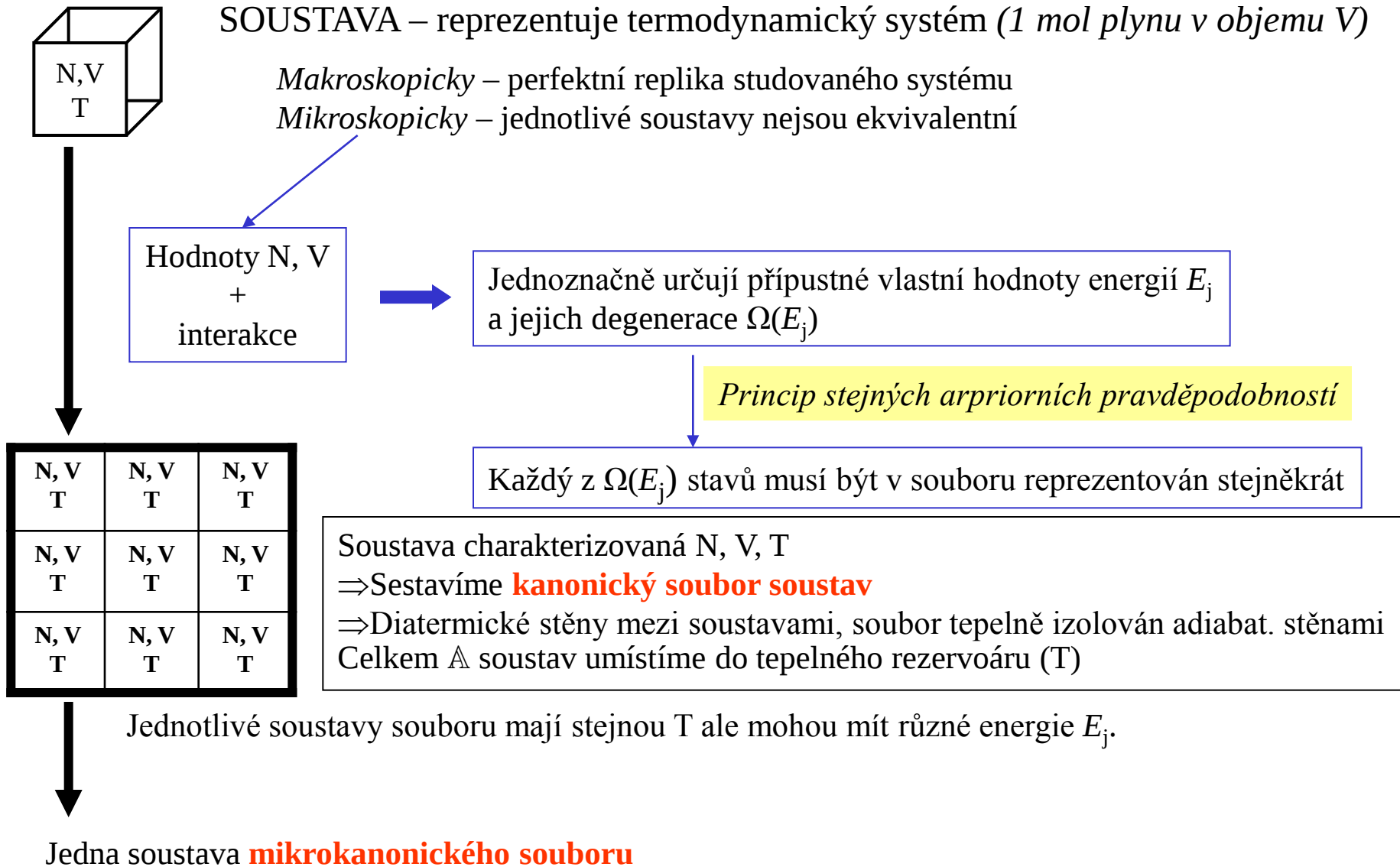


Boltzmanova-Gibbsova formulace statistické termodynamiky



(N, V, T)

