

Uitwerking¹ Thermische Fysica 1 (NS-201b) 2 februari 2005

Deze uitwerking is gemaakt vlak voor het TF1 tentamen en toegestuurd aan de docent. Deze heeft verbeteringen voorgesteld (welke in deze uitwerking verwerkt zijn) met het commentaar:

“Ik geef geen garanties, daarvoor heb ik het te snel en vluchtig gedaan, maar iemand die deze uitwerking had ingeleverd had zeker een dikke voldoende gehaald, en met mijn correctie puntjes erbij minstens een dikke 8 of 9.”

Mocht je nog fouten vinden in deze uitwerking, gelieve ze door te sturen aan tbc@a-eskwadraat.nl.

Opgave 1

(35 punten)

- a) Alle simpele “two-state” systemen worden door dit model beschreven. Voorbeelden zijn spin- $\frac{1}{2}$ (spin up, spin down), kristalroosters (bezet roosterpunt, defect), legering (bezet door soort A , bezet door soort B), gas/vloeistof (wel/geen molecuul aanwezig in een hokje), ...
- b) Er zijn N roosterposities, op elk zit een deeltje dat in één van twee toestanden kan zijn. Er zijn geen onderlinge wisselwerkingen, dus er zijn 2^N microtoestanden.
- c) We moeten uit de N deeltjes N_+ deeltjes in de aangeslagen toestand zetten. We kunnen schrijven

$$N_+ = N - N_- = \frac{1}{2}(N + N - N_- - N_-) = \frac{1}{2}(N + N_+ - N_-) = \frac{1}{2}(N + n).$$

Het aantal manieren waarop we dit kunnen doen is

$$\binom{N}{(N+n)/2} = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}(N+n)\right)! \left(\frac{1}{2}(N-n)\right)!}.$$

De entropie is gedefiniëerd als

$$\sigma(N, n) := \ln g(N, n) = \ln(N!) - \ln \left[\left(\frac{1}{2}(N+n) \right)! \right] - \ln \left[\left(\frac{1}{2}(N-n) \right)! \right].$$

De Stirling-benadering luidt $\ln \nu! \simeq \nu \ln \nu - \nu$.

$$\sigma(N, n) \approx N \ln(N) - N - \frac{1}{2}(N+n) \ln \left[\frac{1}{2}(N+n) \right] + \frac{1}{2}(N+n) - \frac{1}{2}(N-n) \ln \left[\frac{1}{2}(N+n) \right] + \frac{1}{2}(N-n).$$

Bij vereenvoudiging vallen alle niet-log termen weg:

$$\dots = N \ln(N) - \frac{1}{2}(N+n) \ln \left[\frac{1}{2}(N+n) \right] - \frac{1}{2}(N-n) \ln \left[\frac{1}{2}(N+n) \right].$$

Het aantal microtoestanden is het kleinst als alle deeltjes in dezelfde toestand zitten, dus $n/N = \pm 1$ — dat kan immers maar op één manier. Als $n/N = 0$ zijn de deeltjes gelijk verdeeld over de twee toestanden, dit geeft de meeste microtoestanden dus de grootste multiplicitéit.

- d) De temperatuur is gedefiniëerd als $\tau^{-1} = \frac{\partial \sigma}{\partial U}$, met U de energie. De energie wordt hier gegeven door $U = n\epsilon$. De temperatuur kan dus berekend worden door σ te differentiëren naar n , met een constante factor ϵ :

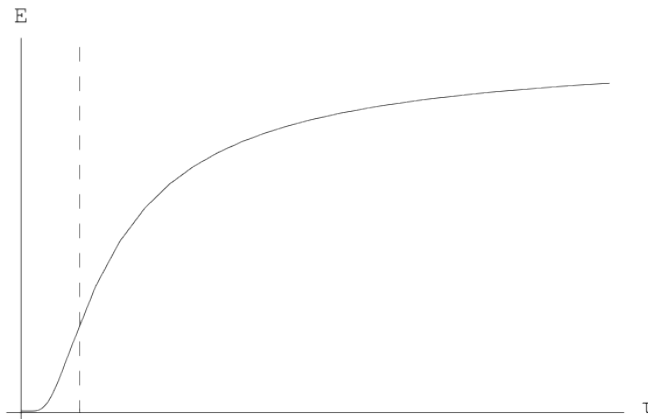
$$\tau^{-1} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \sigma}{\partial n}.$$

¹Deze uitwerkingen zijn met de grootste zorg gemaakt. In geval van fouten kan de \mathcal{TBC} niet verantwoordelijk worden gesteld, maar wordt zij wel graag op de hoogte gesteld: tbc@a-eskwadraat.nl

- e) De partitiesom voor één deeltje is de som over alle mogelijke toestanden van $\exp(-E_s/\tau)$. In dit geval is dat

$$Z_1 = \exp\left(-\frac{-\epsilon}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\epsilon}{\tau}\right) = 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right).$$

