



A statisztikus fizika egyik legérdekesebb problémája: a fázisátalakulások

Csordás András, ELTE TTK, Komplex Rendszerek F. Tsz.

Az Atomoktól a csillagokig előadássorozat

2025.02.20

Termodinamika és statisztikus fizika

A termodinamika fejlődését a gőzgép felfedezése nagyban felgyorsította

Fontos fogalmak: hő, hőmérséklet, fajhő, hatásfok, körfolyamatok

A statisztikus fizika kezdetben a hőmérséklet-függő (termális) tulajdonságok számításokkal történő meghatározását jelentette.

Ma már biológiai, kémiai, idegtudományi információelméleti, gráfelméleti problémákkal is foglalkozik, ahol nagy egyedszámú, mikroszkópikus tulajdonság statisztikus átlagai révén lehet meghatározni a rendszer egészének viselkedését meghatározó makroszkópikus jellemzőket.

A statisztikus fizika története vázlatosan

James Clerk Maxwell: kinetikus gázelmélet (Maxwell-eloszlás).

Ludwig Boltzmann: Az entrópia értelmezése.

Josiah Willard Gibbs: Gibbs-sokaságok (eszköztár nagyfokú kiterjesztése).

Neumann János: statisztikus fizika kiterjesztése kvantumos jelenségekre.

Bose, Einstein, Fermi, Dirac: Bozonok és fermionok statisztikus fizikája.

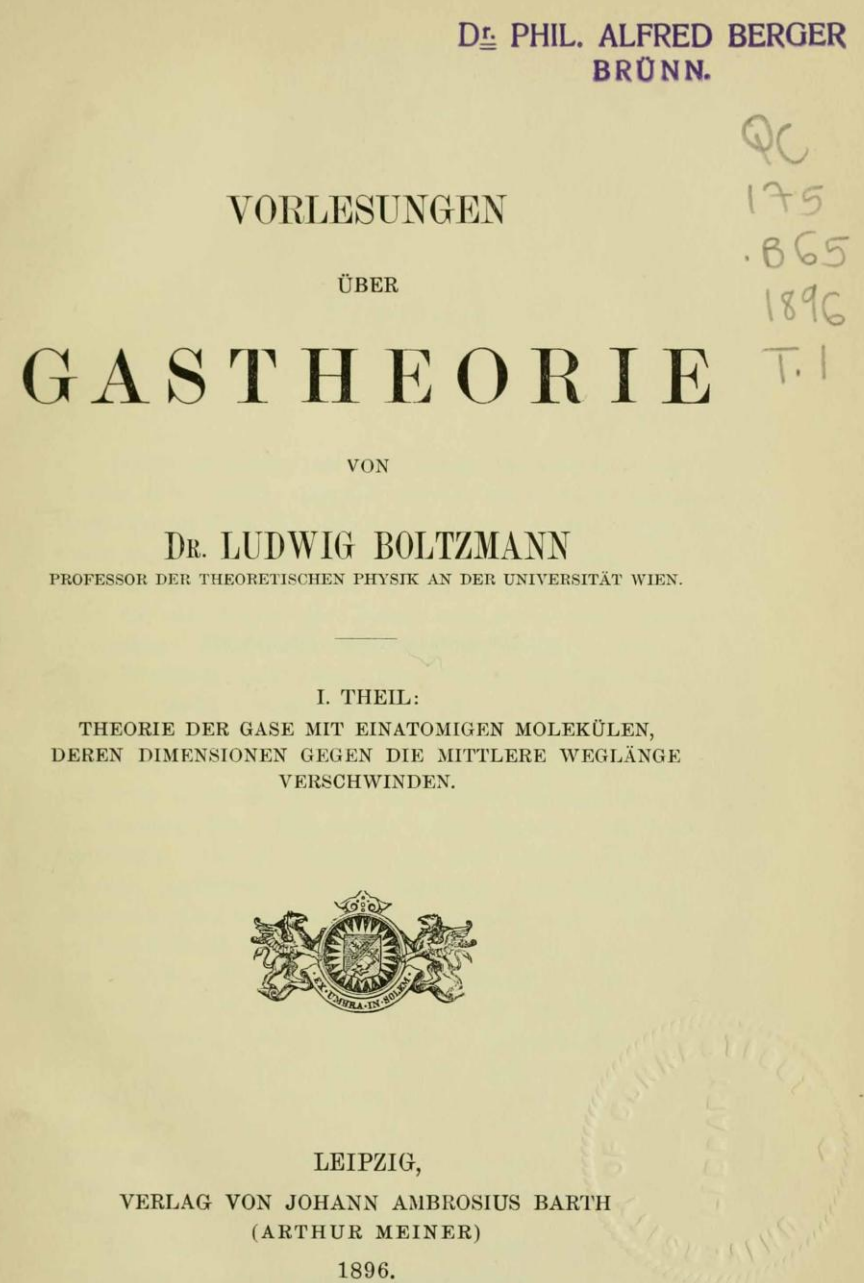
Ludwig Boltzmann:

Nevéhez fűződik:

- A statisztikus mechanika megalapozása,
- Maxwell–Boltzmann-eloszlás,
- A termodinamika második főtételenek mikroszkopikus értelmezése,
- A nem egyensúlyi és transzportfolyamatok leírása (Boltzmann-egyenlet),
- A feketetest-sugárzás Stefan-Boltzmann törvénye,
- Boltzmann-állandó k_B .



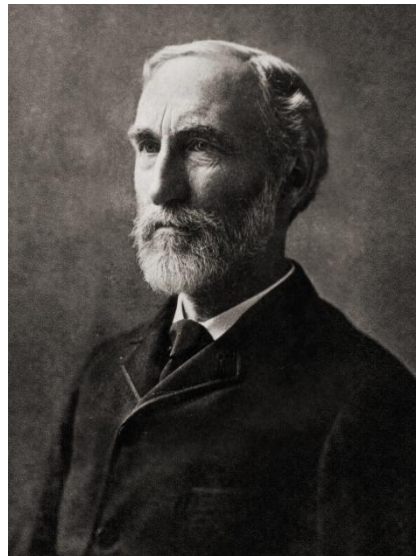
[1]



Josiah Willard Gibbs

Nevéhez fűződik:

- A statisztikus fizika megalapozása
- Heaviside és alakította ki a Maxwell egyenletek alakját
- Vektorkalkulus (kereszt szorzat)
- Kémiai termodinamika
- Gibbs-Duhem reláció



[1]

