

Vybrané kapitoly zo štatistickej fyziky

Príklady z cvičenia - návody a komentáre

cviko bolo 9.3.2021

fázové prechody (a univerzalita)

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

Príklad 1 (■ Viaczložkové systémy). Toto je vec, ktorá je spravená v mnohých skriptách a knžkách, kde sa o tom dá dočítať oveľa viac.

Na začiatok si treba rozmyslieť, že konštantnosť teploty a tlaku je veľmi prirodzená požiadavka. Teplota a tlak totiž určuje termodynamickú a mechanickú rovnováhu medzi zložkami. Naším cieľom je študovať časticovú rovnováhu, je dobré mať teda tieto dve vyriešené takto.

Teraz si treba spomenúť, že pre konštantné T a p je dôležitým potenciálom práve G , že to sa dá vyjadriť ako $G = N\mu(p, T)$, že to je aditívna veličina, takže

$$G = \sum_{i=1}^m G_i = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i .$$

Keďže $dG \geq 0$, rovnováha je daná minimom Gibbsovho potenciálu a platí

$$dG = 0 = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i .$$

Do tohto momentu je riešenie všobecné. Avšak v našom prípade nie sú zmeny častíc dN_i nezávislé a podľa zadania dostávame podmienku minima Gibbsovho potenciálu

$$\sum_{i=1}^m \nu_i \mu_i = 0 . \quad (1)$$

Príklad 2 (■ Chemické reakcie).

a. Vcelku priamočiario

$$\nu_{H_2} = 2 , \nu_{O_2} = 1 , \nu_{H_2O} = -2 .$$

b. Pre chemický potenciál ideálneho plynu máme vzťah

$$\mu = kT \log \frac{NV_Q}{V} = kt \log nV_Q$$

kde V_Q je kvantový objem pre daný druh častíc, ktorý závisí od hmotnosti častice, teploty a Planckovej konštanty, teda v tejto úlohe ho môžeme považovať za konštantu pre každý druh častíc.

To, že reakcia bude radšej prebiehať jedným smerom ako druhým zoberieme do úvahy tým, že chemický potenciál produktov znížime o potenciálnu energiu U , ktorú budeme brať ako parameter úlohy. o tom vedie podmienka (1) na

$$\frac{n_{H_2}^2 n_{O_2}^1}{n_{H_2O}^2} = e^{-\frac{2U}{kT}} \frac{V_{Q,H_2O}^2}{V_{Q,H_2}^2 V_{Q,O}} = K .$$

Táto rovnica hovorí, v akom vzťahu sú koncentrácie jednotlivých zlúčenín v rovnováhe. Konštantu K stačí v princípe odmerať raz a navždy. Ak máme potom nejaké koncentrácie $n_{H_2,0}, n_{O_2,0}, n_{H_2O,0}$, podľa toho, či je ich pomer

$$\frac{n_{H_2,0}^2 n_{O_2,0}^1}{n_{H_2O,0}^2}$$

menší alebo väčší ako K vieme určiť, ktorým smerom bude reakcia prebiehať.

Príklad 3 (Kondenzácia vody - Clausius-Clapeyron revisited). Toto je tiež téma, ktorá je spracovaná vo veľmi veľa materiáloch.

Fázy budeme označovať indexami 1 a 2.

- Tu je to ešte jednoduchšie, $\nu_1 = 1, \nu_2 = -1$.
- Pri pôvodnej teplote a tlaku platila podmienka rovnováhy (1), ktorá je teraz jednoducho $\mu_1 = \mu_2$. V tomto kontexte ale budeme radšej rozprávať o Gibbsovom potenciály na jednu časticu g_i . Platí teda

$$g_1(p, T) = g_2(p, T)$$

ale súčasne aj

$$g_1(p + dp, T + dT) = g_2(p + dp, T + dT)$$

čo vedie na (spomenieme si, čomu sa rovná dg)

$$-s_2 dT + v_2 dP = -s_1 dT + v_1 dP$$

alebo

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

- c. Zlomok v tomto výraze rozšírime celkovým počtom častíc N , rozmyslíme si, že $S_2 - S_1 = \Delta Q/T = L/T$, kde L je latentné teplo fázového prechodu a dostaneme požadovanú rovnicu. Tu bolo kľúčové spomenúť si, že veličiny na pravej strane CC rovnice sú pre prípad, keď sú všetky častice v systéme v jednej, alebo druhej fáze.

Príklad 4 (■ van der Waalsov fázový prechod). Riešenie tohto príkladu je vo videu (a aj v kope skrípt vrátane tých Tongovych).

Príklad 5 (Dieterichova rovnica na precvičenie). Tu to nie je žiadna veľká veda. Počítať treba nulovosť prvej a druhej derivácie tlaku podľa objemu,

čo by malo dať $V_C = 2b$ a $RT_C = a/4b$. Potom numericky $p_C V_C / RT_C \approx 0.27$

Príklad 6 (■ Použitie CC rovnice). Z CC rovnice dostávame

$$\Delta S = \Delta V \frac{dp}{dT}.$$

Podľa zadania je $\Delta V > 0$ a teda je znamienko zmeny entropie dané sklonom čiary fázového prechodu. Ten je pre prvý interval teplôt záporný, v okolí bodu $T = 0.32$ nulová a na druhom intervale teplôt kladný.

Príklad 7 (Fluktuácie energie).

Príklad 8 (Rozdelenia vlastných hodnôt v súboroch náhodných matíc). Výsledkom by malo byť takzvané polkruhové rozdelenie, tj. hustota vlastných hodnôt daná vzťahom

$$\rho(\lambda) = \frac{2N}{\pi R^2} \sqrt{R^2 - \lambda^2}$$

normalizovaná tak, aby $\int d\lambda \rho(\lambda) = N$ bol počet vlastných hodnôt. Malo by sa tiež dať si všimnúť, že polomer rozdelenia rastie ako $\sim \sqrt{N}$.