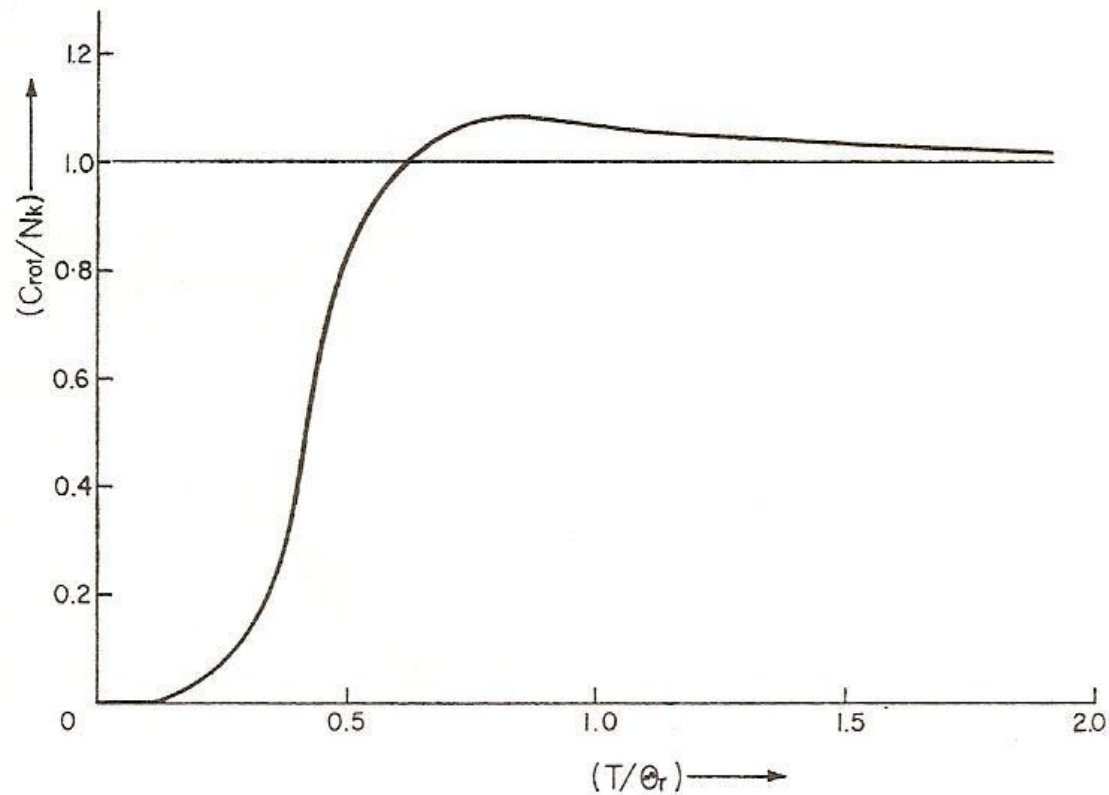
Wzór ten jest słuszny dla molekuł liniowych symetrycznych ($\gamma = 2$) i asymetrycznych ($\gamma = 1$) i tylko dla $T \gg \Theta_{\text{rot}}$. Dla $T \leq \Theta_{\text{rot}}$ sumujemy szereg.

Na ogół $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ bo Θ_{rot} jest rzędu 1 K lub mniejsze. Dla H_2 , $\Theta_{\text{rot}} = 85$ K.

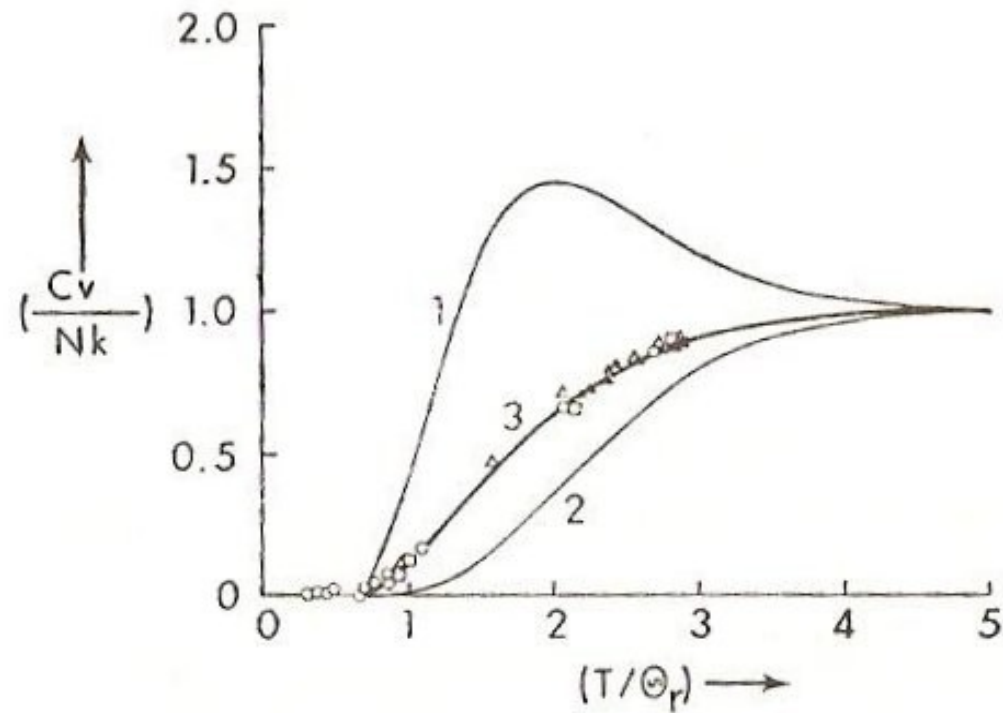
$$E^{\text{rot}} = NkT \quad C_V^{\text{rot}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk$$

$$S^{\text{rot}} = Nk \ln \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{rot}}} + Nk,$$

Rotacyjna pojemność cieplna. Molekuła heterojądrowa



Pojemność cieplna para (1), orto (2) i mieszaniny 1:3 (3) wodoru



Para wodór $S_{\text{nucl}}=0$, $J = 0, 2, 4, 6, \dots$

Orto wodór $S_{\text{nucl}}=1$, $J = 1, 3, 5, 7, \dots$

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Uwzględnienie wibracji molekuł

Dla molekuł dwuatomowych energia wibracji dana jest wzorem

$$\epsilon_{\text{vib}} = nh\nu$$

Wibracyjna funkcja podziału ma zatem postać

$$q_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}},$$

gdzie Θ_{vib} jest charakterystyczną temperaturą wibracji

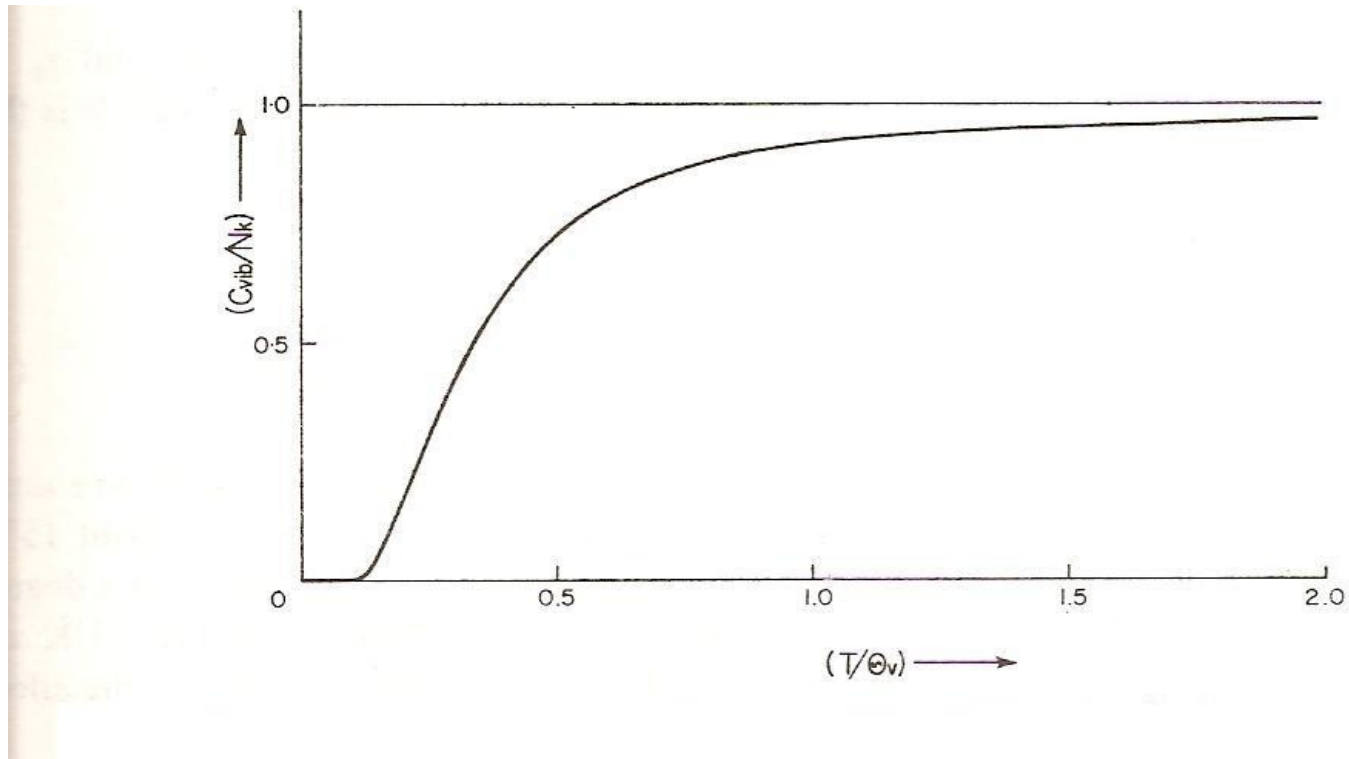
$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

Temperatury Θ_{vib} są wysokie, np. $\Theta_{\text{vib}} \approx 6000$ K dla H_2 , $\Theta_{\text{vib}} \approx 3000$ K dla CO .

