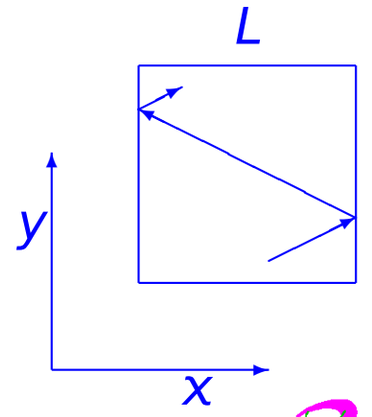
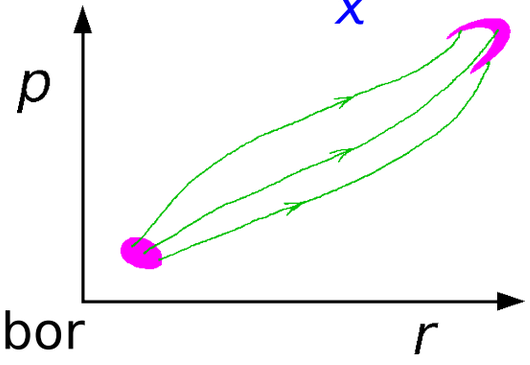
Statistická termodynamika instant

- Jednoatomový klasický ideální plyn v krabici:
  - stavová rovnice ideálního plynu
  - teplota dána kinetickou energií, $\left\langle \frac{1}{2} m \dot{r}_{i,x}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T$
    (ekvipartiční teorém, lze rozšířit na jakýkoliv klasický mechanický systém)



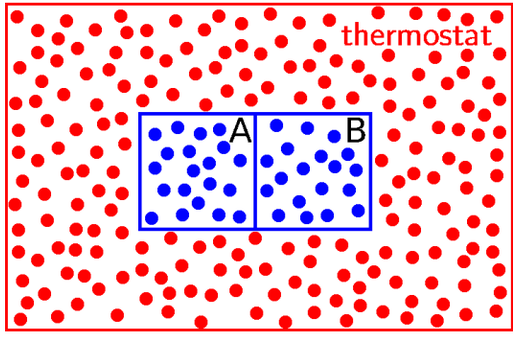
- Ergodická hypotéza v mikrokanonickém souboru:
  - kvantová: všechny vlastní stavy mají stejnou pravděpodobnost
  - klasická: hustota stavů je stejná na nadploše konstantní energie ve fázovém prostoru ($\{r^N, p^N\}$, protože v něm platí Liouvilleův teorém)



- $\boldsymbol{\pi} \propto \exp(-\mathcal{E}/k_\mathrm{B}T)$ v kanonickém souboru se odvodí z:
  - mnoho pod-souborů vyměňujících teplo = „super-mikrokanonický“ soubor
  - násobení pravděpodobností neinteragujících systémů, $\boldsymbol{\pi}(E_1 + E_2) = \boldsymbol{\pi}(E_1)\boldsymbol{\pi}(E_2)$
- Boltzmannova rovnice pro entropii:

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}U = \sum_\psi \boldsymbol{\pi}(\psi) \cdot \mathrm{d}\mathcal{E}(\psi) + \sum_\psi \mathrm{d}\boldsymbol{\pi}(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) = -p\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$$

$$\Rightarrow \quad S = -k_\mathrm{B} \sum_\psi \boldsymbol{\pi}(\psi) \ln \boldsymbol{\pi}(\psi), \quad \text{mikrokanonický soubor: } S = k_\mathrm{B} \ln W$$



- Boltzmannův H-teorém (druhý zákon) vs. Loschmidtův paradox

Kanonický soubor: Helmholtzova energie

$$\boldsymbol{\pi}(\psi) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}}{Z}, \quad Z = \sum_{\psi} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}$$

$$\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}$$

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi) \ln \boldsymbol{\pi}(\psi) = -k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi) \left[-\beta\mathcal{E}(\psi) - \ln Z\right] = \frac{U}{T} + k_\mathrm{B} \ln Z$$

⇒ Helmholtzova energie:

$$F = -k_\mathrm{B}T \ln Z$$

Z = **kanonická partiční funkce** = **statistická suma** (též se značí Q)

