Klasická partiční funkce

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

Molekulová partiční funkce

↓

Energetické hladiny ε_j – v klasické limitě přechází na spojitou funkci

$$q_{class} \sim \int \ldots \int e^{-\beta H(p,q)} dpdq$$

H ... Hamiltonova funkce (p, q)

Monoatomický plyn:

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

$$q_{class} \sim \int \ldots \int e^{-\frac{\beta\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{2m}} dpdq = V\left\{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp\right\}^3 = \left(2\pi mkT\right)^{3/2} V$$

Tuhý rotor:

$$H = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

$$q_{rot} \sim \int_{-\infty}^{\infty}\int dp_\theta dp_\phi \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta e^{-\beta H} = \left(8\pi^2 IkT\right)$$

„Klasická“ fce – chybí h^{-s}

Klasický limit: $$Q = \frac{1}{N!h^{sN}} \int \ldots \int e^{-\beta H(p,q)} dpdq$$

Hamiltonova funkce pro systém interagujících molekul.

Monoatomický plyn: $$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{N} \left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \right) + U\left(x_1, y_1, \ldots, z_N \right)$$

$$Q_{class} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N$$

Popis reálných plynů, kapalin

Konfigurační integrál:

$$Z_N = \int_V e^{-U(x_1,\ldots,z_N)} dx_1 \ldots dz_N$$

$$U = 0 \rightarrow Z_N = V^N$$

Klasický limit – vhodný pro popis translačních a rotačních stupňů volnosti

Rozdělení Hamiltoniánu:

$$H = H_{class} + H_{quant} \leftrightarrow q = q_{class} q_{quant}$$

$$Q = Q_{class} Q_{quant} = \frac{Q_{quant}}{N!h^{sN}} \int e^{-\beta H_{class}(p,q)} dp_{class} dq_{class}$$

Systémy interagujících částic

Neideální plyny

Zahrnutí mezimolekulových interakcí – pro jednoduchost uvažujme monoatomický plyn

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \ldots \int e^{-\beta H} dp_1 \ldots dp_N dr_1 \ldots dr_N$$

Integrace přes hybnosti

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{N} \left(p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2 \right) + U\left(x_1, y_1, \ldots z_N\right)$$

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N$$

$$Z_N = \int \ldots \int e^{-U_N/kT} dr_1 dr_2 \ldots dr_N$$

Neideální chování

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \cdots$$

Vyjádření virialních koeficientů z partiční funkce – z konfiguračního integrálu:
B_n závísí na interakci n molekul

STD analýza viriálníc

1	1 – 0.00064 + 0.00000 + … (+0.00000)
10	1 – 0.00648 + 0.00020 + … (-0.00007)
1000	1 – 0.38404 + 0.68788 + … (0.37232)

Viriální koeficienty

$$\Xi(V,T,\mu)=\sum_{N=0}^{\infty}Q(N,V,T)\lambda^N=\sum_{N=0}^{\infty}Q(N,V,T)e^{N\mu/kT}$$

$$\Xi(V,T,\mu)=1+\sum_{N=1}^{\infty}Q_N(V,T)\lambda^N$$

GCE:

$$pV=kT\ln\Xi(V,T,\mu)$$

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

Pro vyjádření stavové rovnice musíme eliminovat závislot na Ξ :
Zavedeme aktivitu *z*

$$\lambda\to 0$$

$$N=\lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{V,T}=\lambda Q_1 \longrightarrow \rho\to\frac{\lambda Q_1}{V}=z$$

$$\Xi(V,T,\mu)=1+\sum_{N=1}^{\infty}\left(\frac{Q_N V^N}{Q_1^N}\right)z^N=1+\sum_{N=1}^{\infty}\left(\frac{Z_N(V,T)}{N!}\right)z^N$$

Vyjádření Ξ z akttivity *z* – nelze pro silně interagující systémy (plazma). Interakce musí být slabší než r^{-3}

$$Z_N=N!\left(\frac{V}{Q_1}\right)^N Q_N$$

V klasické limitě – konfigurační integrál

$$\Xi(V,T,\mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{Z_N(V,T)}{N!} \right) z^N$$

Předpokládáme pro tlak: $p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$

Hledáme jako funkci Z_N

$$b_1 = \left(\frac{1}{1!V} \right) Z_1 = 1$$

$$b_2 = \left(\frac{1}{2!V} \right) \left(Z_2 - Z_1^2 \right)$$

$\dots$

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j$$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\lambda}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{V,T} = \frac{z}{V} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V,T}$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi$$

$$\rho = \frac{z}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)_{V,T}$$

p a ρ jako funkce z^j

Předpokládáme: $z = a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \cdots$

