Kapitola 1: Výpočty z Boltzmannova rozdělení

V tomto ročníku budeme k mnoha výpočtům používat Boltzmannovo rozdělení – ať už půjde o výpočty pravděpodobností nebo středních hodnot energií. Jak ale Boltzmannovo rozdělení interpretovat?

Boltzmannovo rozdělení nám říká, že energie vybrané hladiny exponenciálně ovlivňuje pravděpodobnost, s jakou se systém bude na této hladině nacházet. Čím vyšší je energie hladiny v porovnání s energiemi ostatních hladin, tím menší je pravděpodobnost obsazení. Pokud se podíváme na vzorec pravděpodobnosti obsazení dané hladiny,

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{A}, \tag{1}$$

zjistíme, že v čitateli je právě tato exponenciální závislost.

Ve jmenovateli je pak normalizační konstanta, která je součtem všech členů, kterými přispívají jednotlivé hladiny. (Součet všech pravděpodobností musí být jedna.)

$$A = \sum_{j=1}^{N} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}, \tag{2}$$

Pokud výraz pro normalizační konstantu dosadíme do (1), získáme stejný vzorec pro pravděpodobnost jako je ve vzorečkovníku.

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^{N} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} \tag{3}$$

Co když ale půjde o systém, který má k dispozici více hladin o stejné energii?

Vezměme si jako příklad systém s jednou hladinou o energii E_1 a dvěma hladinami o energii E_2 (E_{2A} a E_{2B}). Pokud nás bude zajímat pravděpodobnost obsazení hladiny o energii E_1, dosazením do vzorce pro pravděpodobnost získáme:

$$P_1 = \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{2A}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{2B}}{k_B T}}} \tag{4}$$

Protože je ale energie dvou vyšších hladin stejná, můžeme vzorec přepsat následujícím způsobem:

$$P_1 = \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 2 \cdot e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} \tag{5}$$

Pokud by nás zajímala pravděpodobnost obsazení jedné specifické hladiny o energii E_2, bude vzorec vypadat takto:

$$P_{2A} = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 2 \cdot e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} \tag{6}$$

Pokud by nás zajímala pravděpodobnost obsazení jakékoliv hladiny o energii E_2, musíme započítat, že při této energii jsou k dispozici hladiny dvě (degenerace!), a tak bude vzorec vypadat takto:

$$P_2 = \frac{2 \cdot e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 2 \cdot e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} \tag{7}$$

Proto lze obecný vzorec pro pravděpodobnost napsat následujícím způsobem (pokud nás vždy zajímají všechny hladiny o dané energii):

$$P_k = \frac{g_k \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{\sum_{l=1}^{N} g_l \cdot e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} \tag{8}$$

Kde g_k je degenerace hladin o energii E_k.

Se vzorcem pro střední hodnotu energie je to stejné.

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N} E_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{j=1}^{N} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}} \tag{9}$$

lze přepsat jako:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{k=1}^{N} g_k \cdot E_k \cdot e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{\sum_{l=1}^{N} g_l \cdot e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} \tag{10}$$

V prvním případě musíme započítat každou hladinu při každé hodnotě energie, ve druhém případě degenerace rovnou započítá všechny hladiny o dané energii.

A co vlastně tento výpočet střední energie znamená? Jde o vážený průměr energií hladin v závislosti na pravděpodobnosti jejich obsazení. Když se podíváme důkladněji, zjistíme, že:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{N} E_i \cdot P_i \tag{11}$$

Kapitola 2: Jak řešit složité rovnice pomocí kalkulačky

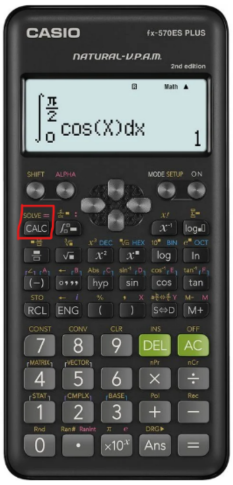
V tomto studijním textu se podíváme na to, jak pomocí kalkulačky řešit rovnice, které by bylo velmi nepraktické nebo nemožné řešit na papíře.

Obsah

1. Doporučené kalkulačky

Nejdostupnějšími kalkulačkami, které zvládají řešit rovnice, jsou CASIO 991 a CASIO 570. Není třeba mít jeden z těchto konkrétních modelů, ale jakoukoliv kalkulačku, která (obecné) rovnice umí řešit. To můžete poznat například tak, že je na kalkulačce tlačítko *solve* a tlačítko, kterým můžeme **napsat** znak „=“. Vizte obrázek 1.