Dla wkładu wibracji do energii wewnętrznej i pojemności cieplnej dostajemy:

$$E_{\text{vib}} = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \Rightarrow \quad C_V^{\text{vib}} = Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

Wibracyjna pojemność cieplna. Molekuła dwuatomowa lub jedno drganie normalne molekuly wieloatomowej



Rozkład kanoniczny Gibbsa. Molekuły wieloatomowe – rotacje

Dla bąka sferycznego, symetrycznego lub asymetrycznego

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} \sqrt{\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}},$$

gdzie Θ_A , Θ_B , i Θ_C są temperaturami charakterystycznymi

$$\Theta_A = \frac{\hbar^2}{2I_A k}, \quad \Theta_B = \frac{\hbar^2}{2I_B k}, \quad \Theta_C = \frac{\hbar^2}{2I_C k}$$

Wzór ten jest słuszny jedynie gdy $T \gg \Theta_A$, $T \gg \Theta_B$, i $T \gg \Theta_C$.

I_A , I_B i I_C to momenty bezwładności molekuly względem jej osi głównych a γ to *liczba symetrii* równa liczbie takich permutacji jąder identycznych, które można uzyskać przez obroty molekuly: $\gamma=n$ dla symetrii C_{nv} , $\gamma=2n$ dla symetrii D_{nh} , $\gamma=12$ dla symetrii T_d , $\gamma=24$ dla symetrii O_h .

Ponieważ $Z_{\text{rot}}=(q_{\text{rot}})^N$ łatwo teraz znaleźć funkcje termodynamiczne:

$$E^{\text{rot}} = \frac{3}{2} N k T \quad C_V^{\text{rot}} = \frac{3}{2} N k$$

$$S^{\text{rot}} = N k \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\gamma} \sqrt{\frac{T^3}{\Theta_x \Theta_y \Theta_z}} \right] + \frac{3}{2} N k,$$

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Molekuły wieloatomowe – wibracje

Dla molekuly wieloatomowej o f drganiach normalnych o częstości ν_j energia wibracji jest sumą energii wszystkich drgań a zatem q_{vib} jest iloczynem:

$$q_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^f \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/kT}}$$

Energia wewnętrzna i pojemność cieplna na jedną molekułę są sumami wkładów od poszczególnych drgań normalnych:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^f \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/kT} - 1}$$

Kryształ z N atomów to jedna wielka molekula o $f=3N$ drganiach normalnych. Jeśli założymy, że wszystkie częstości są jednakowe i równe ν_E to

$$E_{\text{vib}} = 3N \frac{h\nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1}$$

Jest to teoria Einsteina pojemności cieplnej kryształów. Niezła dla średnich i wysokich temperatur, słaba dla niskich.

Teoria Debye'a pojemności cieplnej kryształów

Założenie, że wszystkie częstości są równe jest zbyt drastyczne. Istnieje pewien rozkład częstości drgań w kryształach dany funkcją $g(\nu)$ taką, że

$g(\nu)d\nu$ jest liczbą drgań normalnych o częstości pomiędzy ν a $\nu + d\nu$

Wyrażenie na energię wewnętrzną ma wówczas postać całki:

$$E_{\text{vib}} = \int_0^{\nu_{\text{max}}} \frac{h\nu g(\nu)d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

Debye założył, że

$$g(\nu) = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 = A\nu^2 \quad \text{dla} \quad \nu < \nu_{\text{max}}$$

gdzie c_l i c_t to podłużna i poprzeczna prędkość dźwięku w kryształach. Wówczas:

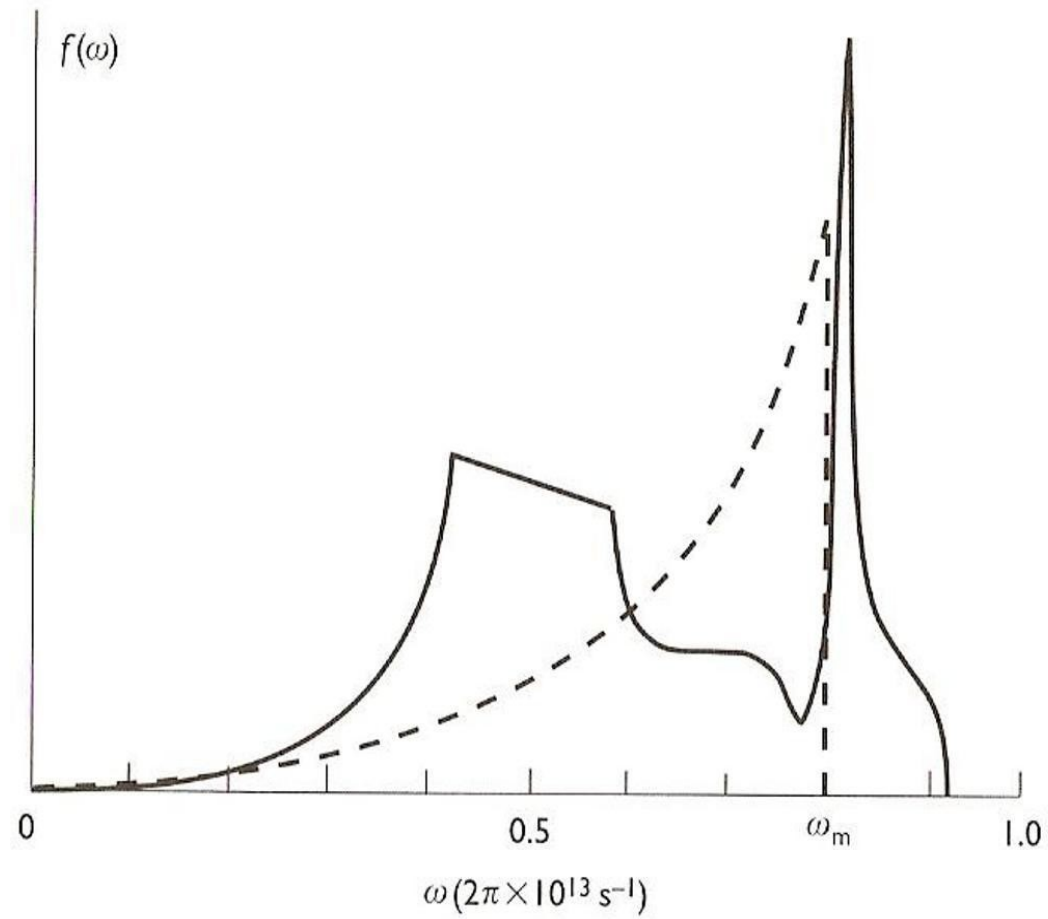
$$E_{\text{vib}} = A \int_0^{\nu_{\text{max}}} \frac{h\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} = A \frac{k^4 T^4}{h^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

gdzie $\Theta_D = h\nu_{\text{max}}/k$ to tzw. temperatura Debye'a. Gdy $T \ll \Theta_D$ wtedy:

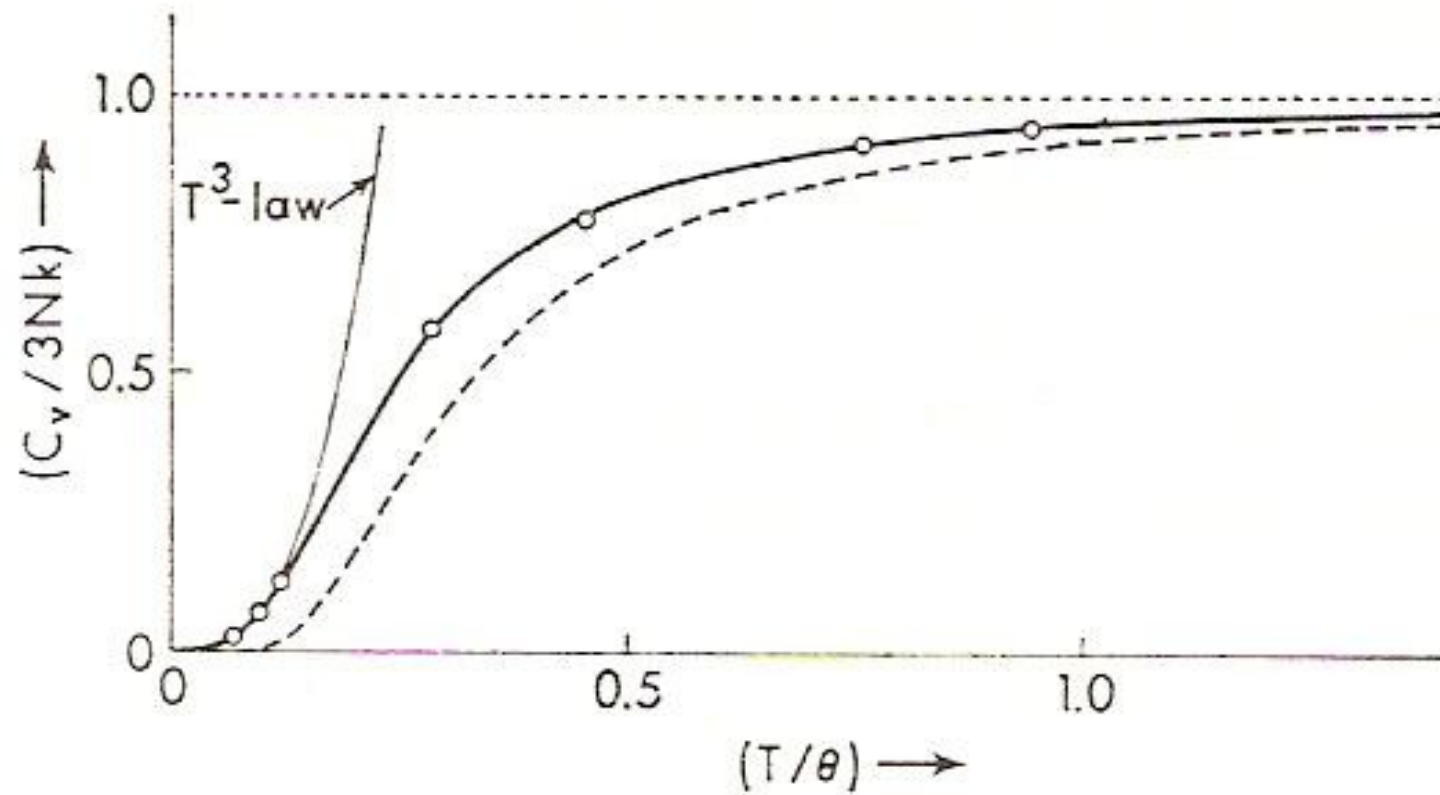
$$E_{\text{vib}} \sim T^4 \quad \text{oraz} \quad C_V \sim T^3.$$

Gdy $\nu_{\text{max}} = \infty$ otrzymujemy rozkład Plancka i prawo Stefana-Boltzmann.

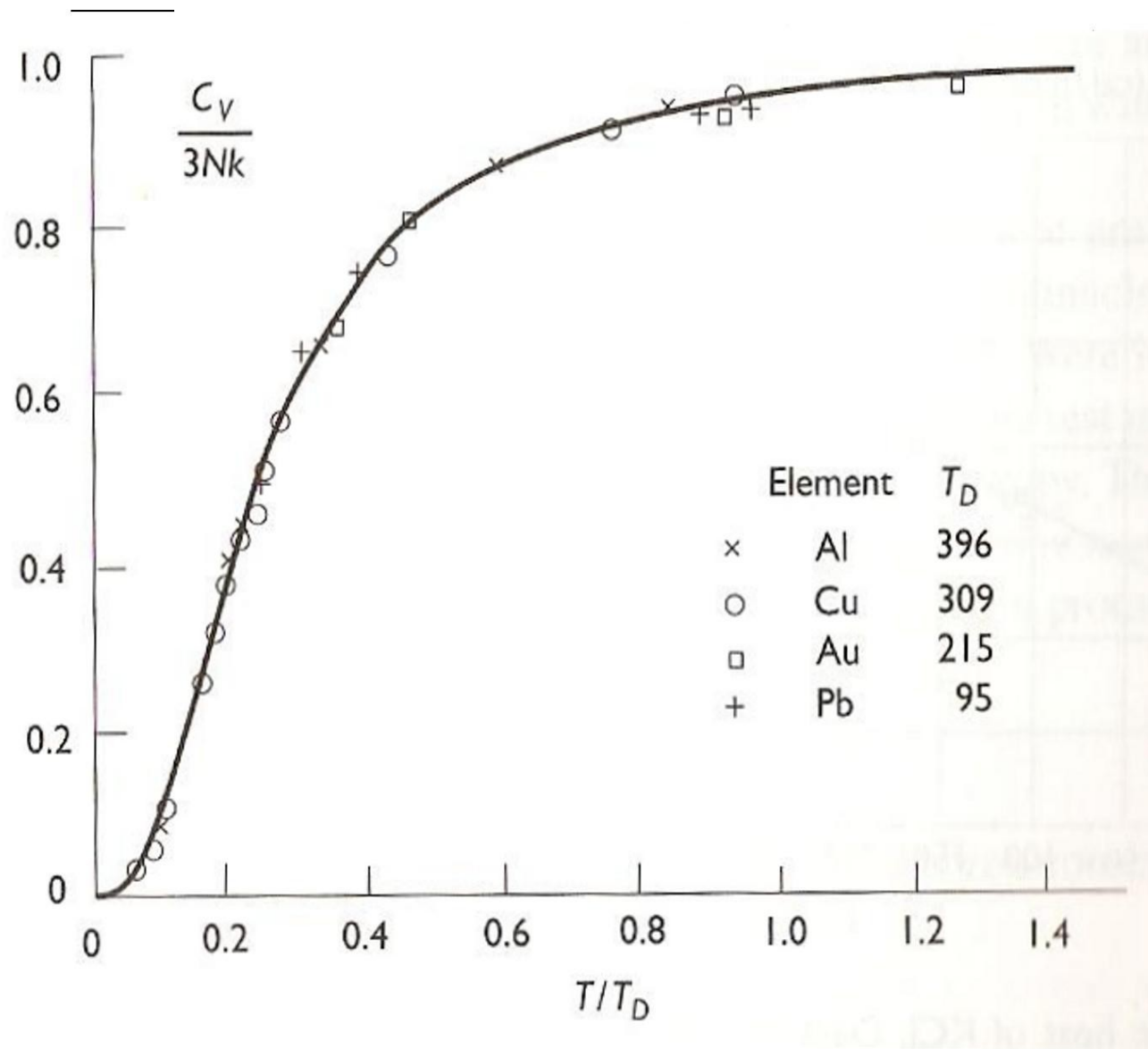
Funkcja spektralna dla fononów w kryształach



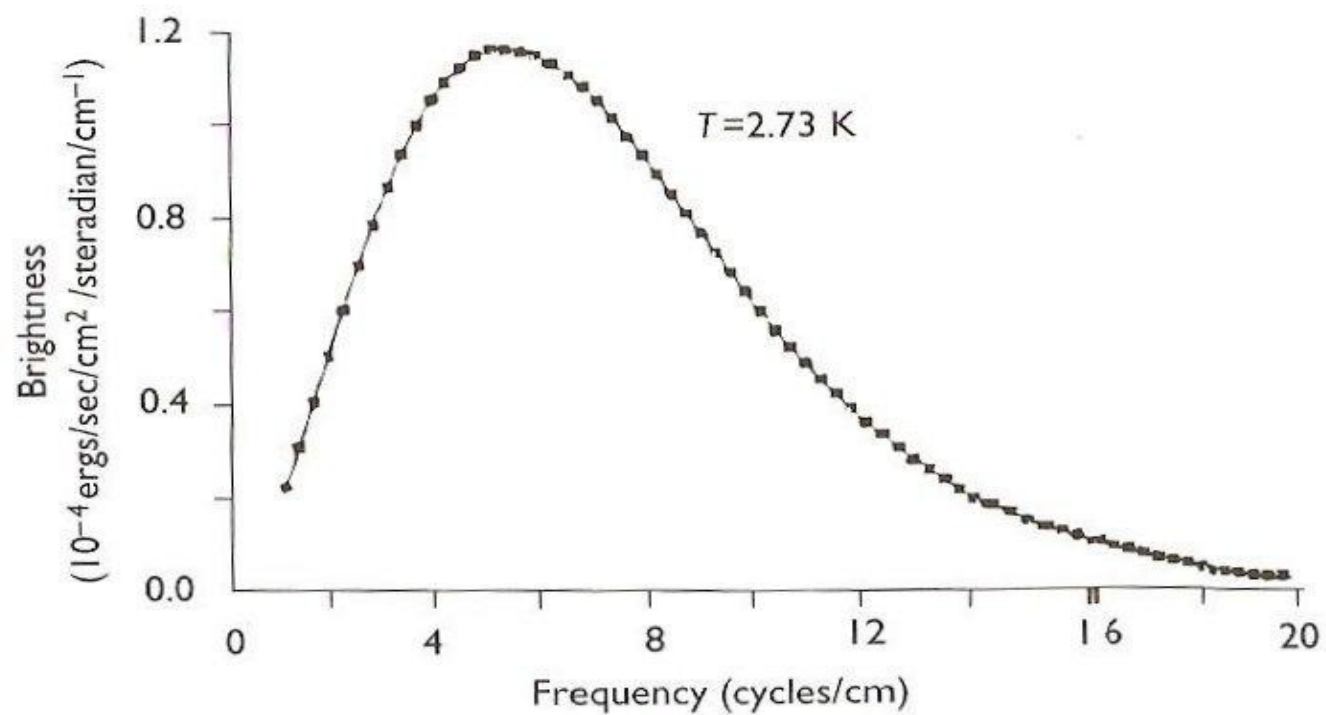
Porównanie teorii Einsteina i Debye'a



Porównanie teorii Debye'a z doświadczeniem



Widmo promieniowania tła kosmicznego. $T=2.73\text{K}$ Porównanie ze wzorem Plancka



Rozkład kanoniczny Gibbsa. Wzbudzenia elektronowe i jądrowe

Elektronową funkcję podziału obliczamy bezpośrednio z definicji, wykonując sumowanie po wszystkich stanach elektronowych molekuly.

$$q_{\text{el}} = \sum_i e^{-\epsilon_i^{\text{el}}/kT}$$

Jeśli jądra mają spin różny od zera (np. jądro atomu helu 3 lub jądro atomu azotu) to do iloczynu w równaniu (5) trzeba jeszcze dopisać jądrową funkcję podziału

$$q_{\text{nucl}} = \prod_j (2s_j + 1),$$

gdzie s_j jest spinem jądra j .