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j$$

$$a_1 = 1$$
$$a_2 = -2b_2$$
$$a_3 = -3b_3 + 8b_2^2$$
$$\ldots$$

$$\Rightarrow z \equiv f\left(\rho^n\right)$$

$$p = kT\sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j$$

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \cdots$$

$$B_2(T) = -b_2 = -\frac{Z_2 - Z_1^2}{2!V}$$

$$B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3V^2}\left[V\left(Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3\right) - 3\left(Z_2 - Z_z^2\right)^2\right]$$

$$\ldots$$

$$Z_N = N!\left(\frac{V}{Q_1}\right)^N Q_N$$

Redukce N-částicového problému na podstatně jednodušší.

Viriální koeficienty – klasická limita (monoatomický plyn)

$$Q_1(V,T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} Z_N = \frac{Z_N}{N!\Lambda^{3N}}$$

Konfigurační integrál

$$Z_N = N!\left(\frac{V}{Q_1}\right)^N Q_N$$

$$\updownarrow$$

$$Q_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{Q_1}{V}\right)^N Z_N$$

$$Z_1 = \int dr_1 = V$$

$$Z_2 = \int\int e^{-U_2/kT} dr_1 dr_2$$

$$Z_3 = \int\int\int e^{-U_3/kT} dr_1 dr_2 dr_3$$

U_2 – pro výpočet druhého viriálního koef.

U_3 – pro výpočet třetího viriálního koef.

Pro monoatomický plyn předpokládáme, že $U_2 = u(r_{12})$
Předpokládáme, že $u(r_{12})$ je nenulové pouze, když atomy jsou blízko (*typy interakcí)*

$$B_2(T) = -\frac{Z_2 - Z_1^2}{2V} = -\frac{1}{2V}\int\int\left[e^{-\beta u(r_{12})} - 1\right] dr_1 dr_2$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V}\int dr_1 \int\left[e^{-\beta u(r_{12})} - 1\right] dr_{12} = -2\pi\int_0^\infty \left[e^{-\beta u(r_{12})} - 1\right] r^2 dr$$