Pokud takovou kalkulačku nemáte, doporučujeme Vám sehnat si CASIO 991 nebo CASIO 570. CASIO 991 má pokročilejší funkce, ale je trochu dražší a vystačíte si i s CASIO 570.



Obrázek 1: Kalkulačka, která umí řešit rovnice

2. Úvod do řešení rovnic na kalkulačce

2.1. Přehled metod řešení rovnic

K řešení rovnic pomocí kalkulačky můžete typicky využít jednu ze dvou metod:
Metoda A: řešení předepsaného tvaru rovnice
Metoda B: řešení jakéhokoliv tvaru rovnice

2.1.1: *Metoda A:* řešení předepsaného tvaru rovnice

Tuto metodu můžete využít k řešení rovnic, které jste upravili do předepsaného tvaru. Např. kvadratickou rovnici ve tvaru

$$ax^2 + bx + c = 0.$$

Podobně by pak vypadaly polynomy vyšších řádů, kde běžné kalkulačky dnes často zvládnou i kubické a kvartické rovnice. Na to, jak tato metoda vypadá, se můžete podívat třeba v tomto videu: https://www.youtube.com/shorts/TQfCjzPJWYg I když byste tuto metodu mohli použít na řešení některých úloh letošní ChO, může to být zdlouhavější kvůli nutnosti upravit rovnici do vhodné podoby. Ale obecně je tato metoda užitečná.

2.1.2 *Metoda B:* řešení jakéhokoliv tvaru rovnice

Tuto metodu můžete využít k řešení rovnic v jakémkoliv tvaru, např.

$$\frac{1}{\ln x} = x^2.$$

Postup:
1. Napíšete danou rovnici do kalkulačky.
2. Odhadnete řešení dané rovnice.
3. Poprosíte kalkulačku o výsledek (zmáčknete tlačítko *solve*).
4. Budete se intenzivně modlit, aby to kalkulačka spočítala. *(Tento krok není technicky vyžadovaný, ale důrazně doporučený.)*

Na to, jak tato metoda vypadá, se můžete podívat v tomto videu:
https://www.youtube.com/watch?v=nHFTNqgnCCw&ab_channel=ScottCollins

2.2. Výhody a nevýhody jednotlivých metod

Pokud můžete jednoduše použít *metodu A*, tak ji použijte. Má 3 zásadní výhody:
- Poskytne Vám řešení prakticky hned.
- Poskytne všechna řešení dané rovnice.
- Poskytne i komplexní (nereálná) řešení.

Nevýhodou této metody je, že musíte upravit rovnici do konkrétního tvaru. To někdy není vůbec možné (např. u $\frac{1}{\ln x} = x^2$) a jindy je to krajně otravné. Např. umí-li kalkulačka řešit *metodou A* rovnici ve tvaru $ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e = 0$ a vy chcete vyřešit rovnici $30 = \frac{(x-5)(x+3)(x-7)^2}{(x-2)(x+8)(x-1)^2}$, tak můžete zkusit upravit rovnici, kterou máte, do tvaru $ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e = 0$. A nebo můžete použít *metodu B*, kterou lze řešit rovnice v jakémkoliv tvaru. Bohužel tato metoda má zásadní limitace:

- Někdy Vám napíše „cannot solve“, i když řešení existuje.
- Než Vám kalkulačka poskytne výsledek, můžete si počkat třeba deset sekund.
- Neposkytne komplexní (nereálné) řešení.
- Poskytne pouze jedno řešení i u rovnic, které mají více řešení.

Aby pro Vás řešení fyzikálně-chemické části tohoto ročníku ChO bylo dostatečně napínavé, připravili jsme si pro Vás několik příkladů, které budou vyžadovat řešení rovnic *metodou B*. Nebojte se ale! I když *metoda B* zní nespolehlivě, tak není zcela náhodná a můžete značně zvýšit šance jejího úspěchu. Jak? Na to se podíváme v další sekci.

2.3. Jak se chová metoda B?

Na rozdíl od metody A používá kalkulačka pro metodu B numerický iterativní algoritmus. Kvůli tomu má výše zmíněné limitace.

2.3.1. Rovnice s jedním řešením

To, zda Vám *metoda B* poskytne výsledek, závisí na *složitosti rovnice* a na *blízkosti počátečního odhadu k výsledku. Složitost rovnice* chápejte intuitivně takto: čím více je v rovnici speciálních funkcí (exponenty, logaritmy, siny atp.) a čím více jsou nakombinované, tím je složitější.