Interpretace: počet „dostupných“ stavů (nízkoenergetické snadno, vysokoenergetické nesnadno)

Všechny rovnovážné veličiny umíme z F ($\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$):

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$U = F + TS$$

$$H = U + pV$$

$$G = F + pV$$

Klasická partiční funkce

Hamiltonův formalismus (možná někdy příště): polohy atomů = $\vec{r}_i$, hybnosti = $\vec{p}_i$:

$$\mathcal{E} = \mathcal{H}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{p}_N) = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}, \quad E_{\text{pot}} = U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N), \quad E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$$

součty přes stavy nahradím integrály:

$$Z = \sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta\mathcal{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N)]\, \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N$$

kde $h = 2\pi\hbar$ = Planckova konstanta.

rozlišuj:
$U = U(S, V)$ = vnitřní energie
$U(\vec{r}_1, \ldots)$ = potenciál (PES)

Proč faktoriál?

- Částice jsou nerozlišitelné ... ale za dostatečně vysoké teploty jsou v různých kvantových stavech

Proč Planckova konstanta?

- Má správný rozměr (Z musí být bezrozměrné)
- Srovnáme s výsledkem pro neinteragující kvantové částice v krabici (viz dále)

ale selhává, jsou-li kvantové efekty podstatné (viz níže)

Klasická partiční funkce

Integrály přes polohy a hybnosti jsou separované

Gauss: $\int \mathrm{e}^{-x^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\pi}$

Integrály přes hybnosti lze spočítat: $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{1,x}^2/2m}{k_\mathrm{B}T}\right)\mathrm{d}p_{1,x} = \sqrt{2\pi k_\mathrm{B}Tm}$

Po $3N$ integracích dostaneme:

$$Z = \frac{Q}{N!\Lambda^{3N}}, \qquad \text{tepelná de Broglieova vlnová délka } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B}T}}$$

Λ = de Broglieova vlnová délka při typické rychlosti za dané teploty T

požadavek: $\Lambda \ll$ typická vzdálenost atom–atom $\approx (V/N)^{1/3}$

Konfigurační integrál: $Q = \int \exp[-\beta U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)]\,\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N$

Střední hodnota **statické** veličiny (pozorovatelné):

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Q}\int X(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)\exp[-\beta U(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)]\,\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N$$

Tepelná de Broglieova vlnová délka

Příklad

a) Vypočtěte Λ pro helium při $T = 2$ K.

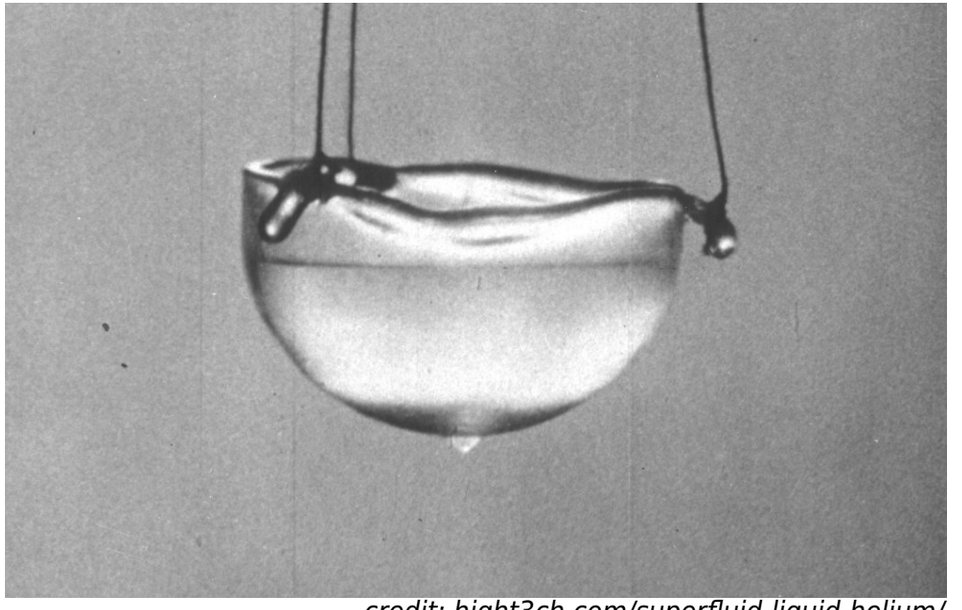
b) Srovnejte s typickou vzdáleností atomů v kapalném heliu (hustota $0.125\,\mathrm{g/cm^3}$).

