

# 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  
31. marec 2015

# Agenda 1. bloku

- definícia pojmov a budovanie správnych návykov
- fenomenologická termodynamika, vratné deje
- počet mikrostavov

# Agenda 2. bloku

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

# O čom je štatistická mechanika?

- štatistická fyzika, štatistická mechanika, štatistická termodynamika, chemická kinetika, fyzikálna kinetika, chemická dynamika??
- popis priemerných vlastností veľkého počtu ( $> 10^{20}$ ) častíc (ide to! ... osadníci)
- 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  $\mathbf{p}$ , rýchlosť  $\mathbf{v}$
  - všeobecná koordináta  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{x}$
  - sila  $\mathbf{f}$
  - objem  $V$
  - látkové množstvo  $n$ , počet častíc  $N$
  - energie  $E$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$
  - teplota  $T$ , entropia  $S$
  - tlak  $p$
  - zoznam doplníme ...
- $\Delta$ ,  $\delta$ ,  $d$ ,  $\partial$
- stavová rovnica (EoS)

# 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)

- len objemová práca (F1)

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

$$dA = -pdV - SdT$$

$$dH = Vdp + TdS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

- tepelné kapacity (F2-5)

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

- iná práca (elektrická, chemická, gravitačná... )  $\mu$

$$G = \mu N$$

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

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

# Počet mikrostavov

- $\Omega(E)$  - bezrozmerná veličina (ako aj  $Q, \Xi$ )
- pre reálne systémy je závislá na viac premenných  $\Omega(N, V, E)$  (S2)
- 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  $\log$  (F6)

$$S = k_B \log \Omega$$

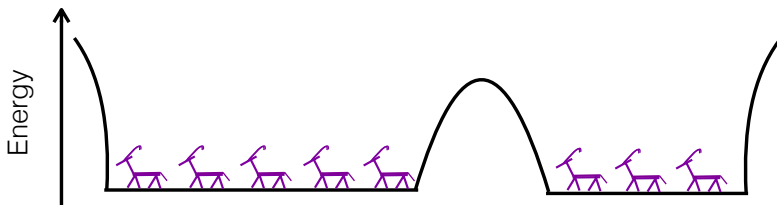
$k_B$  je v rovnici z historických dôvodov



# Entropia je

- “there is no ‘the’ entropy” - entropia je mierou vybraného zhrubenia

HHH	HHT	HTH
H T T	T H H	T H T
T T H	T T T	



# Druhý zákon termodynamiky - pohľad štatistickej mechaniky

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

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

$$\beta_1 = \beta_2$$

# Rekapitulácia 1. bloku

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

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