N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T
N, V T	N, V T	N, V T

(Sestává z
 $\mathbb{A}$ soustav)

Celý **kanonický soubor** tepelně
izolujeme od okolí
 $\Rightarrow$ Představuje jednu soustavu
mikrokanonického souboru

N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E
N, V E	N, V E	N, V E

$(\mathbb{A}N, \mathbb{A}V, \mathbb{E})$

Jednotlivé soustavy **kanonického souboru** mají
různé energie E_j ,

Musí platit:

$$\sum_j a_j E_j = \mathbb{E}$$

a_j ... Počet realizací soustavy j mající E_j

Podmínka:

$$\sum_j a_j = \mathbb{A}$$

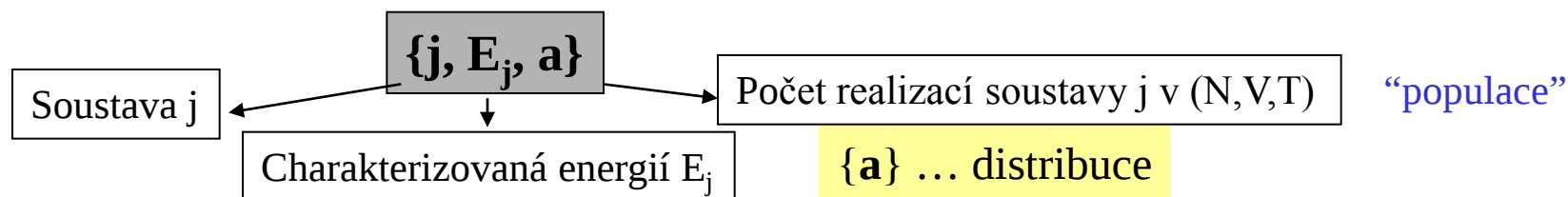
$\{a\}$... distribuce soustav do energetických hladin

Každá soustava **mikrokanonického souboru** má energii $\mathbb{E}$.

Princip stejných apriorních pstí

Každá distribuce $\{a\}$ je stejně pravděpodobná.
Musí mít stejnou váhu v souborovém průměru.

- Všechny E_j musí být uvažovány
- Jednotlivé soustavy (E_j) jsou zastoupeny v kanonickém souboru různým počtem – $\Omega(E_j)$
- $E_j(N, V)$... Zastoupení musí odpovídat degeneraci



Počet možných realizací distribuce **a**

$$W(a) = \frac{\mathbb{A}!}{\prod_k a_k!}$$

Sčítáme přes **a**, tedy všechna možná rozdělení přes všechny soustavy **mikrokanonického souboru**.

Pravděpodobnost, že soustava je ve stavu s rozdělením (**j**, **a_j**, **E_j**)

$$P_j = \frac{\overline{a_j}}{\mathbb{A}} = \frac{1}{\mathbb{A}} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_a W(a)}$$

Počet realizací **kanonické soustavy** ve stavu **j**.

Průměrná hodnota
mechanické veličiny
v kanonickém souboru:

$$\overline{M} = \sum_j M_j P_j$$

Distribuce **a_j** bude mít maximální počet realizací když všechna **a_j** budou stejná.
Pro velká **ℕ** bude distribuce úzká

Nahradíme průměr - použitím pouze distribuce s maximální četností **{a}**

$$P_j = \frac{a_j^*}{\mathbb{A}} = \frac{1}{\mathbb{A}} \frac{W(a^*) a_j^*}{W(a^*)}$$

$$\overline{a_j} = a_j^*$$

Binomická řada

$$(x + y)^N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} x^{N-N_1} y^{N_1} = \sum_{N_1, N_2}^* \frac{N!}{N_1!N_2!} x^{N_1} y^{N_2}$$

(Pouze $N_1 + N_2 = N$)