a)

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B} T}}$$

$$= \frac{6.6\cdot10^{-34}}{\sqrt{2 \times \pi \times \frac{0.004}{6\times10^{23}} \times 1.38\cdot10^{-23} \times 2}}$$

$$= 6.2\cdot10^{-10}\,\mathrm{m} = \underline{6.2\,\text{Å}}$$



credit: hight3ch.com/superfluid-liquid-helium/

b)

$$l = \sqrt[3]{V_1} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_\mathrm{A}\rho}} = \sqrt[3]{\frac{0.004}{6\cdot10^{23} \times 125}} = 3.8\cdot10^{-10}\,\mathrm{m} = \underline{3.8\,\text{Å}}$$

$\underline{l < \Lambda \Rightarrow \text{nelze použít klasickou mechaniku}}$

Ideální plyn

Ideální plyn se skládá z částic, které spolu (téměř) neinteragují.

= limita reálného plynu za dostatečně nízkých hustot (částice jsou daleko od sebe).

Ideální plyn v chemii

Angl.: *ideal gas*. Dříve též *perfect gas* s kolísajícím významem (konst. tepelná kapacita/jednoatomový/...)

- Ideální plyn je (obecně) složen z molekul.
- Soubor částic (je tak řídký, že) se chová klasicky (nepotřebuji kvantovou statistiku).
  Vnitřní stupně volnosti molekuly se mohou chovat kvantově.

Ideální plyn ve fyzice +

- Ideální plyn je (často) jednoatomový, částice spolu neinteragují
  (pokud nepovažuji za interakci důsledky kvantové statistiky).
- Částice mohou být:

– bosony (Boseova–Einsteinova statistika),
– fermiony (Fermiho–Diracova statistika),
– aproximované klasicky (Maxwellova–Boltzmannova statistika, „chemický“ ideální plyn).

Ideální fermionový plyn má vyšší tlak než ideální bosonový plyn.

Jednoatomový ideální plyn z klasické kanonické partiční funkce

$$Q = \int \exp[0]\,\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = \int_V \mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \int_V \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$$

$$Z = \frac{Q}{N!\Lambda^{3N}} = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \approx \frac{V^N}{N^N \mathrm{e}^{-N}\Lambda^{3N}}, \quad F = -k_\mathrm{B}T \ln Z = -k_\mathrm{B}TN \ln \frac{V\mathrm{e}}{N\Lambda^3}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{k_\mathrm{B}TN}{V} = \frac{nRT}{V}$$

e = Euler number
e = elementary charge

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{3Nk_\mathrm{B}T}{2}$$

Chemický potenciál vzhledem ke standardnímu stavu volná molekula za nulové teploty:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_\mathrm{B}T \ln\left(\frac{\Lambda^3}{V}\right) \overset{V=k_\mathrm{B}T/p}{=} k_\mathrm{B}T \ln\left(\frac{p\Lambda^3}{k_\mathrm{B}T}\right) = -k_\mathrm{B}T \ln q_\mathrm{tr}$$

$$q_\mathrm{tr} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{k_\mathrm{B}T}{p\Lambda^3}$$

A ověření:

$$G = F + pV = k_\mathrm{B}TN \ln \frac{N\Lambda^3}{V\mathrm{e}} + Nk_\mathrm{B}T = N\mu$$

Jednoatomový ideální plyn z kvantové kanonické partiční funkce

Neboli kvantový výpočet translační partiční funkce q_{tr}.

Vlastní hodnoty energie bodové částice v krabici $a \times b \times c$:

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

Maxwellova–Boltzmanova statistika: teplota je tak vysoká, že máme jen málo částic ve stejném kvantovém stavu, tedy nemusíme rozlišovat fermiony vs. bosony; ekvivalentně: $\Lambda \ll$ typická vzdálenost částic.