- f) De kans dat een deeltje zich in de grondtoestand bevindt is $\frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\epsilon}{\tau}\right)$. Merk op dat de som $Z/Z = 1$ geeft, dus de kansen zijn genormaliseerd.
- g) De gemiddelde energie is $E = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}$. Hierbij is $Z = (Z_1)^N$ de partitiesom voor N deeltjes. De kettingregel geeft hiervoor $E = -N\epsilon \tanh(\epsilon/\tau)$. Het is ook mogelijk de energie voor één deeltje uit te rekenen (die is $-\epsilon \tanh(\epsilon/\tau)$) en die te vermenigvuldigen met N , dat levert uiteraard hetzelfde resultaat op (omdat de deeltjes niet interageren).



In het plaatje is de energie geplot als functie van de temperatuur τ . De stippellijn markeert de overgangstemperatuur $\tau = \epsilon$. Als de temperatuur laag is staan alle deeltjes in de meest voordelige energietoestand om de Helmholtz vrije energie $F = E - TS$ zo klein mogelijk te maken. In de hoge-temperatuurslimiet is het geheel gemiddeld genomen neutraal om de entropie zo groot mogelijk te maken (en daarmee F zo klein mogelijk). De limietwaarden zijn dus fysisch redelijk.

- h) *Mijn uitwerking:* Hetzelfde argument geldt als bij g). Als de temperatuur laag is (veel kleiner dan de overgangstemperatuur J) zullen de deeltjes zoveel mogelijk in dezelfde toestand gaan staan om een zo laag mogelijke energie te krijgen. Als $\tau \gg J$ is de beste manier om F te minimaliseren om TS te maximaliseren. De deeltjes zullen dan zoveel mogelijk om en om gaan staan en gemiddeld genomen iets neutraals opleveren.

Commentaar van de docent: De grafiek is nu *niet* gelad, zie Kittel hoofdstuk 10. De magnetisatie is strikt nul boven T_c , en stijgt op T_c met een oneindige helling (als een wortel), en satureert bij hele lage T op de waarde 1.

Opmerking: Ik vermoed dat grafiek 10.21 op blz. 304 (second edition) van Kittel bedoeld wordt.

Opgave 2

(35 punten)

- a) Het is een klassiek ideaal gas, dus in toestand A is volgens de ideale gaswet de druk $p_A = N \frac{k_B T_A}{V_A}$. In toestand B geldt analoog $p_B = N \frac{k_B T_B}{V_B}$. Omdat de compressie isotherm is – de temperatuur blijft gelijk – is dit gelijk aan $p_B = N \frac{k_B T_A}{V_B}$.
- b) In toestand A is de energie $E_A = \frac{3}{2} N k_B T_A$. Dit is kinetische energie. Het is een ideaal gas, d.w.z. zonder interacties, daarom is er geen potentiële energie.
- c) De energieverandering is $E_B - E_A = \frac{3}{2} N k_B T_A - N k_B T_B = 0$.

- d) De energieverandering is $\Delta E = q - w$, waarbij w de *door het gas* verrichte arbeid is en q de toegevoegde, *door het gas opgenomen*, warmte. Er is geen warmte toegevoerd, dus $q = 0$. De verrichte arbeid is

$$\int p dV = Nk_B T_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = Nk_B T_A \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

Het is compressie, dus $V_B < V_A$, dat betekent dat de door het gas verrichte arbeid negatief is, ofwel: dat er arbeid op het gas gedaan moest worden om het te comprimeren. De energieverandering was nul, hieruit volgt $q = w$. Er is warmte aan het gas *onttrokken* om het op dezelfde temperatuur te houden – ook dat klopt.

- e) De verrichte arbeid is $\int p dV|_{dV=0} = 0$. De energieverandering van het gas is $\frac{3}{2}Nk_B(T_C - T_B)$. Dat betekent dat $q = \frac{3}{2}Nk_B(T_C - T_B)$. Dat is positief, dus er is warmte aan het systeem toegevoegd (gelukkig maar).

- f) De eerste hoofdwet luidt

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

Het aantal deeltjes verandert niet en bij een adiabatische (dus *isentropische*) expansie verandert ook de entropie niet. Vul in $dE = \frac{3}{2}Nk_B dT$ en $p = (Nk_B T)/V$, dan volgt

$$\frac{3}{2}Nk_B dT = -\frac{Nk_B T}{V} dV \implies \frac{3}{T} dT = -\frac{2}{V} dV,$$

voor elke infinitesimale temperatuur- en volumeverandering dT , dV . Voor de volumeverandering van V_D naar V_A geldt dan

$$\int_{V_D}^{V_A} \frac{2}{V} dV = -\int_{T_D}^{T_A} \frac{3}{T} dT,$$

waaruit volgt

$$2 \ln \left(\frac{V_A}{V_D} \right) = -3 \ln \left(\frac{T_A}{T_D} \right) \implies \frac{V_D}{V_A} = \left(\frac{T_A}{T_D} \right)^{3/2}$$

wegens $\alpha \ln x = \ln(x^\alpha)$ (met $\alpha = -3/2$); hieruit volgt het gevraagde.