Binomický koeficient

$$f(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Hledáme maximum funkce

- N_1 i N jsou velká čísla – $f(N_1)$ považujeme za spojitou fci
- $\ln(x)$ je monotónní fce x : hledáme maximum $\ln f(N_1)$

$$\frac{d \ln f(N_1)}{dN_1} = 0 \longrightarrow N_1^* = \frac{N}{2}$$

$$\ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \ln f(N_1)}{dN_1^2} \right)_{N_1=N_1^*} (N_1 - N_1^*)^2 + \dots$$

$= -4/N$

Taylorův rozvoj
První derivace nulová

$$\ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) - \frac{2}{N} \ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) - \frac{2}{N} (N_1 - N_1^*)^2$$

$$\ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) - \frac{2}{N} \ln f(N_1) = \ln f(N_1^*) - \frac{2}{N} (N_1 - N_1^*)^2$$

$$f(N_1) = f(N_1^*) \exp \left\{ -\frac{2(N_1 - N_1^*)^2}{N} \right\}$$



$$f(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{(x - x^*)^2}{2\sigma^2} \right\}$$

Gaussovská distribuce

Standardní odchylka $\sigma \approx \sqrt{N}$

Gaussovské rozdělení – v limitě přechází na delta funkci

Nejpravděpodobnější rozdělení je dobrou reprezentací pro průměrné rozdělení

Totéž se dá ukázat pro polynomický rozvoj: ostré maximum pro koeficient

$$N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N_s = \frac{N}{s}$$

Počet možných realizací distribuce **a**

$$W(a) = \frac{\mathbb{A}!}{\prod_k a_k!}$$

Sčítáme přes **a**, tedy všechna možná rozdělení přes všechny soustavy **mikrokanonického souboru**.

Pravděpodobnost, že soustava je ve stavu s rozdělením (**j**, **a_j**, **E_j**)

$$P_j = \frac{\overline{a_j}}{\mathbb{A}} = \frac{1}{\mathbb{A}} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_a W(a)}$$

Počet realizací **kanonické soustavy** ve stavu **j**.

Průměrná hodnota
mechanické veličiny
v kanonickém souboru:

$$\overline{M} = \sum_j M_j P_j$$

Distribuce **a_j** bude mít maximální počet realizací když všechna **a_j** budou stejná.
Pro velká **ℕ** bude distribuce úzká

Nahradíme průměr - použitím pouze distribuce s maximální četností **{a}**

$$P_j = \frac{a_j^*}{\mathbb{A}} = \frac{1}{\mathbb{A}} \frac{W(a^*) a_j^*}{W(a^*)}$$

$$\overline{a_j} = a_j^*$$

Hledáme distribuci $\mathbf{a}^*$, která maximalizuje $W(\mathbf{a})$ za splnění okrajových podmínek:

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left\{ \ln W(a) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right\} = 0 \longrightarrow -\ln a_j^* - \alpha - 1 - \beta E_j = 0$$

$$a_j^* = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j}$$

$$e^{\alpha'} = \frac{1}{\mathbb{A}} \sum_j e^{-\beta E_j} \longrightarrow P_j = \frac{a_j^*}{\mathbb{A}} = \frac{e^{-\beta E_j(V,N)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(V,N)}}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/kT}$$

Střední hodnota mechanické veličiny:

$$\bar{E}(N, V, T) = \frac{1}{Q} \sum_j E_j(N, V) e^{-E_j(N, V)/kT}$$

Průměrná hodnota
mechanické veličiny
v kanonickém souboru:

$$\overline{M} = \sum_j M_j P_j$$

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

$$\overline{E}(N, V, T) = \frac{1}{Q} \sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}$$

Tlak systému ve stavu j p_j

Práce vykonaná na systému $dE_j = p_j dV$

Změna objemu vyvolaná změnou energetických hladin $p_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N$

$$\overline{p}(N, V, T) = - \frac{1}{Q} \sum_j \left(\frac{\partial E_j(N, V)}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j(N, V)}$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_{N, \beta} &= \dots = -\overline{p} + \beta (\overline{pE}) - \beta \overline{p} \overline{E} \\ \left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta} \right)_{N, V} &= \dots = \overline{E} \overline{p} - (\overline{pE}) \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_{N, \beta} + \beta \left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = -\overline{p}$$