Partiční funkce:

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E}) \overset{\sum\to\int}{\approx} \int_0^{\infty}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E})\,\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{1}{N!}Z_1^N$$

Ano, je to to samé! Volba faktoru $1/h^{3N}$ v klasické Z je správná.

Ideální plyn s vnitřními stupni volnosti

Vnitřní stupně volnosti atomu či molekuly (elektronové, vibrační, rotační*) jsou separovány od translačních. Vnitřní partiční funkce je pak dána součtem přes ně:

$$q_{\text{in}} = \sum_{\psi_{\text{vnitřní}}} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)}$$

Celá kanonická partiční funkce: $Z = \dfrac{(q_{\text{in}}V)^N}{N!\Lambda^{3N}}, \quad F = -k_{\text{B}}T\ln Z = -k_{\text{B}}TN\ln\dfrac{V\mathrm{e}q_{\text{in}}}{N\Lambda^3}$

Chemický potenciál:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_{\text{B}}T\ln\left(\frac{N\Lambda^3}{q_{\text{in}}V}\right) = k_{\text{B}}T\ln\left(\frac{p\Lambda^3}{q_{\text{in}}k_{\text{B}}T}\right) = -k_{\text{B}}T\ln(q_{\text{tr}}q_{\text{in}})$$

Standardní reakční Gibbsova energie (pro standardní stav ideální plyn za teploty T a tlaku p^{st}):

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ_{\text{m}} = \sum_i \nu_i\mu_i^\circ + E, \quad \text{kde } \mu_i^\circ = k_{\text{B}}T\ln\left(\frac{p^{\text{st}}\Lambda^3}{q_{\text{in}}k_{\text{B}}T}\right), \tag{1}$$

součet je přes složky, ν_i jsou stechiometrické koeficienty a E je energie reakce pro $T = 0$.

*Rotační partiční funkci kromě lehkých molekul jako H_2 můžeme spočítat „semiklasicky“ z momentu setrvačnosti molekuly a čísla symetrie po nahrazení sumy přes kvantové stavy integrací.

Partiční funkce molekulárního ideálního plynu

Aproximace: pro malé molekuly je energie $\sum$ příspěvků a vnitřní partiční funkci lze faktorizovat:

$$q_{\text{in}} = q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{el}}$$

Rotační partiční funkce nesymetrické lineární molekuly:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{E_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T}\right] \overset{\text{klasická limita}}{\approx} \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2k_{\text{B}}TI}\right] \mathrm{d}J$$

$$= \frac{2Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2} = \frac{k_{\text{B}}T}{hc\tilde{B}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \qquad (I \text{ je moment setrvačnosti, } \tilde{B} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} \text{ je rotační konstanta})$$

Symetrická lineární molekula (polovina stavů, **číslo symetrie** $\sigma = 2$): $q_{\text{rot}} = \frac{Ik_{\text{B}}T}{\hbar^2} = \frac{k_{\text{B}}T}{\sigma hc\tilde{B}}$

Obecná molekula: $q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \prod_{\alpha=\{x,y,z\}} \left(\frac{2I_\alpha k_{\text{B}}T}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{k_{\text{B}}T}{hc}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\tilde{A}\tilde{B}\tilde{C}}}$

kde $\text{diag}(I_x, I_y, I_z)$ je diagonalizovaný moment setrvačnosti (x, y, z jsou hlavní osy).

Vibrační partiční funkce

Každá fundamentální harmonická vibrace:

$$q_{\text{vib}} = \sum_{\upsilon=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\upsilon\right] = \frac{1}{1-\text{e}^{-x}}, \quad \text{kde } x = \frac{h\tilde{\nu}c}{k_{\text{B}}T}$$

Protože partiční funkci *definujeme* tak, že nejnižší energie je nulová, $E_0 = 0$, nezahrnujeme zde energii nulového bodu.

