

Obsah

ÚVOD	1
1 VZTAHY KLASICKÉ TERMODYNAMIKY	7
1.1 Uzavřená jednofázová soustava	8
1.2 Otevřená jednofázová soustava	10
1.2.1 Jednosložkový systém	10
1.2.2 Vícesložkový systém	11
1.3 Fázové rovnováhy	14
1.3.1 Jednosložkový systém	14
1.3.2 Vícesložkový systém	15
1.4 Chemické rovnováhy	15
2 KVANTOVÁ MECHANIKA	17
2.1 Hamiltonova funkce v klasické mechanice	17
2.2 Řešení vlnové rovnice	19
2.2.1 Hamiltonův operátor	19
2.2.2 Částice v jednom rozměru	19
2.2.3 Částice v hranolu	19
2.2.4 Jednoduchý harmonický oscilátor	20
2.2.5 Tuhý rotor	21
2.3 Vícečásticový problém	22
3 ZÁKLADY STATISTICKÉ TERMODYNAMIKY	25
3.1 Kanonický soubor	26
3.1.1 Pravděpodobnost kvantového stavu	26
3.1.2 Termodynamické funkce z partiční funkce Q	31
3.2 Velký kanonický soubor	32
3.2.1 Pravděpodobnost ve velkém kanonickém souboru	32
3.2.2 Termodynamické funkce z partiční funkce Ξ	36
3.3 Mikrokanonický soubor	37
3.4 Soustava identických částic	38
3.4.1 Statistická termodynamika Maxwellova-Boltzmannova	38

3.4.2	Statistická termodynamika Fermi-Diracova a Bose-Einsteinova	39
4	TERMODYNAMICKÉ FUNKCE IDEÁLNÍHO PLYNU	41
4.1	Soustava identických vzájemně se neovlivňujících molekul	41
4.2	Termodynamické funkce soustav jednoatomových molekul	43
4.2.1	Partiční funkce translační	43
4.2.2	Partiční funkce elektronická	45
4.3	Termodynamické funkce soustav dvouatomových molekul	47
4.3.1	Partiční funkce vibrační dvouatomové molekuly	47
4.3.2	Partiční funkce rotační dvouatomové molekuly	48
4.4	Termodynamické funkce soustav víceatomových molekul	51
4.4.1	Partiční funkce rotační víceatomové molekuly	51
4.4.2	Partiční funkce vibrační víceatomové molekuly	54
4.5	Termodynamické funkce směsí	55
4.6	Chemické rovnováhy v ideálním plynu	56
5	MEZIMOLEKULÁRNÍ SÍLY	59
5.1	Potenciály jednoduchých tekutin	59
5.1.1	Potenciál tuhých koulí	61
5.1.2	Pravouhelníkový potenciál	62
5.1.3	Lennard-Jonesův potenciál	62
5.1.4	Kiharův centrální potenciál	63
5.2	Potenciály molekulárních tekutin	64
5.2.1	Potenciály sferických polárních molekul	64
5.2.2	Potenciály nesferických nepolárních molekul	65
5.2.3	Potenciály nesferických polárních molekul	66
5.3	Tripletní potenciál	66
6	TERMODYNAMICKÉ FUNKCE IDEÁLNÍHO KRYSTALU	67
6.1	Einsteinova teorie	69
6.2	Debyeova teorie	70
6.2.1	Distribuční funkce frekvencí	70
6.2.2	Termodynamické funkce	72
6.3	Jednodimensionální model	74
6.4	Fonony	77
7	KLASICKÁ A KVANTOVÁ STATISTICKÁ MECHANIKA	79
7.1	Semiklasická metoda	79
7.1.1	Translační partiční funkce	80
7.1.2	Lineární tuhý rotor	80
7.1.3	Nelineární tuhý rotor	81
7.2	Kvantově-mechanický postup	81

8 VIRIÁLNÍ ROZVOJ	83
8.1 Viriální rozvoj v hustotě částic	84
8.2 Druhý viriální koeficient jednoduchých tekutin	88
8.2.1 Potenciál tuhých koulí	88
8.2.2 Pravoúhelníkový potenciál	89
8.2.3 Sutherlandův potenciál	89
8.2.4 Lennard-Jonesův 12-6 potenciál	90
8.2.5 Kiharův sferický potenciál	91
8.3 Druhý viriální koeficient molekulárních tekutin	92
8.4 Třetí viriální koeficient	94
8.5 Vyšší viriální koeficienty	95
8.6 Viriální rozvoj směsi	95
9 TERMODYNAMICKÉ FUNKCE TEKUTIN	97
9.1 Rovnice van der Waalsova	98
9.2 Mřížkové teorie tekutin	100
9.2.1 Buňková teorie	101
9.2.2 Teorém korespondujících stavů	106
9.3 Simulační metody	107
9.3.1 Metoda Monte Carlo	107
9.3.2 Metoda molekulární dynamiky	108
9.4 Distribuční funkce tekutin	110
9.4.1 Obecné formulace	110
9.4.2 Integro-diferenciální rovnice	115
9.4.3 Integro-diferenciální rovnice	116
9.4.4 Postupy, vycházející z výrazu pro chemický potenciál	119
9.5 Poruchové teorie tekutin	121
10 ROZTOKY NEELEKTROLYTŮ	125
10.1 Mřížkové teorie	126
10.1.1 Buňková teorie	126
10.1.2 Mřížková teorie regulárních roztoků	126
10.1.3 Quasichemická aproximace	128
10.1.4 Mřížková teorie polymerů (Floryho-Hugginse)	128
10.1.5 Teorém korespondujících stavů	130
10.2 Strukturní teorie vícesložkových soustav	131
10.2.1 Radiální distribuční funkce vícesložkových soustav	131
10.2.2 Směs tuhých koulí	132
10.2.3 Jednotekutinová van der Waalsova aproximace	133
10.3 Poruchové rozvoje pro roztoky	134
10.3.1 Soustavy s pravoúhelníkovým potenciálem	134
10.3.2 Soustavy s měkkými repulsními silami	135

10.4	Roztoky molekulárních tekutin	136
11	ROZTOKY ELEKTROLYTŮ	139
11.1	Teorie Debyeova-Hückelova	140
11.1.1	Distribuční funkce v roztoku elektrolytů	140
11.1.2	Termodynamické funkce roztoků elektrolytů	143
11.2	Integrální rovnice pro primitivní model	144
11.2.1	Odvození Debyeovy-Hückelovy rovnice	144
11.2.2	Aproximace MSA	146
11.2.3	Aproximace HNC	147
11.3	Poruchové postupy	148
	LITERATURA	151
	DODATKY	153
D.1.	Hodnoty některých fyzikálních konstant	153
D.2.	Hodnoty některých určitých integrálů	153
D.3.	Stirlingův vzorec	154
D.4.	Pravděpodobnost a rozdělení	154
D.5.	Funkce $\Gamma(x)$	156
D.6.	Laplaceova a Fourierova transformace	156
D.7.	Geometrie konvexních těles	157