Klasická TD: $\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} \right)_{N, 1/T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \overline{p}}{\partial (1/T)} \right)_{N, V} = -p$

$$\beta = \frac{\text{konst.}}{T}$$

Spojení statistické a klasické termodynamiky:

Entropie:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

$$f(\beta, E_1, E_2, E_3, \dots) = \ln \left\{ \sum_j e^{-\beta E_j} \right\}$$

$$\downarrow$$
$$df =$$

$$d\bar{E} = \sum_j E_j dP_j + \sum_j P_j dE_j$$

$$= \delta q_{rev} - \delta w_{rev}$$

Spojení statistické a klasické termodynamiky:

Entropie:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

$$f(\beta, E_1, E_2, E_3, \dots) = \ln \left\{ \sum_j e^{-\beta E_j} \right\}$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j} d\beta + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_j} dE_j$$

$$df = -\bar{E} d\beta - \beta \sum_j P_j dE_j$$

$$\frac{-\sum_k E_k e^{-\beta E_k}}{Q} = \bar{E}$$

$$\frac{-\beta e^{-\beta E_k}}{Q} = -\beta P_k$$

$$d(f + \beta \bar{E}) = \beta \left(d\bar{E} - \sum_j P_j dE_j \right)$$

$$d(\ln Q + \beta \bar{E}) = \beta \delta q_{rev}$$

Změna vnitřní energie

Rev. teplo
dodané systému

Objemová práce na systému
Změna objemu dV : vyvolá změnu energetických hladin E_j
Je-li původní distribuce a_j : $a_j dE_j$ je práce na systému vykonaná
Sumace – reverzibilní práce vykonaná na systému zprůměrovaná přes soubor

$$d\bar{E} = \sum_j E_j dP_j + \sum_j P_j dE_j$$

$$= \delta q_{rev} - \delta w_{rev}$$

Derivace stavové funkce
 $\Rightarrow \beta$ je integrační faktor q_{rev}

2. Zákon TD

Spojení statistické a klasické termodynamiky:

Entropie:

$$d\bar{E} = \sum_j E_j dP_j + \sum_j P_j dE_j$$

$$= \delta q_{rev} - \delta w_{rev}$$

$$d(f + \beta \bar{E}) = \beta \left(d\bar{E} - \sum_j P_j dE_j \right)$$

Změna vnitřní energie

Objemová práce na systému

Rev. teplo
dodané systému

$$d(\ln Q + \beta \bar{E}) = \beta \delta q_{rev}$$

$$d \left(\ln Q + \frac{\bar{E}}{kT} \right) = \frac{\delta q_{rev}}{kT}$$

$$d \left(k \ln Q + \frac{\bar{E}}{T} \right) = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Plyne přímo z 2. věty TD
 $\rightarrow (dQ/T)$ je totálním diferenciálem
stavové funkce $\rightarrow$ definice entropie S

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Q + const.$$

Konstanta nezávisí na N, V, T
Položíme rovnou nule

Spojení statistické a klasické termodynamiky:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/kT}$$

Kanonická partiční funke

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} =$$



$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} =$$



$$S = \frac{\overline{E}}{T} + k \ln Q + \text{const.}$$



$$A = E - TS$$



Spojení statistické a klasické termodynamiky:

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT}$$

Kanonická partiční funke

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\sum_j E_j e^{-E_j/kT}}{kT^2 Q} = \frac{\bar{E}}{kT^2}$$

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) e^{-E_j/kT}}{kT Q} = \frac{\bar{p}}{kT}$$

$$\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Q + \text{const.}$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

$$A = E - TS$$

$$A(N,V,T) = -kT \ln Q$$

Získáme z kvantové
mechaniky (E_j)