Je-li E (reakční energie při $T = 0$) bez energie nulového bodu (kvantová simulace bez výpočtu Hessianu a analýzy fundamentálních vibrací), musíme ji zahrnout zde:

$$q_{\text{vib}}^{\text{s nulovým bodem}} = \frac{\text{e}^{-x/2}}{1-\text{e}^{-x}}$$

Klasická limita (obvykle velmi nepřesná):

$$q_{\text{vib}} \approx \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\upsilon\right] \text{d}\upsilon = \frac{k_{\text{B}}T}{h\tilde{\nu}c} = \frac{T}{\Theta_{\text{vib}}}$$

nebo také

$$\frac{1}{1-\text{e}^{-x}} \overset{x\approx 0}{\approx} \frac{1}{x} = \frac{k_{\text{B}}T}{h\tilde{\nu}c}$$

Elektronová partiční funkce

Elektronovou partiční funkci počítáme přímo: $q_{\mathrm{el}} = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-\mathcal{E}_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$

Term ${}^{2S+1}L_J$ (Russell–Saunders) popisuje stav atomu:

- S = celkové spinové kvantové číslo ($2S+1$ = multiplicita; ve spektru je vidět jako multiplet díky spin-orbitální interakci (pro $L > 0$)
- L = orbitální kvantové číslo (moment hybnosti elektronu je $\hbar\sqrt{L(L+1)}$) podle klíče $S = 0$, $P = 1$, $D = 2$, $F = 3$ . . .
- J = celkové angulární kvantové číslo ($J \in \{|L-S|, \ldots, L+S\}$)

$\Rightarrow$ Multiplicita (počet stavů): $g = 2J + 1$

Příklad. Atom boru má základní stav dublet ${}^2\mathrm{P}_{1/2}$ (multiplicita 2) a ${}^2\mathrm{P}_{3/2}$ (multiplicita 4), rozdíl je pouze $E = 15.254\,\mathrm{cm}^{-1}$.

a) Vypočtěte elektronovou partiční funkci při 1000 K.
b) Další stav má $28870\,\mathrm{cm}^{-1}$. Zanedbali jsme jej oprávněně?

a) $q_{\mathrm{el}} = 5.913$; b) ano ($\exp(-E/kT) = 1\cdot10^{-18}$)

Konformery

Existuje-li molekula v (dostatečně rozlišených) konformerech, sčítáme přes ně. Příklad (butan):

$$q_{\text{in}} = q_{\text{in}}^{\text{trans}} + 2q_{\text{in}}^{\text{anti}}$$

Chceme-li být přesnější:

- Neseparujeme rotační a vibrační stavy (centrifugální korekce).
- Integrujeme přes diedrický úhel (minima torzního potenciálu nejsou dost hluboká a nejsou harmonická).
- Zahrneme anharmonicitu (anharmonické korekce).

Rovnovážná konstanta v ideální plynné fázi – shrnutí

Formálně napsaná reakce: $0 = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mathrm{R}_i$

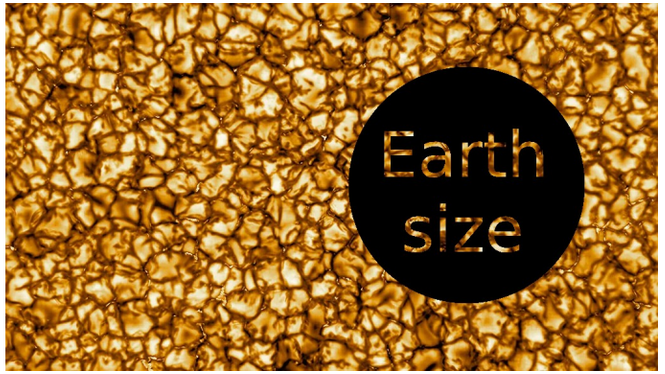
Rovnovážná konstanta pro standardní stav ideální plyn za tlaku p^{st} a teploty T:

$$K = \exp\left(-\frac{E}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \prod_i q_i^{\nu_i}$$