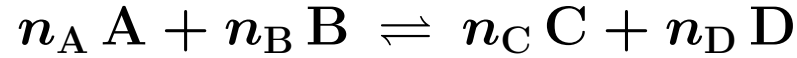
Na ogół wystarczy uwzględnić najniżej leżące stany elektronowe wynikające z rozszczepienia spinorbitalnego. Np. dla molekuly tlenku azotu (NO) stan podstawowy ${}^2\Pi$ rozszczepia się na dwa stany ${}^2\Pi_{3/2}$ i ${}^2\Pi_{1/2}$ różniące się o energię wzbudzenia równą $\Delta\epsilon^{\text{el}}/k=178$ K. Funkcja podziału q_{el} ma dla NO postać

$$q_{\text{el}} = 2 + 2e^{-\Theta_{\text{el}}/T}$$

gdzie $\Theta_{\text{el}} = 178$ K. Taka funkcja podziału daje charakterystyczne maksimum na wykresie pojemności cieplnej dla $T \approx 178$ K zwane anomalią Schottkiego.

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Równowagi chemiczne

Stałą równowagi dla reakcji chemicznej



przebiegającej w fazie gazowej definiujemy następująco

$$K_p(T) = \frac{p_C^{n_C} p_D^{n_D}}{p_A^{n_A} p_B^{n_B}},$$

gdzie p_X jest ciśnieniem parcjalnym substancji X, X=A, B, C, D, a n_X współczynnikiem stechiometrycznym substancji X w równaniu reakcji. $K_p(T)$ to tzw. *stała ciśnieniowa*. Rozważa się też *stałą ilościową* $K_N(T)$, zdefiniowaną formalnie takim samym wzorem jak $K_p(T)$, z tym że ciśnienia parcjalne są zastąpione przez liczby molekuł poszczególnych substancji:

$$K_N(T) = \frac{N_C^{n_C} N_D^{n_D}}{N_A^{n_A} N_B^{n_B}},$$

Korzystając z równania $p = NkT/V$ wiążącego ciśnienie parcjalne z liczbą molekuł można łatwo pokazać, że stała ilościowa i ciśnieniowa związane są zależnością

$$K_p(T) = \left(\frac{kT}{V} \right)^{n_C+n_D-n_A-n_B} K_N(T).$$

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Równowagi chemiczne, c.d.

Korzystając z rozkładu kanonicznego Gibbsa wyprowadza się następujący, podstawowy wzór na stałą ilościową:

$$K_N(T) = \frac{\tilde{q}_C^{n_C} \tilde{q}_D^{n_D}}{\tilde{q}_A^{n_A} \tilde{q}_B^{n_B}},$$

gdzie \tilde{q}_X jest *funkcją podziału* molekuly rodzaju X zdefiniowaną formalnie tym samym wzorem co wcześniej

$$\tilde{q}_X = \sum_i e^{-\tilde{\epsilon}_i^X/kT}$$

z tym, że energie molekuly $\tilde{\epsilon}_i^X$ obliczane są teraz względem energii rozdzielonych atomów a nie względem energii jej stanu podstawowego ϵ_0^X . Energia rozdzielonych atomów jest wyższa od ϵ_0^X i różni się od ϵ_0^X o energię atomizacji D_0^X molekuly X (energię dysocjacji na atomy). Dlatego

$$\tilde{\epsilon}_i^X = \epsilon_i^X - D_0^X$$

i w konsekwencji

$$\tilde{q}^X = e^{D_0^X/kT} q_X.$$

gdzie q_X jest zwykłą funkcją podziału molekuly X obliczoną względem jej stanu podstawowego.

Rozkład kanoniczny Gibbsa. Równowagi chemiczne, c.d.

Jeśli korzystamy z funkcji podziału q_X obliczanych względem energii stanu podstawowego molekul to stała równowagi $K_N(T)$ wyraża się wzorem

$$K_N(T) = e^{\Delta D_0/kT} \frac{q_C^{n_C} q_D^{n_D}}{q_A^{n_A} q_B^{n_B}} \quad \text{lub} \quad K_N(T) = e^{-\Delta E_0/kT} \frac{q_C^{n_C} q_D^{n_D}}{q_A^{n_A} q_B^{n_B}}.$$

gdzie

$$\Delta D_0 = n_C D_0^C + n_D D_0^D - n_A D_0^A - n_B D_0^B$$

a D_0^X jest energią atomizacji molekuly X. Biorąc pod uwagę, że D_0^X jest równe energii atomów minus energia stanu podstawowego E_0^X oraz że liczba atomów nie zmienia się w trakcie reakcji chemicznej widzimy, że

$$\Delta D_0 = -\Delta E_0$$

gdzie

$$\Delta E_0 = n_C E_0^C + n_D E_0^D - n_A E_0^A - n_B E_0^B$$

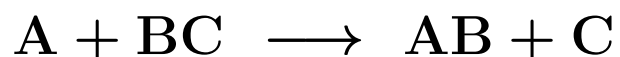
jest energią reakcji dla zerowej temperatury ($\Delta E_0 < 0$ dla reakcji egzotermicznych).

Teoria szybkości reakcji. Teoria stanu przejściowego

Jest wiele teorii szybkości reakcji chemicznych. Ścisła teoria wykracza daleko poza zakres termodynamiki statystycznej stanów równowagi.

Istnieje dosyć prosta **teoria stanu przejściowego** (zwana też **teorią kompleksu aktywnego Eyringa**), która wykorzystuje istotnie termodynamikę statystyczną.

Rozważmy reakcję:



Wg. Eyringa reakcja ta przebiega przez stadium kompleksu przejściowego X^\ddagger



będącego w równowadze termodynamicznej z substratami A i BC.

Koncentracja X^\ddagger dana jest więc wzorem

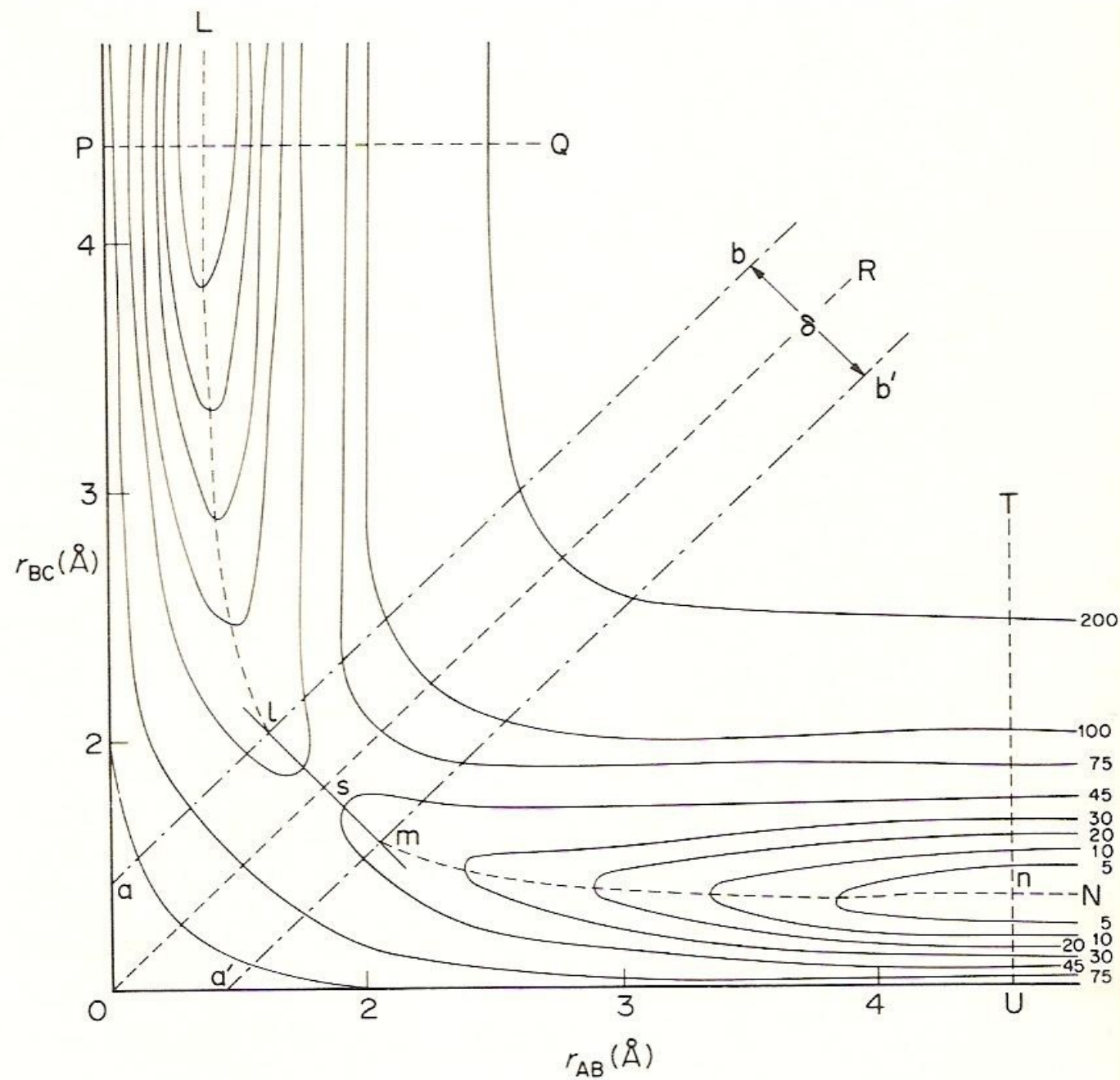
$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A] [BC]$$

gdzie K^\ddagger jest stężeniową ($[A]=N_A/V$) stałą równowagi reakcji $A + BC \rightleftharpoons X^\ddagger$