• ELEMENTARY PRINCIPLES
IN
STATISTICAL MECHANICS •

DEVELOPED WITH ESPECIAL REFERENCE TO

THE RATIONAL FOUNDATION OF
THERMODYNAMICS

BY

J. WILLARD GIBBS

Professor of Mathematical Physics in Yale University

UNIV. OF
CALIFORNIA



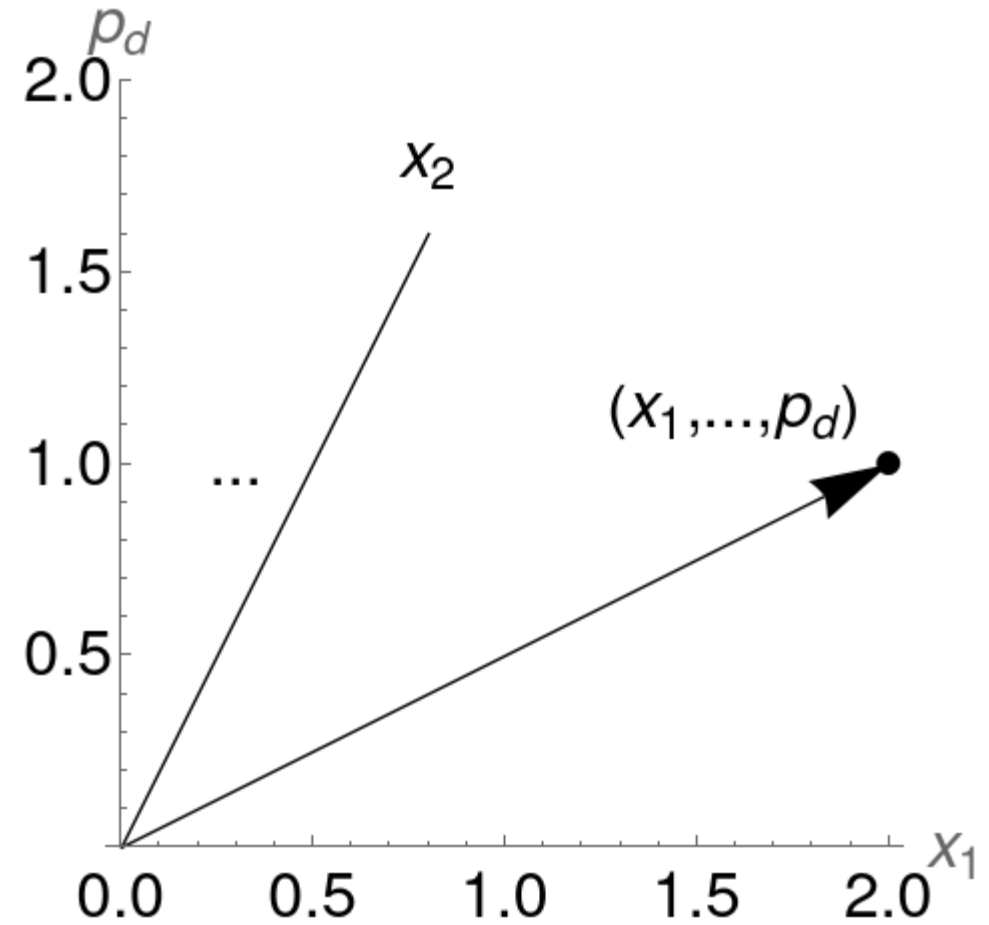
NEW YORK: CHARLES SCRIBNER'S SONS

LONDON: EDWARD ARNOLD

1902

Fázistér:

- rendszer: Vegyünk N (egyforma) részecskét ($d = 3N$)!
koordinátáik: $x_1, \dots, x_d$
impulzusaik: $p_1, \dots, p_d$
($p = mv$).
- Ebben a térben a rendszer 1 állapota: 1 pont. Sok részecskére nagy a tér dimenziója.
- A részecskék mozgásegyenletei miatt (dinamika) a fázispont egy görbén mozdul el (trajektória).



Fázistér, fázispont

- A részecskék mozgásegyenletét az energiakifejezésük, a $H(x_1, \dots, x_d, p_1, \dots, p_d)$ **Hamilton-függvény** határozza meg.

Pl. 2 rugó Hamilton függvénye:

$$H(x_1, x_2, p_1, p_2) = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} K x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2} K x_2^2 + K_{12} x_1 x_2$$

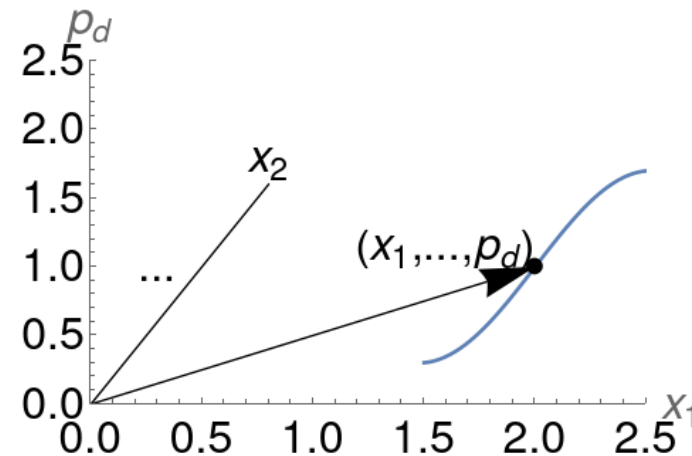
- A mozgásegyenletek (**csak erősen érdeklődőknek!**):

Hamilton-egyenletek:

Írja be az egyenletet ide

$$\frac{d x_i}{d t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{d p_i}{d t} = - \frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad i = 1, \dots, d .$$

A rendszer időfejlődése
a fázistérben:



A statisztikus fizika alapfeltevése: Ergodicitás, ergodikus hipotézis

Mérés: átlagolás időben (időátlag):

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T A(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T A(x_1(t), \dots, p_d(x)) dt$$

Számolás: Helyette **sokaság-átlagot** használunk.

Feltesszük (**ergodicitás**), hogy a rendszer a egy pontja végül (egyenletes, vagy másmilyen valószínűséggel) és véletlenszerű módon meglátogatja a fázistér minden megengedett részét, amelyben a rendszer mozog.

Számolás:

$$\langle A \rangle = \int A(x_1, \dots, p_d) P(x_1, \dots, p_d) dx_1 \dots dp_d$$

Itt: $P(x_1, \dots, p_d)$ a megfelelő fázistérbeli valószínűségeloszlás.

Megjegyzés: **Véletlen-mátrix elméletek** hasonlóan dolgoznak.

Eloszlások (Gibbs-nek elévülhetetlen érdemei vannak a kérdésben!):

A) **Mikrokanonikus**: Környezetétől elzárt részecskék leírására.

$P(x_1, \dots, p_d)$: **Egyenletes** az E és $E + \Delta$ között.

Ezek a pontok a fázistérben : $E < H(x_1, \dots, p_d) < E + \Delta$

Állapotszám:

$$W(E, V, N) = \frac{1}{h^d N!} \int_E^{E+\Delta} dx_1 \dots dp_d$$

h : Planck-állandó, (Δ -t jól kell választani)

Az entrópia (Boltzmann):

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)$$

A T hőmérséklet és a p nyomás termodinamikai összefüggésekből számolható.

Megjegyzés: Nagyon kellemetlen benne számolni.

B) **Kanonikus**, (vagy Boltzman-) eloszlás: T hőmérsékletű hőtartállyal termikus kapcsolatban lévő részrendszerre jó. Falon csak energiacsere.

$$P(x_1, \dots, p_d): \sim e^{-\frac{H(x_1, \dots, p_d)}{k_B T}}, \quad e \approx 2,71828$$

Csak érdeklődőknek!:

Az F szabadenergia ($F(T, V, N) = E - TS$):

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{H(x_1, \dots, p_{3N})}{k_B T}} dx_1 \dots dp_{3N} \right)$$

$S, p, (\mu: \text{kémiai potenciál})$ termodinamikai összefüggésekből kapható.

Megjegyzés:

- Fix részecskeszámok vagy rögzített számú spin esetén használatos.
- A Maxwell-Boltzman sebesség szerinti eloszlás kapható belőle.

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

C) **Nagykanonikus sokaság**: T hőmérsékletű (és μ kémiai potenciálú) környezettel kapcsolatban lévő részrendszer leírására statisztikus fizikai leírására való. A falon energiacsere és részecskecsere is megengedett.

Megjegyzés: Technikai okok (Az ú.n. másodkvantált formalizmus) miatt ezt a sokaságot használjuk szilárdtestfizikában illetve a statisztikus fizika olyan problémáiban is, amikor a részecskeszám nem rögzített (pl. szuperfolyékonyság, szupravezetés)

D) Létezik egy $T - P$ sokaság is.