- E = reakční energie při $T = 0$ (s|bez energie nulového bodu)
- Molekulová partiční funkce: $q_i = q_{\mathrm{tr}} q_{\mathrm{in}}$, $q_{\mathrm{tr}} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{p^{\mathrm{st}}\Lambda_i^3}$
- Vnitřní partiční funkce: $q_{\mathrm{in},i} \approx q_{\mathrm{rot},i} q_{\mathrm{vib},i} q_{\mathrm{el},i}$
- Lineární molekula: $q_{\mathrm{rot},i} = \frac{2Ik_{\mathrm{B}}T}{\sigma\hbar^2}$ ($\sigma = 2$: symetrická, $\sigma = 1$: nesymetrická)
- Harmonické vibrace: $q_{\mathrm{vib},i} = \prod_\nu \frac{1\exp(-h\nu/2k_{\mathrm{B}}T)}{1-\exp(-h\nu/k_{\mathrm{B}}T)}$ (součin přes fundamentální frekvence ν)

Příklad: ionizace v atmosféře hvězdy

Hustota sluneční fotosféry je okolo $0.3\,\mathrm{g\,m^{-3}}$, z toho je vodík asi 75 mol.% (zbytek je helium), teplota je 5800 K. Vypočtěte stupeň disociace vodíku; ion $\mathrm{H^-}$ jakož i excitované stavy atomu H zanedbejte. Ionizační energie atomu H je 13.6 eV.



$$\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{H^+} + \mathrm{e^-}$$

Řešení. Z rov. (1) dostaneme

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{r}G^\circ_\mathrm{m}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{E_\mathrm{dis}}{RT}\right) \frac{\dfrac{g(\mathrm{H^+})k_\mathrm{B}T}{p^\mathrm{st}\Lambda^3(\mathrm{H^+})} \cdot \dfrac{g(\mathrm{e^-})k_\mathrm{B}T}{p^\mathrm{st}\Lambda^3(\mathrm{e^-})}}{\dfrac{g(\mathrm{H})k_\mathrm{B}T}{p^\mathrm{st}\Lambda^3(\mathrm{H})}} \approx \exp\left(-\frac{E_\mathrm{dis}}{RT}\right) \frac{k_\mathrm{B}T}{p^\mathrm{st}\Lambda^3(\mathrm{e^-})}$$

kde $q_\mathrm{in}(\mathrm{H^+}) = g(\mathrm{H^+}) = 1$, $g(\mathrm{H}) = g(\mathrm{e}) = 2$ (zkrátí se). Dále $M(\mathrm{H}) \approx M(\mathrm{H^+}) \Rightarrow \Lambda(\mathrm{H^+})/\Lambda(\mathrm{H}) \approx 1$.

V rovnováze a po dosazení $p = cRT$ (c je koncentrace) dostaneme Sahovu rovnici:

$$K = \frac{p(\mathrm{H^+})p(\mathrm{e})}{p^\mathrm{st}p(\mathrm{H})} = \frac{c(\mathrm{H^+})c(\mathrm{e})RT}{p^\mathrm{st}c(\mathrm{H})} = \frac{\alpha c(\mathrm{H})RT}{p^\mathrm{st}} = \frac{\alpha c(\mathrm{H})RT}{p^\mathrm{st}(1-\alpha)} \approx \frac{\alpha^2 c_0(\mathrm{H})RT}{p^\mathrm{st}}$$

kde v posledním kroku jsme předpokládali, že α je malé.

Příklad: ionizace v atmosféře hvězdy

Koncentrace H je 75 % celkové koncentrace,

$$c_{\text{celk}} = \frac{\rho}{0.75M(\text{H}) + 0.25M(\text{He})}, \quad c_0(\text{H}) = 0.75c_{\text{celk}}$$

Celkem tedy

$$\alpha = \sqrt{\frac{\exp(-E_{\text{dis}}/RT)}{\Lambda^3(\text{e}^+)c_0(\text{H})}} = \underline{0.0145\,\%}$$

T=5800[K]	
rho=0.3[g.m-3]	$0.0003\,\text{kg}\,\text{m}^{-3}$
C=rho/(M(H)*0.75+M(He)*0.25)	$0.170784\,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$
C0=C*0.75	$0.128088\,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$
Ei=13.6[eV]	$2.17896 \cdot 10^{-18}$ J
Lambdae=h/sqrt(2*pi*me*k*T)	$9.78737 \cdot 10^{-10}$ m
alfa=sqrt(exp(-Ei/k/T)/Lambdae**3/C0/NA)	$\underline{0.0001451}$