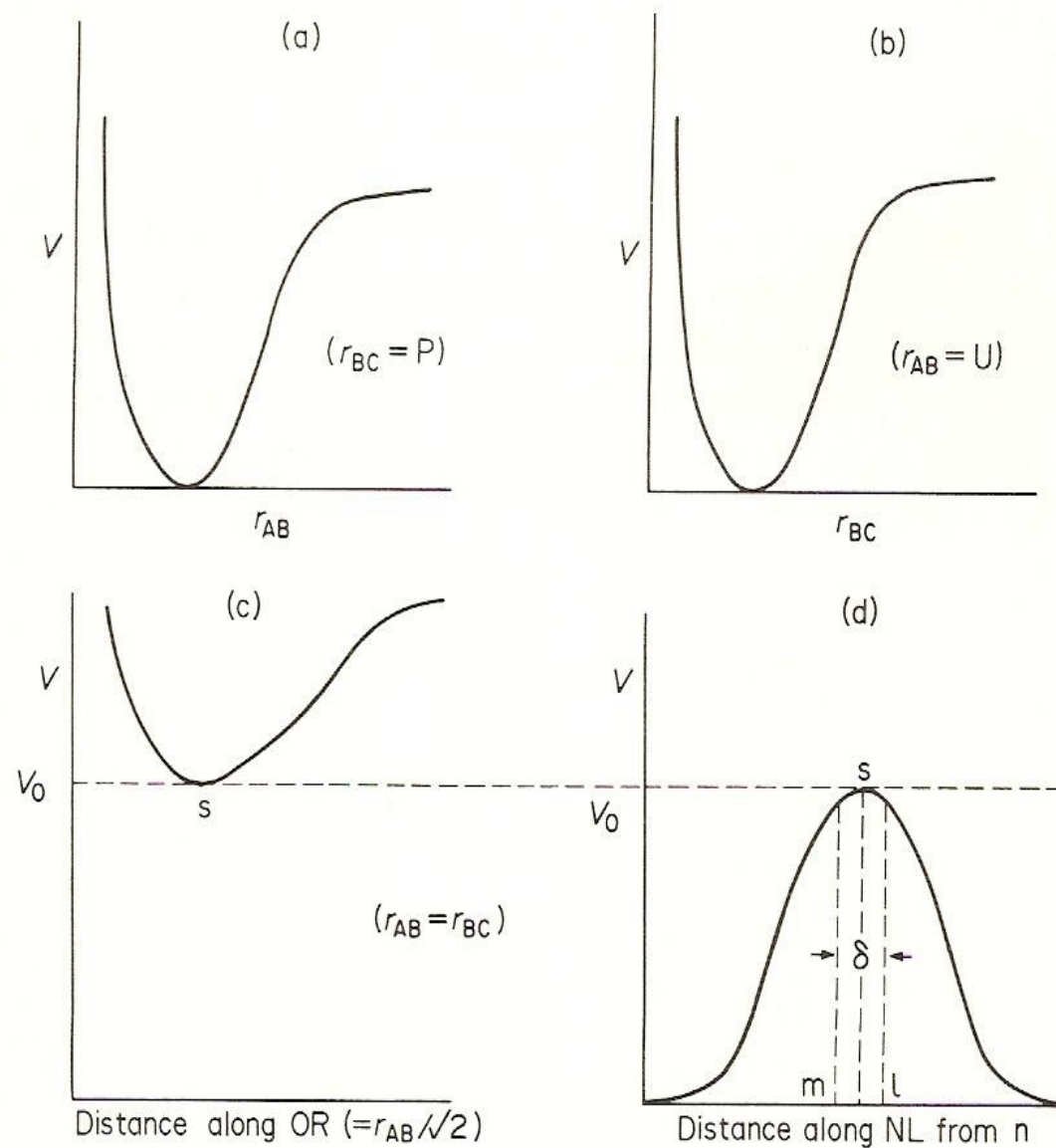
$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A] [BC]} = \frac{N^\ddagger}{N_A N_{BC}} V = e^{-\Delta E_0^\ddagger/kT} \frac{q^\ddagger}{q_A q_{BC}} V$$

ΔE_0^\ddagger jest tu energią aktywacji a q^\ddagger funkcją podziału kompleksu aktywnego X^\ddagger .

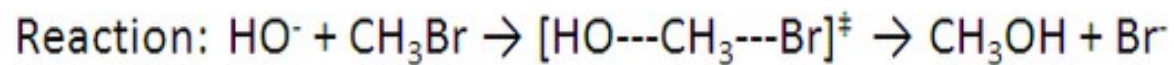
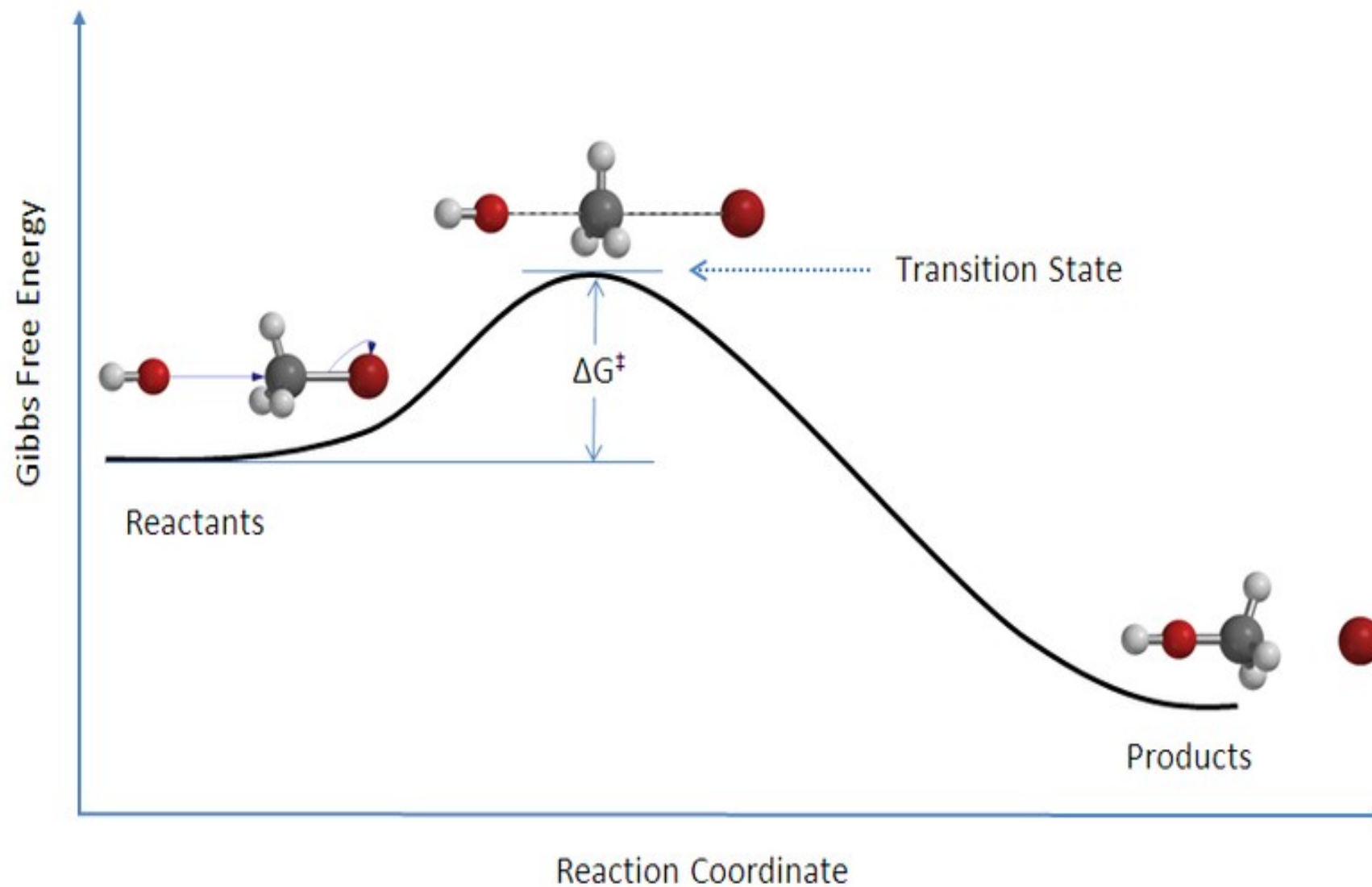
Powierzchnia (mapa) energii potencjalnej dla reakcji $A+BC \rightarrow AB+C$



Przekroje powierzchni energii potencjalnej dla reakcji $A+BC \rightarrow AB+C$



Ścieżka reakcji dla reakcji typu $A+BC \rightarrow AB+C$



Teoria szybkości reakcji. Teoria stanu przejściowego, c.d.