Kvantum statisztikus fizika: (alapjait Neumann Jánosnak köszöhetjük)

A klasszikus statisztikus fizikának korlátai vannak:

Pl: A termodinamika III. főtétele szerint az entrópiának, és az entrópia deriváltjainak, így a fajhőnek is zérushoz kell tartania $T \rightarrow 0$ -ra.

Klasszikusan ideális gázra $c_V = \frac{3}{2} f R$,

ami hőmérsékletfüggetlen, ahelyett hogy zérushoz tartana.

Áttérés kvantum statisztikus fizikára (**Csak érdeklődőknek!**):

$$H(x_1, \dots, p_d) \rightarrow \hat{H}(\widehat{x_1}, \dots, \widehat{p_d}), \quad \int dx_1 \dots dp_d \rightarrow \text{Tr}$$

Tr: Kvantummechanikai nyomképzés.

Még ez sem elég:

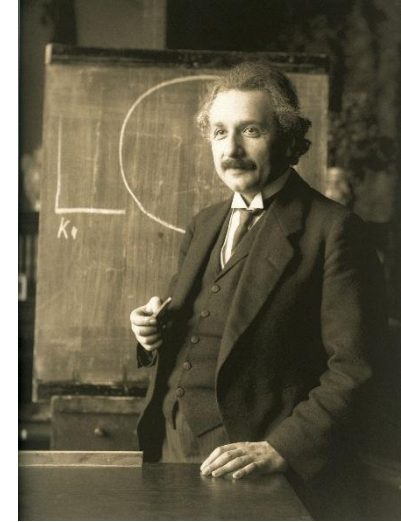
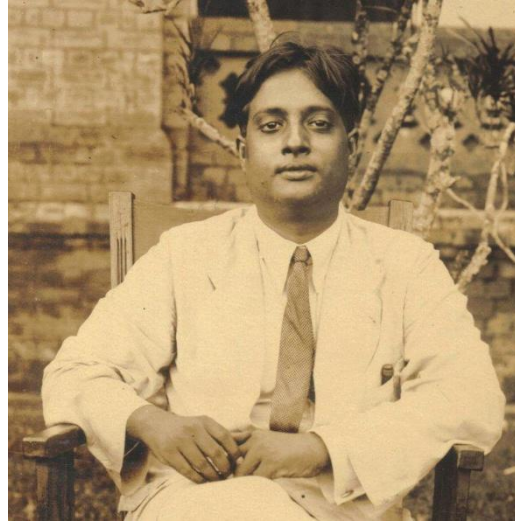
Pauli-elv: A részecskék hullámfüggvénye vagy teljesen szimmetrikus (bozonok), vagy teljesen antiszimmetrikus (fermionok). Külön formalizmus kell!

Bozonokra:

Satyendra Nath Bose,

Albert Einstein

Bose-Einstein statisztika

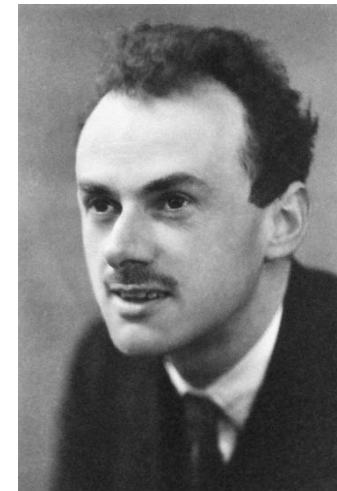
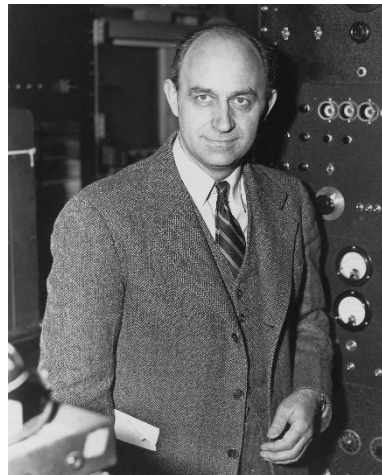


Fermionokra:

Enrico Fermi és

Paul Adrien Maurice Dirac,

Fermi-Dirac statisztika



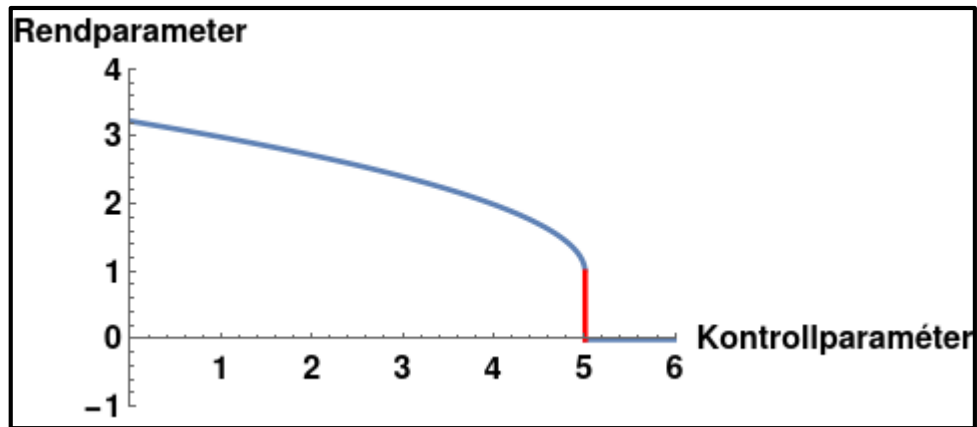
Képek a
wikipédiáról [1].

Fázisátalakulások:

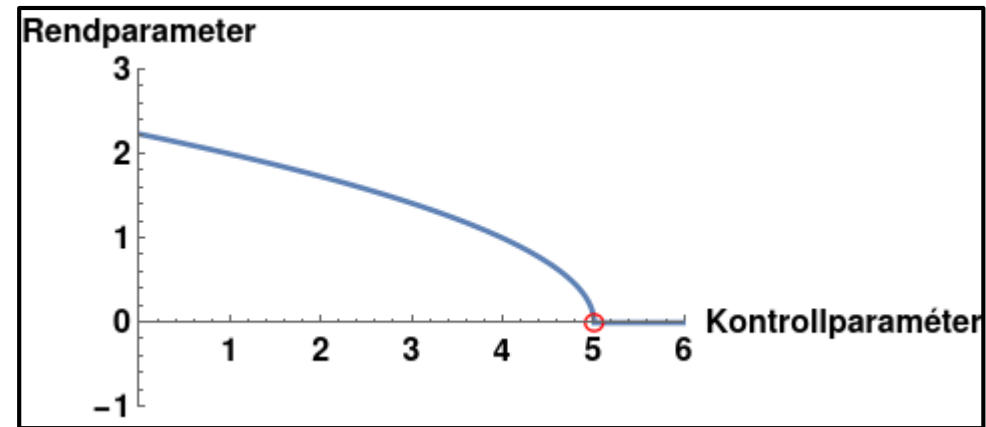
Megjegyzés: Volt egy „Atomcsill” előadás: 12. évad, [Sasvári László](#):
Fázisátalakulások avagy az anyag ezer arca (2016). Mindenkinek ajánlom!

Mindennapi tapasztalat: Halmazállapotváltozások történhetnek.