Umožňuje výpočet TD vlastností
z vlastností molekul

$$Q(N,V,T) = \sum_E \Omega(N,V,E) e^{-E(N,V)/kT}$$

Místo přes stavy sčítáme přes energetické hladiny a
násobíme degenerací stavu

2. věta termodynamiky

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q$$

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/kT}$$

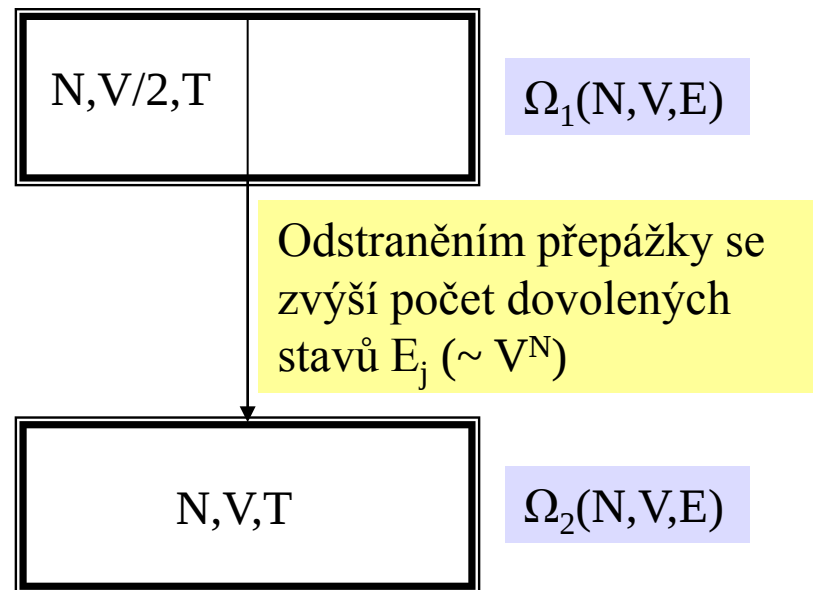
Počet stavů s energií E $\Omega(N, V, E)$ nemůže odstraněním omezení klesnout – původní stavy jsou stále dostupné.

Uvažujme izotermický proces:

$$\Omega_2(N, V, E) \geq \Omega_1(N, V, E)$$

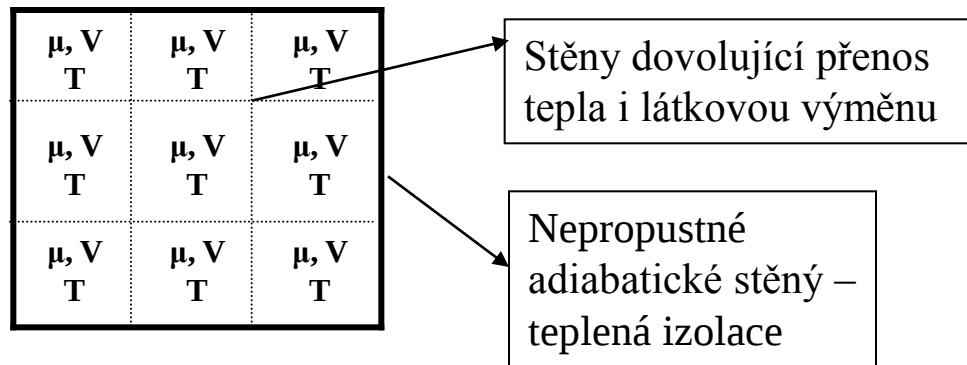
$$Q_2 - Q_1 = \sum_E \{ \Omega_2(N, V, E) - \Omega_1(N, V, E) \} e^{-E/kT} > 0$$

$$\Delta A = A_2 - A_1 = -kT \ln \frac{Q_2}{Q_1} < 0$$



Obecně: odstraněním určitého omezení se zvýší počet dostupných kvantových stavů; populace nových stavů => **spontánní proces**

Velký kanonický soubor (Grand Canonical Ensemble)



a_{Nj} ... Počet soustav v souboru obsahujících N molekul a mající energii E_j

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = \mathbb{A}$$

Počet soustav v souboru

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = \mathbb{E}$$

Celková energie GCE souboru - konstantní

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} N = \mathbb{N}$$

Celkový počet molekul v souboru

Velký kanonický soubor představuje jednu soustavu mikrokanonického systému (N, V, E) .