Szybkość reakcji jest równa iloczynowi koncentracji kompleksu $[X^\ddagger]$ i szybkości v^\ddagger jego rozpadu na produkty AB i C

$$\frac{d[C]}{dt} = v^\ddagger [X^\ddagger] = v^\ddagger K^\ddagger [A] [BC]$$

Stąd oczywiście stała szybkości k_s dana jest wzorem

$$k_s = v^\ddagger K^\ddagger = v^\ddagger e^{-\Delta E_0^\ddagger/kT} \frac{q^\ddagger}{q_A q_{BC}} V$$

Dokładne obliczenie v^\ddagger jest trudne ale Eyring pokazał, że w przybliżeniu

$$v^\ddagger = \frac{kT}{h} \frac{1}{q_*}$$

gdzie q_* jest tym czynnikiem w wibracyjnej części q^\ddagger , który odpowiada zespolonej częstości (współrzędnej reakcji). Po podstawieniu, otrzymujemy

$$k_s = \frac{kT}{h} e^{-\Delta E_0^\ddagger/kT} \frac{q_*^\ddagger}{q_A q_{BC}} V$$

gdzie q_*^\ddagger jest funkcją podziału kompleksu aktywnego, w której uwzględnione są wyłącznie rzeczywiste częstości drgań normalnych.

Układy otwarte. Wielki rozkład kanoniczny Gibbsa

Tak jak temperatura decyduje o kierunku przepływu energii pomiędzy układami, które nie są izolowane adiabatycznie, tak **potencjał chemiczny μ** decyduje o kierunku przepływu cząstek pomiędzy układami otwartymi. Statystyczna definicja potencjału chemicznego jest następująca:

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V}$$

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T, V}$$

Dla układu otwartego o stałych T , μ i V prawdopodobieństwo, że ma on N cząstek i znajduje się w i -tym stanie kwantowym o energii E_i wynosi:

$$P_{iN} = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu N - E_i)/kT}$$

gdzie

$$\Xi = \sum_N \sum_i e^{(\mu N - E_i)/kT}$$

Ξ to wielka suma statystyczna. Znając wielką sumę statystyczną $\Xi = \Xi(T, \mu, V)$ możemy znaleźć wszystkie funkcje termodynamiczne układu.

Układy otwarte. Wielki rozkład kanoniczny Gibbsa, c.d.

Funkcje termodynamiczne w wielkim rozkładzie kanonicznym wyrażają się następująco :

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad pV = kT \ln \Xi$$

$$G = \mu N(T, \mu, V) \quad F = G - pV$$

Fluktuacje

Energii - rozkład kanoniczny

$$\delta(E) = \frac{1}{E} \sqrt{kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{kT}{\epsilon} \sqrt{\frac{c_V}{k}}$$

Liczby cząstek - wielki rozkład kanoniczny ($v = V/N$)

$$\delta(N) = \frac{1}{N} \sqrt{kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{kT}{\partial p / \partial \rho}}$$

Statystyki kwantowe Fermiego-Diraca oraz Bosego-Einsteina

Wielki rozkład kanoniczny można zastosować do pojedynczego spinorbitalu. Możemy wówczas obliczyć prawdopodobieństwo, że na tym spinorbitalu będzie

N cząstek a także średnią liczbę cząstek \bar{N}_i na i ym spinorbitalu.

Dla fermionów N może być równe tylko 0 lub 1. Zatem

$$\bar{N}_i^{\text{F}} = 0 \cdot P_0 + 1 \cdot P_1 = \frac{1}{\Xi} e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}}{1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}}$$

Ostatecznie

$$\bar{N}_i^{\text{F}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}$$

Dla bozonów N może być 0,1,2,...,etc. Po prostym obliczeniu Ξ dostajemy

$$\bar{N}_i^{\text{B}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1}$$

To są wzory na statystyki Fermiego-Diraca i Bosego-Einsteina. Gdy $\bar{N}_i^{\text{F}} \ll 1$ lub gdy $\bar{N}_i^{\text{B}} \ll 1$ to jedynki w mianowniku można zaniedbać i dostajemy statystykę Maxwella-Boltzmannna stosowaną gdy $\lambda_B \ll r_0 = (V/N)^{1/3}$:

$$\bar{N}_i = e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}$$

Kondensacja Bosego-Einsteina

$$\bar{N}_i^B = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} - 1}$$

$$\bar{N}_0^B = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} \geq 0 \quad \longrightarrow \quad e^{\mu/kT} \leq 1 \quad \longrightarrow \quad \mu \leq 0$$

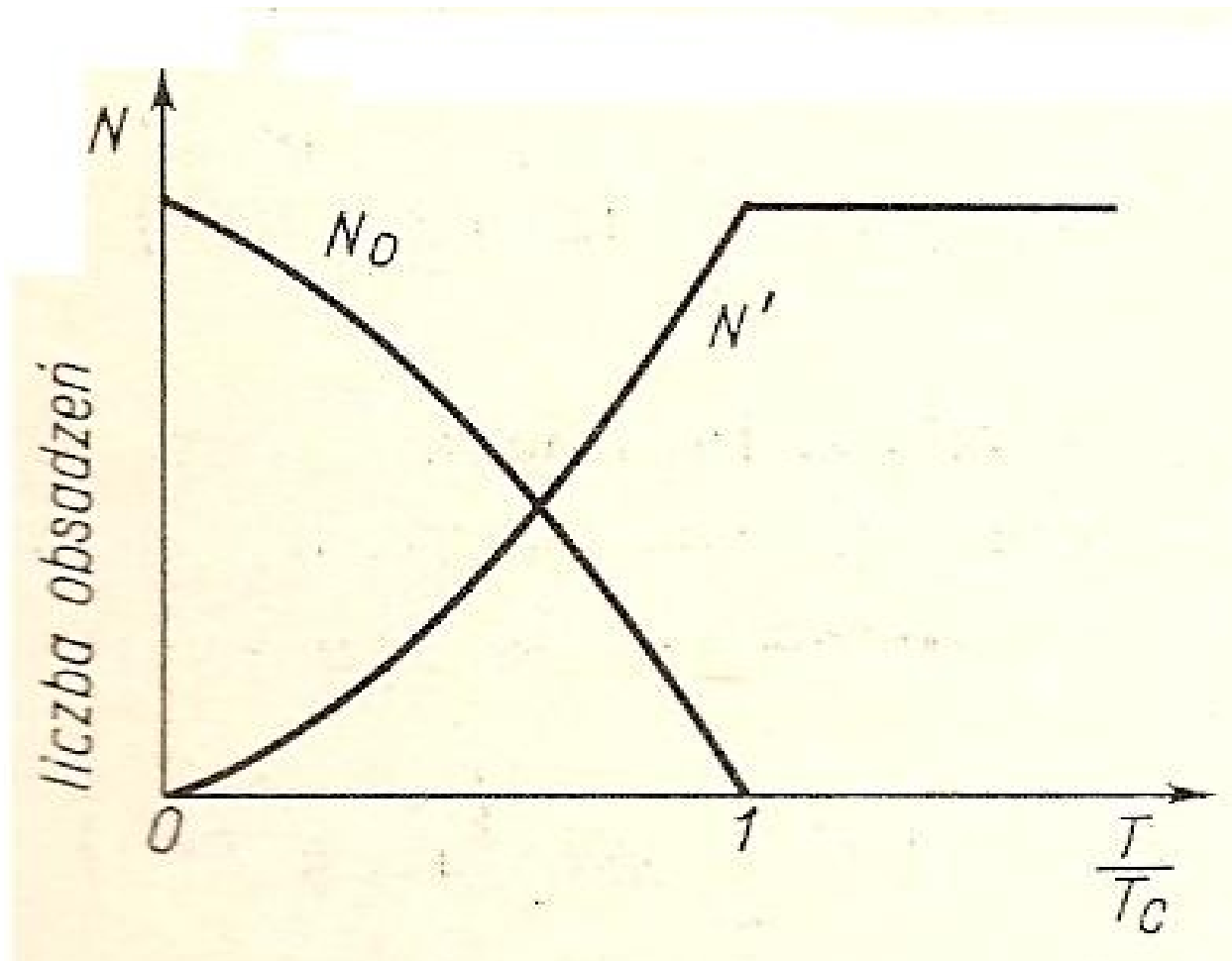
$$\bar{N}_i^B \leq \frac{1}{e^{\epsilon_i/kT} - 1}, \quad \text{for } i > 0$$

$$\bar{N}_{\text{exc}}^B \equiv \sum_{i>0} \bar{N}_i^B \leq \sum_{i>0} \frac{1}{e^{\epsilon_i/kT} - 1} = \int_0^\infty \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1} \equiv N_{\text{exc}}^{\text{max}}$$

Kondensacja ma miejsce gdy $N_{\text{exc}}^{\text{max}} < N_{\text{tot}}$, $T_c \approx 2 \text{ K}$ dla helu

Liczby obsadzeń dla bozonów dla bardzo niskich temperatur

Kondensacja Bosego-Einsteina



Poniżej temperatury krytycznej T_c ($T_c \approx 2$ K dla helu) obsadzenie stanu podstawowego N_0 ma wielkość makroskopową i dąży do N dla $T = 0$.