Čím složitější rovnice, tím blíže musí být Váš odhad výsledku, aby kalkulačka poskytla řešení.

Např. rovnici $x - 3 = 5$ kalkulačka vyřeší okamžitě, i když Váš počáteční odhad bude $x = 10^{95}$. Ale pokud se Váš počáteční odhad bude lišit od výsledku o více než 5 pro rovnici $\frac{1}{\ln x} = x^2$, kalkulačka ji nevyřeší. (Tady záleží na modelu kalkulačky.)

2.3.2. Rovnice s více řešeními

Má-li rovnice více řešení, *metoda B* poskytne pouze jedno z nich. Není však zcela náhodné, které Vám dá. Nejpravděpodobnější je, že poskytne řešení, které je nejblíže Vašemu počátečnímu odhadu. To si můžete sami vyzkoušet na rovnici $x^3 - 100x = 0$, která má řešení -10, 0 a 10. Zadejte si pár počátečních odhadů a uvidíte, které z řešení vám kalkulačka nabídne.

3. Co je třeba pro řešení fyzikálně chemické části tohoto ročníku ChO

Ve fyzikálně-chemické části tohoto ročníku ChO se pravděpodobně setkáte s rovnicemi, které budou řešitelné *metodou A*, ale bude mnohem rychlejší je řešit *metodou B*. Zároveň budou mít více řešení, a aby Vám kalkulačka poskytla výsledek, budete muset mít dobrý počáteční odhad.

3.1. Odhad řešení rovnice pomocí fyzikálního kontextu

Nemusíte se však bát. K počátečnímu odhadu řešení Vám poslouží fyzikální kontext rovnice. Pokud hledáte molární zlomek látky, tak víte, že řešení musí být v intervalu 0 až 1. Pokud hledáte molární zlomek produktu v reakci, která má standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G° =- 40$ kJ mol^{-1} při pokojové teplotě, můžete tušit, že řešení bude pravděpodobně v intervalu 0,95 až 1, protože to odpovídá rovnovážně konstantě $K = 10^7$ – reakce, která má silnou preferenci pro produkty.

Počáteční odhad lze také hledat systematicky pomocí tzv. *table mode* na kalkulačce.

3.2. Odhad řešení rovnice pomocí table mode

3.2.1. Co je *table mode*?

Table mode umožňuje zadefinovat funkci *f*(*x*) a získat její hodnoty pro různé hodnoty *x*.

Ukázku můžete najít v tomto videu:
https://m.youtube.com/watch?v=d4eduAzs-8k&pp=ygUUQ2FzaW8gdGFibGUgZnVuY3Rpb24%3D

3.2.2. Jak použít *table mode* k odhadu řešení rovnice?

Rovnici, pro kterou hledáme odhad výsledku, přepíšeme do tvaru *f*(*x*) = 0 a najdeme hodnotu *x*, pro kterou je *f*(*x*) blízko nule. Z tohoto počátečního bodu by pak metoda B už snad měla najít požadované řešení.

Pojďme si to vyzkoušet na řešení rovnice $\frac{1}{ln\,x} = x^2$

1. V *table mode* zadefinujeme funkci $f(x) = \frac{1}{ln\,x} - x^2$.
2. Zvolíme interval hodnot *x*, které do funkce dosadíme (např. 0,1 až 3 s krokem 0,1).
3. Vygenerujeme tabulku a najdeme hodnotu *x*, pro kterou je *f*(*x*) nejblíže nule. Vidíme, že to platí pro *x* = 1,5, kde *f*(1,5)=0,216.
4. (Pokud je to potřeba, lze zopakovat kroky 2-3 pro nalezení *x*, pro které je *f*(*x*) ještě blíže nule.)
5. Zadáme kalkulačce rovnici $\frac{1}{ln\,x} = x^2$ k řešení s počátečním odhadem 1,5 a obdržíme řešení *x* = 1,5316.

To je vše, co je potřeba říci o řešení rovnic. Ještě se podíváme na jeden trik, kterým můžete ušetřit čas při řešení fyzikálně chemických úloh tohoto ročníku ChO.

3.3. Používání předdefinovaných konstant

Ve statistické termodynamice se setkáte s příklady, ve kterých odvodíte složitý výraz, do kterého budete muset dosadit vícekrát za jednu proměnou (např. za teplotu). V takovém případě můžete ušetřit čas tím, že místo psaní výrazu s konkrétní hodnotou dané proměnné napíšete výraz pomocí definovatelné konstanty, např A (ALPHA + tlačítko „(-)" na obrázku 1).*

Pojďme to ilustrovat na příkladu:

Představte si, že byste museli spočítat $Y = x + x^2 + x^3 + x^4 + x^5 + x^6 + x^7 + x^8$ pro hodnoty x = 2, 3, 4, 5, 6 a 7.