Grandkanonický soubor

Též μVT (z NVT Legendreovou transformací $N \to \mu$): stejný argument jako pro E platí i pro N:

$$\boldsymbol{\pi}(N_{1+2}) = \boldsymbol{\pi}(N_1 + N_2) = \boldsymbol{\pi}(N_1)\,\boldsymbol{\pi}(N_2)$$

Dohromady: $\boldsymbol{\pi} = \exp(\alpha_i - \beta E + \delta N)$
δ je univerzální vlastnost zdroje částic – určíme z jednoatomového ideálního plynu

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{N}{h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{\delta N} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{1}{h^{3N} N!} \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{\delta N} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N} \overset{\text{id.}}{=} \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \mathrm{e}^{\delta N}}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \mathrm{e}^{\delta N}} = \frac{V}{\Lambda^3} \mathrm{e}^{\delta}$$

Triky pro výpočet:

- $\int \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N = \Lambda^{-3N}$
- $\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$
- $\sum \frac{1}{N!} x^N = \mathrm{e}^x$, kde $x = \frac{V}{\Lambda^3} \mathrm{e}^{\delta}$
- derivace dle x: $\sum \frac{1}{N!} N x^{N-1} = \mathrm{e}^x \;\Rightarrow\; \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{N!} x^N = x \mathrm{e}^x$

Po srovnání s $\exp(-\beta \mu_{\text{id, bodová částice}}) = V/\Lambda^3 N$ dostaneme $\delta = \beta\mu$.

Grandkanonický soubor (pokr.)

Normalizační konstanta α (z Boltzmannovy rovnice a $e^{\alpha} = 1/Z_{\mu VT}$):

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi) \ln \boldsymbol{\pi}(\psi) = -k_B \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi)[\alpha - \beta\mathcal{E}(\psi) + \beta\mu N(\psi)] \\ &= -k_B[\alpha - \beta U + \beta\mu\langle N\rangle] \\ &= k_B \ln Z_{\mu VT} + \frac{U}{T} - \frac{\mu\langle N\rangle}{T} \end{aligned}$$

$$-k_B T \ln Z_{\mu VT} = U - TS - \mu\langle N\rangle = \Omega$$

kde

$$Z_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta E} d\vec{r}_1 \ldots\ldots d\vec{p}_N$$

Grandkanonický potenciál: $\Omega = F - \mu N = F - G = -pV$
(kde píšeme N místo $\langle N\rangle$ a p místo $\langle N\rangle$)

Legendreova transformace: $dF = -SdT - pdV + \mu dN \;\Rightarrow\; d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

Grandkanonický soubor (pokr.)

Střední hodnota veličiny X v grandkanonickém souboru je

$$\langle X\rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{h^{3N}N!}\int X \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}\vec{p}_N}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{\alpha^N}{h^{3N}N!}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}\vec{p}_N}, \quad \text{kde } \alpha = \mathrm{e}^{\beta\mu}.$$

Poslední rovnici zintegrujeme přes hybnosti; pro $X = X(N, \vec{r}^N)$ platí (vč. vnitřních stupňů volnosti, jsou-li separovatelné):

$$\langle X\rangle = \frac{\sum_{0}^{\infty} \frac{\alpha'^N}{N!}\int X \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}\vec{r}_N}{\sum_{0}^{\infty} \frac{\alpha'^N}{N!}\int \mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}\vec{r}_N}, \quad \text{kde } \alpha' = \frac{\alpha q_{\mathrm{in}}}{\Lambda^3} \tag{2}$$

Grandkanonický soubor (pokr.)

Kvocient v řadě (2) můžeme vyjádřit takto

$$\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{id}}} = \rho\Lambda^3/q_{\mathrm{in}}$$

$$\alpha' = \frac{\alpha q}{\Lambda^3} = \mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{res}}}\rho, \quad \rho = \frac{\langle N\rangle}{V}, \quad \mu_{\mathrm{res}} = \mu - \mu^{\mathrm{id}}(\rho)$$

μ_{res} je **reziduální chemický potenciál** = chemický potenciál vzhledem ke standardnímu stavu ideální plyn za dané teploty a objemu (= hustoty), což lze srovnat s tabulkami (po přepočtu ze standardního stavu p^{st} dle stavové rovnice ideálního plynu).