Fontos fogalmak: **kontrollparaméter**, **rendparaméter**



Elsőrendű fázisátalakulás



Másodrendű fázisátalakulás

Fázisátalakulások:

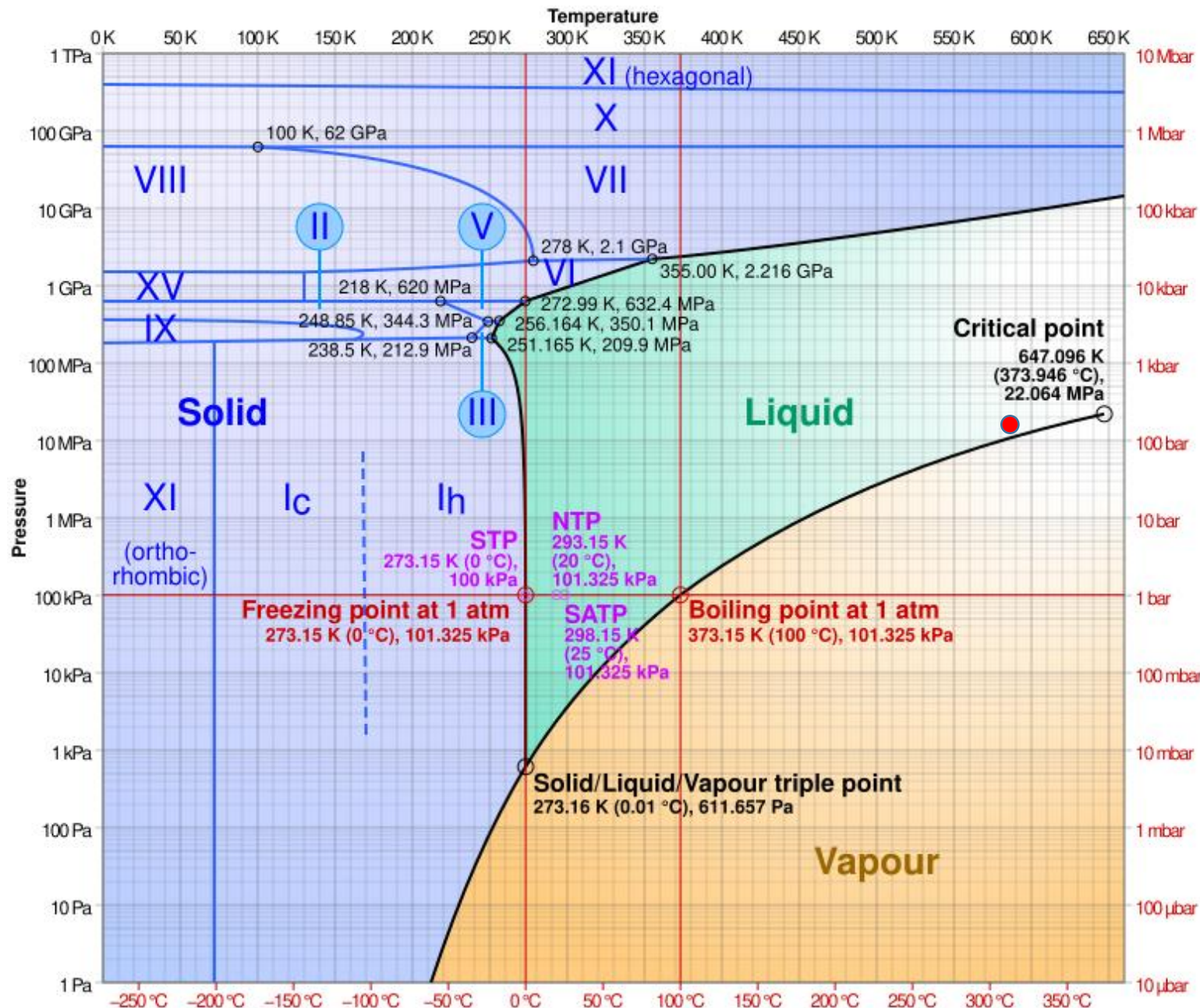
Kép a wikipédiáról:

Mindennapi tapasztalat:

A víz 1 bar nyomáson 100 C fokon forr, 0 C fokon megfagy.

Jól ismert halmazállapotok (fázisok): gáz, folyadék, szilárd

Az ábrán további fázisok is láthatóak



A víz p-T fázisdiagrammja [1]

Fontos vonalak és pontok a víz
fázisdiagrammján [2]:

Vonalak: fázishatárok

Pontok: Hármaspont, Kritikus pont

A vonalakon átmenve **elsőrendű** a
fázisátalakulás (látens hő: olvadáshő,
forráshő lép fel), a **rendparaméter**
ugrik, **másodrendű** a kritikus ponton

Clausius-Clapeyron egyenlet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M2} - S_{M1}}{V_{M2} - V_{M1}} = \frac{L_M}{T(V_{M2} - V_{M1})}$$

Ezért úszik a (víz)jég a vízben.

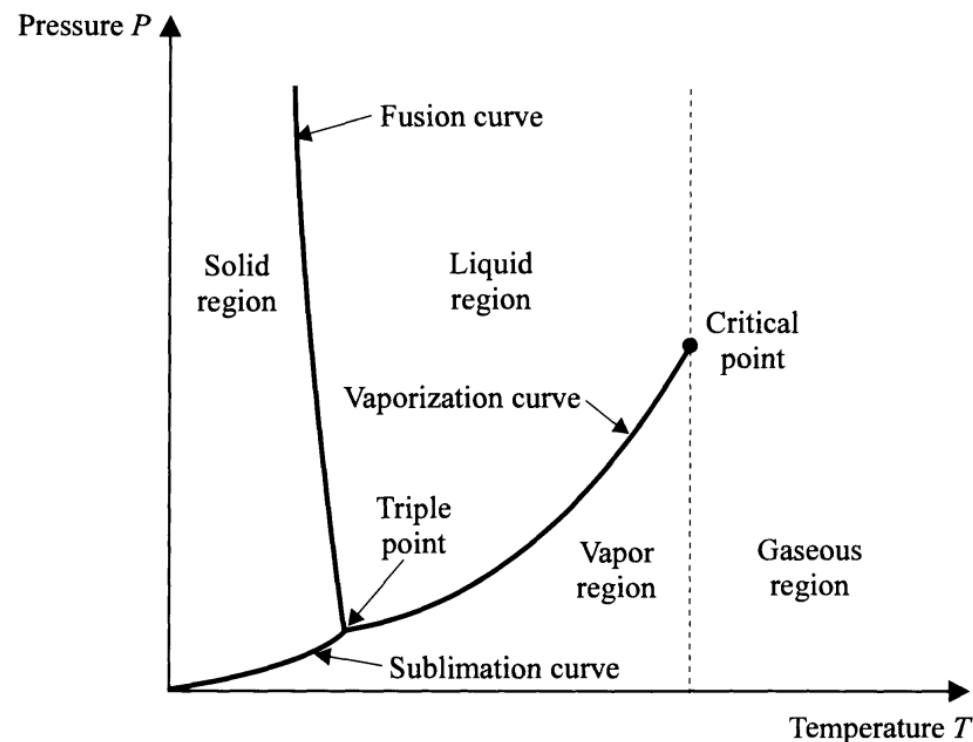


FIGURE 9-3
Phase diagram for H₂O. [2]

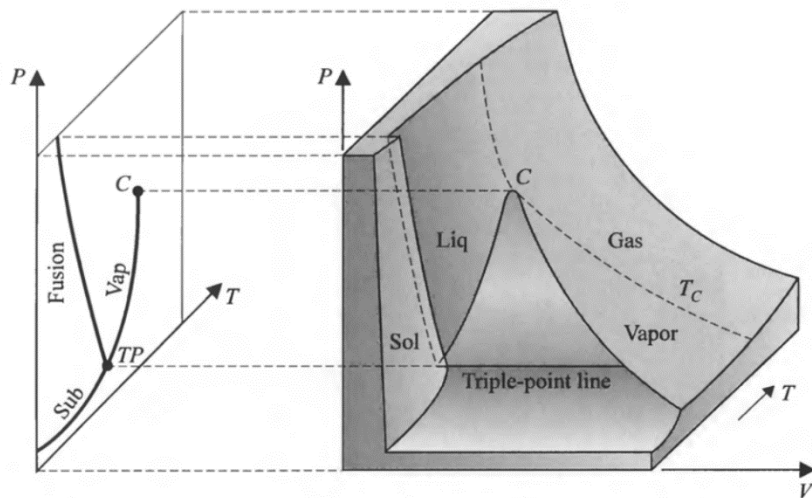


FIGURE 9-4
PVT surface for H₂O, which contracts while melting. [2]

Videó: Szalol (fenil-szalicilát (C₆H₄OHCOOC₆H₅)) olvadása [3]. Itt a szalol-”jég” lesüllyed.