Jsou dva způsoby, jak to řešit:

Pomalejší způsob:

1. Napíšete do kalkulačky „2 + 2^2 + 2^3 + 2^4 + 2^5 + 2^6 + 2^7 + 2^8" a zmáčknete „=".
2. Napíšete do kalkulačky „3+ $3^2 + 3^3 + 3^4 + 3^5 + 3^6 + 3^7 + 3^8$" a zmáčknete „=".
3. … opakujete pro hodnoty 4, 5, 6 a 7.

Rychlejší způsob:

1. Pomocí funkce *store* (SHIFT + RCL na obrázku 1) zadefinujete konstantu A = 1 (tj. dejte 1, pak „=". Kalkulačka ukáže jedna. Pak zmáčkněte SHIFT, a pak RCL. A pak „(−)". Na displeji se vám ukáže Ans→A. Pokud po sobě zmáčknete 1, SHIFT, RCL a „(−)", ukáže se vám místo toho 1→A. Oba způsoby zajistí, že A = 1.)
2. Do kalkulačky napíšete „$A + A^2 + A^3 + A^4 + A^5 + A^6 + A^7 + A^8$" a zmáčknete „=".
3. Pomocí funkce *store* (SHIFT + RCL na obrázku 1) předefinujete konstantu A na A = 2.
4. Pomocí šipek se odnavigujete zpátky na výraz „$A + A^2 + A^3 + A^4 + A^5 + A^6 + A^7 + A^8$" a zmáčknete „=". (Místo psaní celého výrazu znovu Vám stačí párkrát zmáčknout šipku nahoru.)
5. … opakujete pro hodnoty 4, 5, 6 a 7.

Pozor, mezi jednotlivými kroky nesmíte zmáčknout tlačítko „ON" / vypnout a zapnout kalkulačku. Jinak byste museli celý výraz napsat znovu. Obrazovku musíte resetovat pomocí tlačítka „AC".

*Ve většině případů bude ale nejrychlejším postupem dosadit do exponentů rovnou desetinné číslo po vydělení teplotou - zvlášť v případech, kdy teploty budou rovny 1 K, 10 K, 100 K, atd.

4. Příklady

Pokud byste si chtěli procvičit řešení rovnic pomocí kalkulačky, můžete tak učinit na následujících příkladech.

U všech rovnic platí, že *K* reprezentuje rovnovážnou konstantu a *x* reprezentuje zlomek zreagovaných reaktantů v rovnováze.
Výsledek *x* = 1 by znamenal, že v rovnováze jsou přítomny pouze produkty.
Výsledek *x* = 0 by znamenal, že v rovnováze jsou v dané reakci přítomny pouze reaktanty.

Každou z následujících rovnic vyřešte pro hodnoty rovnovážné konstanty:
$K = 10^5; 20; 1; 0,05; 10^{-5}$ a tlaku $\frac{p}{p°} = 10; 1; 0,1$

1. $$K = \frac{\left(\frac{3x}{2+x}\right)^3}{\left(\frac{1-x}{2+x}\right)\left(\frac{1-x}{2+x}\right)}$$

Odpovídá reakci A (aq) + B (aq) → 3 C (aq)

2. $$K = \frac{\left(\frac{x}{3-2x}\right)}{\left(\frac{1-x}{3-2x}\right)\left(\frac{2-2x}{3-2x}\right)^2}\left(\frac{p}{p°}\right)^{-2}$$

Odpovídá reakci A (g) + 2 B (g) → C (g)

3. $$K = \frac{\left(\frac{x}{5-4x}\right)}{\left(\frac{1-x}{5-4x}\right)\left(\frac{2-2x}{5-4x}\right)^2\left(\frac{2-2x}{5-4x}\right)^2}\left(\frac{p}{p°}\right)^{-4}$$

Odpovídá reakci A (g) + 2 B (g) + 2 C (g) → D (g)

4. $$K = \frac{\left(\frac{x}{2+x}\right)\left(\frac{2x}{2+x}\right)^2}{\left(\frac{2-2x}{2+x}\right)^2}\left(\frac{p}{p°}\right)$$

Odpovídá reakci 2 A (g) → B (g) + 2 C (g)