Též Ben-Naimův standardní stav (zvl. pro ionty).

Izobaricko-izotermický soubor

Též NPT, NpT, nepřesně „izobarický“: Legendreova transformace $V \to p$. Stejný argument jako pro $E \to T$ platí pro $V \to p$:

$$\boldsymbol{\pi}(V_{1+2}) = \boldsymbol{\pi}(V_1 + V_2) = \boldsymbol{\pi}(V_1)\,\boldsymbol{\pi}(V_2)$$

Dohromady: $\boldsymbol{\pi} = \exp(\alpha_i - \beta E - \gamma V)$
γ je univerzální vlastnost barostatu – určíme z jednoatomového ideálního plynu:

$$\langle V \rangle = \frac{\int V \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{-\gamma V} \boldsymbol{\mu}(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{\int \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{kin}}} \mathrm{e}^{-\gamma V} \boldsymbol{\mu}(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N} = \frac{\int V^{N+1} \mathrm{e}^{-\gamma V} \boldsymbol{\mu}(V) \mathrm{d}V}{\int V^{N} \mathrm{e}^{-\gamma V} \boldsymbol{\mu}(V) \mathrm{d}V} \overset{\boldsymbol{\mu}(V) \propto V^k}{=} \frac{N+1+k}{\gamma}$$

Triky pro výpočet:

- $\int \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N$ dává nahoře i dole stejnou hodnotu, totiž Λ^{-3N}
- $\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$
  totiž správně: $\int X \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = \int_0^\infty [\int_V \ldots \int_V X \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N] \mathrm{d}V$
  (tj. záleží na pořadí integrace – $\int \mathrm{d}V$ až nakonec)
  taky lze substituovat $V^{1/3}\xi_i = \vec{r}_i$, pak $\mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N \mathrm{d}\xi_1 \ldots \mathrm{d}\xi_N$
  (pak nezáleží na pořadí integrace)
- $\int_0^\infty V^N \mathrm{e}^{-\gamma V} \mathrm{d}V = N!/\gamma^{N+1}$ (rekurzivně per partes)

$\boldsymbol{\mu}(V)$ zajišťuje bezrozměrnost Z_{NpT}, $N \to \infty$ dává stejné výsledky.

$\langle V \rangle$ se má rovnat $Nk_{\mathrm{B}}T/p$ (v limitě $N \to \infty$) $\Rightarrow$ $\gamma = \frac{N+1+k}{N} \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T} \approx \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T}$

Izobaricko-izotermický soubor (pokr.)

Normalizační konstanta α (z Boltzmannovy rovnice a $\mathrm{e}^{\alpha} = 1/Z_{NpT}$):

$$S = -k_\mathrm{B} \sum_{\psi} \boldsymbol{\pi}(\psi)[\alpha - \beta\mathcal{E}(\psi) - \beta p V(\psi)] = -k_\mathrm{B}\alpha + \frac{U}{T} + \frac{p\langle V\rangle}{T}$$

$$-k_\mathrm{B}T \ln Z_{NpT} = U - TS + p\langle V\rangle = G$$

$$Z_{NpT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\beta(E+pV)} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N \boldsymbol{\mu}(V) \mathrm{d}V$$

kde $\boldsymbol{\mu}(V) = \{1/V, 1/\Lambda^3, \beta p, N/V, \partial \ln Q_N/\partial V \ldots\}$ ($k = -1$ pro $1/V$ a N/V).

Snadno spočteme:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_{NpT}}{\partial p}\right)_T = -\beta\langle V\rangle \frac{N+1}{N} + \frac{1}{p} \quad \text{čili} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \langle V\rangle \frac{N+1}{N} - \frac{k_\mathrm{B}T}{p} \overset{N\to\infty}{\approx} \langle V\rangle$$

Střední hodnota veličiny X v izobarickém souboru je

$$\langle X\rangle = \frac{\int X \mathrm{e}^{-\beta(E+pV)} \mu(V) \mathrm{d}V \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N}{Z_{NpT}}$$