Známe-li u můžeme viriální koeficienty vyhdonotit (analyticky nebo numericky

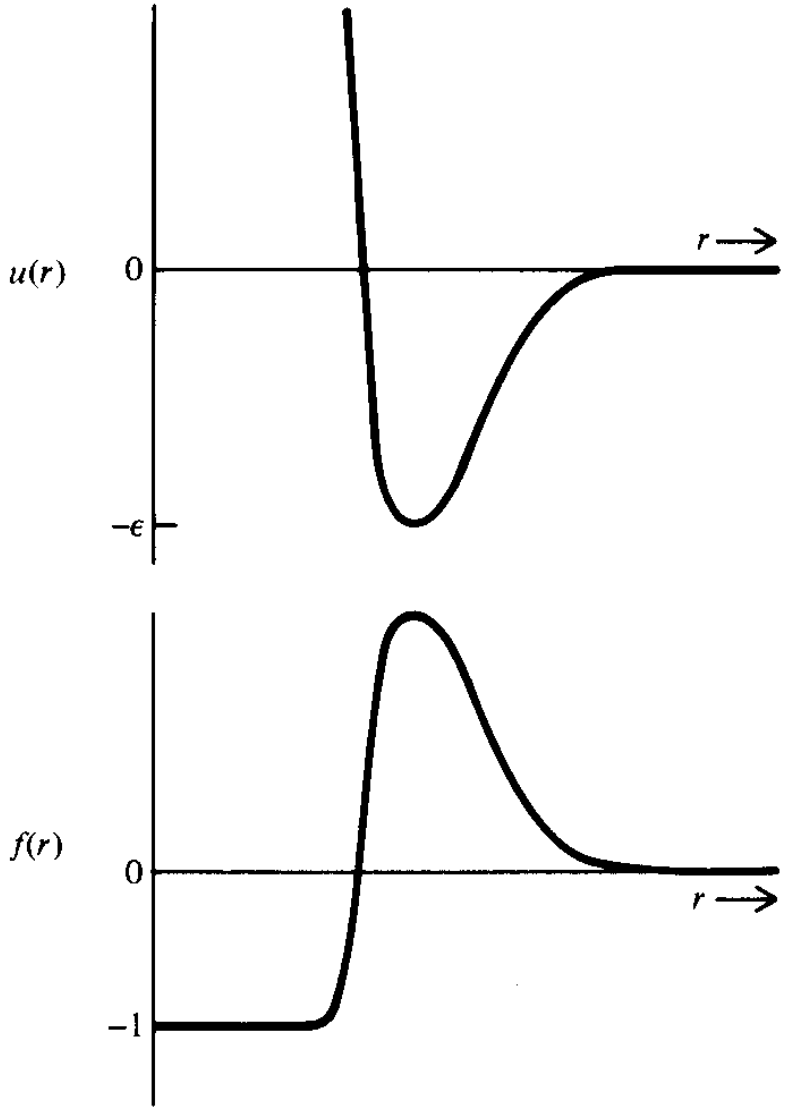
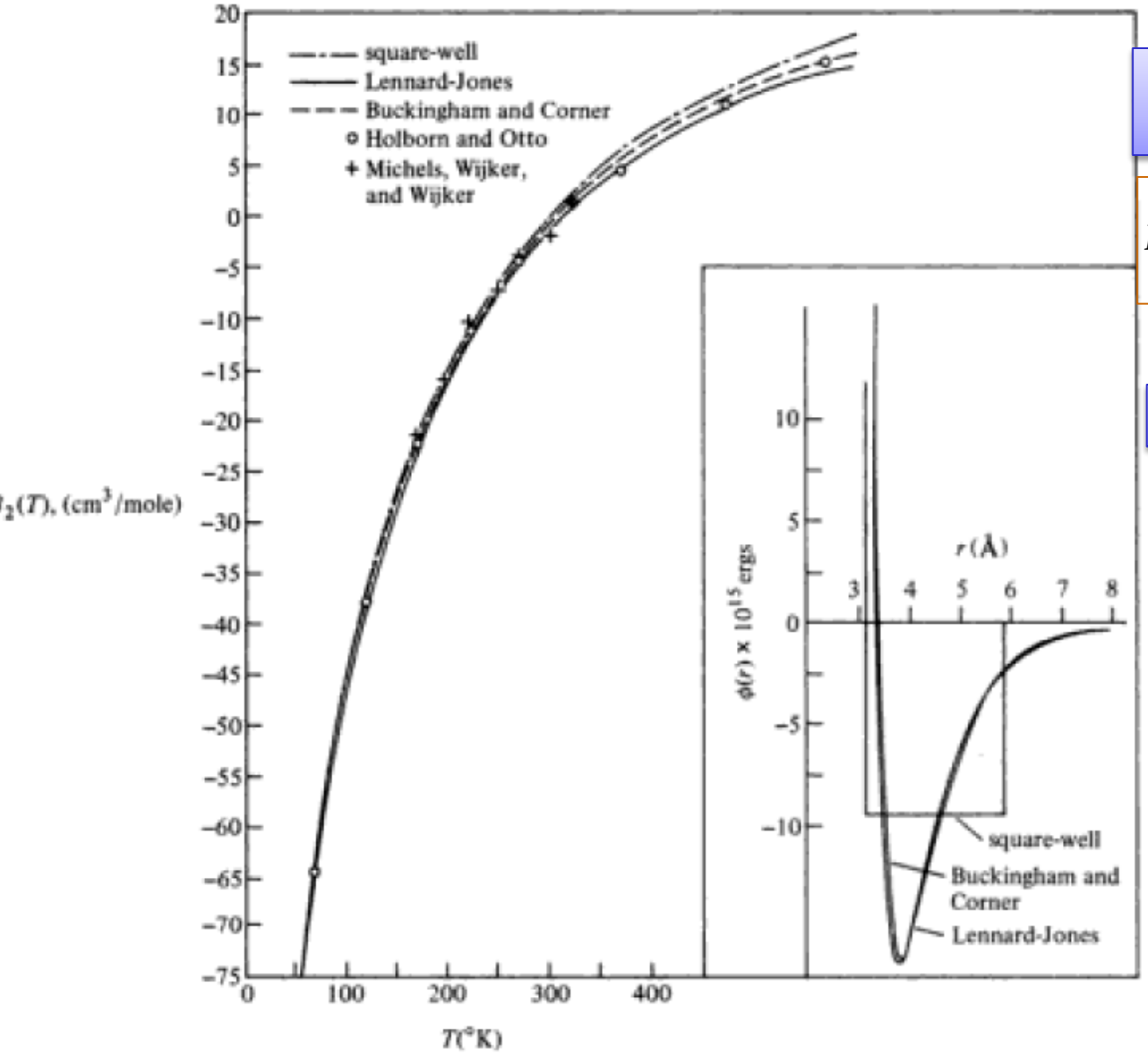


