Lekce 4
Statistická termodynamika

<u>Osnova</u>

1. Co je statistická termodynamika
2. Mikrostav, makrostav a Gibbsův soubor
3. Příklady Gibbsových souborů
4. Souborové střední hodnoty
5. Časové střední hodnoty
6. Příklady výpočtů termodynamických veličin
7. Počítačová simulace ve statistické termodynamice

Co je statistická termodynamika

Dva přístupy k okolnímu světu

- makroskopický (termodynamika)
- mikroskopický (atomová hypotéza, mechanika)

termodynamika = termodynamické veličiny (T,P,V,U atd)
stavové rovnice
termodynamické věty

mechanika = částice a interakce, mezi nimi
pohybové rovnice

Existuje mezi těmito odlišnými přístupy nějaká souvislost?

Ano! Statistická termodynamika.

Statistická termodynamika je metoda statistického (pravděpodobnostního) popisu mnohočástico-vých systémů sjednocující mechanický a termodynamický pohled.

Mikrostav, makrostav a Gibbsův soubor

Klasický popis

mikrostav: $[\vec{r}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N]$

makrostav: $A_1, \ldots, A_n$ (makroskopické parametry)

Zadáním makrostavu není mikrostav systému určen jednoznačně, zadána je jen distribuce pravděpodobnosti výskytu systému ve všech dostupných mikrostavech:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N; A_1, \ldots A_n)$$

Množina všech mikrostavů definuje stavový (fázový) prostor studovaného systému (Φ) a jeho makrostav můžeme tedy ztotožnit s jistým zobrazením $\rho : \Phi \to \mathbb{R}_0^+$.

Mikrostav, makrostav a Gibbsův soubor

Kvantový popis

mikrostav: $|\psi_i\rangle$

makrostav: $\hat{\rho}(A_1,\ldots,A_n) = \sum_i P_i(A_1,\ldots,A_n)|\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ (matice hustoty)

Mikrostav je tedy čistý stav a makrostav stav smíšený.

Gibbsův soubor

Soubor velkého (nekonečného) počtu identických systémů, z nichž

a) každý je v zadaném makrostavu (stejný pro všechny systémy)

b) a v jistém mikrostavu (obecně různé mikrostavy pro různé systémy).

Jedná se tedy o konkrétní model pravděpodobnostní interpretace makrostavu.

Příklady Gibbsových souborů

Jednotlivé Gibbsovy soubory odlišujeme podle volby makroskopických parametrů $A_1, \ldots, A_N$

- ***N, V, E*** : mikrokanonický;
- ***N, V, T*** : kanonický;
- μ, ***V, T*** : grand-kanonický;
- ***N, P, T***; μ, ***P, T*** atd.

Kanonický soubor

$$\rho\left(\vec{r}_K, \vec{p}_K; V, T\right) \sim \exp\left[-\frac{H(\vec{r}_K, \vec{p}_K; V)}{k_B T}\right]$$

$$\hat{\rho} \sim \exp\left[-\frac{\hat{H}(V)}{k_B T}\right]$$

V dalším se omezíme většinou na kanonický Gibbsův soubor a vždy na klasický (nekvantový) popis.

Souborové střední hodnoty

Termodynamické veličiny

mechanická (mikroskopická) veličina : $b = b(\vec{r}_K, \vec{p}_K)$
termodynamický protějšek : B

Postulát (most mezi termodynamikou a mechanikou)

$$\boxed{B\left(A_1, \ldots, A_n\right) = \left\langle b \right\rangle \equiv \frac{\int b(\vec{r}_K, \vec{p}_K)\rho(\vec{r}_K, \vec{p}_K; A_1, \ldots, A_n)\,\mathrm{d}\Gamma}{\int \rho(\vec{r}_K, \vec{p}_K; A_1, \ldots, A_n)\,\mathrm{d}\Gamma},}$$

kde $\mathrm{d}\Gamma = \frac{1}{\mathrm{h}^{3N}} \mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}^3\vec{r}_N\,\mathrm{d}^3\vec{p}_N$ (rozlišitelné částice)

$\mathrm{d}\Gamma = \frac{1}{N!\,\mathrm{h}^{3N}} \mathrm{d}^3\vec{r}_1\,\mathrm{d}^3\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}^3\vec{r}_N\,\mathrm{d}^3\vec{p}_N$ (identické částice)

Souborové střední hodnoty pro různé soubory

$$\boxed{\lim_{N\to+\infty} \left\langle b \right\rangle_{NVE} = \lim_{N\to+\infty} \left\langle b \right\rangle_{NVT} = \text{atd.} \quad \Rightarrow \quad \left\langle b \right\rangle_{NVE} \approx \left\langle b \right\rangle_{NVT} \approx \text{atd.}}$$

Souborové střední hodnoty

Fluktuace termodynamických veličin

$$\boxed{\Delta B^2 \equiv \sigma^2(b) = \left\langle (b - \langle b \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle (b - B)^2 \right\rangle = \frac{\int \left[b(\vec{r}_K, \vec{p}_K) - B \right]^2 \rho(\vec{r}_K, \vec{p}_K; A_1, \ldots, A_n) \, d\Gamma}{\int \rho(\vec{r}_K, \vec{p}_K; A_1, \ldots, A_n) \, d\Gamma}}$$

