

Úvod do štatistickej mechaniky II: partičná funkcia a neinteragujúce častice

Boris Fačkovec

David Wales group
Department of Chemistry
University of Cambridge

Jarná škola FX
31. marec 2015

Agenda 2. bloku

- kanonická partičná funkcia
- príspevky ku partičnej funkcii ideálneho plynu
- zmiešavacia entropia
- chemický potenciál

príklady: vratné deje s ideálnym plynom

- izobarický
- izotermický
- izochorický
- adiabtický

$$Q(N, V, T)$$

- systém si môže vymieňať s okolím teplo, nie však častice
- zovšeobecnenie - pravdepodobnosť mikrostavov nie je rovnaká

$$\log \Omega(E - \epsilon_i) = \log \Omega - \epsilon_i \frac{d \log \Omega}{dE} + \mathcal{O}(1/E)$$

- pravdepodobnosť (E1)

$$P(\epsilon_i) = \frac{\Omega(E - \epsilon_i)}{\sum_j \Omega(E - \epsilon_j)} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}}$$

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

- pridáme rôznu “degeneráciu” energetických hladín

$$Q(N, V, T) = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

- vzťah s fenomenologickou termodynamikou

$$A = -k_B T \log Q(N, V, T)$$

- zmiešavacia a informačná entropia (E2)

$$S = \sum_i p_i \log p_i$$

- reziduálna entropia (vid' 3.TZ) (E4)

- translácia (S_1)
- vibrácie (E_3)
- rotácie

Výměna částic a chemický potenciál

- chemický potenciál = práce 1 částice
- partičná suma pre všetky možnosti

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N e^{\beta\mu N} Q(N, V, T) = \sum_N \sum_i e^{\beta\mu N} g_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

- spojitost' s fenomenologickou termodynamikou (N2)

$$pV = k_B T \log \Xi(\mu, V, T)$$

- všeobecný vztah pro kanonickou partičnou funkci



$$Q = q^N$$

- ... kryštál (N1,N3)



$$Q = q^N / N!$$

- ... plyn (N2)

Interagující částice

- particle insertion method
- second virial coefficient