Figure 12–1. **(a) A typical intermolecular potential $u(r)$ and (b) a Mayer f-function $e^{-\beta u(r)} - 1$ plotted versus the intermolecular separation r.**

Pro daný tvar interatomového potenciálu – $B_x(T)$



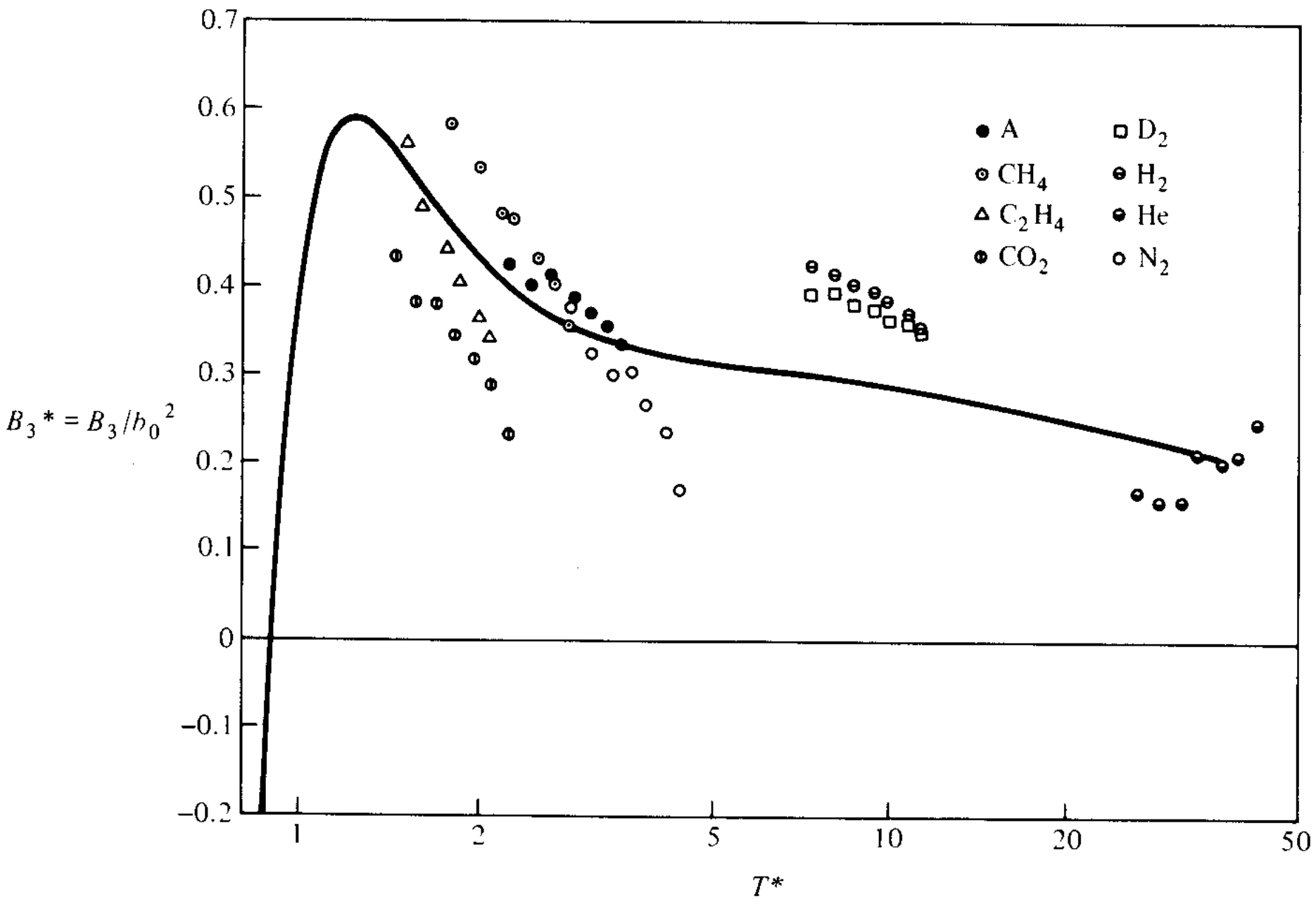
Tuhé koule:
(B_2 nezávisí na T)