- g) *Mijn uitwerking:* Een proces waarbij entropie gemaakt wordt heet irreversibel (omdat het vanwege de *law of increase of entropy*, de tweede hoofdwet, niet mogelijk is om na afloop de gecreëerde entropie weer te vernietigen en zo terug te komen in de begintoestand). Als het proces irreversibel zou zijn geweest was de entropietoename dus *groter* geweest.

Commentaar van de docent: Entropie is een toestandsfunctie, dus de entropieverandering van het gas hangt niet af van of het gas al dan niet reversibel behandeld is, alleen van de begin- en eind-toestand. De entropie van de “wereld” (= gas+omgeving) neemt wel toe in een irreversibel proces, en blijft gelijk in een reversibel proces (in het laatste geval is de entropie verandering van het gas dus gelijk aan minus die van de omgeving).

- h) De eerste hoofdwet luidt $dE = TdS - pdV + \mu dN$. Hieruit volgt

$$dG = d(E - ST + pV) = TdS - pdV + \mu dN - SdT - TdS + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

De Legendre-transformatie om $V dp$ om te werken naar $p dV$ is $G - pV$ met bijbehorende differentiaal $-SdT - pdV + \mu dN$.

Opgave 3

(30 punten)

- a) De deeltjes zijn identiek, dus niet onderscheidbaar. De voorfactor $1/N!$ moet er bij om te voorkomen dat identieke toestanden dubbel geteld worden (bijvoorbeeld (1,2) en (2,1)). De impuls moet in iedere richting geïntegreerd worden tussen $\pm\infty$. De $\exp(\epsilon N/\tau)$ hangt van de plaats noch de impuls af en kan dus buiten de integralen gehaald worden. Er is helemaal geen plaatsafhankelijkheid, dus de integralen over de \vec{r}_i leveren voor elk deeltje het volume V op,

samen dus V^N . De integraal over de impulsen zijn gewoon Gaussische integralen welke elk $\sqrt{2m\pi\tau}$ opleveren. Alles samengevoegd vind je dat

$$Z(N, V, \tau) = \exp\left[\frac{\epsilon N}{\tau}\right] V^N \frac{(2m\pi\tau)^{3N/2}}{N!h^{3N}} = \exp\left[\frac{\epsilon N}{\tau}\right] \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}$$

De gevraagde Λ is dus $\frac{h}{\sqrt{2m\pi\tau}}$ en heeft als eenheid $[\Lambda] = \text{m}$. Fysisch stelt Λ de thermische golflengte voor.

b) Uit $F = -\tau \ln Z$ i.c.m. de Stirling-benadering volgt

$$F = -N\tau \left(\frac{\epsilon}{\tau} + 1 + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{\Lambda^3} \right] \right).$$

Als het systeem verdubbeld wordt ($N \rightarrow 2N$, $V \rightarrow 2V$) blijft V/N gelijk. Door de voorfactor N wordt de energie dan twee keer zo groot: F is een extensieve grootheid.

c) De gemiddelde energie kan uitgerekend worden door $U = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}$ te berekenen. *Let op:* Λ hangt van τ af (kettingregel)! Wanneer de berekening correct wordt uitgevoerd krijg je: $U = \frac{3}{2}N\tau - \epsilon N$.

d) De chemische potentiaal is

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -\epsilon - \tau - \tau \left(\ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{\Lambda^3} \right] - 1 \right) = -\tau \left(\frac{\epsilon}{\tau} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{\Lambda^3} \right] \right).$$

Deze hangt alleen van V/N af (niet van V of N afzonderlijk): μ is intensief.

e) In chemisch evenwicht is de chemische potentiaal in het vat en het reservoir gelijk, tot dat evenwicht bereikt is zullen deeltjes stromen.

f) In de evenwichtstoestand geldt dat

$$-\tau \left(\frac{\epsilon}{\tau} + \ln \left[\frac{1}{\rho(p, \tau, \epsilon) \Lambda^3} \right] \right) = \tau \ln \left(\frac{p \Lambda^3}{\tau} \right),$$

waarbij $\rho(p, \tau, \epsilon) = \langle N \rangle / V$ de evenwichtsdichtheid is. Deze vergelijking kan eenvoudig opgelost worden en geeft

$$\rho = \frac{p}{\tau} \exp \epsilon / \tau,$$

onafhankelijk van Λ . De druk in het reservoir wordt – volgens de ideale gaswet – gegeven door $N/V = p/\tau$. Dat is groter dan in het reservoir.

g) Indien $\langle N \rangle = 10^{24}$ is de orde van grootte van de typische fluctuaties $\sqrt{10^{24}} = 10^{12}$, absoluut. Relatief gezien is dat 10^{-12} .