

Úvod do štatistickej mechaniky I: úvod do termodynamiky a neinteragujúce častice

Boris Fačkovec

David Wales group
Department of Chemistry
University of Cambridge

Jarná škola FX
17. Apríl 2014

O čom to chce byť

- štatistická fyzika, štatistická mechanika, štatistická termodynamika, chemická kinetika, fyzikálna kinetika, chemická dynamika??
- popis priemerných vlastností veľkého počtu ($> 10^{20}$) častíc
- jednoduché pravidlá pre 1 časticu \rightarrow zložité správanie množstva (emergent property, many-body problem)

Aby sme si rozumeli

- zopár užitočných pojmov (extenzívne/intenzívne, stavové/procesové veličiny, vektorové/skalárne)
- zopár užitočných veličín
 - hybnosť \mathbf{p}
 - všeobecná koordináta \mathbf{q}
 - sila \mathbf{f}
 - objem V
 - látkové množstvo n
 - energia E
 - teplota T
 - tlak p
 - zoznam doplníme ...
- $\Delta, \delta, d, \partial$
- stavová rovnica

A ešte trochu metafyziky

- systém (otvorený, uzavretý, izolovaný)
- mikrostav - detailný popis - len zriedka zaujímavý
- makrostav - popis pomocou malého počtu stavových veličín - prakticky zaujímavý
- termodynamická limita
- rovnováha

definovaná vágne - separácia časových škál

- ergodická hypotéza

reálne nás zaujíma časový priemer všetky mikrostavy sú rovnako pravdepodobné

- zákon zachovania energie (1. zákon tdn)

Poččet mikrostavov

- $\Omega(E)$ - bezrozmerná veličina (ako aj Q, Ξ)
- pre reálne systémy je závislá na viac premenných $\Omega(N, V, E)$
- popisuje “mikrokanonický súbor” mikrostavov
- všetky stavy sú rovnako pravdepodobné
- pre nezávislé (neinteragujúce) stavy

$$\Omega(N_1 + N_2, V_1 + V_2, E_1 + E_2) = \Omega(N_1, V_1, E_1) \times \Omega(N_2, V_2, E_2)$$

- “superastronomicky veľké hodnoty” - užitočné používať \log

$$S = k_B \log \Omega$$

k_B je v rovnici z historických dôvodov

Druhý zákon termodynamiky

Entropia uzavretého systému je v rovnováhe vo svojom maxime.

Nemožno dosiahnuť teplotu 0 K.

Pohyb času je jednosmerný.

- snaha zostrojiť perpetuum mobile 2. druhu na základe známych fyzikálnych zákonov

- 0. zákon termodynamiky: “Existuje teplomer” (teplota existuje a je stavovou veličinou)
- uzavretý systém (miesto izolovaného)
- majme systémov, ktoré si môžu vymieňať hmotu
- v rovnováhe

$$\left(\frac{\partial \Omega(N, V, E, E_1)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0$$

$$\beta_1 = \beta_2$$

- len objemová práca

$$dE = \delta w + \delta q = -pdV + TdS$$

$$dA = -pdV - SdT$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

- tepelné kapacity

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- iná práca (elektrická, chemická, gravitačná...) μ

$$dG = \mu dN$$

$$(TdS = dE + pdV + \mu dN)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \log \Omega(N, V, E)}{\partial E} \right)_{N, V}$$

- veličiny:
 - q, w
 - E, H, A, G
 - p, V, T, S
 - $\beta = 1/k_B T$
- zákony termodynamiky
 - 1 existuje teplomer
 - 2 energia sa zachováva
 - 3 entropia s časom rastie
 - 4 entropia je absolútna
- počet mikrostavov $\Omega(N, V, E)$

$$S = k_B \log \Omega(N, V, E)$$

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

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

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

- 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

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

Výmena 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

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