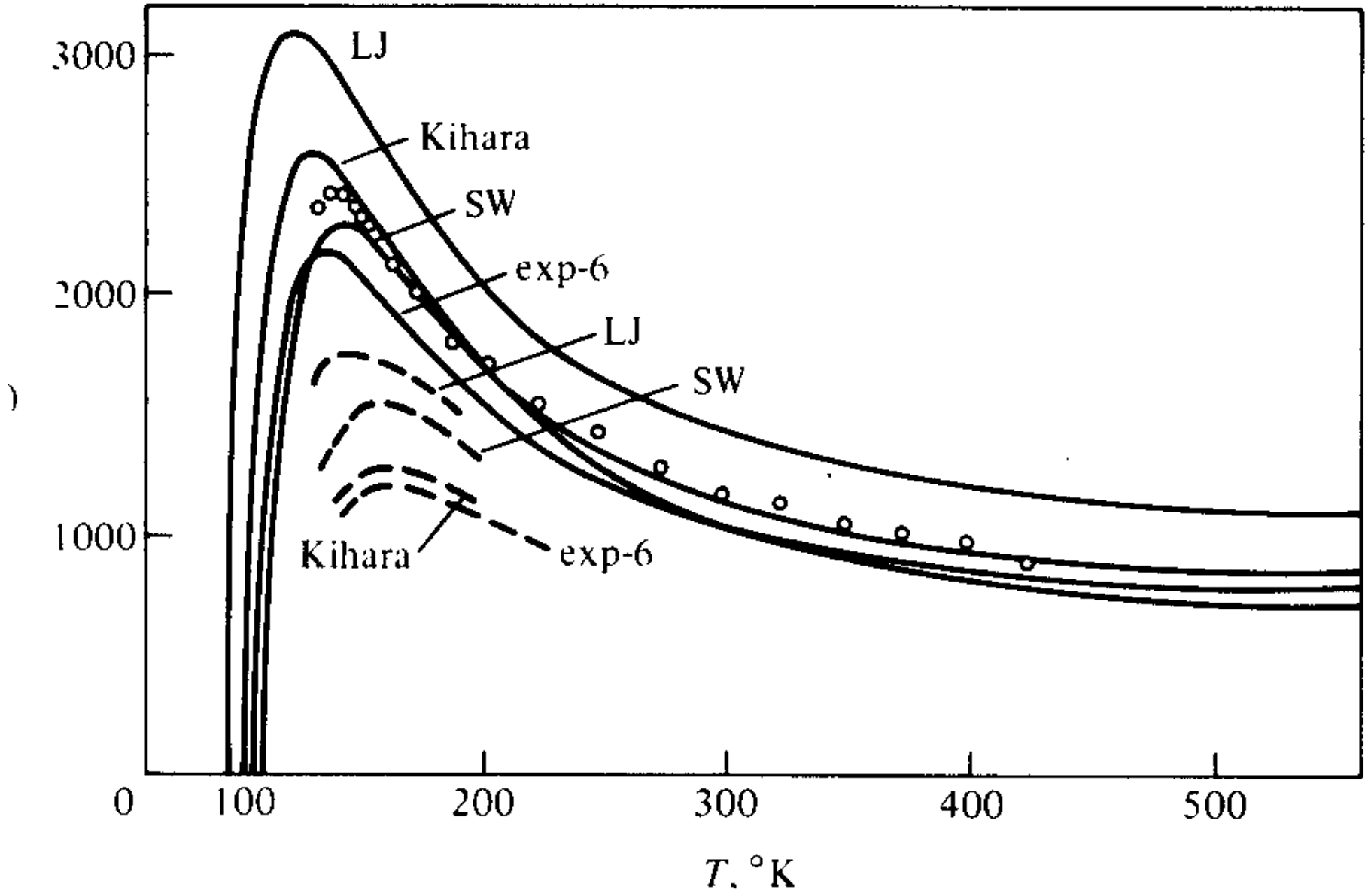
$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int_0^{\sigma}\left(-4\pi r^2 dr\right) = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

„Square-well“ potenciál

$$u(r) = -\varepsilon, \sigma < r < \xi\sigma$$

$$B_2(T) = b_0\left\{1-\left(\lambda^3-1\right)\left(e^{\beta\varepsilon}-1\right)\right\}$$


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
−0.1
−0.2
$B_3^* = B_3/b_0^2$
1
2
5
10
20
50
T^*
A
D_2
CH_4
H_2
C_2H_4
He
CO_2
N_2



B3 koeficient pro argon