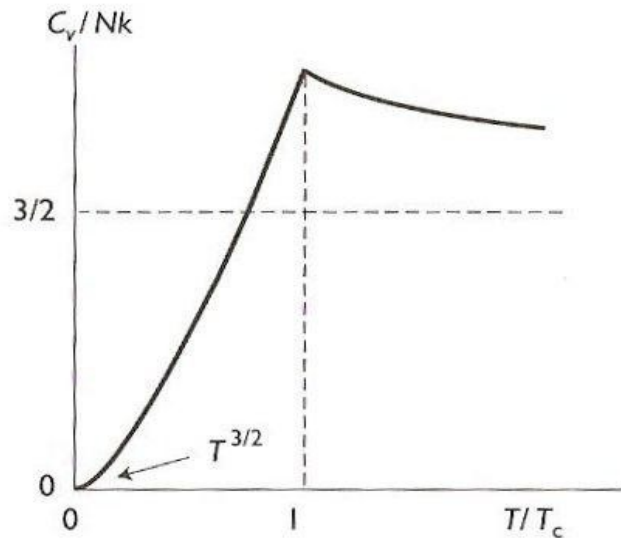
Łączne obsadzenie stanów wzbudzonych N' spada szybko do zera dla $T < T_c$.

Pojemność cieplna idealnego gazu Bosego

$$C_V^{\text{tr}} = B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} + \dots$$

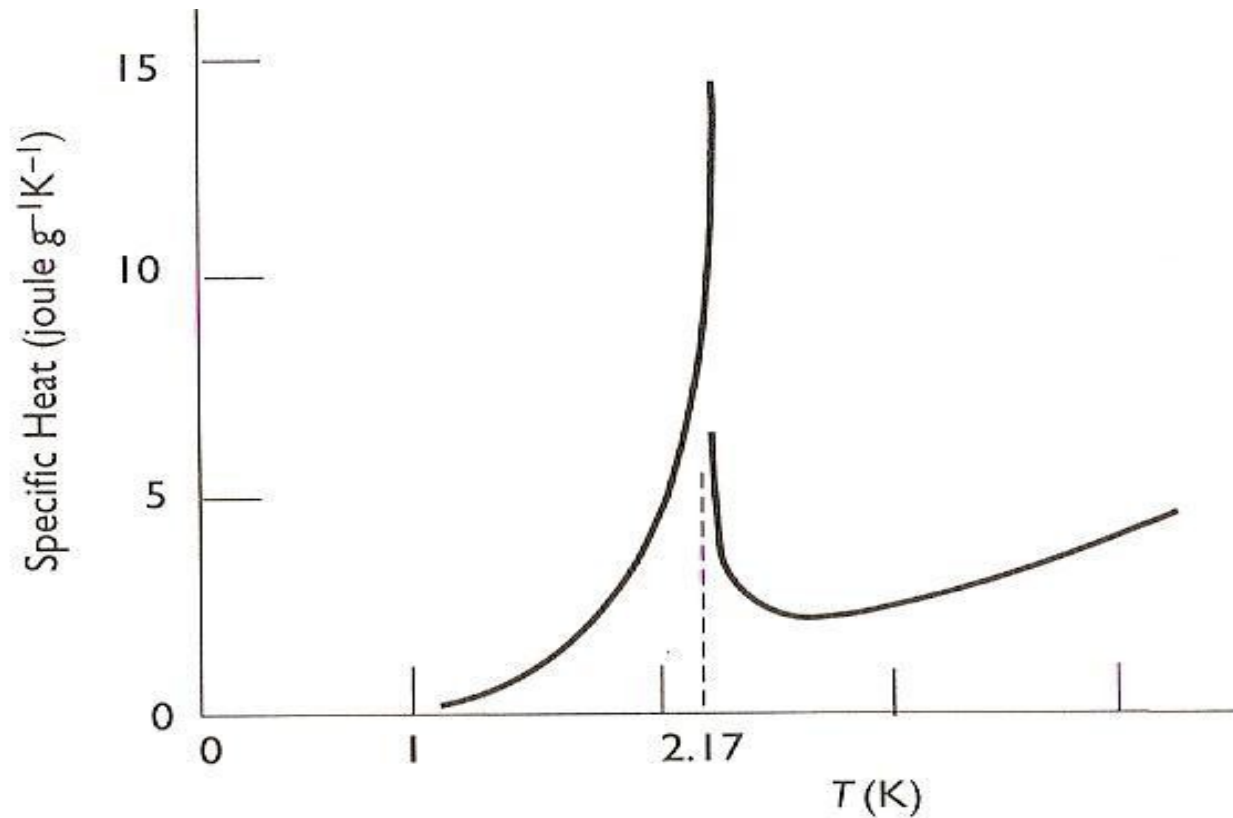
gdzie T_c to temperatura krytyczna kondensacji Bose-Einsteina

$$T_c = \frac{\hbar^2}{2\pi m k} \left[\frac{\rho}{\zeta(3/2)} \right]^{2/3} \quad \text{a} \quad B = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$$



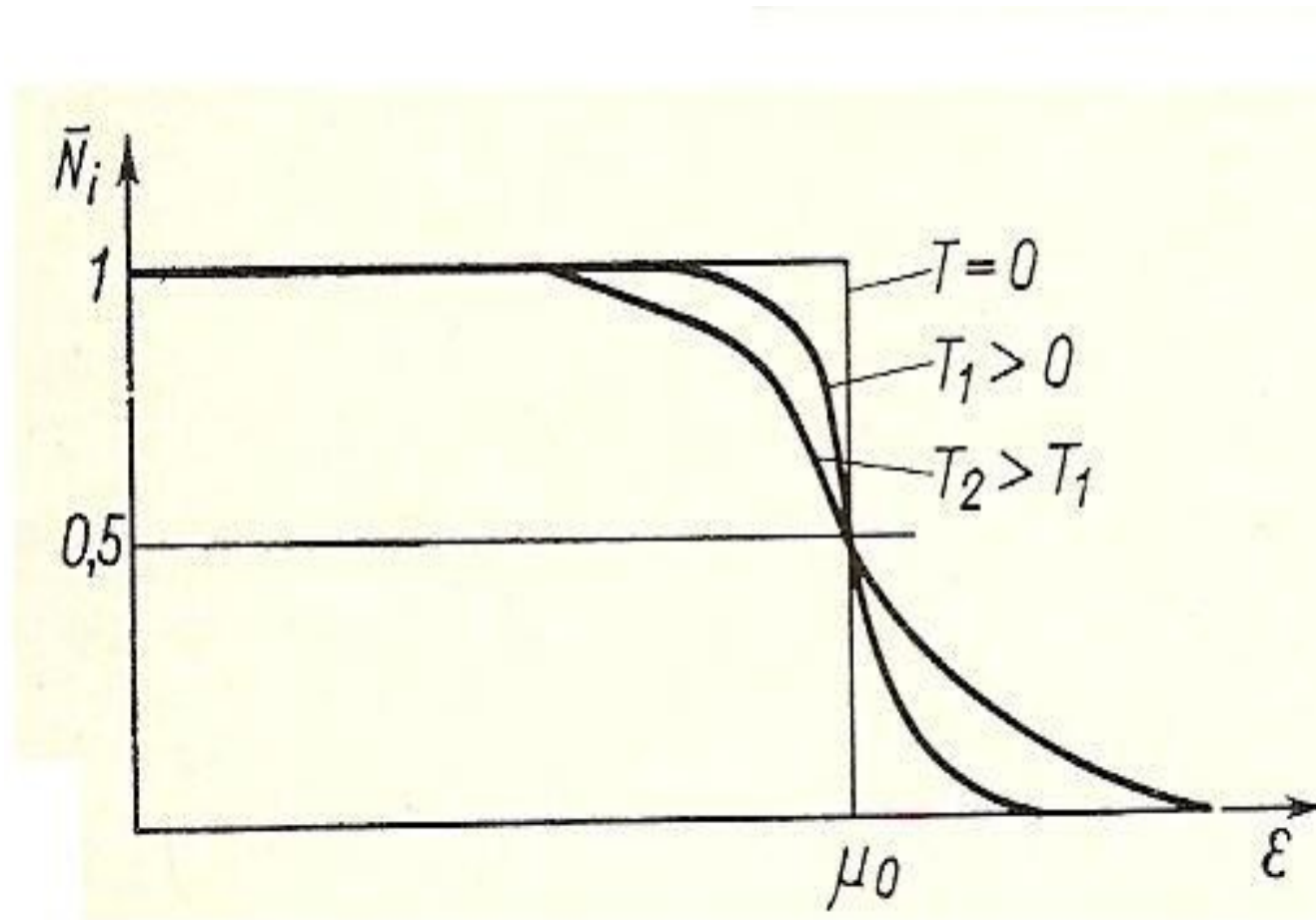
Dla bezmasowych bozonów (fotony, fonony) $C_V \sim (T/T_c)^3$, gdzie $T_c \sim hc\rho^{1/3}/k$.

Pojemność cieplna helu 4



Przejście lambda dla $T=2.17$ K (Willem Keesom i Mieczysław Wolfke - 1928).