Clausius-Clapeyron egyenlet

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M2} - S_{M1}}{V_{M2} - V_{M1}} = \frac{L_M}{T(V_{M2} - V_{M1})}$$

Ezért úszik a (víz)jég a vízben.

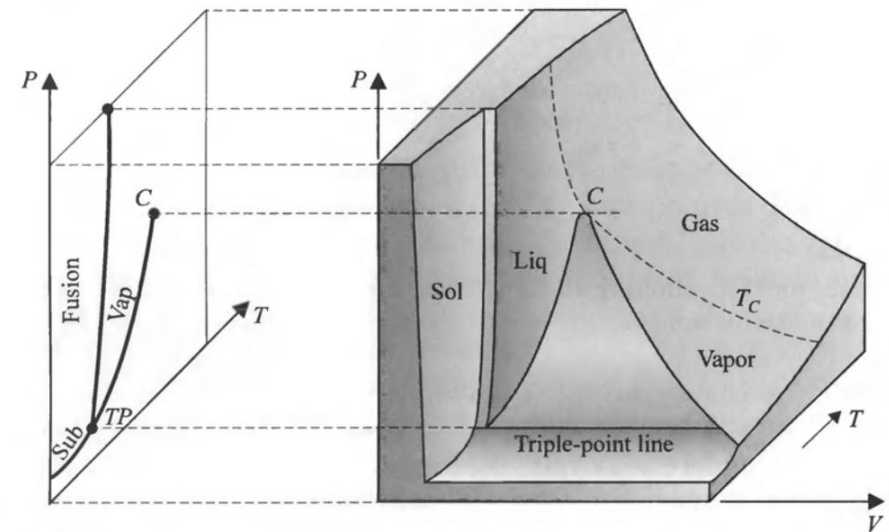
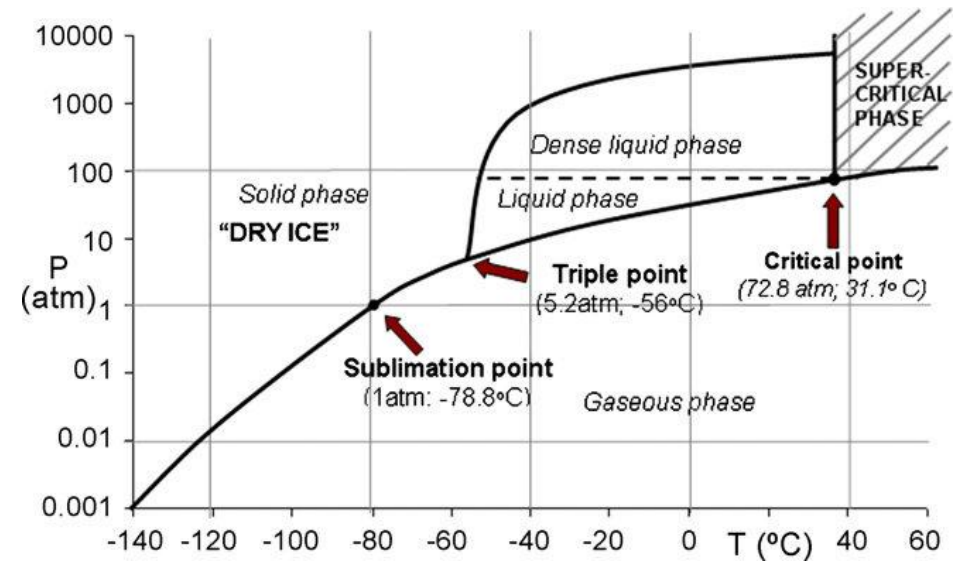
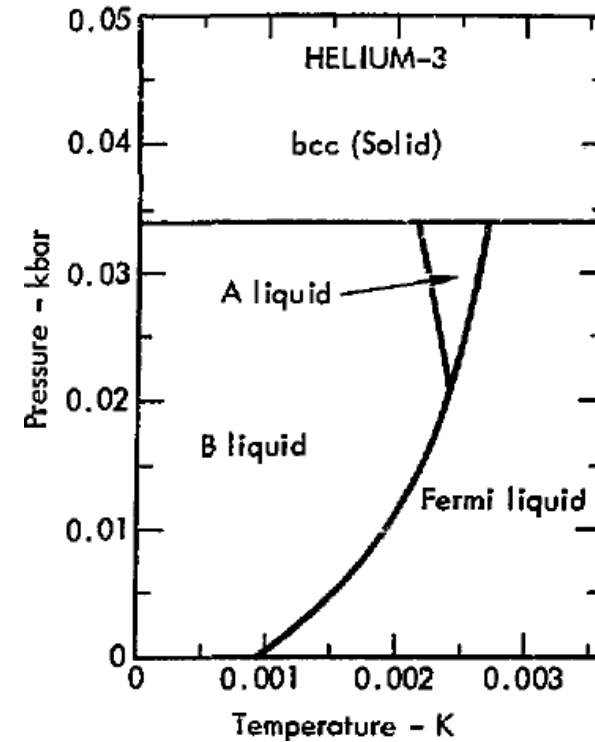
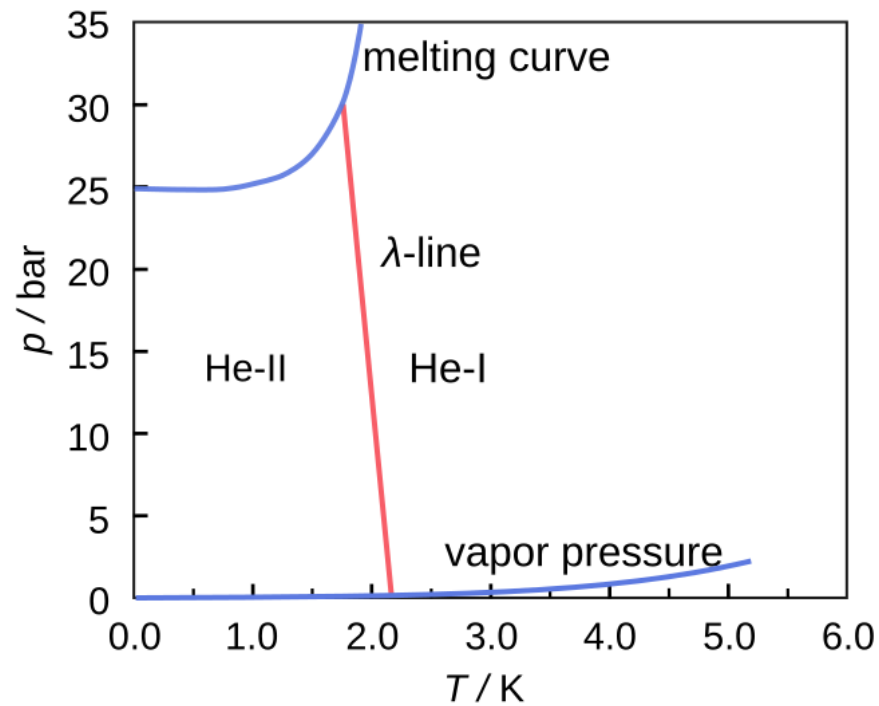