$\Rightarrow$ Princip apriorních pravděpodobností

Za splnění okrajových podmínek

GCE – podobné jako CE – hledáme nejpravděpodobnější rozdělení.

$$W(\{a_{Nj}\}) = \frac{\mathbb{A}!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!}$$

$$a_{Nj}^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}$$

α

$$P_{Nj}(V, \beta, \gamma) = \frac{a_{Nj}^*}{\mathbb{A}} = \frac{e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Průměrné hodnoty mechanických proměnných v GCE:

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

$$\bar{E}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j E_{Nj}(V) e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \gamma}$$

$$\bar{p}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j \left(- \frac{\partial E_{Nj}}{\partial V} \right) e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \gamma}$$

$$\bar{N}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j N e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right)_{V, \beta}$$

$$\gamma \quad f\left(\beta, \gamma, \left\{E_{Nj}\left(V\right)\right\}\right)=\ln \Xi=\ln \sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}$$

$$df=$$

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

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{\gamma, \{E_{Nj}\}} d\beta + \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \right)_{\beta, \{E_{Nj}\}} d\gamma + \sum_N \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial E_{Nj}} \right)_{\beta, \gamma, E_{Nj}} dE_{Nj}$$

S použitím rovnic pro E, N, p

$$df = -\bar{E}d\beta - \bar{N}d\gamma - \beta \sum_N \sum_j P_{Nj} dE_{Nj}$$

Uvažujme pouze objemovou práci

$$df = -\bar{E}d\beta - \bar{N}d\gamma + \beta \bar{p}dV$$

$$\downarrow +d(\beta \bar{E}) + d(\gamma \bar{N})$$

$$d(f + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}) = \beta d\bar{E} + \beta \bar{p}dV + \gamma d\bar{N}$$

$$TdS = dE + pdV - \mu dN$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\gamma = \frac{-\mu}{kT}$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T} + k \ln \Xi$$

Velký kanonický soubor (Grand Canonical Ensemble)

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-E_{Nj}(V)/kT} e^{\mu N/kT}$$

Partiční funkce GCE => popis otevřených izotermických systémů

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/kT}$$

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\mu N/kT}$$

$$\lambda = e^{\mu/kT} \Leftrightarrow \mu = kT \ln \lambda$$

λ ... Absolutní aktivita

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_0^\infty Q(N, V, T) \lambda^N$$

Partiční funkce GCE je někdy výhodnější než kanonická partiční fce.

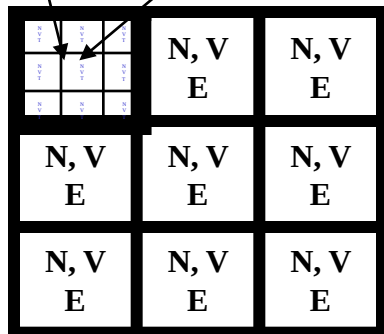
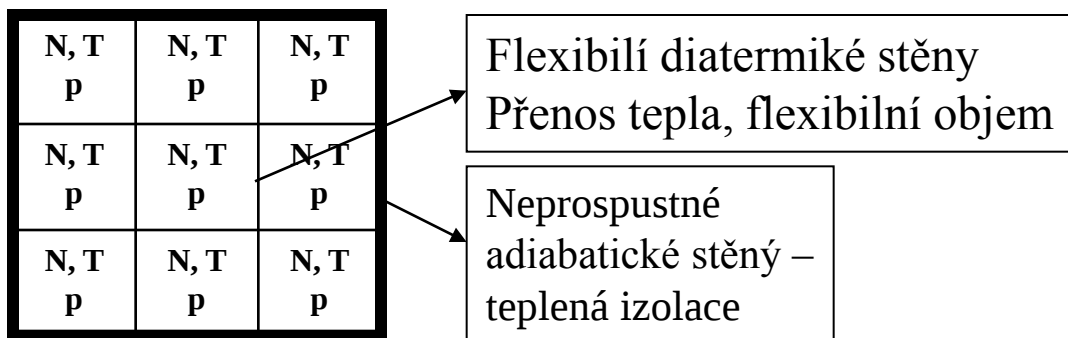
$$G = \mu N = E + pV - TS$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T} + k \ln \Xi$$