Liczby obsadzeń dla fermionów dla bardzo niskich temperatur

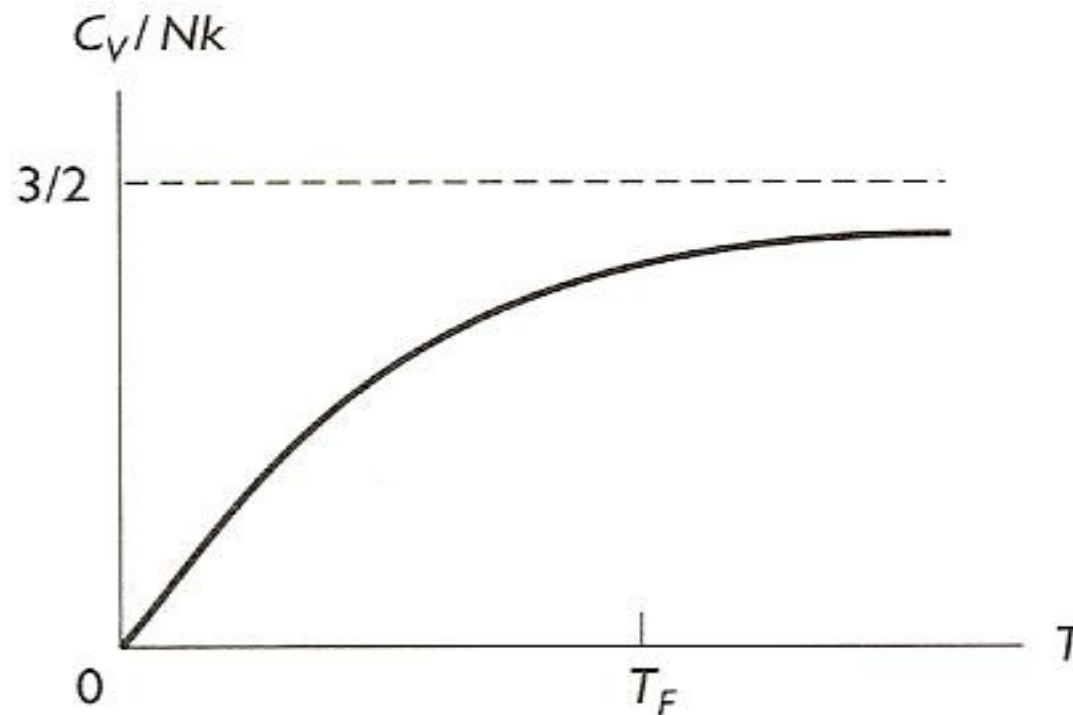


Pojemność cieplna idealnego gazu Fermiego

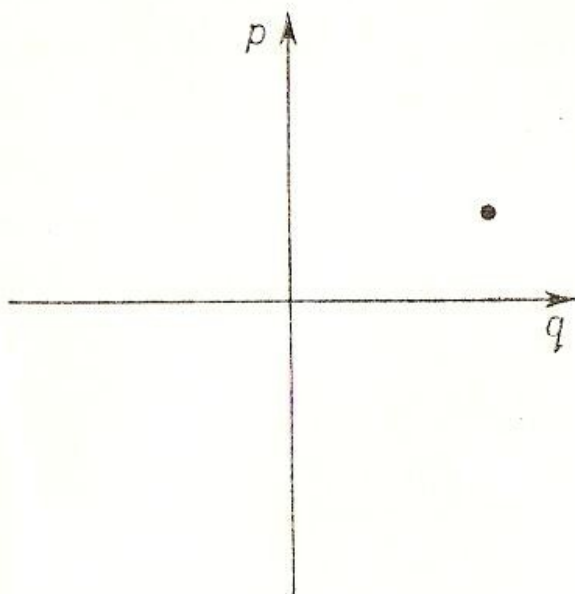
$$C_V^{\text{tr}} = \frac{1}{2}\pi^2 \frac{T}{T_F} + \dots$$

gdzie T_F to tzw. temperatura Fermiego

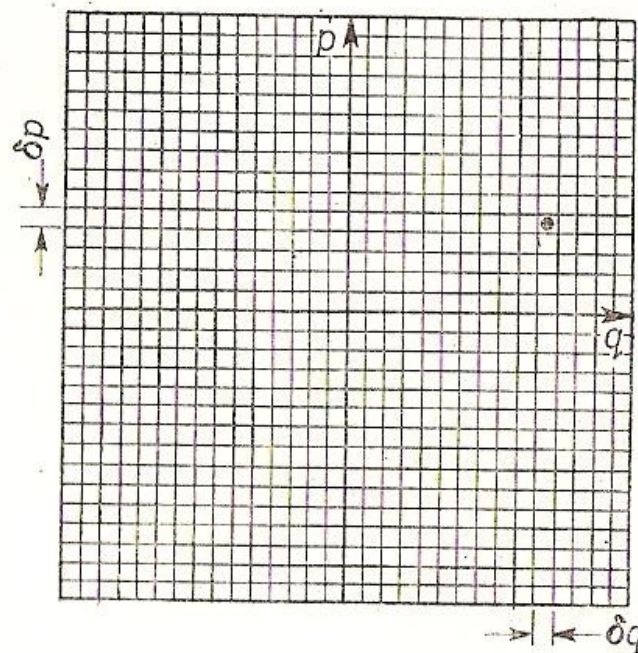
$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 \rho}{2S + 1} \right)^{2/3} \quad \rho = \frac{N}{V}$$



Przybliżenie klasyczne. Dyskretyzacja przestrzeni fazowej



Klasyczna dwuwymiarowa przestrzeń fazowa dla pojedynczej cząstki poruszającej się w przestrzeni jednowymiarowej.



Dwuwymiarowa przestrzeń fazowa z rysunku poprzedniego została tu podzielona na jednakowe komórki o „objętości” $\delta p \delta q = h_0$.

Przybliżenie klasyczne. Rozkład kanoniczny

Dokonujemy dyskretyzacji $6N$ wymiarowej przestrzeni fazowej (przestrzeni γ). Wszystkie ogólne wzory na rozkłady mikrokanoniczny, kanoniczny i wielki kanoniczny pozostają słuszne. W przypadku rozkładu kanonicznego mamy:

$$P_i = \frac{1}{Z_{\text{clas}}} e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{1}{Z_{\text{clas}}} e^{-\mathcal{H}(p_i, r_i)/kT}$$

gdzie p_i i r_i są pędami i współrzędnymi przestrzennymi i -tej komórki w przestrzeni γ , a $\mathcal{H}(p, r)$ jest klasyczną funkcją Hamiltona:

$$\mathcal{H}(p, r) = p^2/2m + V(r).$$

Gęstość prawdopodobieństwa $\rho(p_i, r_i)$ dana jest wówczas wzorem

$$\rho(p_i, r_i) = P_i/\delta\tau_\gamma$$

gdzie $\delta\tau_\gamma$ jest objętością jednej komórki. Stąd

$$\rho(p, r) = C e^{-\mathcal{H}(p, r)/kT}$$

gdzie C jest stałą normalizacyjną. Wyciągnięcie $\rho(p, r)$ po współrzędnych r i po pędach wszystkich cząstek za wyjątkiem jednej daje rozkład prędkości Maxwella (słuszny także dla cieczy):

$$\rho(p) = C e^{-p^2/2mkT} \quad \text{lub} \quad \rho(v) = C' e^{-mv^2/2kT}$$

Przybliżenie klasyczne. Suma statystyczna

Klasyczną sumę statystyczną możemy obliczyć następująco:

$$Z_{\text{clas}} = \sum_i e^{-\mathcal{H}(p_i, r_i)/kT} = \frac{1}{\delta\tau_\gamma} \sum_i e^{-\mathcal{H}(p_i, r_i)/kT} \delta\tau_\gamma = \frac{1}{\delta\tau_\gamma} \int_\gamma e^{-\mathcal{H}(p, r)/kT} d\tau_\gamma$$

W mechanice klasycznej objętości komórki $\delta\tau_\gamma$ nie da się ustalić. Można ją jednak wyznaczyć z warunku $Z_{\text{clas}} = Z_{\text{quant}}$ dla gazu idealnego jednoatomowego. Z_{quant} znamy, Z_{clas} łatwo obliczamy gdy $V(r) = 0$. Dostajemy wtedy

$$\delta\tau_\gamma = h^{3N}$$

pod warunkiem, że podzielimy Z_{clas} przez $N!$ Jest to niezbędne gdyż jednemu mikrostanowi odpowiada nie jedna komórka lecz $N!$ komórek różniących się permutacjami cząstek. Ostatecznie,

$$Z_{\text{clas}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_\gamma e^{-\mathcal{H}(p, r)/kT} d\tau_\gamma$$

Wewnętrzne stopnie swobody lepiej obliczać kwantowo korzystając ze znanej nam już kwantowej sumy statystycznej dla gazu idealnego $Z = Z_{\text{quant}}^{\text{id}}$. Wtedy:

$$Z_{\text{quasi-clas}} = Z_{\text{quant}}^{\text{id}} Z_N \quad \text{gdzie} \quad Z_N = \frac{1}{V^N} \int e^{-V(r)/kT} dr$$

Całkę konfiguracyjną Z_N obliczamy analitycznie (Maria Geppert-Mayer) lub numerycznie metodą Monte Carlo (Nicholas Metropolis).