FIGURE 9-5
PVT surface for CO₂, which expands while melting. [2]



[6]

A kétféle hélium (^4He : bozon, ^3He : fermion) fázisdiagramjai [1]:



He_2 is the largest known molecule of two atoms when in its [ground state](#), due to its extremely long bond length.^[4] The He_2 molecule has a large separation distance between the atoms of about 5,200 [picometres](#) (52 Å). This is the largest for a [diatomic molecule](#) without [rovibronic](#) excitation. The [binding energy](#) is only about 1.3 mK, 10^{-7} eV^{[6][7][8]} or 1.1×10^{-5} kcal/mol.^[9]



Helium dimer (wikipedia)

Miért fontos a fázisdiagram Pakson?
(Forrás: [4])

Ideális esetben (Carnot-körfolyamat):

$$\eta = 1 - \frac{T_{alsó}}{T_{fölső}}$$

Ha (becslés az ábra alapján):

$$T_{alsó} \approx 10 + 273 \text{ K}, T_{fölső} \approx 260 + 273 \text{ K}$$

$$\eta \approx 0.46$$

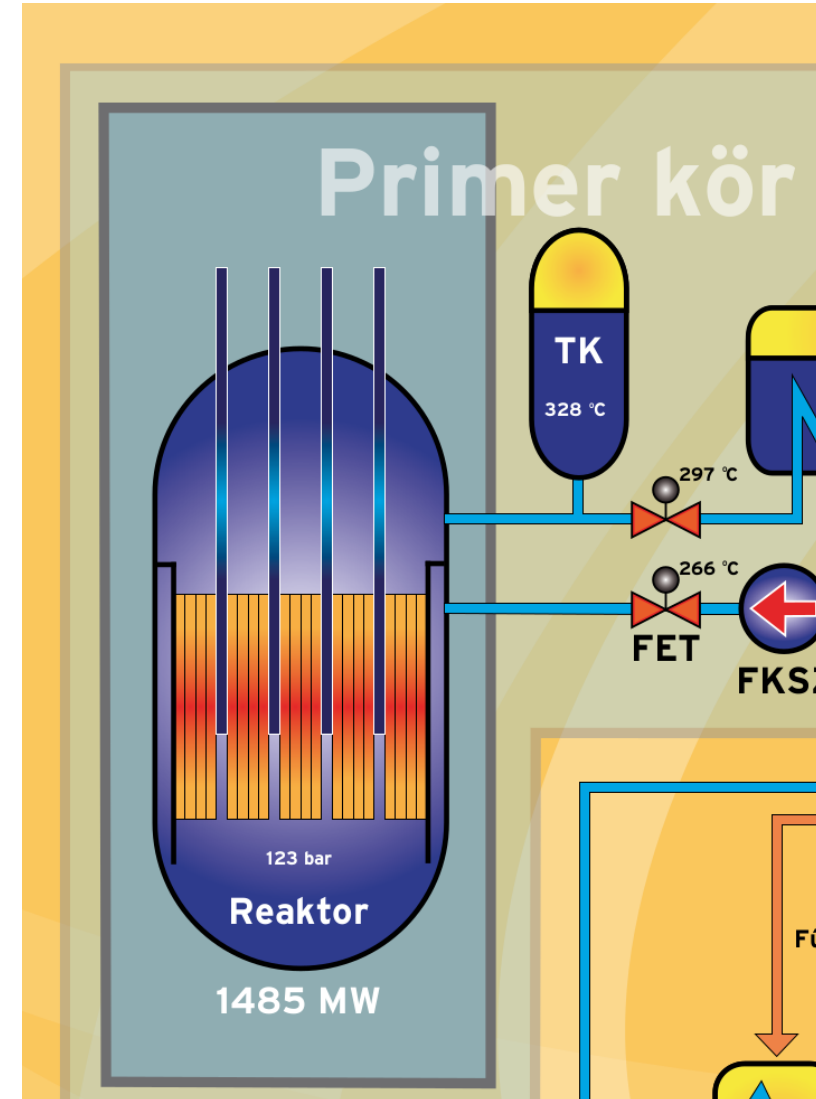
$$T_{alsó} \approx 10 + 273 \text{ K}, T_{fölső} \approx 100 + 273 \text{ K}$$

$$\eta \approx 0.24$$

$(1 - \eta)P$: „haszontalan” (Dunát fűti).

$$\text{Valóság: } \eta = \frac{510 \text{ MW}}{1485 \text{ MW}} \approx 0.34 ,$$

(Vannak még veszteségek)



A folyadék-gáz fázisátalakulás egy egyszerű modellje: **Van der Waals-egyenlet**

$$pV = Nk_B T \longrightarrow \left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T, \quad a, b = \text{Const.}$$

Szimuláció az állapotegyenletre.

Részletes vizsgálat [5]-ben.

Kritikus pont:

$$V_c = 3bN, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27k_B b}, \quad n_c = \frac{8p_c}{3T_c}$$