Fluktuace v makroskopických systémech

Pro Gibbsovy soubory všech typů platí

$$\boxed{\lim_{N \to +\infty} \Delta B^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta B^2 \approx 0 \;\; \left(\left| \Delta B / B \right| \ll 1 \right)}$$

Časové střední hodnoty

Alternativa k souborovým středním hodnotám – časové střední hodnoty:

- jeden systém
- časový vývoj $[\vec{r}_K = \vec{r}_K(t),\ \vec{p}_K = \vec{p}_K(t)]$

<u>**Postulát**</u> (jiný most mezi termodynamikou a mechanikou)

$$\boxed{B = \bar{b} \equiv \lim_{\tau \to +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} b(\vec{r}_K(t), \vec{p}_K(t))\, \mathrm{d}t.}$$

Podmínka $\tau \to +\infty$ znamená, že „měření“ provádíme dostatečně dlouho (často stačí $\tau \approx 10^{-9} - 10^{-6}$ s).

Souvislost se souborovými středními hodnotami

$$\boxed{\lim_{N\to+\infty} \bar{b} = \lim_{N\to+\infty} \langle b \rangle_{NVE} \quad \Rightarrow \quad \bar{b} \approx \langle b \rangle_{NVE} \quad (\bar{b} = \langle b \rangle_{\vec{J}=0,NVE})}$$

Příklady výpočtů termodynamických veličin

(**Předpoklady:** klasický model, kanonický soubor, identické částice.)

Stavová suma

$$\boxed{Z_N(V,T) \equiv \int\limits_{\mathbb{R}^{6N}} \exp\left[-\frac{H_N(\vec{p}_K,\vec{r}_K;V)}{k_\mathrm{B}T}\right]\mathrm{d}\Gamma,}$$

kde $\mathrm{d}\Gamma = \dfrac{1}{N!\,h^{3N}}\mathrm{d}^3\vec{r}_1\mathrm{d}^3\vec{p}_1\ldots\mathrm{d}^3\vec{r}_N\mathrm{d}^3\vec{p}_N$ a $H_N(\vec{p}_K,\vec{r}_K,V) = \sum\limits_{K=1}^{N}\dfrac{\vec{P}_K}{2M} + W_N(\vec{r}_K,V).$

Platí

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_\mathrm{B}T}\right)^{-\frac{3N}{2}} \int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K,V)}{k_\mathrm{B}T}\right]\mathrm{d}^3\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}^3\vec{r}_N.$$

Konfigurační integrál

$$\boxed{Q_N(V,T) \equiv \int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K,V)}{k_\mathrm{B}T}\right]\mathrm{d}^3\vec{r}_1\ldots\mathrm{d}^3\vec{r}_N}$$

Příklady výpočtů termodynamických veličin

Volná energie

$$\boxed{F_N(V,T) = -k_B T \ln Z_N(V,T)}$$

Entropie

$$\boxed{S_N(V,T) = -\left(\frac{\partial F_N}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z_N(V,T) + k_B T \frac{\partial \ln Z_N(V,T)}{\partial T}}$$

Vnitřní energie

$$\boxed{U_N(V,T) = F_N + TS_N = \frac{\int\limits_{\mathbb{R}^{6N}} H_N(\vec{p}_K,\vec{r}_K;V) \exp\left[-\frac{H_N(\vec{p}_K,\vec{r}_K;V)}{k_B T}\right] \mathrm{d}\Gamma}{\int\limits_{\mathbb{R}^{6N}} \exp\left[-\frac{H_N(\vec{p}_K,\vec{r}_K;V)}{k_B T}\right] \mathrm{d}\Gamma}}$$

$$U_N(V,T) = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} W_N(\vec{r}_K;V) \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K;V)}{k_B T}\right] \mathrm{d}\Gamma}{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K;V)}{k_B T}\right] \mathrm{d}\Gamma}$$

Příklady výpočtů termodynamických veličin

Tepelná kapacita

$$\boxed{c_N(V,T) \equiv \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U_N}{\partial T}\right) = \frac{1}{N}\Delta U^2 \equiv \frac{1}{N}\sigma^2(H)}$$

Tlak (viriálová stavová rovnice)

$$\boxed{P(N/V,T) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial F_N}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V}k_B T - \frac{2N}{3V}\frac{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} W \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K,V)}{k_B T}\right]\mathrm{d}^3\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\vec{r}_N}{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N}} \exp\left[-\frac{W_N(\vec{r}_K,V)}{k_B T}\right]\mathrm{d}^3\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}^3\vec{r}_N}}$$

kde $W = \frac{1}{2N}\sum_{K=1}^{N}\vec{r}_K \frac{\partial W}{\partial \vec{r}_K}$.

Počítačová simulace ve statistické termodynamice

Souborové střední hodnoty $\Rightarrow$ mnohonásobné integrály

$\downarrow$

metody Monte Carlo

Časové střední hodnoty $\Rightarrow$ pohybové rovnice a následná integrace

$\downarrow$

metody molekulární dynamiky

Doporučená literatura

J. KVASNICA
Statistická fyzika
Academia, Praha 1998

T. BOUBLÍK
Statistická termodynamika
Academia, Praha 1996