

Vybrané kapitoly zo štatistickej fyziky

Príklady z cvičenia - návody a komentáre

cviko bolo 18.4.2021

fázové prechody, matica hustoty, klasická štatistická fyzika

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

Grandkanonické rozdelenie

Príklad 1 (Chemický potenciál ideálneho plynu). Kľúčové je si rozmyslieť, že z

$$dE = -pdV + TdS + \mu dN$$

vyplýva, že chemický potenciál je energia potrebná na dodanie jednej častice, ale za podmienky konštantnosti entropie. Tým, že do ideálneho plynu pridáme jednu časticu výrazne zvýšime množstvo spôsobov, ako môže byť táto energia medzi častice rozdelená. Ak chceme zachovať entropiu, musíme znížiť celkové množstvo energie. Výsledok dodania jednej častice pri konštantnej entropii je teda ubudnutie energie.

Príklad 2 (Príklad z prednášky). Zopakujte odvodenie Langmuirovej adsorbčnej rovnice pre proteíny, na ktoré sa vedia zachytiť dve molekuly kyslíka. Koľko molekúl kyslíka na daný počet molekúl proteínu, bude vedieť takáto látka preniesť pri rovnakých podmienkach?

Ako by to vyzeralo pre proteín, na ktorý sa vie naviazať n kyslíkov?

Príklad 3 (■ Môj obľúbený príklad o grandkanonických súboroch). Treba odvodiť vzťah pre chemický potenciál pre ideálny plyn v dvoch rozmeroch a potom jednoducho zobrať

$$\mu_S^{2D} = \mu_V^{3D} .$$

Tam si treba dať pozor na to, že v troch rozmeroch funguje trochu inak integrovanie cez všetky stavy, nakoľko objemový element v priestore hybností vyzerá inak.

Pri odvodení grandkanonického súboru sa predpokladá, že stav rezervoáru sa ubudnutím jednej častice príliš nezmení. Nič sa ale nepredpokladalo o veľkosti systému. V našej úlohe môže ako rezervoár fungovať objem škatule, ale aj stena

na ktorej sú častice nalepené. Aspoň na jednom z týchto miest teda musí byť veľmi veľa častíc. To ale znamená, že stačí, aby N bolo veľmi veľké.

Príklad 4 (Začiatok viriálového rozvoja). Kľúčové vzťahy sú

$$\frac{pV}{kT} = \log \mathcal{Z} ,$$
$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V} \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} ,$$

kde $z = e^{\mu\beta}$.

Prvý je dôsledkom funkcionálnej závislosti grandkanonického potenciálu $\Phi = -\beta \log \mathcal{Z}$. Z toho, že $S = k \frac{\partial T \log \mathcal{Z}}{\partial T}$ a $\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta}$ dostaneme $\Phi = F - \mu N$. Keďže N a F sú extenzívne veličiny a μ je intenzívna veličina, Φ je intenzívna veličina. Keďže jej prirodzené parametre sú V, μ, T , musí byť v tvare

$$\text{intenzívna veličina} \times V .$$

Z toho, ako vyzerá $d\Phi$ zistíme, že táto intenzívna veličina je $-p$.

Druhý je priamočiarym dôsledkom definície $\langle N \rangle$.

Klasická štatistická fyzika

Príklad 5 (Gibbsov paradox revisited). Tu je väčšina dôležitých vecí spomenutá v zadaní. Napríklad pre $N = 2$ sú pre rozlíšiteľné častice mikrostavy $(0, E)$ a $(E, 0)$ dva rôzne stavy prispievajúce rovnocenne do štatistickej sumy, v prípade nerozlišiteľných častíc ide o jeden a ten istý mikrostav ktorý do štatistickej sumy prispieva jedným členom.

Rozdiel medzi mikrostavmi rozlíšiteľných a nerozlišiteľných častíc je teda v situáciách, kedy častice sedia v rôznych jednočasticových stavoch. Ak sú v tom istom jednočasticovom stave, tak takáto

konfigurácia prispieva rovnako do štatistickej sumy pre oba druhy častíc.

Treba teda nájsť spôsob, ako zo štatistickej sumy pre rozlíšiteľné častice odstrániť mikrostavy, ktoré pre nerozlíšiteľné častice neprispievajú. Faktor $N!$ to robí tak, že každej permutácii častíc priraduje váhu iba jedného mikrostavu a nie všetkých $N!$ mikrostavov. Ale pozor, nie všetky permutácie vyrábajú nový mikrostav aj pre rozlíšiteľné častice. Konfigurácie, kde sú niektoré z nich v tom istom jednočasticovom stave treba vydeliť iným (menším) faktorom. Týchto konfigurácií je ale v limite $N \rightarrow \infty$ zanedbateľne málo a finte teda (približne) funguje.

Príklad 6 (■ Viriálový rozvoj). Všeobecnejšie sa dá na tento postup pozeráť tak, že z grandkanonického súboru vypočítame $p/kT = \dots$ a $N/V = \dots$, kde pravé strany závisia od chemického potenciálu μ . Ten ale nevieme, máme zadaný (stredný) počet častíc N . Druhú rovnicu teda potrebujeme obrátiť, vyjadriť z nej chemický potenciál ako funkciu N a potom dosadiť do prvej rovnice. Vzťah $\mu(N/V)$ ale nejde analyticky a dokážeme ho získať iba iba poruchovo v mocninách N/V , odkiaľ potom dostaneme poruchový rad v tých istých mocninách pre p/kT .

Prvý viriálový koeficient je jednoducho 1 z toho,

ako vyzerá stavová rovnica ideálneho plynu.

Príklad 7 (Druhý viriálový koeficient 1). Keď sa robí rozvoj $f(r)$ pre malé $V(r)$ dostaneme výsledný integrál v tvare

$$\int dr r^2 V(r) .$$

Ten konverguje pre $V(r) \sim r^{-3+\varepsilon}$, takže potrebujeme n menšie ako -4 . Všimnite si, že napríklad elektrostatické priťahovanie podľa Coulombovho zákona je zúfalo silné. Ak chceme takto popisovať plyn častíc, tie musia byť elektricky neutrálné a sily medzi nimi musia vznikáť nejakou multipólovou interakciou.

Príklad 8 (■ Nečakaný faktor 2 pre biliardové gule). Úloha je vypočítaná vo videách.

Príklad 9 (■ Druhý viriálový koeficient 2). Úloha je vypočítaná vo videách.

Príklad 10 (Tretí viriálový koeficient). Technicky náročnejšia úloha, k riešeniu ktorej sa ale dá dogoogliť.

Príklad 11 (Viriálny Mayerov vzťah). Technicky náročnejšia úloha, k riešeniu ktorej sa ale dá dogoogliť.