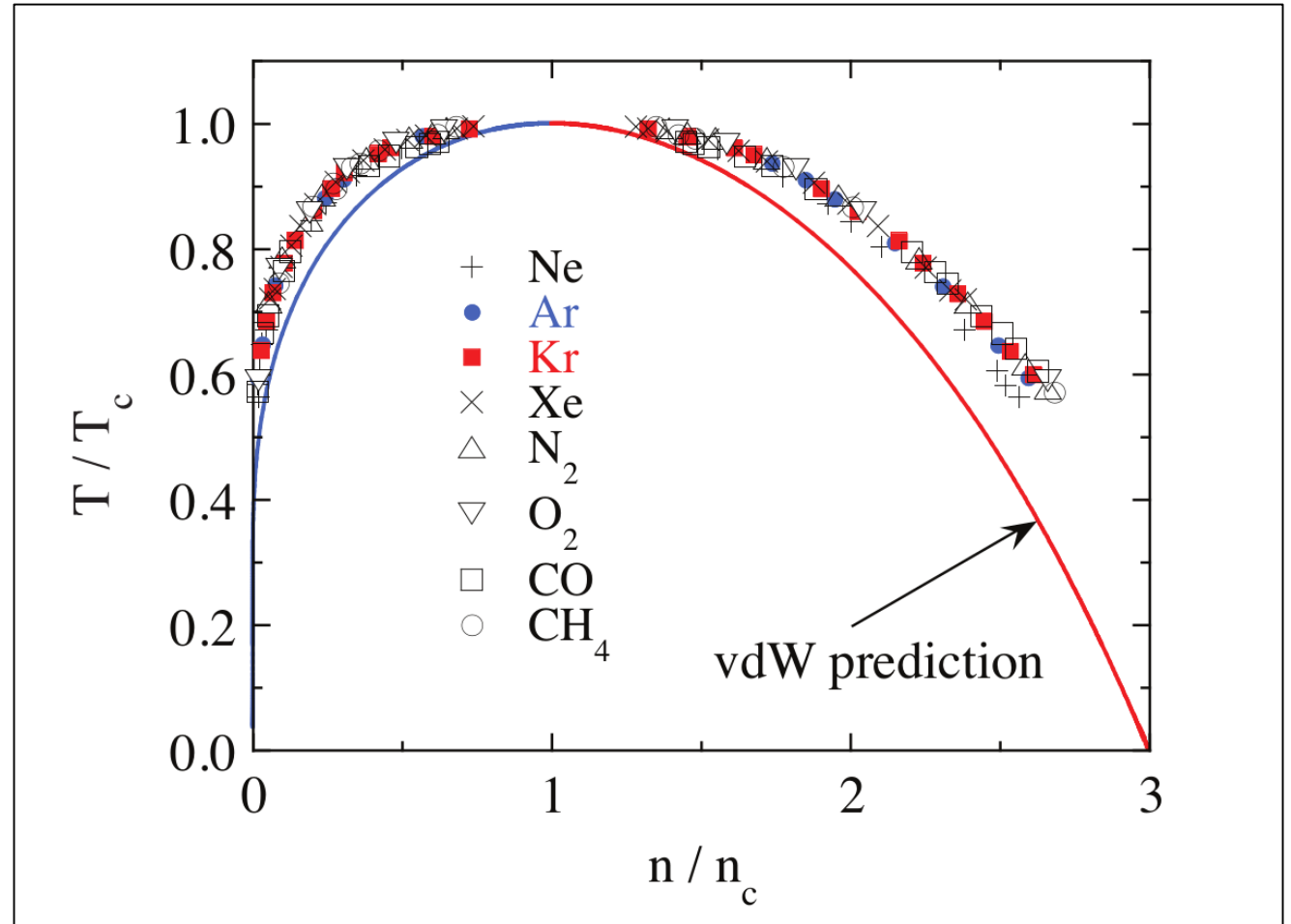
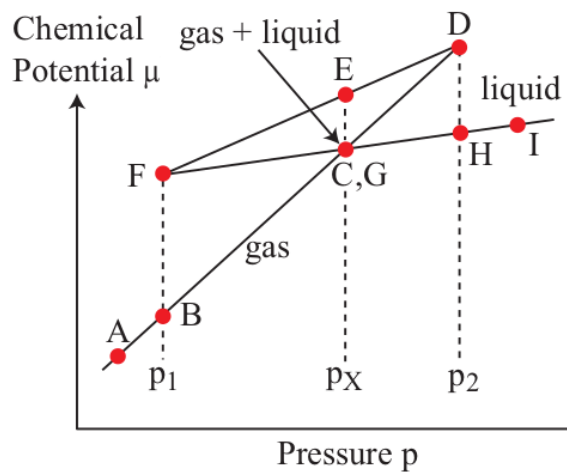
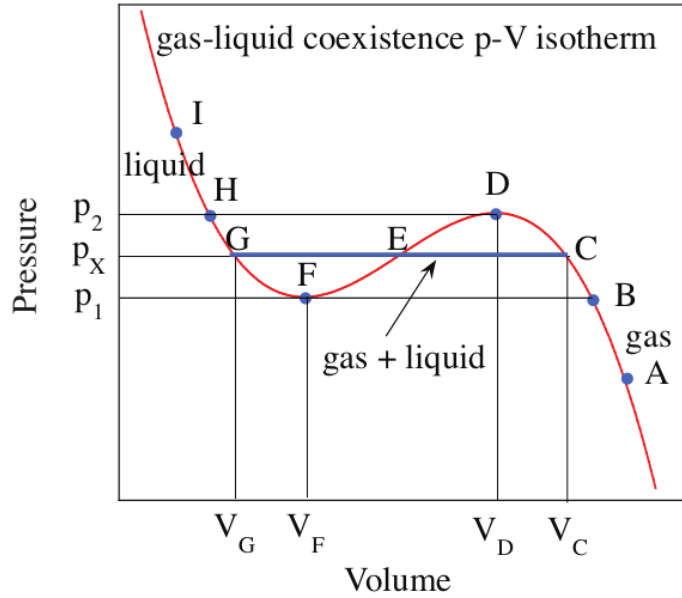
Skálázott változók:

$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c} \longrightarrow \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right) (3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$$

„**Megfelelő állapotok törvénye**”.

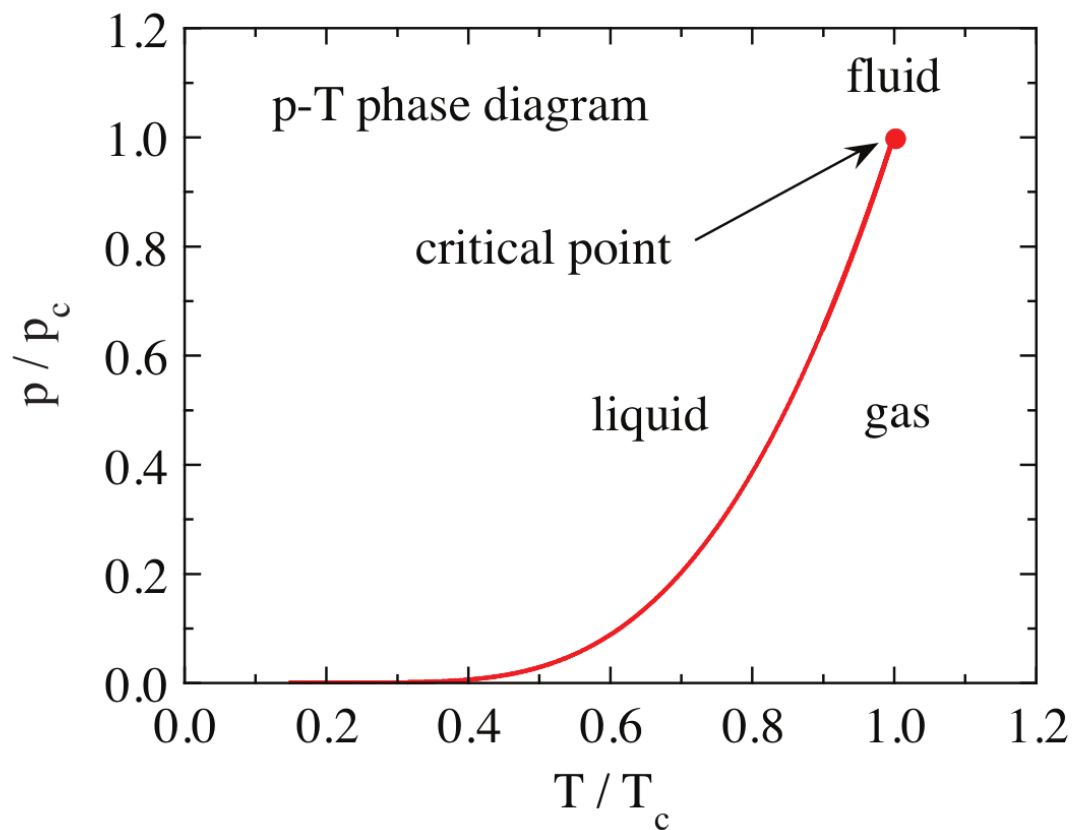
Szimuláció a kémiai potenciálra.