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

pV je charakteristickou funkcí GCE

Izotermicko-izobarický soubor (Isothermal-isobaric Ensemble)



Partiční funkce

$$\Delta(N, T, p) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} e^{-pV/kT}$$

$$G = -kT \ln \Delta(N, T, p)$$

Gibbsova volná energie je
charakteristickou funkcí IIE

Jakákoliv další sada nezávislých proměnných může být použita k definici souboru a odvození příslušné partiční funkce.

V limitě pro velké systémy v rovnováze lze ukázat, že všechny soubory jsou ekvivalentní:

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V) / kT}$$

Pravděpodobnost „pozorování“ určité hodnoty energie $P(E)$

$$P(E) = C \Omega(E) e^{-E / kT}$$

Extrémně úzka Gaussovská distribuce pro velká N (C je normalizační faktor)

$$\Rightarrow E = E^* = \bar{E}$$

$$Q(N, V, T) = \Omega(N, V, \bar{E}) e^{-\bar{E}(N, V) / kT}$$

Energie v souboru je uniformě rozdělená do jednotlivých soustav, fluktuace malé.

$\Rightarrow$ Kanonický soubor degeneruje na mikrokanonický soubor!

Výběr souboru lze udělat na základě „matematické vhodnosti“, bez ohledu na TD proměnné popisující systém.

Mikrokanonický soubor

$$\Omega(N, V, E)$$

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Charakteristické funkce souboru

Kanonický soubor

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/kT}$$

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q \quad dA = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k \ln Q$$

Velký kanonický soubor

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/kT} e^{\mu N/kT}$$

$$pV = kT \ln \Xi(V, T, \mu) \quad d(pV) = SdT + Nd\mu + pdV$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + k \ln \Xi$$

Izotermicko-izobarický soubor

$$\Delta(N, T, p) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} e^{-pV/kT}$$

$$G = -kT \ln \Delta(N, T, p) \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, p} + k \ln \Delta$$

Mikrokanonický soubor

$$\Omega(N, V, E)$$

$$S(N, V, E) = k \ln \Omega$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

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

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

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

Kanonický soubor

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/kT}$$

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q \quad dA = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k \ln Q$$

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

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

Velký kanonický soubor

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V)/kT} e^{\mu N/kT}$$

$$pV = kT \ln \Xi(V, T, \mu) \quad d(pV) = SdT + Nd\mu + pdV$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + k \ln \Xi$$

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

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

Izotermicko-izobarický soubor

$$\Delta(N, T, p) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} e^{-pV/kT}$$

$$G = -kT \ln \Delta(N, T, p) \quad dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N, p} + k \ln \Delta$$

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

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

POSTULÁT ①. Průměrná hodnota koresponduje odpovídající TD vlastnosti.

Střední hodnota kterékoliv mechanické proměnné M , kterou bychom u skutečné soustavy získali středováním přes dostatečně dlouhý časový interval, je rovna střední hodnotě M pro celý soubor, pokud soustavy tohoto souboru věrně reprodukují TD stav i okolí skutečného soustavy. (Přesně splněno pro $N \rightarrow \infty$.)

POSTULÁT ②. Princip stejných arpiorních pravděpodobností.

V souboru, který reprezentuje izolovanou TD soustavu (mikrokanonickém souboru), jsou jednotlivé členy rozděleny se stejnou pravděpodobností mezi všechny možné kvantové stavy konzistentní s N, V, E .

Mechanické vlastnosti molekul



Termodynamické vlastnosti soustav

Partiční funkce

GCE partiční funkce dvousložkové soustavy

a) dovod'te

b) najděte výrazy pro TD veličiny

GCE partiční funkce ideálního monoatomického plynu je:

$$\Xi = e^{q\lambda}$$

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Vypočtete termodynamické vlastnosti takového plynu.