Vybrané kapitoly zo štatistickej fyziky
Príklady z cvičenia

cviko bolo 9.3.2021 *fázové prechody (a univerzalita)*

Akékoľvek otázky smelo smerujte na `juraj(a)tekel(b)gmail(c)com`

Príklad 1 (■ Viaczložkové systémy). Na popis systémov, ktoré sa skladajú z viacerých zložiek, ktoré si medzi sebou môžu vymieňať častice, sa najviac hodí formalizmus grandkanonických súborov. Pre každú zo zložiek $i = 1, \dots, n$, v ktorej sa nachádza N_i častíc, budeme mať osobitný rezervoár s chemickým potenciálom μ_i. To, že častice prechádzajú medzi zložkami bude reflektovať to, že zmeny počtu častíc v zložkách nebudú nezávislé, ale bude medzi väzba tvaru

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i \, dN_i = 0 \ ,$$

kde ν_i sú parametre, ktoré určujú vnútornú dynamiku systému. Budeme skúmať rovnováhu tohto systému pri fixovanej teplote a tlaku.

a. Rozmyslite si, že pri hľadaní rovnováhy tohto systému je dôležitý Gibbsov potenciál G.

b. Ako vyzerá podmienka minima G pre dané ν_i?

Návod. Bude sa treba pozrieť Gibbsove potenciály na jednu časticu v jednotlivých fázach a vzťah medzi nimi.

Príklad 2 (■ Chemické reakcie). Majme trojzložkový systém, v ktorom sa nachádzajú molekuly vodíka H_2, kyslíka O_2 a vody H_2O. Okrem toho môže medzi nimi prebiehať chemická reakcia

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \ .$$

a. Ako vyzerajú koeficienty ν_i pre tento systém? Ako vyzerá podmienka rovnováhy?

b. Ak modelujeme každú zo zložiek ako ideálny plyn, ako bude vyzerať vzťah medzi rovnovážnymi koncetráciami jednotlivých zložiek?

Príklad 3 (Kondenzácia vody - Clausius-Clapeiron revisited). Majme dvojzložkový systém, v ktorom sa nachádzajú molekuly vody v plynnom a kvapalnom skupenstve. Molekuly môžu medzi fázami prechádzať, ale zo systému neunikajú. Označme entropiu na jednu časticu v príslušnej fáze s_i a objem na jednu časticu v_i.

a. Ako vyzerajú koeficienty ν_i pre tento systém?

b. Nech je systém v rovnováhe pri teplote T a tlaku p. Zmeňme tieto hodnoty o dT a dp tak, aby aj pri nových hodnotách bol systém v rovnováhe. V akom vzťahu musia byť zmeny Gibbsovych potenciálov v jednotlivých fázach?

c. Na základe tejto podmienky odvoďte Clausius-Clapeironovu rovnicu čiary fázového prechodu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)} \ .$$

Príklad 4 (■ van der Waalsov fázový prechod). Majme (neideálny) plyn, ktorý je popísaný van der Waalsovou stavovou rovnicou. Tento plyn má fázový prechod prvého druhu popísaný Clausius-Clapeironovou rovnicou. Pre istú kritickú teplotu je však prechod až druhého rádu.

a. Nádjite túto kritickú teplotu. Aké sú hodnotu tlaku a hustoty plynu v tomto bode?

b. Aké sú kritické koeficienty v okolí tohto kritického bodu?

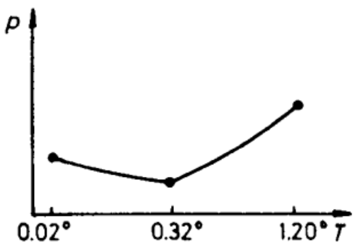
Návod. Podmienka kritického bodu je, okrem tej spomínanej na prednáške,

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0 \ .$$

Príklad 5 (Dietericiho rovnica na precvičenie). Nájdite pomer pV/RT v kritickom bode plynu, ktorý sa správa podľa Dietericiho rovnice

$$p(V-b) = RTe^{-\frac{a}{RTV}} \ .$$

Príklad 6 (■ Použitie CC rovnice). Na obrázku je načrtnutá zmena tlaku zmesy topiaceho sa hélia pri zvyšovaní teploty. Ak viete, že hélium pri topení zväčšuje svoj objem, načrtnite zodpovedajúcu zmenu entropie.



Príklad 7 (Fluktuácie energie). Na prednáške ste videli, že pri fázovom prechode fluktuácie počtu častíc divergujú. Ukážte podobný výsledok pre fluktuácie strednej energie VdW plynu. Rozmyslite si, ako to funguje pre systém so všeobecným kritickým koeficientom.

Návod. Bude užitočné pozrieť sa na tepelnú kapacitu. Ak si neviete rady, skúste čosi pogoogliť.

A nasleduje jeden príklad, ktorý nebude dobrý na nič ďalšie v tomto kurze, ale je určite zaujímavý, poučný a dá sa s ním veľmi vyhrať. A je príkladom univerzality, ktorá bola spomínaná na prednáške.

Príklad 8 (Rozdelenia vlastných hodnôt v súboroch náhodných matíc). Na tento príklad budete potrebovať počítačový matematický program, ktorý zvláda veci ako počítanie vlastných hodnôt väčších matíc a spracovanie veľkého množstva dát. Napríklad Mathematica.

V príklade budeme používať rôzne pravdepodobnostné rozdelenia. Zvedavosti sa medze nekladú, ale mali by ste skúsiť aspoň niektoré z týchto

- ± 1 s rovnakou pravdepodobnosťou,
- rovnomerné na intervale $(-1, 1)$,
- $\pm\sqrt[3]{3}$ s rovnakou pravdepodobnosťou,
- normálne s nulovou strednou hodnotou a $\sigma^2 = 1$,
- nejaké iné s nulovou strednou hodnotou a jednotkovou disperziou.

a. Napíšte program, ktorý pre zadané n vygeneruje symetrickú maticu, ktorej vstupy budú náhodné čísla so zadaným rozdelením pravdepodobnosti.[1]

b. Nechajte program vygenerovať veľa takýchto matíc (~ 1000) a vykreslite histogram všetkých vlastných hodnôt, ktoré ste takto dosiahli. Sledujte, ako sa mení tento histogram keď zväčšujete veľkosť matice od $n = 2$ po $n = 20$.

c. Porovnajte rozdiel medzi histogramami vlastných hodnôt pre rôznej pravdepodobnostné rozdelenia vstupov.

Návod. Tieto rozdelenia sú jedným z príkladov univerzality. Výsledkom by malo byť, že bez ohľadu na to, ako vyzerá rozdelenie pravdepodobnosti pre vstupy, v limite veľkých matíc bude rozdelenie vlastných hodnôt vyzerať vždy rovnako.

(Viac o týchto veciach by ste sa boli bývali dozvedeli, keby ste si boli bývali zapísali predmet Maticové metódy v teoretickej fyzike.)

Ak Vás takéto veci bavia, môžete skúsiť generovať hermitovské matice a sledovať, ako to funguje tam.

[1] Dobrý nápad je napríklad vygenerovať ľubovoľnú maticu, pripočítať k nej jej transponovanú a vydeliť tak, aby sme nepokazili σ^2.