Stabilitási kérdések, folyadék-gáz koegzisztencia („együttlétezés”) görbék [5]

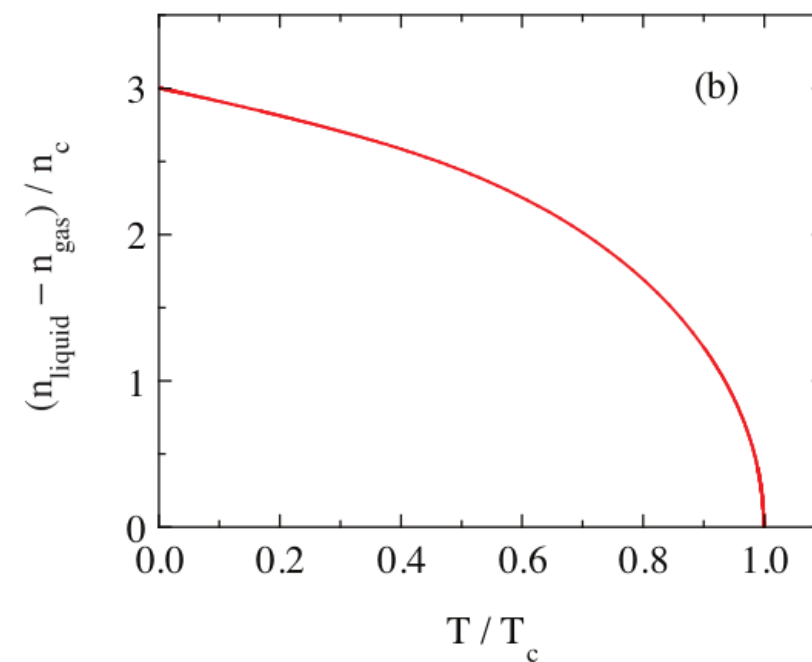
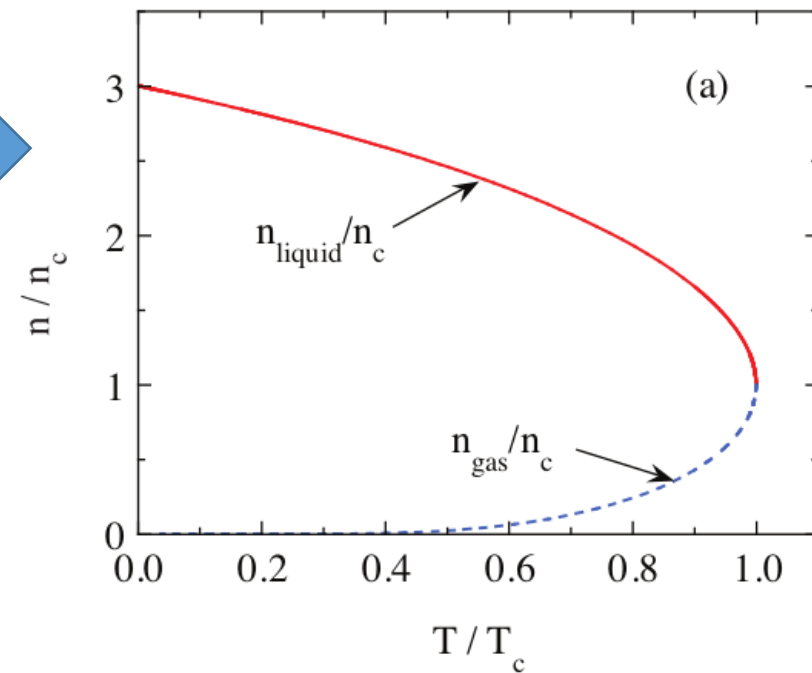


„Megfelelő állapotok”
valós gázokra

A rendparaméter van der Waals gázban [4]



van der Waals-egyenlet
 p, T fázisdiagramja [4].



Kritikus indexek (másodrendű fázisátalakulásoknál):

Közel T_c -hez (Θ : a rendparaméter):

$$\Theta \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta, \quad T < T_c; \quad \kappa_T \sim \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|^{-\gamma}$$

Kritikus indexek az **átlagtér-elméletben** (Landau, Nobel-díj a szuperfolyékonyságért: 1962):

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1$$

A van der-Waals egyenlet is átlagtérelméleti modell!

A Landau –átlagtérelméletben a szabadenergia:

$$F = F_0 + A(T - T_c)\Theta^2 + B\Theta^4 - h\Theta$$

F_0, A, B : konstans, $A > 0, B > 0$; T : hőmérséklet, h : külső tér. Egyensúlyban F -nek minimuma van. (Szimuláció)

A szabadenergia deriváltjaiból kiolvashatók a kritikus indexek



Minimum helye:

$$\Theta = 0, \text{ ha } T > T_c, \quad \Theta = \sqrt{\frac{A}{2B}(T_c - T)}, \text{ ha } T < T_c \quad \beta = \frac{1}{2}$$

Az Ising-modell 2D-ben

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i, \quad s_i = \pm 1.$$

A modell fizikai mennyiségeit Lars Onsager számolta ki egzaktul (1944) 2D-ben. Ebben a modellben a kritikus indexek:

$$\beta = \frac{1}{8}, \quad \gamma = \frac{7}{4}$$

További szimulációk és mérések azt mutatták, hogy **nagyon közel T_c -hez az átlagtérelmélet nem érvényes!** Pl. folyadék-gáz átalakulásra a kritikus ponton: $\beta \approx 0.34, \gamma \approx 1.27$.

Videó: Kritikus opaleszcencia [6]

Tanulság: A korrelációs hossz is divergál T_c körül:

$$\xi \sim \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|^{-\nu}$$

A fázisátalakulások modern elmélete:

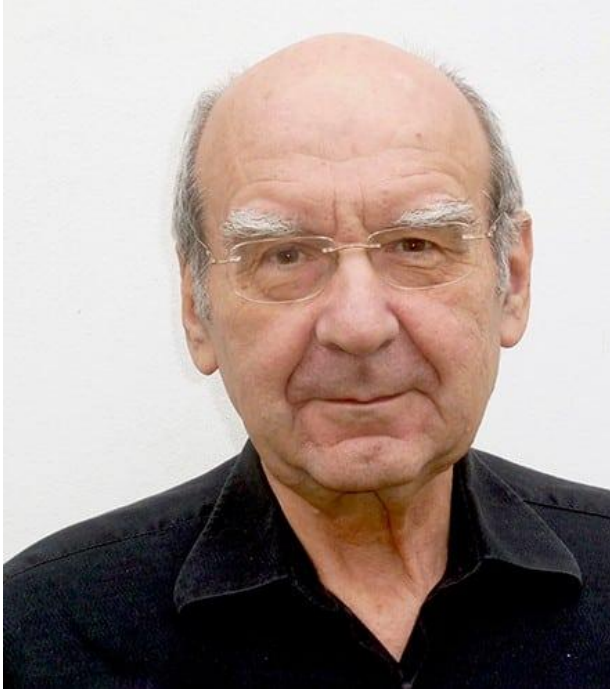


Leo Kadanoff [1]:
Kadanoff skálázási-
elmélet, renormálási
csoport



Kenneth G. Wilson [1]:
Renormalási csoport a
kritikus pont körül
Nobel-díj: 1982

Köszönet Kondor Imrének, Tél Tamásnak, Szépfalusy Péternek!



Hivatkozások:

- [1] Wikipédia
- [2] M. Zemansky, R. Dittman, „Heat and Thermodynamics”,(McGraw-Hill,1997)
- [3] ProFizika Olvadás és fagyás, <https://www.youtube.com/watch?v=r-OiYL3wmY>
- [4] Energiatermeles_paks.pdf, www.atomeromu.hu
- [5] David C. Johnston, „Thermodynamic Properties of the van der Waals Fluid”,
<https://doi.org/10.1088/978-1-627-05532-1> és <http://arxiv.org/abs/1402.1205v1>
- [6] A. Mazzoldi, T. Hill, J.J.Colls, [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00118-1)